

245593



**KESAN ION Fe³⁺ DALAM SISTEM UV/ TiO₂ SAPUT TIPIS TERHADAP
FOTODEGRADASI NAPHTHOL BLUE BLACK (NBB)**

NG CHANG WEI

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

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

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

PERPUSTAKAAN UMS



Mac 2005

1400006485



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

JUDUL: Kesan Ion Fe³⁺ Dalam Sistem UV/TiO₂Sifat Tipis Terhadap Fotodegradasi, Naphthal Blue BlackIjazah: Sarjana MudaSESI PENGAJIAN: Mei 2002 - April 2005Saya NG CHANG WEI

(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 hak milik 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

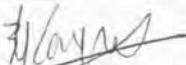
(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

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

TIDAK TERHAD

Disahkan oleh



(TANDATANGAN PENULIS)

(TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

Alamat Tetap: 9, JLN NIOK HEE
ICIPANG, 28400 MENTAKABEn. Moh Pak Yau

Nama Penyelia

PAHANG D.M.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).

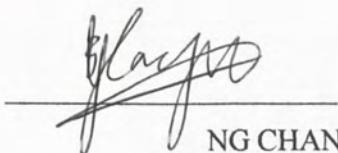
**UMS**
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

21/2/2005

PENGAKUAN

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

21 Feb 2005



NG CHANG WEI

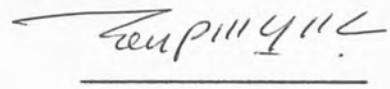
HS2002-3748



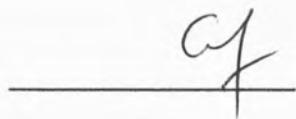
UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SARAWAK

DIPERAKUKAN OLEH**Tandatangan****1. PENYELIA**

(EN. MOH PAK YAN)

**2. PEMERIKSA 1**

(EN. COLLIN GLEN JOSEPH)

**3. PEMERIKSA 2**

(PROF. MADYA DR. MARCUS JOPONY)

**4. DEKAN**

(PROF. MADYA DR. AMRAN AHMED)

**UMS**
UNIVERSITI MALAYSIA SARAWAK

PENGHARGAAN

Terlebih dahulu saya ingin menyampaikan setinggi-tinggi penghargaan kepada penyelia saya, Encik Moh Pak Yan yang telah banyak memberikan tunjuk ajar tanpa jemu serta bimbingan yang saya pasti telah banyak memantapkan latihan ilmiah.

Selain itu, saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada semua kaki tangan dan pembantu makmal iaitu Encik Sani dan Encik Muhibin atas bantuan yang diberikan semasa menjalankan kerja-kerja makmal.

Di samping itu, saya ucapkan terima kasih kepada pasca siswazah, Chan Pei See yang telah memberi banyak pertolongan semasa menjalani eksperimen saya. Akhir sekali khas kepada keluarga saya di atas irungan doa dan dorongan yang diberikan.

Sekian, terima kasih.

NG CHANG WEI

21 FEB 2005



ABSTRAK

Kajian penyahwarnaan *Naphthol Blue Black* (NBB) dalam larutan akueus telah dijalankan dengan menggunakan saput tipis $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$. Keserapan residu NBB telah diukur pada $\lambda = 450\text{-}750 \text{ nm}$ dengan menggunakan spektrofotometer UL-nampak. Kajian ini dijalankan dengan membandingkan kombinasi saput tipis $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$, H_2O_2 , dan cahaya UL yang berbeza. Keputusan menunjukkan bahawa fotodegradasi NBB oleh saput tipis $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ sepuluh lapisan dan $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ dengan kehadiran cahaya UV telah memberikan peratus degradasi yang tertinggi, di mana 34% daripada NBB dalam larutan tersebut telah berjaya dinyahwarnakan.



PHOTODEGRADATION OF NAPHTHOL BLUE BLACK (NBB) USING IMMOBILIZED TiO₂ DOPED WITH Fe³⁺ ION

ABSTRACT

A study on the decolourization of Naphthol Blue Black (NBB) in aqueous solution was carried out by using TiO₂-Fe³⁺ thin film. Absorbance of residual NBB was measured at $\lambda = 450\text{-}750$ nm by using UV-Visible Spectrophotometer. The study was carried out by comparing different combination of TiO₂-Fe³⁺ thin film, H₂O₂ and UV radiation. The results showed that the photodegradation of NBB by ten-layer TiO₂-Fe³⁺ thin film and 1×10^{-3} mol/L H₂O₂ solution with the presence of UV radiation has resulted the highest degree of degradation, where 34% of the NBB in aqueous solution was successfully decolourized.



