

**KAJIAN PARAMETRIK DAN KINETIK TERHADAP AIR SISA SIMULASI MENGGUNAKAN
FOTOLISIS**

ROSFAZLINDA BINTI ROSMAN

**DISERTASI INI DIKEMUKAKAN UNTUK MEMENUHI SEBAHAGIAN DARIPADA SYARAT
MEMPEROLEHI IJAZAH SARJANA MUDA SAINS DENGAN KEPUJIAN**

**PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

**PROGRAM KIMIA INDUSTRI
FAKULTI SAINS DAN SUMBER ALAM
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

2014



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

ARKIB



221804

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS

JUDUL: KAJIAN PARAMETRIK DAN KINETIK TERHADAP AIR SISA SIMULASI MENGGUNAKAN FOTOLISIS

IJAZAH: BACHELOR OF SCIENCE WITH HONOURS (INDUSTRIAL CHEMISTRY)

SAYA: ROSPAZLINDA BINTI ROSMAN SESI PENGAJIAN: 2014
(HURUF BESAR)

Mengaku membenarkan tesis (LPSM/Sarjana/Doktor Falsafah) ini disimpan di Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:-

1. Tesis adalah hakmilik Universiti Malaysia Sabah.
2. Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institusi pengajian tinggi.
4. Sila tandakan (/)

SULIT (Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD (Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/badan di mana Penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD

PERPUSTAKAAN UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

Disahkan oleh:

(TANDATANGAN PENULIS)

(TANDATANGAN PUSTAKAWAN UNIVERSITI MALAYSIA SABAH)

Alamat tetap: NO 45 K6 SEPINANG
85000 SEGAMAT
JOHOR

DR COLLIN GLEN JOSEPH
NAMA PENYELIA

Tarikh: 25/6/2014

Tarikh: 25/6/2014

Catatan :-

- Potong yang tidak berkenaan.
- Jika tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa/organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.
- Tesis dimaksudkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana Secara penyelidikan atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM)

PERPUSTAKAAN UMS



UMS UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PERAKUAN

Saya akui disertasi ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali ringkasan nukilan yang setiap satunya telah dijelaskan sumbernya.



ROSFAZLINDA ROSMAN

BS11160755

25 JUNE 2014

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH



PENGESAHAN

DIAKUI OLEH

TANDATANGAN

1. PENYELIA
(DR. COLLIN GLEN JOSEPH)



Dr. Collin G. Joseph
Ph.D. (Nottingham, UK) Kejuruteraan Kimia; AMIC
Pensyarah Kanan
Program Kimia Industri,
Sekolah Sains dan Teknologi,
Universiti Malaysia Sabah.

PENGHARGAAN

Syukur kepada tuhan kerana akhirnya saya dapat menyiapkan projek tahun akhir ini. Saya ingin mengucapkan jutaan terima kasih kepada penyelia saya, Dr. Collin Glen Joseph yang banyak memberi tunjuk ajar, bimbingan dan dorongan sepanjang tempoh penyelidikan ini. Saya amat menghargai kesungguhan beliau dalam memberi tunjuk ajar kerana sanggup meluangkan masa walaupun dalam kesibukkan komitmen lain.

Penghargaan ini juga ditujukan kepada rakan-rakan yang telah memberi bantuan, cadangan dan tidak kedekut untuk berkongsi ilmu terutamanya rakan sekumpulan tesis saya. Tidak lupa juga ucapan terima kasih kepada pembantu makmal diatas kerjasama yang diberikan. Kerjasama yang diberikan amat saya hargai.

Saya juga ingin mengucapkan terima kasih kepada ahli keluarga saya yang memberi dorongan dan semangat kepada saya sepanjang tempoh pengajian saya di sini. Akhir sekali, penghargaan ini ditujukan kepada mereka yang terlibat secara langsung atau tidak langsung dalam menyiapkan projek tahun akhir ini.



ABSTRAK

Proses rawatan pengoksidaan lanjutan, fotolisis digunakan untuk merawat air tercemar simulasi yang mengandungi Reactive Black 5. Reactive Black 5 banyak digunakan dalam industri tekstil. Beberapa parameter yang dikaji dalam kajian ini termasuklah kesan sinaran UV dan solar, kepekatan awal dan juga pH. Kajian ini menggunakan Batch Photo-reactor dalam keadaan gelap selama 300 minit. Kecekapan degradasi menunjukkan masa degradasi bagi UV-C adalah lebih cepat berbanding UV-A, UV-B dan solar. Kecekapan degradasi UV-C mencapai maksimum pada minit yang ke-180 disebabkan oleh ikatan ganda dua nitrogen (N=N) pewarna azo adalah tapak yang paling aktif untuk serangan oksidatif. Hubungan masa amat penting dalam penyingkiran sisa pewarna. Separuh hayat UV-C yang diperolehi ialah 52.5 minit dengan kadar pemalar 0.0021/ min. kajian ini mematuhi tertib pertama kinetik. Ujian COD telah dijalankan dan terdapat penurunan daripada 26% kepada 0%.

