

FOTODEGRADASI PEWARNA *NAPHTHOL BLUE BLACK* (NBB)
MENGGUNAKAN SAPUT TIPIS TiO₂ YANG DIDOPKAN DENGAN
ION Fe³⁺ DAN Ag⁺

LEE BOON HA

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

TESISINI DIKEMUKAKAN UNTUK MEMENUHI SEBAHAGIAN DARIPADA
SYARAT MEMPEROLEHI IJAZAH SARJANA MUDA SAINS DENGAN
KEPUJIAN

PROGRAM KIMIA INDUSTRI
SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

APRIL 2006



UMS
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

JUDUL: Fotodegradasi, perwana ~~azobisisobutyl~~ Napthal Blue Black (NBB)menggunakan saput tipis TiO₂ yang dudoptan dengan ion Fe(II) dan ion HigentanIJAZAH: Sarjana muda dengan kepujian kimia industriSAYA LEE BOON HA

(HURUF BESAR)

SESI PENGAJIAN: 2003.

mengaku membenarkan tesis (LPSM/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

TERHAD

TIDAK TERHAD

**PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

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

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

Disahkan Oleh

(TANDATANGAN PUSTAKAWAN)

(TANDATANGAN PENULIS)

Alamat Tetap: No. 15 Jalan Batu Angus,
15800 Engku Üüli, Sri Aman,
Sarawak.

En. Mohd Pak Yau.

Nama Penyelia

Tarikh: 26/4/06

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 disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM).



PENGAKUAN

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

April 2006

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH



LEE BOON HA

PENGESAHAN**1. PENYELIA****(EN. MOH PAK YAN)****2. PEMERIKSA I****(PROF. MADYA DR. MARCUS JOPONY)**

PERPUSTAKAAN
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

3. PEMERIKSA II**(DR. MD. LUTFOR RAHMAN)****4. DEKAN****(SUPT./KS. PROF. MADYA DR. SHARIFF A.K OMANG)****UMS**
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

PENGHARGAAN

Terlebih dahulu, saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada En. Moh Pak Yan selaku penyelia saya kerana beliau telah memberikan segala bimbingan dan tunjuk ajar, selain memberikan buah fikiran yang bernalas serta kritikan yang membina dalam menjayakan penghasilan disertasi ini selama dua semester pada sesi 2005/2006.

Ucapan penghargaan dan terima kasih juga kepada Cik Chan Pei See yang banyak memberikan tunjuk ajar serta nasihat semasa menjalani kajian ini. Tidak lupa juga ucapan ribuan terima kasih kepada semua kakitangan dan pembantu makmal Sekolah Sains dan Teknologi (SST), terutamanya En. Sani Gorudin atas bantuan yang diberikan semasa menjalankan kerja-kerja makmal.

Selain itu, saya juga berbesar hati kepada semua rakan-rakan seperjuangan saya khasnya kepada Teh GuoBing, Loo Chang Chuen, Jee Teck Chung dan Tang Mui Hiot yang telah memberikan sumbangan sama ada secara langsung atau tidak langsung semasa kajian dijalankan. Akhir sekali khas kepada keluarga saya yang tercinta di atas iringan doa dan dorongan yang diberikan sehingga saya berjaya menamatkan pengajian ini.

Ikhlas dari



ABSTRAK

Degradasi pewarna *Napthol Blue Black* (NBB) dalam larutan akuas telah dijalankan dengan menggunakan sistem pemangkinan-foto berasaskan saput tipis TiO₂ yang didopkan dengan Fe³⁺ dan Ag⁺. Penghasilan saput tipis TiO₂ telah dilakukan dengan menggunakan kaedah celup-angkat-kering sol-gel. Hasil kajian ini menunjukkan bahawa saput tipis TiO₂ dengan 10 kitar celupan adalah lebih berkesan berbanding dengan 5 kitar celupan dalam semua ujikaji yang telah dijalankan. Walau bagaimanpun, ion pendop Fe³⁺ dan Ag⁺ telah menyebabkan sistem TiO₂/UL-A menjadi kurang berkesan. Keberkesanannya saput tipis TiO₂ yang dihasilkan terhadap degradasi pewarna NBB didapati menurun mengikut urutan yang berikut: TiO₂/H₂O₂/UL-A > TiO₂/UL-A > Fe³⁺+Ag⁺/TiO₂/H₂O₂/UL-A > Fe³⁺+Ag⁺/TiO₂/UL-A > H₂O₂/UL-A. Proses degradasi pewarna NBB dengan menggunakan sistem pemangkinan-foto tersebut adalah mematuhi kinetik tindak balas tertib pertama pseudo dengan nilai pemalar kadar, *k* dari julat 0.0012 min⁻¹ hingga 0.0083 min⁻¹.