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

KANDUNGAN

Muka Surat

SENARAI JADUAL	iii
SENARAI RAJAH	iv
SENARAI SIMBOL	v
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi (Advanced Oxidation Proses, AOPs) Dalam Rawatan Sisa Air Tekstil	1
1.2 Objektif Kajian	3
1.3 Skop Kajian	3
BAB 2 ULASAN LITERATUR	4
2.1 Warna	4
2.1.1 Penyerapan Cahaya Bagi Sebatian Organik	5
2.1.2 Spektroskopi Serapan UV-nampak	6
2.2 Pewarna	8
2.2.1 Pewarna Asid	8
2.2.2 Pewarna Azo	9
2.3 Mangkinfoto TiO ₂	9
2.4 Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi (AOPs)	9
2.4.1 Pemangkinfoto Heterogen Proses Pengoksidaan Berasaskan TiO ₂	11
2.4.2 Kesan Ion Logam Terhadap Sistem Penoksidaan Berasaskan Titania	13
BAB 3 BAHAN DAN KAEDEH	17
3.1 Pengenalan	17
3.2 Bahan Kimia	17
3.3 Peralatan	18
3.4 Penyediaan Larutan Stok Pewarna <i>Naphthol Blue Black</i> (NBB)	18
3.4.1 Pencairan Larutan Stok <i>Naphthol Blue Black</i> (NBB)	19
3.5 Penyediaan Sol-gel	20
3.6 Penyediaan Saput Tipis TiO ₂	20



3.7	Penyediaan Saput Tipis TiO ₂ Yang Didopkan Dengan Ion Logam	21
3.8	Kaedah	23
3.8.1	Degradasi Larutan NBB Dalam Sistem UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ / Saput Tipis	22
3.9	Sistem Fotodegradasi Dengan Parameter Yang Berbeza	23
3.10	Analisis Data	24
3.10.1	Keserapan (Abs) Cahaya UV-nampak	24
3.10.2	Keserapan (Abs) Bagi Larutan NBB	26
3.10.3	Pemalar Kadar Dan Tertib Tindak Balas	27
BAB 4	HASIL DAN PERBINCANGAN	28
4.1	Pengenalan	28
4.2	Darjah Keserapan Sampel NBB Mengikut Sistem	28
4.3	Peratus Penyahwarnaan Sampel NBB	30
4.4	Perbandingan Peratus Penyahwarnaan Sampel NBB	33
4.4.1	Kesan Bilangan Lapisan Yang Dicelup	33
4.4.2	Kesan Kehadiran Ion Fe ³⁺ Dan H ₂ O ₂	33
4.5	Penyahwarnaan Sampel NBB	33
4.5.1	Kesan Kehadiran Ion Fe ³⁺ terhadap Keberkesanan Sistem	34
4.5.2	Kesan Kehadiran Larutan H ₂ O ₂ terhadap Keberkesanan Sistem	34
4.6	Perbandingan Keberkesanan Antara Sistem	35
BAB 5	KESIMPULAN	36
RUJUKAN		38
LAMPIRAN		43



SENARAI JADUAL

Muka Surat

- 3.1 Proses AOPs berasakan ion Fe³⁺, larutanH₂O₂ dan lampu UV-nampak 23
yang berbeza



SENARAI RAJAH

No. Rajah	Muka Surat
2.1 Paras tenaga elektronik	6
2.2 Struktur molekul bagi Naphthol Blue Black (NBB)	9
3.1 Kaedah celup angkat	21
3.2 Foto-reaktor berkapasiti 400 ml	22
3.3 Spektrogram kalibrasi bagi larutan NBB	25
3.4 Graf kalibrasi bagi larutan NBB	26
4.1 Keserapan, Abs sampel NBB pada sela masa 0, 10, 20, 30, 60, 90 dan 120 minit dalam kelapan-lapan sistem.	29
4.2 Peratus penyahwarnaan bagi sampel S1 dan S2	30
4.3 Peratus penyahwarnaan bagi sampel S3 dan S4	31
4.4 Peratus penyahwarnaan bagi sampel S5 dan S6	31
4.5 Peratus penyahwarnaan bagi sampel S7 dan S8	32
4.6 Perbandingan peratus penyahwarnaan antara Sistem S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 dan S8 dalam masa tindak balas 120 minit	32



