

**KESAN KUANTITI TIO_2 DAN pH LARUTAN TERHADAP
DEGRADASI *METIL OREN* DALAM SISTEM TIO_2/UL**

WU SOOK LEE

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

**PROGRAM KIMIA INDUSTRI
SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

2005



BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

JUDUL: KESAN Kuantiti TiO_2 DAN pH LARUTAN TERHADAP
DEGRADASI LARUTAN METIL OREN DALAM SISTEM TiO_2/UL

Ijazah: SARJANA MUDA SAINS

SESI PENGAJIAN: 2002-2005

Saya WU SOOK LEE
 (HURUF BESAR)

mengaku membenarkan tesis (LPS/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 dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

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

TIDAK TERHAD

Disahkan oleh

Wu Sook Lee
 (TANDATANGAN PENULIS)

 (TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

Alamat Tetap: 19, PEKAN LAMA,
39100 BRINCHANG, CAMERON

HIGHLANDS, PARANG

 Nama Penyelia

Tarikh: 24.3.2005

Tarikh: _____

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 disertasi bagi pengajian secara kerja kursus dan penyelidikan, atau Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM).



PENAKUAN

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

Mac 2005



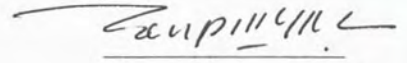
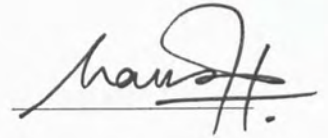
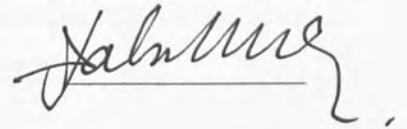
WU SOOK LEE

HS2002-3783



DIPERAKUKAN OLEH

Tandatangan

1. PENYELIA**(EN. MOH PAK YAN)****2. PEMERIKSA 1****(PROF. MADYA DR. MARCUS JOPONY)****3. PEMERIKSA 2****(EN. JAHIMIN ASIK)****4. DEKAN****(PROF. MADYA DR. AMRAN AHMED)**

PENGHARGAAN

Saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada Sekolah Sains dan Teknologi, Universiti Malaysia Sabah yang telah memberikan peluang dan pelbagai kemudahan kepada saya untuk menjalankan projek ini. Saya juga ingin menyampaikan setinggi-tinggi penghargaan kepada penyelia saya, Encik Moh Pak Yan yang bertugas tanpa lelah dalam memberi panduan, tunjuk ajar dan perbincangan yang bernas serta kritikan yang membina di peringkat penyediaan penulisan disertasi ini.

Selanjutnya, saya sangat berbesar hati kerana mendapat kerjasama dan bantuan pembantu makmal iaitu Encik Sani dan Encik Sanuddin dalam penyediaan alat radas dan bahan kimia yang diperlukan sepanjang kajian ini dijalankan. Saya juga ingin berterima kasih kepada rakan-rakan seperjuangan saya kerana telah banyak memberi kerjasama dan tunjuk ajar mereka sepanjang menjalankan kajian ini.

Tidak lupa juga kepada ahli keluarga saya, terutamanya ibu dan bapa saya, kerana telah memberi sokongan kepada saya, baik dari segi mental mahupun rohani, dalam menjayakan projek tahun akhir ini.

Akhirnya semoga kajian ini dapat memberi manfaat dan maklumat kepada semua.



ABSTRAK

Degradasi secara pengoksidaan-foto Metil Oren (MO) dalam larutan akueus telah dikaji dengan menggunakan sistem TiO_2/UL ke atas kuantiti TiO_2 dan larutan pH yang berbeza. Kajian kinetik menunjukkan bahawa proses degradasi tersebut adalah mematuhi tertib tindak balas pseudo-pertama mengikut model Langmuir-Hinshelwood. Pemalar kadar, k adalah dalam lingkungan 0.0019 hingga 0.0147 min^{-1} . Manakala keadaan yang paling sesuai bagi sistem TiO_2/UL terhadap degradasi MO adalah 2.0 g/L ampai TiO_2 pada pH 2 dengan kehadiran sinaran UL. 88% MO dalam larutan akueus telah didegradasi oleh sistem pemangkinanfoto berkenaan.



ABSTRACT

Photo-oxidative degradation of Methyl Orange (MO) in aqueous solution, involving TiO_2/UV system has been investigated at different TiO_2 dosage and solution pH. Kinetics study showed that the degradation process was following the pseudo first order according to Langmuir-Hinshelwood model. The rate constant was in the range of 0.0019 and 0.0147 min^{-1} . While the most suitable condition of TiO_2/UV system for degrading the MO was 2.0 g/L TiO_2 suspension, at pH 2, with the presence of UV radiation. 88% of the MO in the aqueous solution has been degraded by the mentioned photocatalytic system.