PARAMETRIC AND KINETIC STUDY OF WATER SIMULATION USING PHOTOLYSIS

ABSTRACT

An advanced oxidation treatment process, photolysis was applied to treat the waste water simulation of Reactive Black 5. Reactive Black 5 was widely used in textile industry. A few parameters were investigated in this study including the effect of UV and solar radiation, initial concentration and pH value. These study was used Batch Photo-Reactor in dark condition for 300 minutes. Degradation efficiency showed that the degradation time for UV-C was faster than UV-A, UV-B and solar. The degradation efficiency of UV-C reaches a maximum at the 180th minute due to nitrogen double bonds ($N = N$) of azo dyes are the most active site for oxidative attack. Contact time was very important in the removal of the residual dye. Half-life of UV-C that obtained was 52.5 minutes with a rate constant of 0.0021 / min. These studies comply with first-order kinetics. COD tests were carried out and there was a decreased from 26% to 0%.

KANDUNGAN

	Muka Surat
PERAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
<i>ABSTRACT</i>	vi
SENARAI KANDUNGAN	vii
SENARAI JADUAL	xi
SENARAI PERSAMAAN TINDAK BALAS KIMIA	xii
SENARAI SIMBOL DAN SINGKATAN	vii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Kajian	1
1.2 Objektif Kajian	4
1.3 Skop Kajian	4



BAB 2 KAJIAN LITERATUR	5
2.1 Proses Pengoksidaan Lanjutan (AOP)	5
2.1.1 Fotolisis	6
2.2 Sasaran Pencemaran	7
2.2.1 Pewarna Azo	7
2.2.2 <i>Reactive Black 5</i>	7
2.3 Lampu UV	11
2.3.1 UV-A	13
2.3.2 UV-B	14
2.3.3 UV-C	14
2.4 Spektrofotometri UV	14
2.4.1 Spektroskopi : UV-Vis	15
2.5 Model Kinetik	16
2.5.1 Tertib Pertama Kinetik	16
2.6 Keperluan Oksigen Kimia (COD)	17
BAB 3 METODOLOGI KAJIAN	18
3.1 Bahan Kimia, Peralatan dan Radas	18
3.2 Penyediaan Larutan Stok	19

3.2.1	Penyediaan Larutan <i>Reactive Black 5</i>	19
3.2.2	Pengukuran Intensiti Lampu	19
3.2.3	Pengukuran Nilai pH	20
3.3	Prosedur Fotolisis	20
3.4	Analisis Data	21
3.4.1	Penentuan Serapan Maksimum (λ_{maks})	21
3.4.2	Keluk Penentukuran	22
3.4.3	Kadar Degradasi	22
3.4.4	Tertib Tindak Balas	22
3.4.5	Ujian Keperluan Oksigen Kimia	23
BAB 4 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN		24
4.1	Gambaran Keseluruhan Kajian	24
4.2	Penyerapan Maksimum	24
4.3	Keluk Kalibrasi <i>Reactive Black 5</i>	25
4.4	Pengukuran Keamatan Cahaya	26
4.5	Kajian Fotolisis	27
4.5.1	Kesan Jenis Sinaran	27
4.5.2	Kesan Kepekatan Awal <i>Reactive Black 5</i>	31
4.5.3	Kesan pH	33

4.6	Tindak Balas Kinetik	35
4.7	Keperluan Oksigen Kimia (COD)	38
	BAB 5 KESIMPULAN	39
	RUJUKAN	40
	LAMPIRAN	47

SENARAI JADUAL

No. Jadual		Muka Surat
1.1	Kebaikkan dan keburukan beberapa kaedah bukan biologi untuk menyingkirkan pewarna yang digunakan untuk sisa buangan tekstil.	2
2.1	Ciri-ciri pewarna <i>Reactive Black 5</i>	9
2.2	Kajian penyingkiran <i>Reactive Black 5</i> yang pernah dilakukan oleh penyelidik.	10
2.3	Ciri-ciri dan kesan biologi daripada jenis UV	13
3.1	Bahan kimia, peralatan dan radas yang digunakan di dalam kajian	20

SENARAI PERSAMAAN TINDAK BALAS KIMIA

No. Persamaan		Muka Surat
2.1	$T = P_T / P_0$	16
2.2	$T = 100 (P_T / P_0)$	16
2.3	$A = -\log T = -\log (P_T / P_0) = \log (P_0 / P_T)$	17
2.4	$A = \epsilon b C$	17
2.5	$\ln (P_0 / P_T) = \epsilon b C$	17
2.6	$v = \text{kadar} = k[B]$	18
2.7	$-\frac{d[B]}{dt} = k[B]$	18
3.1	$M_1 V_1 = M_2 V_2$	22
3.2	$\%D_{\text{Abs}} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$	
4.1	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	

SENARAI SIMBOL DAN SINGKATAN

>	Lebih daripada
<	Kurang daripada
λ	Lambda
%	Peratus
mg/L	Milligram per liter
g/mol	Gram per mol
mg	Milligram
mol/L	Mol per liter
L	Liter
cm	Sentimeter
nm	Nanometer
mL	Milliliter
mm	Millimeter
M	Mole
kHz	Kilohertz
h	Jam
ppm	<i>Parts per million</i>
°C	Celcius
maks	Maksimum
mA	Microampere
H ₂ O ₂	Peroksida
Fe	Iron
O ₃	Ozon
Cds	Kadmium sulfide
TiO ₂	Titanium Dioksida
OH•	Radikal hidroksil
-N=N-	Ikatan ganda dua nitrogen
NaOH	Natrium hidroksida
HCl	Asid Hidroklorik
C	Karbon
H	Hidrogen