SENARAI SIMBOL

UV	ultralembayung
<i>E</i>	tenaga dalaman
<i>v</i>	frekuensi
λ	panjang gelombang
<i>c</i>	halaju cahaya
<i>h</i>	pemalar Planck
ϵ	keterserapan molar
<i>l</i>	panjang sel sample
<i>A</i>	keserapan
M	kepekatan larutan
V	isipadu larutan
D_{Abs}	darjah keserapan
TTIP	titanium tetra isopropoksida
DEA	dietanol amina
PEG	poli (etilena glikol)



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi (Advanced Oxidation Process, AOPs) Dalam Rawatan Sisa Air Tekstil

Pencemaran air semakin meruncingkan akibat daripada penimbunan bahan pencemar seperti bahan organik, barang buatan petroleum, ion logam berat (Pozzo, 1997). Proses pencelupan warna bagi kilang-kilang tekstil akan menghasilkan sisa air yang banyak, dan pewarna-pewarna yang terdapat dalam sisa air ini merupakan sebatian yang sukar dirawat kerana sifat warnanya yang kuat dan struktur molekul-molekul yang kompleks (Moh, 2000).

Terdapat pelbagai jenis kaedah rawatan efluen tekstil, antaranya sistem rawatan secara biologi adalah paling popular digunakan. Namun, sistem-sistem biologi tidak memberi kesan yang baik terhadap rawatan pewarna azo kerana pewarna jenis ini sentiasa kalis terhadap degradasi aerobik (Sarria *et al.*, 2001). Oleh itu, banyak kaedah yang baru lagi berkesan untuk merawat sistem air tersebut. Antara kaedah baru yang digunakan adalah melalui penggunaan bahan semikonduktor sebagai mangkinfoto (Marye dan Maria, 1993). Pemangkinanfoto berpotensi untuk mengoksidakan bahan toksik dan komponen



organik biologi yang sukar terurai kepada spesies yang tidak merbahaya seperti CO_2 dan H_2O (Wei, 1992).

Banyak oksida semikonduktor telah dikaji dan disintesis sebagai mangkinfoto yang berpotensi, tetapi didapati titanium dioksida, TiO_2 merupakan mangkin yang paling sesuai dan paling efektif (Ranjit dan Viswanathan, 1997). Titanium dioksida digunakan secara meluas sebagai pemangkinfoto untuk merawat air dan udara kerana murah, tidak toksik dan mudah diperoleh serta mempunyai rintangan yang tinggi terhadap kakisanfoto dan kestabilan fotokimianya yang tinggi pada sebarang nilai pH (Litter dan Navio, 1996; Istvan *et al.*, 1998).

Apabila TiO_2 disinari dengan cahaya UL yang mempunyai tenaga foton yang lebih tinggi daripada tenaga luang jalur TiO_2 fasa anatas, iaitu 3.2 eV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) (Palmisano *et al.*, 1998), maka pengujaan elektron dari jalur valens ke jalur konduksi berlaku lalu menghasilkan e^- pada jalur konduksi (jk) dan lubang positif h^+ pada jalur valensi (jv) seperti berikut (Hidaka dan Zhao, 1992):



Baru-baru ini, perkembangan rawatan secara pengoksidaan terhadap pewarna dalam sisa tekstil diberi perhatian kerana telah terbukti sebatian-sebatian aromatik berwarna dapat didegradasikan oleh pelbagai jenis proses pengoksidaan tahap tinggi (AOPs) (Al-Ekabi dan Ollis, 1993). Tahap-tahap yang mungkin dicapai dalam teknik ini berkaitan dengan sumber sinaran dan keadaan fizikal dalam pencemaran itu.