KANDUNGAN

Muka Surat

PENGAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
SENARAI KANDUNGAN	vii
SENARAI JADUAL	ix
SENARAI RAJAH	x
SENARAI FOTO	xi
SENARAI SIMBOL	xii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 PENGENALAN	1
1.2 OBJEKTIF KAJIAN	3
1.3 SKOP KAJIAN	4
BAB 2 ULASAN LITERATUR	5
2.1 WARNA DAN PENGALIHAN ELEKTRONIK	5
2.2 SPEKTROSKOPI UL-NAMPAK	10
2.3 PEWARNA	12
2.3.1 Pewarna Semulajadi dan Pewarna Sintetik	12
2.3.2 Struktur Pewarna	15
2.3.3 Pengelasan Pewarna	16
2.3.3.1 Pewarna Asid	17
2.3.3.2 Pewarna Azo	17
2.3.3.3 Pewarna Reaktif	18
2.3.4 Pewarna Metil Oren (MO)	19
2.4 EFLUEN INDUSTRI TEKSTIL	20
2.4.1 Rawatan Sisa Air Kilang Tekstil	22
2.4.2 Proses Pengoksidaan Bertahap Tinggi (Advanced Oxidation Processes, AOPs)	23



2.4.3	Pemangkinanfoto Berasaskan Titania	25
BAB 3	BAHAN DAN KAEDAH	29
3.1	PENGENALAN	29
3.2	BAHAN KIMIA	29
3.3	RADAS	30
3.4	PENYEDIAAN LARUTAN AKUEUS DAN BAHAN KIMIA	30
3.4.1	Larutan Stok Metil Oren (MO)	30
3.4.2	Pencairan Larutan Stok	31
3.5	KAEDAH	33
3.5.1	Kesan Kuantiti TiO_2 Terhadap Degradasi Larutan MO Dalam Sistem TiO_2/UL	33
3.5.2	Kesan pH Terhadap Degradasi Larutan MO Dalam Sistem TiO_2/UL	36
3.6	ANALISIS DATA	38
3.6.1	Penyediaan Graf Kalibrasi	38
3.6.2	Keserapan (Abs) Sampel	39
3.6.3	Peratus Degradasi Larutan MO	39
3.6.4	Pemalar Kadar Dan Tertib Tindak Balas	41
BAB 4	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	43
4.1	PENGENALAN	43
4.2	PUNCAK SERAPAN UL-NAMPAK BAGI METIL OREN (MO)	44
4.3	KINETIK TINDAK BALAS DEGRADASI LARUTAN MO DALAM SISTEM TiO_2/UL	45
4.4	KESAN KUANTITI TiO_2	46
4.5	KESAN pH	49
BAB 5	KESIMPULAN DAN CADANGAN	54
5.1	KESIMPULAN	54
5.2	CADANGAN	55
	RUJUKAN	56
	LAMPIRAN	63



SENARAI JADUAL

No. Jadual	Muka Surat
2.1 Hubungan antara penyerapan cahaya dan warna	6
2.2 Teknik-teknik rawatan pewarna	22
2.3 Keupayaan elektrik bagi beberapa agen pengoksidaan	24
3.1 Sistem TiO ₂ /UL dengan parameter operasi yang berbeza	36
3.2 Data keserapan daripada bahan tindak balas	40
4.1 Peratus degradasi, D_{Abs} (%) selepas 2 jam tindak balas dan pemalar kadar, k , bagi degradasi larutan MO terhadap kesan kuantiti TiO ₂ dan pH yang tertentu	45



SENARAI RAJAH

No. Rajah	Muka Surat	
2.1	Proses pengujaan	7
2.2	Jenis orbital molekul dengan paras tenaga yang berbeza	8
2.3	Struktur molekul Indigo	13
2.4	Struktur molekul ungu <i>Tyrian</i>	13
2.5	Struktur molekul <i>Cochineal</i>	14
2.6	Struktur molekul <i>Mauve</i>	14
2.7	Struktur umum pewarna azo (a) bentuk trans (b) bentuk cis	18
2.8	Struktur umum bagi pewarna reaktif	18
2.9	Molekul struktur bagi Metil Oren (C.I 13025)	19
2.10	Dua bentuk struktur Metil Oren pada keseimbangan	19
2.11	Proses pewarnaan dan pencemar air yang berpotensi	21
2.12	Pengelasan proses pengoksidaan bertahap tinggi	25
3.1	Susunan alat radas	33
3.2	Skema eksperimen yang mengkaji kesan kuantiti TiO ₂ terhadap degradasi larutan MO dalam sistem TiO ₂ /UL	35
3.3	Skema eksperimen yang mengkaji kesan larutan pH terhadap degradasi larutan MO dalam sistem TiO ₂ /UL	37
3.4	Contoh spektrum sampel dengan kepekatan yang berbeza	38
3.5	Graf kalibrasi bagi larutan MO	39
3.6	Graf bagi (a) kadar degradasi (b) peratus degradasi larutan MO	42
4.1	Spektrum UL-nampak bagi MO dalam pelbagai kepekatan	44
4.2	Plot $\ln [A]_0 / [A]$ melawan masa bagi tindak balas fotodegradasi pewarna MO selepas 2 jam tindak balas	46
4.3	Peratus degradasi bagi larutan MO dengan kuantiti TiO ₂ yang berbeza	47
4.4	Struktur molekul MO dalam larutan berasid	50
4.5	Peratus degradasi bagi larutan MO dengan pH yang berbeza selepas 2 jam tindak balas	51
4.6	Peratus degradasi larutan MO melawan masa (min) dengan pH yang berlainan	54