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF NAPHTHOL BLUE BLACK (NBB)
USING TiO₂ THIN FILM DOPED WITH ION Fe³⁺ AND ION Ag⁺**

ABSTRACT

The degradation *Naphthol Blue Black* (NBB) dye in aqueous solution has been studied using a photocatalytic system based on TiO₂ thin film doped with Fe³⁺ and Ag⁺. The preparation of the TiO₂ thin film was carried out according to the sol-gel coating-withdrawing-drying method. The results showed that 10 coating cycles of TiO₂ thin film is more effective than 5 coating cycles in every operational parameter. Doping with Fe³⁺ and Ag⁺ ions make the TiO₂/UL-A system less effective. The rate of photodegradation decreased following the order: TiO₂/H₂O₂/UL-A > TiO₂/UL-A > Fe³⁺+Ag⁺/TiO₂/H₂O₂/UL-A > Fe³⁺+Ag⁺/TiO₂/UL-A > H₂O₂/UL-A. The degradation process of NBB followed pseudo-first order kinetic with the rate constant, k, ranging from 0.0012 min⁻¹ up to 0.0083 min⁻¹.

SENARAI KANDUNGAN

| | |
|---|------------|
| | Muka Surat |
| HALAMAN JUDUL | i |
| PENGAKUAN | ii |
| PENGESAHAN | iii |
| PENGHARGAAN | iv |
| ABSTRAK | v |
| ABSTRACT | vi |
| SENARAI KANDUNGAN | vii |
| SENARAI JADUAL | x |
| SENARAI RAJAH | xi |
| SENARAI SIMBOL | vii |
| | |
| BAB 1 PENGENALAN | 1 |
| 1.1 INDUSTRI TEKSTIL DAN TEKNIK RAWATAN AIR SISANYA | 1 |
| 1.2 OBJEKTIF KAJIAN | 4 |
| 1.3 SKOP KAJIAN | 4 |
| | |
| BAB 2 ULASAN LITERATUR | 5 |
| 2.1 PEWARNA DALAM INDUSTRI PEWARNAAN | 5 |
| 2.2 AIR SISA INDUSTRI TEKSTIL | 6 |
| 2.3 PEWARNA <i>NAPTHOL BLUE BLACK</i> (NBB) | 7 |
| 2.4 TEKNIK RAWATAN TRADISIONAL BAGI EFLUEN PEWARNA | 9 |
| 2.5 PROSES PENGOKSIDAAN TAHAP TINGGI | 10 |
| 2.5.1 Pemangkinan-foto yang berdasarkan Saput Tipis Titania | 13 |
| 2.5.2 Kesan Logam terhadap sistem berdasarkan Saput Tipis Titania | 19 |
| | |
| BAB 3 METHODOLOGI | 22 |
| 3.1 PENGENALAN | 22 |
| 3.2 BAHAN KIMIA | 22 |