AOPs melibatkan penghasilan agen pengoksidaan yang tidak terpilih iaitu, radikal hidroksida ($\cdot\text{OH}$) dalam pemusnahan pecemar bahaya yang terkandung dalam air bawah tanah, permukaan air dan sisa air kilang industri. (Glaze *et al.*, 1987). Kehadiran ion logam surihan dapat meningkatkan kecekapan pemangkinfoto TiO_2 , ion Fe^{3+} berkeupayaan tinggi dalam meningkatkan kecekapan saput tipis TiO_2 berbanding dengan ion logam terlarut yang lain (Moh, 2000).

1.2 Oblektif Kajian

Kajian berfocus kepada saput tipis titania iaitu TiO_2 dalam keadaan anatas dan kesan penambahan ion Fe^{3+} terhadapnya. Objektif-objektif kajian adalah ini:

- a) menghasilkan saput tipis TiO_2 yang didopkan oleh ion Fe^{3+}
- b) menilai keberkesanan saput tipis titania yang didopkan dengan ion Fe^{3+} dalam degradasi pewarna *Naphthol Blue Black*.

1.3 Skop Kajian

Kesan ion Fe^{3+} dalam sistem UV / $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ saput tipis terhadap degradasifoto Naphthol Blue Black (NBB) telah dikaji. Kajian ini adalah untuk menguji keupayaan sistem pengoksidaan pewarna dengan bahan pendop ion Fe^{3+} . Eksperimen dilakukan dengan menggunakan foto-reaktor 400 nm yang mengandungi larutan Naphthol Blue Black. Sampel-sampel larutan dikumpul dan dianalisis di bawah spektrometer UV nampak.



BAB 2

ULASAN LITERATUR

2.1 Warna

Penglihatan warna adalah berdasar kepada pelbagai proses fizikal, kimia dan fisiologi. Cahaya nampak merupakan salah satu bahagian kecil bagi spectrum elektromagnetik yang selaras dengan radiasi pada julat panjang gelombang kira-kira 400 nm hingga 700 nm. Radiasi yang panjang gelombangnya selain daripada julat ini merupakan cahaya tak nampak, di mana radiasi dengan panjang gelombangnya di bawah 400 nm adalah berada pada kawasan ultra lembayung dan radiasi dengan panjang gelombangnya daripada 800 nm pula berada pada kawasan inframerah (Zollinger,1991).

Cahaya boleh diserap dengan sempurna, sebahagian atau tidak diserap langsung oleh gas, cecair atau pepejal. Bahagian yang di mana cahaya tidak diserap boleh dipantul oleh permukaan cecair atau pepejal dan akan memancarkannya mererusi gas, cecair atau pepejal yang licin. Apabila sesuatu objek disinar cahaya matahari, dan memantul kesemua cahaya nampak, maka objek itu akan kelihatan

sebagai putih dalam mata manusia. Sebaliknya jika objek itu meyerap kesemua cahaya nampak, objek itu akan kelihatan hitam (Zollinger,1991).

2.1.1 Penyerapan Cahaya Bagi Sebatian Organik

Warna bagi molekul-molekul dan ion-ion adalah berdasarkan kebolehan partikel-partikel untuk meyerap radiasi elektromagnetik dalam jarak panjang 400 nm hingga 700 nm. Tenaga cahaya yang diserap oleh molekul digunakan untuk menaikkan salah satu elektron kepada paras tenaga yang lebih tinggi.

Menurut teori Einstein-Bohr,

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

di mana

ΔE = perbezaan tenaga

h = pemalar Planck

ν = frekuensi

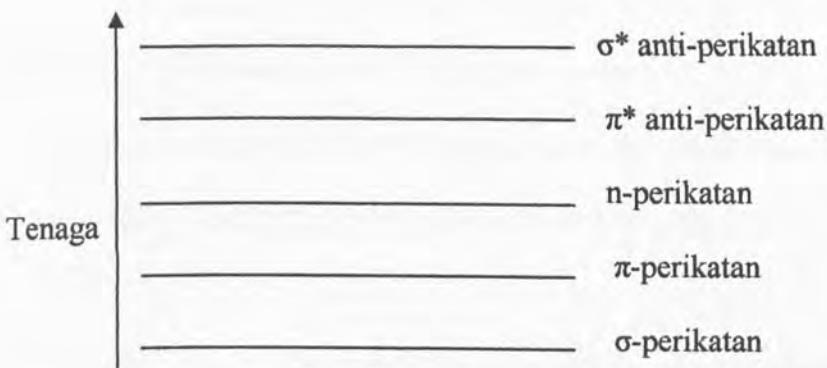
c = halaju cahaya

λ = panjang gelombang

Tenaga yang berbeza adalah berkadar langsung kepada frekuensi yang diperhatikan (Zollinger,1991).