SENARAI FOTO

No. Foto		Muka Surat
4.1	Larutan MO berwarna merah pada pH asid (bikar di sebelah kiri) dan berwarna jingga pada pH alkali (bikar di sebelah kanan)	50



SENARAI SIMBOL

E	tenaga
ΔE	perbezaan tenaga
h	pemalar Planck
ν	frekuensi
c	halaju cahaya
λ	panjang gelombang
σ	sigma
π	pi
I	keamatan cahaya
ϵ	pekali penyerapan molar
c	kepekatan
l	ketebalan lapisan atau panjang
e^-	elektron
h^+	lohong positif
Abs	keserapan
D_{Abs}	peratus degradasi
$[MO]_i$	kepekatan awal bagi larutan Metil Oren
pH_i	pH awal bagi larutan
UL	ultralembayung
MO	Metil Oren
UL-A	UL dengan panjang gelombang 320-400 nm
k	pemalar kadar



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 PENGENALAN

Pewarna yang dihasilkan daripada industri tekstil merupakan salah satu punca utama bagi pencemaran persekitaran. Kira-kira 15% pengeluaran pewarna sedunia telah hilang semasa proses pewarnaan dan disalurkan sebagai efluen tekstil (Spadaro *et al.*, 1994; Lachheb *et al.*, 2002; Konstantinou dan Albanis, 2004). Efluen tersebut mempunyai nilai COD dan suhu yang tinggi, pH yang tidak stabil, kandungan logam berat (seperti Cr, Ni atau Cu) yang tinggi, pengklorinan organik dan surfaktan etoksi bukan ionik (Cisneros *et al.*, 2002). Selain itu, pewarna residu yang toksik dalam efluen tekstil adalah bersifat sangat larut dalam air, ciri warnanya yang kuat dan struktur molekul yang besar. Efluen tekstil ini sukar dirawat dengan penggunaan kaedah-kaedah rawatan fizikal-kimia kerana kepelbagaian komposisinya (Balcioglu dan Arslan, 1997; Spadaro *et al.*, 1994).

Pewarna azo merupakan kelas pewarna terbesar yang digunakan dalam industri. Berbanding dengan pewarna lain yang lazim diguna, kesan pewarna azo adalah ketara sekali terutamanya kepada ekosistem. Pewarna azo susah diurai oleh mikroorganisma dalam keadaan aerobik, manakala dalam keadaan anaerobik pewarna



azo boleh diturunkan kepada amina aromatik yang bersifat karsinogenik (Spadaro *et al.*, 1994; Kiriakidou *et al.*, 1999). Kaedah rawatan sisa air buangan tradisi seperti jerapan pada karbon teraktif, ultra-penurasan, osmosis pembalikan, pengentalan dan penukaran ion tidak dapat melupuskan bahan pencemar pewarna dengan berkesan. Kaedah-kaedah ini hanya menukarkan bahan sisa dalam air sisa tersebut kepada bentuk pepejal. Akibatnya, pencemaran sekunder akan berlaku dan rawatan lanjutan diperlukan untuk melupuskan sisa tersebut (Kiriakidou *et al.*, 1999; Tanaka *et al.*, 2000; Konstantinou dan Albanis, 2004).

Kaedah pengoksidaan yang baru iaitu proses pengoksidaan bertahap tinggi (Advanced oxidation processes, AOPs) telah digunakan sebagai kaedah alternatif untuk mendegradasi pewarna dengan lengkap. AOPs melibatkan pembentukan radikal hidroksi ($\bullet\text{OH}$) yang sangat reaktif dan tidak selektif untuk penguraian bahan pencemar berbahaya (Balcioglu dan Arslan, 1997; Konstantinou dan Albanis, 2004). Proses pengoksidaan ini melibatkan reagen Fenton dan tindak balas pemangkinanfoto-Fenton, sistem pengozonan, pengozonanfoto, pengozonan-hidrogen peroksida dengan kehadiran sinaran UL dan pemangkinanfoto (Sapach dan Viraraghavan, 1997; Azmi Aris *et al.*, 1998; Konstantinou dan Albanis, 2004).