N	Nitrogen
Na	Natrium
O	Oksigen
S	Sulfur
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
T	Transmitan
P_T	Kuasa sinaran elektromagnet keluar sampel
P_0	Perlanggaran sampel daripada sumber
A	Absorban
ϵ	Koefisien keserapan molar
b	Ketebalan lapisan atau panjang sel sampel
C	Kepekatan molar bagi spesies menyerap
v	Kadar
k	Pemalar
[A] _r ,[B] _r ,[C]	Bahan tindak balas
q_e	Kapasiti jerapan pada keseimbangan
q_t	Kapasiti jerapan pada masa
t	Masa
k_1	Kadar tetap jerapan Pseudo tertib pertama
W	Walt
M_1	Kemolaran larutan stok
M_2	Kemolaran larutan yang hendak disediakan
V_1	Isipadu larutan stok yang perlu dicairkan
V_2	Isipadu larutan yang hendak disediakan
A_0	Serapan awal sampel
A_t	Serapan pada masa tertentu
B_0	Kepekatan awal sampel
[A] _t	Serapan sampel pada waktu tertentu
[A] ₀	Serapan awal sampel
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
AOP	<i>Advanced Oxidation Processes</i>
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
R&D	<i>Research and Development</i>
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>

UV

UV-Vis

VUV

Samb.

Ultraviolet

Ultraviolet- Visible

Visible Ultraviolet

Sambungan

7



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Kajian

Pewarna banyak digunakan di dalam proses perindustrian seperti pembuatan tekstil, kertas dan pulpa, penyamakan dan farmaseutikal sebagai bahan pewarna. Semasa proses pencelupan, sejumlah besar sisa kumbahan industri yang mengandungi zat warna dilepaskan ke dalam alam sekitar. Adalah dianggarkan bahawa lebih daripada 10,000 pewarna berbeza dan pigmen yang digunakan di dalam industri dan lebih 0.7 juta tan pewarna sintetik dihasilkan setiap tahun di seluruh dunia (Robinson *et al.*, 2001). Disebabkan permintaan bagi produk tekstil semakin meningkat, air sisa pewarna telah menjadi salah satu punca pencemaran air yang sangat menyumbang kepada ekosistem akuatik (Santos *et al.*, 2007). Biasanya, warna akan ketara apabila kepekatan pewarna lebih tinggi daripada 1 mg/L dan purata kepekatan 300 mg/L dan kepekatan pencemar ini telah dilaporkan ianya adalah sisa buangan daripada proses pembuatan tekstil (Goncalves *et al.*, 2000). Dalam industri tekstil, kira-kira 200,000 tan pewarna dilepaskan sebagai bahan buangan setiap tahun semasa proses pencelupan dan kemas disebabkan ketidakcekapan dalam proses pencelupan (Ogugbue & Sawidis, 2011). Terdapat lebih 8,000 bahan kimia yang berkaitan dengan proses pencelupan yang telah disenaraikan di dalam Indeks Warna, termasuk beberapa jenis struktur pewarna seperti berasid, reaktif, asas, bersurai, azo, diazo, berasaskan anthraquinon dan pewarna logam kompleks (Mahmoud, 2009). Jenis-jenis struktur pewarna ini boleh dikelaskan sama ada kationik, bukan ionik atau anionik. Contoh pewarna anionik adalah pewarna langsung, asid dan reaktif manakala pewarna tidak ionik merujuk kepada pewarna bersurai kerana ia tidak mengion dalam medium akueus (Robinson *et al.*, 2001).



Kebanyakan pewarna ini adalah toksik dalam alam semulajadi. Kehadiran pewarna di dalam sisa buangan industri merupakan kebimbangan utama alam sekitar kerana ianya boleh memberi kesan kepada kehidupan akuatik, manusia dan alam sekitar walaupun pada kepekatan yang rendah. Kehadiran pewarna walaupun sedikit di dalam badan air seperti tasik, sungai dan lain-lain boleh menyebabkan kemusnahan kepada persekitaran akuatik. Air sisa yang sangat berwarna boleh menjejaskan kebolehlarutan gas dalam badan air dan ia juga boleh mengurangkan aktiviti fotosintesis dalam kehidupan akuatik kerana pewarna akan mengurangkan penembusan cahaya dan oksigen (Ogugbue & Sawidis, 2011). Pelepasan efluen yang mengandungi pewarna ke dalam persekitaran air tidak diingini bukan sahaja kerana warna mereka, tetapi juga kerana kebanyakan pewarna yang dilepaskan dan produk kerosakan mereka adalah toksik, karsinogenik atau mutagen kepada kehidupan terutamanya kerana karsinogen, seperti benzidina, naftalena dan sebatian aromatik yang lain (Suteu *et al.*, 2009; Zaharia *et al.*, 2009). Beberapa laporan juga menunjukkan bahawa pewarna tekstil dan kumbahan mempunyai kesan toksik pada tumbuh-tumbuhan yang melaksanakan fungsi-fungsi ekologi yang penting seperti menyediakan habitat untuk hidupan liar, melindungi tanah daripada hakisan dan menyediakan bahan organik yang begitu penting kepada kesuburan tanah (Ghodake *et al.*, 2009). Oleh itu, penyingkiran pewarna ini daripada air kumbahan adalah amat diperlukan.