Untuk kebanyakan molekul-molekul, orbital molekul yang berisi dengan tenaga paling rendah merupakan orbital σ , iaitu yang bersesuaian dengan ikatan σ , manakala orbital π berada di paras tenaga yang lebih tinggi. Orbital yang mengandungi pasangan elektron tersendiri adalah orbital tak terikat (n) di mana ia berada di paras tenaga yang lebih tinggi lagi. Orbital tak berisi atau orbital pengantikan (π^* dan σ^*) adalah orbital yang bertenaga paling tinggi. Rajah 2.1 menunjukkan perkembangan biasa bagi paras tenaga elektronik.



Rajah 2.1 Paras tenaga elektronik

2.1.2 Spektroskopi Serapan UV-nampak

Kawasan ultralembayung dan nampak adalah kawasan yang di mana kebanyakan molekul organik dan kumpulan berfungsi lutsinar dalam bahagian spektrum elektromagnetik, julat panjang gelombang adalah dari 190 nm hingga 800 nm. Akibatnya, penggunaan spektroskopi serapan adalah terhad dalam julat panjang ini.

Bilangan molekul yang kemahiran menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu meningkat, maka tahap penyerapan cahaya turut meningkat. Tambahan lagi, semakin cekap sesuatu molekul menyerap cahaya pada jarak gelombang tertentu, semakin tinggi tahap penyerapan cahaya tersebut. Daripada idea-idea panduan ini, pengunkapan formula empirik yang dikenali sebagai Hukum Beer-Lambert telah dirumuskan:

$$\log(I_0/I) = \epsilon c l \quad (2.2)$$

di mana I_0 ialah keamatan cahaya tuju ke atas sampel sel, I ialah keamatan cahaya yang meninggalkan sel sampel, c ialah kepekatan molar zat terlarut, ϵ ialah keserapan molar, dan l ialah panjang sel sampel (cm) (Rose & Farediah, 1992).

Produk yang tidak berdimensi $A = \epsilon c l$ dikenali sebagai keserapan sample dan nisbah I_0/I ialah pancaran T . Kedua-dua kuantiti boleh dihubungkaitkan seperti persamaan di bawah (Moh, 2002; Christian, 1994):

$$\text{Log } T = -A \quad (2.3)$$

Nilai penyerapan boleh diukur dalam ujikaji dengan menentukan nisbah kekuatan sinar tuju dengan sinar yang melepassi sample dan mengambil logaritmanyanya.



2.2 Pewarna

Kebanyakan pewarna digunakan dalam industri makanan, kertas, plastic dan buatan petroleum (Tortora & Collier, 1997). Pewarna boleh dikelaskan mengikut struktur kimia dan kumpulan penukargantiannya, keterlarutan dalam air atau cara penggunaan ke atas bahan tindak balas.

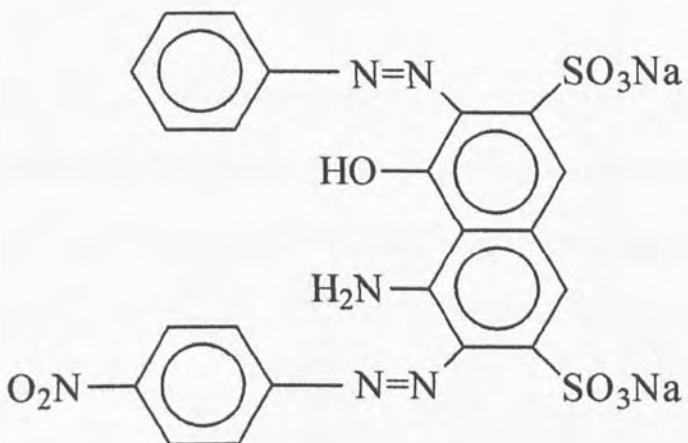
Menurut Witt, sistem struktur pewarna boleh dikelaskan kepada tiga sistem, iaitu kromofor, auksokroma dan sistem pengubahan pengikatan dubel. Molekul di bawah kawalan kromofor dikenali sebagai kromogen. Auxokrom tidak akan menyerap radiasi, tetapi jika berada dalam keadaan molekul, ia berupaya untuk meningkatkan daya penyerapan oleh kromofor atau mengalihkan darjah penyerapan di dalam jarak gelombang apabila dilekatkan dengan kromofor (Christian, 1994).