Kaedah pemangkinanfoto heterogen telah semakin diberi perhatian dalam penguraian pewarna dan perawatan efluen tekstil setelah terbuktinya sebatian aromatik dapat diurai kepada CO_2 , H_2O dan molekul-molekul kecil dengan berkesan (Fox dan Dulay, 1993). Di antara pelbagai pemangkin, TiO_2 merupakan bahan yang paling baik kerana ia tidak bertoksid, tidak larut, stabil, mempunyai fotoaktiviti yang tinggi dan harga yang murah (Fox dan Dulay, 1993; Tang dan An, 1995; Kiriakidou *et*



al., 1999; Konstantinou dan Albanis, 2004). TiO_2 juga tidak terlibat dalam pemindahan jisim, dijalankan pada suhu bilik (oksigen atmosferik digunakan sebagai agen pengoksidaan) dan mencapai mineralisasi yang lengkap dengan menukarkan karbon organik kepada CO_2 (Kiriakidou *et al.*, 1999). Dalam kes-kes tertentu, keberkesanan sistem pemangkinanfoto dari segi penggunaan tenaga hanya sesuai untuk sisa air yang sangat cair dan kadar degradasi yang rendah menyebabkan degradasi dan mineralisasi terlalu lambat dicapai (Sanchez *et al.*, 1998). Selain itu, sistem ini dipengaruhi oleh pH larutan, tenaga foton, kepekatan pewarna dan kuantiti TiO_2 yang berbeza. Oleh itu, pendekatan yang berbeza telah dikaji seperti gabungan parameter operasi yang sesuai untuk menghasilkan kadar degradasi yang optimum dalam perawatan sisa air (Balcioglu dan Arslan, 1997).

1.2 OBJEKTIF KAJIAN

Objektif dalam kajian ini adalah:

- (a) Untuk mengkaji kadar tindak balas degradasi pewarna Metil Oren dalam sistem TiO_2/UL .
- (b) Untuk menentukan kesan pH larutan dan kuantiti TiO_2 terhadap degradasi pewarna Metil Oren.
- (c) Untuk mendapatkan suatu sistem pemangkinanfoto heterogen TiO_2 yang paling efektif terhadap degradasi pewarna Metil Oren.



1.3 SKOP KAJIAN

Kajian ini telah dilakukan untuk menyelidik fotodegradasi terhadap larutan tekstil pewarna azo dengan menggunakan sistem pemangkinanfoto iaitu TiO_2/UL . Kajian ini telah dijalankan dalam makmal dengan menggunakan reaktor-foto (400mL) bersama-sama larutan Metil Oren (MO) sebagai efluen tekstil simulasi. Kesan pH larutan dan kuantiti TiO_2 terhadap sistem TiO_2/UL telah dikaji. Sampel-sampel yang dikumpul telah dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UL-nampak dan kemudian graf keserapan (Abs) melawan masa (t) diplot untuk menilai kadar degradasinya. Graf $\ln([A]/[A]_0)$ melawan masa (t) juga diplot untuk menilai kinetik tindak balas tersebut.



BAB 2

ULASAN LITERATUR

2.1 WARNA DAN PENGALIHAN ELEKTRONIK

Cahaya nampak adalah sebahagian kecil dalam spektrum elektromagnet dan ia terletak di kawasan panjang gelombang di antara 400 hingga 800 nm. Cahaya dengan panjang gelombangnya selain daripada julat ini merupakan cahaya tidak nampak, di mana cahaya di bawah 400 nm ialah cahaya tidak nampak yang berada di kawasan sinaran ultralembayung, manakala cahaya di atas 800 nm pula merupakan cahaya tidak nampak yang berada di dalam kawasan inframerah (Zollinger, 1991).

Secara umum, cahaya nampak terdiri daripada tujuh warna utama iaitu merah, jingga, kuning, hijau, biru, indigo dan ungu. Ia dapat diserap secara lengkap, separuh lengkap atau tidak diserap pada keadaan gas, cecair atau pepejal (Zollinger, 1991). Apabila sesuatu sinaran elektromagnet dengan taburan tenaga yang berada dalam kawasan cahaya nampak atau cahaya matahari yang sampai ke suatu objek, objek itu akan kelihatan berwarna putih apabila memantulkan kesemua cahaya nampak secara rawak. Sebaliknya, sesuatu objek diperhatikan berwarna hitam apabila objek itu menyerap kesemua cahaya nampak. Sesuatu objek akan kelihatan berwarna sekiranya penyerapan cahaya terpilih dalam spektrum cahaya nampak. Jadual 2.1