Rawatan yang mencukupi untuk sisa buangan pewarna sangat penting kerana pewarna ini boleh kekal di dalam alam sekitar untuk jangka masa yang lama. Sebagai contoh, separuh hayat bagi *Reactive Blue 19* terhidrolisis adalah kira-kira 46 tahun pada pH 7 dan 25°C (Hao *et al.*, 2000). Pada masa ini, pelbagai kaedah termasuk fizikal, kimia, biologi, kimia fizikal dan kaedah rawatan elektrokimia digunakan untuk merawat air sisa pewarna. Kaedah-kaedah semasa yang wujud untuk penyahwarna pewarna mempunyai halangan seperti kos yang tinggi, pembentukan produk sampingan yang berbahaya atau keperluan tenaga intensif (Stolz, 2001). Kaedah fizikokimia seperti penjerapan pada karbon teraktif, elektrokoagulasi, flokulasi, pertukaran ion, penapisan membran, pengozonan dan osmosis songsang telah digunakan untuk penyahwarna pewarna dalam air sisa (Robinson *et al.*, 2001; Gupta *et al.*, 2004). Walau bagaimanapun, kaedah ini kurang berkesan, mahal, kebolegunaan terhad dan

menghasilkan bahan buangan yang sukar untuk dilupus (Daneshvar *et al.*, 2007). Teknologi elektrokimia didapati berjaya dalam menghapuskan pencemaran dalam pelbagai air sisa industri (Chen, 2004; Mantzavinos & Psillakis, 2004) tetapi semua kaedah-kaedah ini terlalu mahal dan sukar untuk digunakan dengan berkesan (Chen *et al.*, 2012). Jadual 1.1 menunjukkan kebaikan dan keburukan beberapa kaedah bukan biologi yang digunakan untuk menyingkirkan sisa buangan tekstil.

Jadual 1.1 Kebaikan dan keburukan beberapa kaedah bukan biologi yang digunakan dalam penyingkiran sisa buangan tekstil

Kaedah fizikal/ kimia	Kelebihan	Kelemahan
Reagen Fenton	Penyahwarnaan yang berkesan bagi pewarna larut dan tidak larut	penjanaan lumpuh
Pengozonan	Digunakan dalam keadaan gas: tiada pengubahan isipadu	Separa hayat pendek (20 minit)
Pengoksidaan fotokimia	Tiada pengeluaran enapcemar	Pembentukan produk sampingan
Pengoksidaan NaOCl	Permulaan dan pecutan belahan ikatan azo	Melepaskan amina aromatik
Karbon aktif	Penyingkiran yang baik untuk pelbagai pewarna.	Sangat mahal
Penapisan membran	Boleh membuang semua jenis pewarna	Pengeluaran lumpur pekat

(Sumber: Robinson *et al.*, 2001)

Proses alternatif untuk rawatan air sisa adalah yang dipanggil proses pengoksidaan lanjut (AOP). AOP ditakrifkan sebagai suhu berhampiran ambien dan tekanan proses rawatan air adalah berdasarkan penjanaan radikal hidroksil untuk memulakan pemusnahan oksidatif organik (Vogelpohl and Kim, 2004). AOP yang digunakan untuk merawat sisa air termasuklah fotolisis (UV dan VUV), hidrogen peroksida (ini termasuklah H_2O_2+UV , Fenton: $H_2O_2 Fe^{2+}/ Fe^{3+}$, reagen seperti Fenton:

$H_2O_2+Fe^{2+}/ Fe^{3+}+UV$), ozon (pengoksidaan, foto-pengoksidaan + pemangkin dan $O_3+H_2O_2$ and O_3+Fe^{2+}/ Fe^{3+}) dan fotopemangkin (pemangkin heterogen dan fotopemangkin dan $TiO_2+Cds+kombinasi$) (Rauf & Ashraf, 2009). Selain itu, AOP menawarkan potensi untuk memusnahkan keseluruhan sebatian organik berbahaya dalam proses sisa air tanpa menghasilkan pencemaran sekunder. Di samping itu, AOP adalah yang paling sesuai untuk memusnahkan bahan larut organik toksik di dalam larutan dengan pepejal terampai rendah dan kepekatan bahan cemar organik yang rendah (Vogelpohl, 2012).

Dalam kajian ini, kaedah fotolisis akan digunakan. Fotolisis ialah proses yang boleh berlaku apabila larutan diradiasi dengan kehadiran cahaya ultraungu (Bayarri *et al.*, 2007). Mekanisma fotolisis adalah berdasarkan hakikat bahawa spesies kimia menjalani reaksi fotokimia di mana molekul terurai menjadi molekul yang lebih kecil hanya melalui penyerapan cahaya (Bayarri *et al.*, 2007).