2.2.1 Pewarna Asid

Pewarna asid merupakan garam asid organik, terutamanya garam asid sulfonik dan karboksilik. Dengan kehadiran pengganti asid dalam molekul pewarna, maka pewarna asid adalah anionik dan larut dalam air. Pewarna ini biasanya digunakan bagi pencelupan fiber protein, dengan cas negatif pada bahagian anionik bertindak dengan tapak cas positif pada bahagian kationik gentian (Baer & Abrahams, 2002).

2.2.2 Pewarna Azo

Pewarna azo dihasilkan melalui sintesis pewarna organik di mana ia digunakan dalam kilang tekstil, kertas dan industri pewarna (Zollinger, 1987). Pewarna azo ialah pewarna yang mempunyai kumpulan kromofor $-N=N-$, pewarna ini disifatkan dengan kehadiran kumpulan kromofor, dan kemunculannya mendatangkan kebanyakan pencemaran air.



Rajah 2.2 Struktur molekul bagi Naphthol Blue Black (NBB)

2.3 Mangkinfoto TiO_2

TiO_2 mempunyai tiga bentuk hablur yang khusus iaitu dalam bentuk *anatase* (tetragonal), *rutile* (tetragonal) dan *brookite* (ortorombik) (Bokhimi, Morales dan

Novaro, 1995). Tenaga ruang jalur bagi fasa anatase adalah lebih kurang 3.2 eV dan bagi fasa rutile pula adalah lebih kurang 3.0 eV. Kita dapat membezakan setiap jenis fasa hablur dengan membilang sisi *oktahedra* hablur tersebut iaitu terdapat tiga sisi oktahedra dalam *brookite*, empat dalam *anatase* dan dua dalam *rutile* (Palmisano, 1998).

Dalam keadaan semulajadi, bentuk hablur rutile sering ditemui terutamanya pada sebatian ilmenite (FeTiO_3). Bentuk hablur *anatase* adalah disintesis secara sintetik dan yang paling banyak digunakan dalam aktiviti fotopemangkinan kerana indeks biasnya yang lebih tinggi (Dong dan Marc, 1994).

Selain itu, fasa anatase adalah lebih efektif dan berkesan sebagai mangkinfoto berbanding dengan fasa rutile kerana kadar pergabungan semula elektron (e^-) dengan lohong positif (h^+) bagi fasa rutile adalah lebih tinggi berbanding dengan fasa anatase (Marye dan Maria, 1993).

2.4 Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi (AOPs)

Proses pengoksidaan tahap tinggi (AOPs) adalah teknologi rawatan air sisa di mana ia boleh mengatasi bahan organik bahaya dalam air sisa dan bawah tanah dengan berkesan. Radikal hidroksida yang terbentuk seterusnya boleh menyerang dan memusnahkan bahan organik yang terdapat dalam air. Sementara itu, oksigen terlarut dalam air yang terjerap pada permukaan TiO_2 berupaya pula memerangkap elektron

berlebihan dan seterusnya membentuk radikal superoksida seperti yang ditunjukkan dalam persamaan berikut:



Radikal superoksida pula bertindak balas dengan ion H^+ yang berlebihan untuk menghasilkan radikal peroksida yang juga memainkan peranan penting dalam aktiviti pemangkinanfoto TiO_2 .



Kelebihan sistem ini ialah proses pengoksidaan kimia yang konversional adalah disebabkan oleh ketiadaan had-had dalam kinetic tindak balas, dan penghasilan radikal bebas reaktif yang tinggi seperti ozon dan hydrogen peroksida yang mempunyai 10^6 hingga 10^9 kali lebih pantas daripada agen pengoksidaan kimia yang terkuat pada masa kini (Ince dan Tezcanli, 1999).