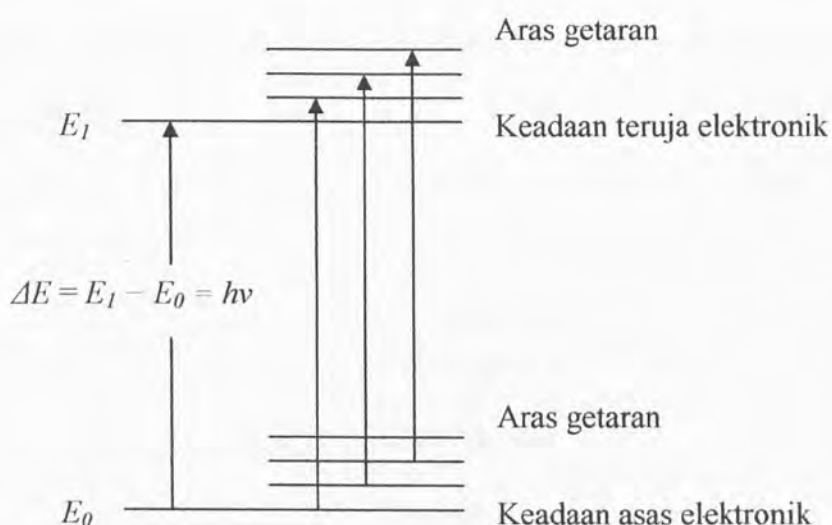
menunjukkan warna yang diserap dan warna yang diperhati pada panjang gelombang tertentu (Paul, 1996).

Jadual 2.1 Hubungan antara penyerapan cahaya dan warna.

Panjang gelombang (nm)	Warna yang diserap	Warna yang diperhati
400-435	Ungu kebiruan	Kuning-kehijauan
435-480	Biru	Kuning
480-490	Biru-kehijauan	Jingga
490-500	Hijau-kebiruan	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-kehijauan	Ungu kebiruan
590-595	Kuning	Biru
595-605	Jingga	Biru
605-750	Merah	Hijau-kebiruan

Warna bagi suatu molekul atau ion adalah berasaskan kebolehan zarah untuk menyerap sinaran elektromagnet dalam kawasan panjang gelombang di antara 400 hingga 800 nm. Molekul menyerap tenaga cahaya nampak dan ultralembayung (10-400 nm) untuk mengujakan satu elektron kepada paras tenaga yang lebih tinggi. Spektrum cahaya nampak mempunyai tenaga sebanyak 170 hingga 300kJ/mol (40 hingga 70 kcal/mol), dan 300 hingga 12,000 kJ/mol (70 hingga 2900 kcal/mol) bagi cahaya ultralembayung dekat dan jauh (Zollinger, 1991). Oleh itu, penyerapan cahaya ultralembayung dan nampak tidak boleh dibezakan daripada segi mekanisme serapan cahaya. Kedua-dua proses ini menghasilkan spektra elektronik. Penyerapan di kawasan panjang gelombang cahaya inframerah pula adalah putaran molekul.

Secara umumnya, sebatian organik yang tidak berwarna menyerap tenaga lalu menyebabkan pengujaan elektron daripada keadaan asas (bertenaga rendah) kepada keadaan teruja (bertenaga tinggi) (Venkataraman, 1952). Proses pengujaan yang terkuantum ini ditunjukkan dalam Rajah 2.1. Sinaran elektromagnet yang diserap itu mempunyai tenaga yang sama dengan perbezaan tenaga di antara keadaan teruja dengan keadaan asas. Daripada perhubungan $\Delta E = h\nu$ (persamaan 2-1), didapati bahawa perbezaan tenaga (ΔE) adalah berkadar langsung dengan frekuensi (ν). Ini bermaksud tenaga yang diperlukan akan bertambah sekiranya frekuensi yang lebih tinggi digunakan (Abrahart, 1977).

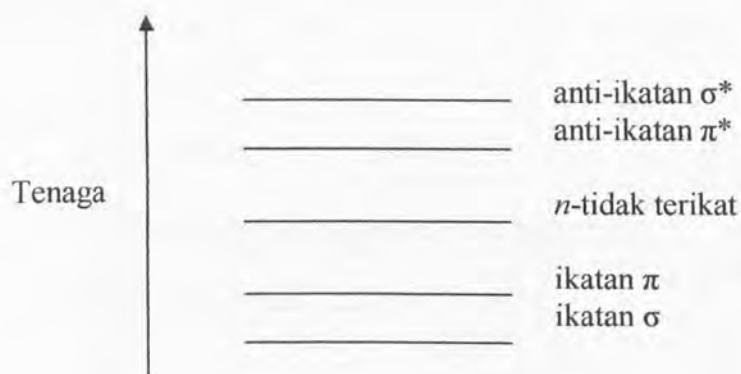


Rajah 2.1 Proses pengujaan.