1.2 Objectif Kajian

Objektif kajian ini adalah:

- Untuk mengkaji kesan sinaran UV-A, UV-B, UV-C dan lampu solar, kepekatan awal dan pH dalam menyingkirkan RB5 di dalam air sisa simulasi tekstil.
- Untuk membandingkan kecekapan degradasi pada air sisa simulasi RB5 dengan menggunakan sinaran UV-A, UV-B, UV-C dan lampu solar
- Untuk mengira tindak balas kinetik air sisa simulasi RB5

1.3 Skop Kajian

Dalam kajian ini, fotolisis 5, 10, 15, 20 dan 25 ppm larutan RB5 menggunakan UV-A, UV-B, UV-C dan lampu solar masing-masing disiasat. Parameter lain yang akan disiasat adalah nilai pH larutan dan kepekatan awal larutan. Nilai penyerapan RB5 diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Kemudian, kepekatan larutan RB5 boleh ditentukan dengan menggunakan keluk penentukuran. Kadar degradasi kinetik akan dikira mengikut kinetik tertib pertama.

BAB 2

KAJIAN LITERATUR

2.1 Proses Pengoksidaan Lanjutan (AOP)

Proses pengoksidaan lanjutan (AOP) telah digunakan untuk rawatan air sisa yang mengandungi sebatian organik degil seperti racun perosak, surfaktan, pewarna dan farmaseutikal (Stasinakis, 2008). Menurut Ollis (1993), AOP adalah kaedah pengoksidaan fasa akueus yang menghasilkan radikal hidroksil ($\text{OH}\bullet$) yang sangat reaktif di dalam mekanisme yang berkebolehan untuk memusnahkan sasaran pencemar di dalam air dan air sisa. Radikal hidroksil ($\text{OH}\bullet$) adalah berkesan dalam memusnahkan bahan kimia organik kerana ia adalah elektrofil reaktif yang bertindakbalas dengan cepat dan tidak terpilih dengan hampir semua elektron yang kaya dengan bahan organik (Stasinakis, 2008). Penyelidikan dan pembangunan (R&D) berkenaan AOP telah meluas sejak 30 tahun yang lalu, terutamanya untuk kepelbagaian teknologi yang terlibat dan bidang aplikasi yang berpotensi. Antara proses yang dikenali sebagai AOP termasuklah fotopemangkinan heterogen dan homogen berdasarkan ultraungu (UV-A) atau penyinaran solar boleh lihat, elektrolisis, pengozonan, reagen Fenton, ultrabunyi dan pengoksidaan udara basah dan lain-lain lagi manakala untuk yang kurang konvensional tetapi proses yang sentiasa berubah termasuklah radiasi mengion, ketuhar mikro, dan reagen ferrate. Rawatan air dan air sisa merupakan bidang yang paling biasa di dalam R&D tetapi AOP juga telah digunakan dalam pelbagai bidang lain seperti rawatan air bawah tanah, pemulihan tanah, pengeluaran air ultrapure dan rawatan sebatian organik mudah meruap dan kawalan bau (Comninellis *et al*, 2008).



AOP boleh dilaksanakan sama ada secara sendirian atau bersama dengan proses fizikokimia dan biologi yang lain bergantung kepada ciri-ciri aliran air yang hendak dirawat dan tujuan rawatan itu sendiri. Proses berpasangan sangat memberi manfaat kerana ia boleh membantu meningkatkan kecekapan rawatan (Mantzavinos and Psillakis, 2004; Comninellis *et al.*, 2008). Sebagai contoh, AOP boleh digunakan sebagai kaedah pra-rawatan untuk mengurangkan kepekatan sebatian toksik yang menghalang proses rawatan air sisa biologi (Stasinakis, 2008) dan boleh menukarkan sebatian bio-resistan kepada yang lebih mudah terbiodegradasikan (Mantzavinos and Psillakis, 2004; Comninellis *et al.*, 2008).

2.1.1 Fotolisis

Fotolisis melibatkan interaksi cahaya buatan atau semulajadi dengan molekul sasaran dan induksi tindakbalas fotokimia yang membawa kepada kemusnahan langsung kepada produk perantaraan yang penguraian seterusnya akan menghasilkan mineral produk akhir (Doll and Frimmel, 2003; Saritha *et al.*, 2007).

Dalam fotolisis singlet molekul teruja, radikal dan anion radikal telah dikesan sebagai perantaraan daripada perubahan. Reaksi secara amnya menunjukkan pergantungan yang kuat kepada struktur molekul, pelarut dan dalam larutan akueus pada pH (Dajka *et al.*, 2003). Radikal hidroksil telah menjadi oksidan yang paling penting kerana kereaktifan yang tinggi dan kekurangan kepilihan terhadap sebatian organik (Maleki *et al.*, 2010). Radikal hidroksil bertindakbalas dengan cepat dengan kebanyakan sebatian organik di dalam air. Oleh itu, oksidan yang berpotensi sintetik refraktori dan bahan organik semula jadi tahan terhadap degradasi oleh proses lain di perairan semula jadi (Richard *et al.*, 1992).

Keluarga oksida jenis perovskit dengan prestasi yang tinggi dalam fotopemangkinan heteron telah dibangunkan baru-baru ini (Saupe *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2006; Otsuka *et al.*, 2004). Walaupun jenis seperti oksida telah digunakan dalam degradasi fotopemangkin pewarna azo (Sun *et al.*, 2002), tiada maklumat lagi berkaitan peranan spesies oksidatif utama atau mekanisma fotopemangkin disediakan. Secara

amnya, tiga mekanisma yang berbeza dipertimbangkan untuk menjelaskan pelaksanaan yang berbeza antara proses fotopemangkinan heterogen (Li & Wang, 2004).