2.4.1 Pemangkinanfoto Heterogen Proses Pengoksidaan Berdasarkan TiO_2

Pemangkinanfoto ditafsirkan sebagai proses pengaktifan tindak balas foto dengan kehadiran mangkin, di mana proses pemangkin-foto akan menggunakan satu semikonduktor sebagai mangkin dan oksigen sebagai agen pengoksidaan (Mills dan Hunte, 1997).

Atas penyerapan tenaga cahaya sama atau lebih besar daripada jurang tenaga kumpulan, satu kumpulan electron valen dari semikonduktor boleh mengoksida kepada kumpulan pengaliran (conduction band), e^-_{CB} meninggalkan satu liang positif di dalam kumpulan valen (valance band, h^+_{VB}) (So *et al.*, 2002).



Lubang positif adalah agen pengoksidaan yang kuat di mana ia boleh mengoksida satu sebatian secara langsung, atau bertindak balas dengan penderma elektron seperti air untuk menghasilkan radikal hidroksil ('OH) (So *et al.*, 2002).



Molekul oksigen yang terjerap pada permukaan pemangkinfoto titania berfungsi memerangkap e^- berlebihan supaya menghalangkan pasangan bergabung balik. Radikal anion superokksida (O_2^-) terbentuk selepas elektron daripada oksigen ditawan (So *et al.*, 2002).



RUJUKAN

- Adilah, A. A., 1999. *Sintesis dan Pencirian Mangkin Titanium Dioksida Serta Fotodegradasi ke Atas Racun Makhluk Perosak*. Tesis Sarjana Sains Universiti Teknologi Malaysia, 23-24.
- Al-Ekabi, H. A. and Ollis, D., 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Ed. Elsevier, Amsterdam.
- Antonino, S., Lernardo, P. & Eugenio D., 1990. *Photocatalytic of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate*. Palermo, Italy.
- Azmi, A., Razman, S. dan Marsin, S., 1998. Treatment of Textile finishing wastewater using Fenton's reagent. *Journal of Civil Engineering* **11** (2), 35-45.
- Baer, D. R. dan Abrahams, D. H., 2002. Dye. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*. Ed ke-9. **5**, 712-716.
- Bokhimi, Morales, A. dan Novaro, O., 1995. Effect of Hydrolysis Catalyst on the Ti Deficiency and Crystallite Size of Sol-gel TiO₂ Crystalline Phases. *Journal of Materials Research* **10** (11), 2788-2796.
- Bolte, M., Mestankova, H., Mailhot, G. & Krysa, J., 2004. Homogeneous and heterogeneous (TiO₂) photocatalytic systems for pollutant removal from the aquatic compartment: comparison and complementarity. *Journal of Water Science and Technology* **49** (4), 165-170.
- Brezona, V., Blezkuza, A., Borosova, E., Eppan, M. and Fiala, R., 1995. The Influence of Dissolved Metal Ions on the Photocatalytic Degradation Phenol in Aqueous TiO₂ Suspensions. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **98**, 109-116.



- Brinker, C. J. dan Scherer, G. W., 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc., New York, 787-835.
- Christian, D. G., 1994. *Analytical Chemistry*. Ed. Ke-5. John Wiley dan Son, Inc., United States of Amerika.
- Crisan, M., Gartner, M., Kordas, G., dan Trapalis, C. C., 2003. TiO_2 (Fe^{3+}) nanostructured thin films with antibacterial properties. *Journal of Thin Films* **433**, 186-190.
- Dong Hyun Kim dan Marc, A. A., 1994. Photocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO_2 Thin-film Electrode. *Journal of Environmental Science Technology* **28**, 479-483.
- Douglas, A. Skoog, Donald, M. West and James Holler, F., 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 558-560.
- Glaze, Kang, W. H., J. W. and Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Process Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Oz. Sci, Eng* **9**, 335-352.
- Halmann, M. M., 1996. *Photodegradation of Water Pollutants*. New York : CRC Press, 97.
- Hans, G. Volz, 1995. Industrial Color Testing. *Determination of Tinting Strength and Lighting Power*, 331-333.
- Harvey, D., 2000. *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw-Hill Companies, Inc., Singapore.
- Hidaka, H. dan Zhao, J., 1992. Photodegradation of Surfactants: Comparison of photocatalytic process Between Anionic Sodium Dodesilbenzenesulfonate and