Semua sebatian organik yang berwarna mengandungi ikatan dubel karbon-karbon yang terdiri daripada ikatan- σ dan ikatan- π , di mana ia merupakan penindihan antara dua orbital sp^2 . Kedua-dua ikatan ini adalah orbital molekul. Mengikut Prinsip Penyisihan Pauli, setiap orbital hanya boleh diduduki oleh dua elektron yang

mempunyai spin yang berlawanan (Rys dan Zollinger, 1972; Kamaruddin dan Ahmad, 1992).

Dalam orbital molekul, orbital- σ iaitu yang bersesuaian dengan ikatan- σ terletak pada paras tenaga terendah. Orbital- π berada pada paras tenaga yang agak tinggi, dan diikuti oleh orbital yang mengandungi pasangan elektron sendiri iaitu orbital bukan pengikatan atau orbital- n . Semasa orbital- σ dan orbital- π dibentuk, dua orbital anti-ikatan iaitu orbital anti-ikatan π^* dan σ^* turut terbentuk serentak. Kedua-dua orbital ini tidak boleh dimuatkan dengan sebarang elektron apabila molekul berada dalam keadaan gelap pada keadaan asasnya, ia terletak pada paras tenaga tertinggi. Janjang bagi aras tenaga elektronik yang biasa digambarkan dalam Rajah 2.2 (Allen, 1971; McLaren, 1983).



Rajah 2.2 Jenis orbital molekul dengan paras tenaga yang berbeza.

Pada sesetengah keadaan, orbital bukan pengikatan atau orbital- n mungkin terlibat dalam pembentukan warna jika molekul tersebut mengandungi satu atom nitrogen atau satu atom oksigen. Orbital ini hanya dimuatkan dengan dua elektron

iaitu pasangan elektron tersendiri atau elektron n (tidak terikat) yang tidak terlibat dalam pembentukan ikatan (Allen, 1971; McLaren, 1983).

Bagi membolehkan sebatian organik yang tidak berwarna untuk meningkatkan molekulnya dari kawasan asas E_0 ke keadaan teruja E_1 , tenaga yang tinggi diperlukan untuk menyerap radiasi dalam kawasan ultralembayung. (Abrahart, 1977). Apabila radiasi ultralembayung diserap, satu elektron di keadaan n , π atau σ (pada keadaan asas) adalah cenderung untuk mengisikan orbital anti-ikatan (pada keadaan teruja) yang kosong, maka panjang gelombang bagi tenaga penyerap adalah sama dengan perubahan tenaga, ΔE seperti dalam persamaan 2-1 (Allen, 1971),

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-1)$$

di mana,

ν = frekuensi

c = halaju cahaya ($3.0 \times 10^8 \text{ Ms}^{-1}$)

λ = panjang gelombang bagi penyerap radiasi

h = pemalar Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

Berdasarkan kepada teori kuantum, skala pemindahan tenaga pada satu atom atau molekul tidak berlaku secara berterusan dalam bentuk diskrit atau kuanta. Pemindahan satu elektron π atau n boleh ke orbital anti-ikatan π^* oleh cahaya nampak adalah penting kerana pewarna adalah diperkaitkan dengan pemindahan elektron antara $n|\pi^*$, $\pi|\pi^*$ dan pemindahan cas (CT). Satu pemindahan cas boleh berlaku apabila satu sistem konjugat mengandungi satu pengganti penderma elektron seperti



$-\text{NH}_2$ atau $-\text{OH}$ dan satu pengganti penderma elektron seperti $-\text{C}=\text{O}$ atau $-\text{NO}_2$. Perubahan elektron dalam molekul akan menyebabkan pemindahan satu cas intra-molekul dan seterusnya meningkatkan kekutuban bagi keadaan teruja yang nyata dan perubahan dalam tindak balas kimia yang nyata. Dalam kes ini, pemindahan tenaga ke orbital anti-ikatan σ^* adalah boleh diketepikan, di mana tenaga yang diperlukan adalah sejajar dengan radiasi di dalam ultralembayung yang jauh (McIaren, 1983).

2.2 SPEKTROSKOPI UL-NAMPAK

Spektroskopi penyerapan UL-nampak bagi suatu sebatian organik adalah berhubungkait dengan ikatan kimia dan penggantinya. Kebanyakan sebatian organik dan kumpulan berfungsi yang berada di dalam kawasan spektrum elektromagnet adalah tidak berwarna, di mana ia membentuk kawasan ultralembayung dan kawasan cahaya nampak. Kawasan elektromagnet ini adalah berada di antara 190 hingga 800 nm. Pentafsiran bagi maklumat yang diberikan oleh spektrum UL-nampak, spektrum inframerah (IR) dan spektrum resonans magnet nukleus (NMR) akan membolehkan para ahli sains meramalkan struktur molekul bagi sesuatu sebatian organik (Kamaruddin dan Ahmad, 1992).