2.2 Sasaran Pencemaran

2.2.1 Pewarna Azo

Pewarna azo mewakili sekumpulan utama sebatian organik sintetik yang banyak digunakan dalam pencelupan tekstil dan banyak industri-industri lain. Pewarna ini dikenali sebagai xenobiotik dan selalunya sukar untuk proses biodegradasi (Lim *et al.*, 2011). Pewarna azo boleh dicirikan oleh nitrogen kepada ikatan ganda dua nitrogen (-N=N-) yang mengandungi cincin aromatik. Warna pewarna adalah disebabkan oleh ikatan azo dan kromofor yang berkaitan (Lodha & Chaudhari, 2007; Muruganandham & Swaminathan, 2004). Terdapat pelbagai jenis pewarna azo seperti asid, reaktif, bersurai, kompleks logam, asas, langsung dan pewarna sulfur (Lucas & Peres, 2006). Di antara jenis-jenis pewarna azo, pewarna azo reaktif yang paling banyak digunakan. Pewarna reaktif azo yang dilepaskan daripada kawasan pencelupan tekstil adalah yang sangat tahan dengan proses rawatan air sisa konvensional. Selepas proses pencelupan reaktif selesai, lebih daripada 15% pewarna tekstil hilang ke dalam aliran air sisa dalam operasi celupan (Park and Choi, 2003).

Penyingkiran pewarna azo daripada effluen berwarna telah menarik minat yang besar dalam beberapa tahun kebelakangan ini kerana komposisi mereka yang kompleks, keterdegradasikan yang lemah dan kelarutan yang tinggi (Qu *et al.*, 2008). Menurut O'neil *et al.* (2000), pewarna azo sebenarnya tidak toksik tetapi dibawah keadaan anaerobik, terdapat kemungkinan belahan oleh mikroorganisma untuk membentuk amina aromatik yang berpotensi karsinogenik.

2.2.2 Reactive Black 5

Reactive Black 5 (RB5) termasuk dalam kumpulan pewarna azo kerana mempunyai dua atom nitrogen (-N=N-) dan merupakan salah satu pewarna reaktif yang banyak digunakan untuk kemasakan tekstil yang penyumbang kepada pencemaran warna dalam

industri air sisa. RB5 mempunyai dua kumpulan sulfonat dan dua kumpulan sulfatoetilsulfon di dalam struktur molekulnya (Mahvi *et al.*, 2012). Dalam larutan alkali, kumpulan sulfatoetilsulfon pewarna ini bercerai dan ia membentuk ikatan kovalen dengan jenis tekstil yang berbeza berasaskan selulosa dengan jenis pewarna yang lain. Pewarna wujud dalam bentuk *naphthoquinon hidrazon tautomerik* dalam larutan akueus (Fabian & Hartmann, 1980). Menurut Vajnhandl & Le Marechal (2007), pewarna reaktif azo tidak mudah meruap, sebatian larut air dan laluan mereka ke dalam rongga gas adalah tidak mungkin.

Jadual 2.1 Ciri-ciri pewarna *Reactive Black 5*

Sinonim	<i>Remazol Black B, C.I. Reactive Black 5, Reactive Black B, Drimaren Black R/K-3B</i>
Nama penuh	[2,7- asid naphthalenedisulfonil, 4-amino-5- hidroksi-3,6-bis((4-((2-(sulfooxy) etil) sulfonil) phenil) azo) - garam tetrasodium]
Nombor CAS	17095-24-8
Formula empirik	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Berat molekul (g/mol)	991.82
Takat didih	>300°C
λ maksimum (nm)	597
Struktur molekul	

RUJUKAN

- Akram, M. & Rubock, P. 2005. *Working Safely with Ultraviolet Radiation: Policy and Procedures*. Columbia University Health Sciences Division.
- Ashraf, N., Entezari, M.H. & Sharif Al-Hoseini, Z. 2008. Fast and efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by a combined method of ultrasound and sorption process. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**: 433–437.
- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M. & Nygren, J. 1999. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta* **49**: 99–106.
- Bayarri, B., Abellan, M.N., Gimenez, J. & Esplugas, S. 2007. Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalyst Today*, **129**(1-2):231-239.
- Behnajady, M., A., Modirshahla, N., Fathi, H. 2006. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *J Hazard Mater*, **136**(3):816-21
- Castillo, L., Khorassani, H.E., Trebuchon, P. & Thomas, O. 1999. UV treatability test for chemical and petrochemical wastewater. *Water Science and Technology*, **39**(10–11):17–23.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **34**: 11-41.
- Chen, Z., Zhan, J. & Liu, Z.Z. 2012. Pre-treatment of High-Strength Acid Dye Wastewater with Internal electrolysis-Fenton Process. *International Conference on Intelligent system design and engineering application (ISDEA)*, 472-476.
- Colindres, P., Yee-Madeira, H. & Reguera, E. 2010. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. *Desalination*, **258**: 154–158.
- Corninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I. & Mantzavinos, D. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal chemical technology biotechnology*, **83**(6): 769-776.
- Dajka, K, Takacs, E., Solpan, D., Wojnarovits, L. & Guven, O. 2003. High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of C.I.Reactive Black 5 azo dye:

- pulse radiolysis experiments. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**(3):535-538.
- Daneshvar, N., Ayazloo, M., Khataee, A. R. & Pourhassan, M. 2007. Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium sp.* *Bioresource Technology*, **98**(6):1176–1182.
- Davis, R. J., Gainer, J.L., Neal, G. O., Wenwu, L., 1994. Photocatalytic decolourisation of wastewater dyes. *Water Environmental Resources*. **66**, 50-53.
- Doll, T.E. & Frimmel, F.H. 2003. Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere*. **52**(10):1757-1769.
- Fabian, J. & Hartman, H., 1980. *Light absorption of the organic colorants: Theoretical treatment and empirical rules (Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry)*, **324**(2): 350-351.
- Goncalves, I., Gomes, A., Bras, R., Ferra, M.I.A., Amorim, M.T.P. & Porter, R.S. 2000. Biological treatment of effluent containing textile dyes. *Journal of Society of Dyers and Colourists*, **116**: 393-397.
- Ghodake, G.S., Talke, A.A., Jadhav, J.P. & Govindwar, S.P. 2009. Potential of Brassica juncea in order to treat textile-effluent-contaminated sites. *International Journal of Phytoremediation*, **11**(4): 297-312.
- Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnan, L. & Gajbe, V. 2004. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separation and Purification Technology*, **40**(1): 87–96.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analysis Chemistry*. McGraw Hill. United States of America.
- Health Physics Society, 2011. *Ultraviolet Radiation*.
<http://hps.org/hpublications/articles/uv.html>
- Hao, O.J., Kim, H. & Chang, P.C. 2000. Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **30**(4):449-505.
- Huan, J., K., X. 2011. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of reactive brilliant X-3B by UVC and UVA. **32**(11):3365-71.
- Joo, D.J., Shin, W.S., Choi, J.H., Choi, S.J., Kim, M.C., Han, M.H., Ha, T.W. & Kim, Y.H. 2007. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments*, **73**: 59-64.
- Joseph, C.G., Puma, G.L., Bono, A., Yap Y.H.T. & Krishnaiah, D. 2011. Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet

- irradiation in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol. *Desalination*, **276**(13):303–309.
- Khorassani, H.E, The´raulaz, F. & Thomas, O. 1998. Application of UV spectrophotometry to the study of treated wastewater discharges in rivers, *Acta hydrochimica et. hydrobiologica*, **26**(5): 296–299.
- Kim, H. G., Becker, O. S., Jang, J. S., Ji, S. M., Borse, P. H. & Lee, J. S., 2006. Ageneric method of visible light sensitization for perovskiterelated layered oxides: Substitution effect of lead. *Journal Solid State Chemical*, **179** (4):1214-1218.
- Li, W. & Wang, Y.Z. 2004. Photodegradation mechanism of two dyes: The influence of adsorption behavior on the novel TiO₂ particles. *Journal Environment Science-China*, **16**(2): 328-331.
- Lim, C.K, Bay, H.H., Thuan, C.K., Zaiton, A.M. & Ibrahim, Z. 2011. Decolourisation of Reactive Black 5 Using *paenibacillus sp.* Immobilised Onto Macrocomposite. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*.
- Lodha, B. & Chaudhari S., 2007. Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **148**(1-2):459–466.
- Lucas, M.S. & Peres J. A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, **71**:236-244.
- Lunn, G. & Sansone, E. B. 2012. *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*. Third Edition. Wiley.
- Mahmoud, E. K. 2009. Chemically Enhanced Primary Treatment of Textile Industrial Effluents. *Polish Journal of Environment Study*, **18**(4): 651-655.
- Mahvi, A.H., Heibati, B., Yari, A.R. & Vaezi, N. 2012. Efficiency of Reactive Black 5 dye removals and determination of Isotherm Models in aqueous solution, *Research Journal of Chemistry and Environment*, **16**(3): 26-30.
- Maleki, A., Mahvi, A.H., Ebrahimi, R. & Zandsalimi, Y. 2010. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. *Korean journal chemical engineering*, **27**(6):1085-1810.
- Mantzavinos, D. & Psillakis, E. 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**(5): 431-454.

- Muruganandham M. & Swaminathan M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes Pigments*, **63**: 315–321.
- Neppolian, B. Choi, H.C. Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V. 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* **4** 1173–1181.
- Noraini, J. 1994. *Kejuruteraan Alam Sekitar*, Penerbitan Akademik Universiti Teknologi Malaysia
- Ogugbue, C.J. & Sawidis, T. 2011. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. *Biotechnology Research International*, **2011**.
- Ollis, D. F. 1993. Comparative aspects of advanced oxidation processes. *ACS Symposium Series*, **518**(2):18-34.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S.R., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. & Wilcox, S.J. 2000. Azo-Dye Degradation In An Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating On Simulated Textile Effluent. *Appl. Microbiology and Biotechnology*, **53**(2):249-254.
- Otsuka, Y.M.S., Omata, T. & Yoshimura, M. 2004. Photocatalytic behavior of cerium titanates, CeTiO₄ and CeTi₂O₆ and their composite powders with SrTiO₃. *Journal Alloys and Compound*, **376**(1): 262-267.
- Park, H. & Choi, W.Y. 2003. Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange in the absence of H₂O₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **159**:241-247.
- Pereira V.J., Linden K.G. & Weinberg H.S. 2007. Evaluation of UV Irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, **41**(19): 4413 – 4423.
- Qu, B., Zhou, J., Xiang. X., Zheng, C., Zhau, H.X. & Zhou, X.B. 2008. Adsorption behavior of Azo Dye C.I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils, *Journal Environment Science*, **20**(6),704-709.
- Raharinirina, D., Ramanantsizehena, G., Lahatra, F., Razafindramisa, N., Karpel , Vel Leitner., N. 2014. Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation
- Rahmani, A. R. Zarrabi, M., Samarghandi, M. R. Afkhami, A., Ghaffari , H. R. 2010.

- Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7 by Fenton-Like Mechanism. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 7(1); 87-94
- Rauf, M.A. & Ashraf, S.S. 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chemical Engineering Journal*, 151: 10-18.
- Razak, A., Wan, A.W.A.B., Azmi, A. & Khirul A.M.A. 2001. Pengoptimuman Teknik Fotodegradasi Bagi Rawatan Bahan Pewarna Azo Tekstil Komersil Dalam Larutan Berair . *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 7(2): 387-393.
- Richard, G. Z., Bruce C.F. & Jurg H. 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3-8) of Iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environment Science & Technology*, 26(2): 313-319.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3): 247-255
- Roig, B., Gonzalez, C. & Thomas, O. 1999. Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photo-oxidation with peroxodisulfate. *Analytica Chimica Acta*, 389(1-3):267-274.
- Royal Science of Chemistry, 2009. *Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV)*.
- Sanches, S., Barreto, C.M.T. & Pereira, V.J. 2010. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Resources*, 44(6):1809-1818.
- Santos, A.B.D., Cervantes, F. J. & van Lier, J. B. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12): 2369-2385.
- Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V. & Anjaneyulu, Y. 2007. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal Hazard Mater*. 149(3):603-614.
- Sarr, D., Coŷy, A., Douabale, S.E., Tine, A., Traore, S. & Diallo, N. 2003. Photodegradation kinetics of some Indoleacrylic acids and their regulation effects on plant growth (Groundnut and Haricot Bean). *Talanta Elsevier*, 60:571-579.
- Saupe, G.B., Zhao, Y., Bang, J., Yesu, N.R., Carballo, G.A., Ordonez R. & Bubphamala T. 2005. Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal*, 81(1):156-162.

- Sengil, I.A. & Ozacar, M. 2009. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 In aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **161**(2-3): 1369–1376.
- Shanthi, M. & Kuzhalosai, V., 2012. Photocatalytic degradation of an azo dye, Acid Red 27 in aqueous solution using nano ZnO. *Indian Journal of Chemistry*. 428-434
- Sharpless, C.M. & Linden, K.G. 2003, Experimental and Model Comparisons of Low and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of N Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, **37**(9):1933–1940.
- Sigma-aldrich. *Reactive Black 5*. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=MY>
- Son, H., S., Im, J., K., Zoh, K., D. 2009. A Fentonlike degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron (Fe⁰) and UV light. *Water Resource*, **43** (5), 1453
- Stasinakis, A. 2008. Use of selected advanced oxidation (AOP) for water treatment- A mini review. *Global NEST Journal* , **10**(3): 376-385.
- Stern, E.S. & Timmons, T.C.J. 1971. *Electronic absorption spectroscopy of organic chemistry*. St. Martin's Press. New York.
- Stolz, A. 2001. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl. Microbiology Biotechnology*, **56**:69-80.
- Sun, Z., Chen, Y.X., Ke, Q., Yang, Y. & Yuan, J. 2002. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **149** (1-3):169-174.
- Suteu, D., Zaharia, C., Bilba, D., Muresan, A., Muresan, R. & Popescu, A. 2009. Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. *Industrial Textile*, **60**(5): 254-263.
- Thomas, O., El Khorassani, H., Touraud, E. & Bitar, H. 1999. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Talanta*. **60**:743-749.
- Texas State University. *Ultraviolet Lamps*. <http://www.fss.txstate.edu/ehsrm/safetymanual/radiation/uvlamps.html>
- Vajnhandl, S. & Le Marechal, A.M. 2007, Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials*, **141**(1):329–335.

- Ventura-Camargo, B.C. & Marin-Morales, M.A. 2013. Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)*, 2(2): 85-103.
- Vogelpohl, A. & Kim, S.M. 2004. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Journal Industrial engineering chemistry* 10(1): 33-40.
- Vogelpohl, A. 2012. Advanced oxidation technologies for industrial water reuse. *Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementation*, 453-471.
- Wiesmann, U., Mohey El-Dein, A. & Libra, J.A. 2001. Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light. *Water Science and Technology*, 44(5): 295–301.
- World Health Organization. 2002. *Global Solar UV Index: A Practical Guide*.
- Yang, Q. & Dionysiou, D.D. 2004. Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (1-3):229–240.
- Zaharia, C., Suteu, D., Muresan, A., Muresan, R. & Popescu, A. 2009. Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8(6): 1359-1369 .