- Cationic Benzeldodecyldimethylammonium Chloride on the TiO₂ Surface. *J. Phys. Chem.* **96**, 2226-2230.
- Ince, H. N. dan Tezcanli, G., 1999. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Wat. Sci. Tech.* **40**, 183-190.
- Istvan, I., Katalin. F. and Andras, D., 1998. The Photochemical Behaviour of Hydrogen Peroxide in Near UV-Irradiated Aqueous Suspensions. *Molecular Catalysis A : Chem* **135**, 55-61.
- K. T. Ranjit, B. Viswanathan, 1997. Photocatalysis Reduction Of Nitrite And Nitrate Ions Over Doped TiO₂ Catalysis. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*. **107**, 215-220.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. 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.
- Lee, J. M., Kim, M. S., Hwang, B., Bae, W. dan Kim, B. W., 2003. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. *Dyes and Pigments* **56**, 59-67.
- Litter, M.I. and J. A., Navio, 1996. Photocatalytic Properties of Iron-Doped titania Semiconductors. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **98** ,171-181.
- Mallevialle, J., I.H., Suffet and U.S., Chan., 1992. London : Lewis Publishers. *Influence and Removal of Organics in Drinking Water*, 47-48.
- Marye, A. F. dan Maria, T. D., 1993. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev* **93**, 341-357.

- Mills, A. dan Hunte, S. L., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, 1-35.
- Moh P., Y., 2000. Degradasifoto Parakuat Menggunakan TiO_2 Saput Tipis. *Jurnal Teknologi*, **32**, 55-74.
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. dan Murugesan, V., 2002. Solar light induced and TiO_2 assited degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* **46**, 1173-1181.
- Neyens, E. dan Baeyens, J., 2002. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **3973**, 1-19.
- Palmisano, L., V., Augugliaro, A., Sclafani and M., Schiavello, 1998. Activity of Chromium-Ion-Doped Titania for the Dinitrogen Photoreduction to Ammonia and for the Phenol Photodegradation. *J. Physic. Chem* **92**, 6710-6713.
- Pozzo, R.L., M.A., Baltanas and A.E. Cassano. 1997. Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination:State of the Art. *Catalysis Today* **39**, 219-231.
- Rose Aini Kamaruddin dan Farediah Ahmad, 1992. *Pengenalan Spektroskopi*. Terjemahan. Universiti Teknologi Malaysia, Johor Darul Takzim.
- Rusmidah Ali, Wan Azelee Wan Abu Bakar, Zainab Ramli, Ganesh Subramaniam dan Keiichi Tanaka, 1999. Degradation parakuat menggunakan TiO_2 saput tipis. *Journal of Teknologi* **32** (C), 55-74.
- Sclafani, A., Palmisano, L. dan Davi, E., 1991. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO_2 dispersions: the influence of Fe^{3+} , Fe^{2+} and Ag^+ on the reaction rate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **56**, 113-123.

- So, C. M., Cheng, M. Y., YU, J. C. dan Wong, P. K., 2002. CHEMOSPHERE. *Journal of Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation* 46, 905-912.
- Tanaka, K., Parermpole, K. dan Hisanaga, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dye. *Water Research* 34 (1), 327-333.
- Tortora, P. G. and Collier, B. J., 1997. *Understanding textiles*. Fifth ed. Prenticehall, Inc, United States of America.
- Sarria, V., Parra, S., Invernizzi, M., Peringer, P. dan Pulgarin, C., 2001. Water Science and Technology. *Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone*, 44(5), 93-101.
- Wei, T. Y., 1992. Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO₂ Surface. *J. Photochem. Photobiol.A: Chemistry* 69:241-249.
- Wu, K., Xia, Y., Zhao, J. dan Hidaka, H., 1999. Photo- Fenton Degradation of A Dye Under Visible Light Irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144, 77-84.
- Yustina Bt Juahir, 1999. *Fotodegradasi Surfaktan Anion Dodesilbenzena Sulfonat Dalam Larutan Akueus Menggunakan Fotomangkin Titanium Dioksida*. Tesis Sarjana Sains Universiti Teknologi Malaysia, 20-43.
- Zollinger, H, 1987. *Color chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*.VCH Publishers, New York.
- Zollinger, H, 1991. *Color chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments* .Ed. Ke-2 dan cetak ulang.VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.