Spektroskopi penyerapan UL-nampak bagi suatu sebatian organik adalah sangat penting dalam kajian ini kerana data UL-nampak yang dikumpul adalah bertujuan untuk menentukan kepekatan sebatian organik di dalam larutan. Hubungan antara penyerapan UL-nampak dengan kepekatan larutan organik adalah dinyatakan dalam *Hukum Beer-Lambert* (Abrahart, 1977; Zollinger, 1991; Atkins, 2001).



$$\log (I_0/I) = \epsilon c l \quad (2-2)$$

di mana,

I_0 = keamatan cahaya yang tuju ke atas sel sampel

I = keamatan cahaya yang meninggalkan sel sampel

ϵ = pekali penyerapan molar

c = kepekatan molar zat terlarut (mol/L)

l = ketebalan lapisan atau panjang sel sampel (cm)

Pekali penyerapan molar (dahulu dikenali sebagai ‘pekali pelupusan’) ialah pemalar sifat bagi satu sebatian yang berada pada panjang gelombang tertentu untuk menjalani peralihan elektronik dan bukan merupakan fungsi parameter pembolehubah yang terlibat dalam penyediaan sampel. Ia dikawal oleh frekuensi bagi sinar tuju dan ia adalah terbaik apabila penyerapan berlaku dengan kerap. Dimensinya ialah $1/(\text{kepekatan} \times \text{panjang})$, dan biasanya dinyatakan dalam unit $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ atau $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Hasil darab tanpa dimensi $A = \epsilon c l$ dinamakan keserapan, Abs (dahulu ialah ‘ketumpatan optik’) bagi sampel, dan nisbah I/I_0 ialah pemancaran T . Kedua-dua kuantiti adalah dihubungkan seperti berikut :

$$\log T = -A \quad (2-3)$$

Maka, penyerapan tersebut dapat diukur secara eksperimen dengan menentukan nisbah ketumpatan di antara cahaya yang masuk dan keluar dan mengambil bacaan logaritma (Atkins, 2001).



RUJUKAN

- Abrahart, E. N., 1977. *Dyes and Their Intermediates*. Ed. ke-2. Edward Arnold, London.
- Allen, R. L. M., 1971. *Colour Chemistry*. Thomas Nelson and Sons, London.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. dan Marotta, R., 1999. Advance oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **53** (1), 51-59.
- Atkins, P. W., 2001. *Physical Chemistry*. Ed. ke-6. Oxford Universiti Press, Italy.
- Azmi Aris, Razman Salim dan Marsin Sanagi, 1998. Treatment of textile finishing wastewater using Fenton's reagent. *J. Civil Engin.* **11** (2), 35-45.
- Baer, D. R. dan Abrahams, D. H., 2002. Dye. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*. Ed. ke-9, 712-716.
- Bahnemann, D., Bockelmann, D., Goslich, R., 1991. Mechanistic studies of water detoxification illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Mater.* **24**, 564-583.
- Balcioglu, I. A. dan Arslan, I., 1997. Treatment of textile wastewater by heterogenous photocatalytic oxidation processes. *Environmental Technology* **18**, 1053-1059.
- Ball, D. W., 2003. *Physical Chemistry*. Thomson Learning, Inc., USA.
- Cisneros, R. S., Espinoza, A. G. dan Litter, M. I., 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere* **4166**, 7-14.
- Clark, J., 2004. Reactions of diazonium salts. <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/aniline/propsdiazo.html>



- Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Bekou, E., Baudin, I. dan Lainé, J-M., 2000. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **26** (3), 153-171.
- D'Oliveira, J. C., Al-Sayyed, G. dan Pichat, P., 1990. Photodegradation of 2- and 3-chlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 990-996.
- Fox, M. A. dan Dulay, M. T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341-357.
- Gschneidner, K. A. dan Evans, B., 2002. Dyes (Textile). *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*. Ed. ke-9. , 1153-1155.
- Guyer, G. T. dan Ince, N. H., 2003. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* **10**, 235-240.
- Halmann, M. M., 1996. *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press, Inc., USA.
- Hatch, K. L., 1993. *Textile Science*. West Publishing Company, USA.
- Herrmann, J-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **53**, 115-129.
- Herrmann, J-M., Guillard, C. dan Pichat, P., 1993. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today* **17**, 7-20.
- Hill, D. J., Hall, M. E., Holmes, D. A., Lomas, M. dan Padmore, K., 1993. *An Introduction To Textile: Textile Wet Processing*. Ed. ke-4. EUROTEX, U. K.



- Hisanaga, T., Harada, K. dan Tanaka, T., 1990. Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **54**, 113-118.
- Ilisz, I., Foglein, K. dan Dombi, A., 1998. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated TiO_2 suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **135**, 55-61.
- Jin, L. dan Hepel, M., 2001. Photoelectrochemical degradation of Naphthol Blue Black diazo dye on WO_3 film electrode. *Electrochimica Acta* **46**, 2913-2922.
- Joseph, M. L., 1980. *Essentials of Textile*. Ed. ke-2. Holt, Rinchart and Winston, USA.
- Joseph, M. L., 1986. *Introductory Textile Science*. Ed. ke-5. Holt, Rinchart and Winston, USA.
- Kamaruddin, R. A. dan Ahmad, F. (ptrj), 1992. *Pengenalan Spektroskopi*. Unit Penerbitan Akademik Universiti Teknologi Malaysia, Johor.
- Kiriakidou, F., Kondarides, D. J. dan Verykios, X. E., 1999. The effect of operational parameters and TiO_2 -doping on the photocatalytic degradation of azo-dye. *Catalysis Today* **54** (1), 119-130.
- Konstantinou, I. K. dan Albanis, T. A., 2004. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* **49**, 1-14.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, E. dan Herrmann, J. M., 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* **39**, 75-90.



- Lin, S. H. dan Peng, C. F., 1995. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Res.* **30**, 587-592.
- Linsebigler, A. L., G'Lu dan Yates, J. T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanism and selected results. *Chem. Rev.* **95**, 735-758.
- Malik, P. K. dan Saha, S. K., 2002. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology* **00**, 1-10.
- Matthews, R. W., 1992. Photocatalysis oxidation of organic contaminants in water: an aid to environmental preservation. *International Union of Pure and Applied Chemistry* **64** (9), 1285-1290.
- Mazzarino, I., Piccinini, P. dan Spinelli, L., 1999. Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors. *Catalysis Today* **48**, 315-321.
- Mclaren, K., 1983. *The Colour Science of Dyes and Pigments*. Adam Hilger, Great Britain.
- Moh, P. Y., 2002. *Photooxidative Degradation of Sumfix Supra Blue BRF in Titania-Assisted and Ozone-Assisted Systems*. Universiti Teknologi Malaysia: Tesis.
- Munter, R., 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc Estonian Acad. Sci. Chem* **50** (2), 59-80.
- Nassau, K., 1983. *The Physics and Chemistry of Color*. John Wiley & Sons, New York.
- Neppolian, B, Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. dan Murugesan, V., 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* **46**, 1173-1181.



- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M. dan Itaya, A., 1985. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2015-2022.
- Paul, S., 1996. *Surface Coatings: Science & Technology*. Ed. ke-2. John Wiley & Sons, England.
- Poulios, I. dan Tsachpinis, I., 1999. Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74**, 349-357.
- Reutergårdh, L. B. dan Langphasuk, M., 1997. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and Cds photocatalysis. *Chemosphere* **35** (3), 585-596.
- Rivera, A. P., Tanaka, K. dan Hisanaga, T., 1993. Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structures. *Applied Catalysis B: Environment* **3**, 37-44.
- Rys, P. dan Zollinger, H., 1972. *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*. John Wiley & Sons Ltd., Northern Ireland.
- Sanchez, L., Peral, J. dan Domenech, X., 1998. Aniline degradation by combine photocatalysis and ozonation. *Appl. Cat. B: Environmental* **19** (1), 59-65.
- Sapach, R. dan Viraraghavan, T., 1997. An introduction of hydrogen peroxide and ultraviolet radiation: an advanced oxidation process. *J. Environ. Sci. Health* **32** (8), 2355-2366.
- Serpone, N. dan Pelizzeti, E., 1989. *Photocatalysis, Fundamentals and Application*. John-Wiley & Sons, USA.



- Siham Al-Qaradawi dan Salman, R. S., 2002. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148**, 161-168.
- Spadaro, J. T., Isabelle, L. dan Renganathan, V., 1994. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environmental Science and technology* **28**, 1389-1393.
- Tanaka, K., Padermpole, K. dan Hisagana, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dye. *Water Research* **34** (1), 327-333.
- Tang, W. Z. dan An, H., 1995. UV/ TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solution. *Chemosphere* **31**, 4157-4170.
- Thomas Oppenländer, 2003. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Uygur, A., 1997. An overview of oxidative and photooxidative decolourisation treatments of textile waste waters. *J. S. D. C.* **113**, 211-217.
- Venkataraman, K., 1952. *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press Inc, New York.
- Wang, K. H., Tsai, H. H. dan Hsieh, Y. H., 1998. The kinetics of photocatalytic degradation for trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead. *Applied Catalysis B: Environment* **17**, 313-320.
- Zhao, J., Wu, K., Hadika, H. dan Serpone, N., 1998. Photodegradation of dyes with poor solubility in aqueous surfactant/ TiO₂ dispersion under visible light irradiation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 673-676.



Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*. Ed. ke-2. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