| | | |
|--------------|--|----|
| 3.3 | PERALATAN | 23 |
| 3.4 | PENYEDIAAN SOL-GEL TITANIA DAN SAPUT TIPIS TITANIA | 25 |
| 3.4.1 | Sol-Gel Titania | 25 |
| 3.4.2 | Saput Tipis Titania | 26 |
| 3.5 | PENYEDIAAN LARUTAN AKUAS DAN LARUTAN TINDAK BALAS | 27 |
| 3.5.1 | Penyediaan Larutan Stok Pewarna NBB | 27 |
| 3.5.2 | Penyediaan Larutan Tindak Balas NBB | 28 |
| 3.5.3 | Penyediaan Hidrogen Peroksida | 29 |
| 3.6 | KAEDAH | 31 |
| 3.6.1 | Degradasi Larutan NBB Dalam Sistem Pemangkinan-foto | 31 |
| 3.7 | ANALISIS DATA | 33 |
| 3.7.1 | Lengkuk Kalibrasi | 33 |
| 3.7.2 | Degradasi Pewarna NBB | 34 |
| 3.7.3 | Tertib Tindak Balas Dan Pemalar Kadar | 35 |
| BAB 4 | KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN | 36 |
| 4.1 | PENGENALAN | 36 |
| 4.2 | SAPUT TIPIS TITANIA DAN TITANIA DOPAN | 37 |
| 4.3 | PENGARUH KITAR CELUPAN SAPUT TIPIS TITANIA | 38 |
| 4.4 | PENGARUH HIDROGEN PEROKSIDA | 41 |
| 4.5 | PENGARUH ION ARGENTUM DAN ION FERIK (III) | 44 |
| 4.6 | PENGARUH ION ARGENTUM DAN ION FERIK (III) DENGAN KEHADIRAN HIDROGEN PEROKSIDA | 46 |
| 4.7 | TERTIB TINDAK BALAS DAN PEMALAR KADAR BAGI DEGRADASI PEWARNA NBB | 48 |
| BAB 5 | KESIMPULAN DAN CADANGAN | 51 |
| 5.1 | KESIMPULAN | 51 |
| 5.2 | CADANGAN | 53 |

| | |
|-------------------|----|
| RUJUKAN | 54 |
| LAMPIRAN A | 60 |

SENARAI JADUAL

| No. Jadual | Muka Surat |
|--|------------|
| 2.1 Potensi pengoksidaan bagi beberapa agen pengoksidaan. | 11 |
| 4.1 Pemalar kadar, k bagi larutan NBB dengan kehadiran parameter-parameter operasi yang berlainan selepas dua jam masa tindak balas. | 49 |

SENARAI RAJAH

| No. Rajah | Muka Surat |
|---|------------|
| 2.1 Struktur molekul NBB dalam larutan beralkali | 9 |
| 2.2 Struktur molekul NBB dalam larutan berasid | 9 |
| 2.3 Ringkasan klasifikasi bagi proses AOP | 12 |
| 2.4 Aktiviti pemungkinan-foto bagi TiO ₂ | 17 |
| 3.1 Spektrofotometer UL-nampak | 24 |
| 3.2 Reaktor-foto | 24 |
| 3.3 Reaktor-foto berkapasiti 500 mL | 31 |
| 3.4 Lengkuk kalibrasi NBB | 33 |
| 3.5 Bentuk spektrogram | 34 |
| 4.1 Tiub pyrex sebelum celupan dan selepas celupan | 37 |
| 4.2 Perbandingan peratus degradasi, D_{Abs} antara 5 kitar celupan saput tipis TiO ₂ dan 10 kitar celupan saput tipis TiO ₂ bagi sistem (a) TiO ₂ /UL-A, (b) sistem Fe ³⁺ +Ag ⁺ /TiO ₂ /UL-A, (c) sistem TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UL-A dan (d) sistem Fe ³⁺ +Ag ⁺ /TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UL-A terhadap degradasi larutan pewarna NBB | 39 |
| 4.3 Perbandingan peratus degradasi, D_{Abs} antara sistem kehadiran H ₂ O ₂ bagi (a) sistem TiO ₂ /UL-A dan sistem TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UL-A manakala (b) sistem Fe ³⁺ +Ag ⁺ /TiO ₂ /UL-A dan sistem Fe ³⁺ +Ag ⁺ /TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UL-A | 41 |
| 4.4 Perbandingan peratus degradasi, D_{Abs} antara sistem TiO ₂ /UL dan sistem Fe ³⁺ +Ag ⁺ /TiO ₂ /UL-A terhadap degradasi 1×10^{-5} molL ⁻¹ larutan pewarna NBB selepas masa tindak balas dua jam | 44 |
| 4.5 Perbandingan peratus degradasi, D_{Abs} terhadap penambahan ion logam dan H ₂ O ₂ bagi sistem TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UL-A dan sistem Fe ³⁺ +Ag ⁺ /TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UL-A untuk mendegradasikan 1×10^{-5} molL ⁻¹ larutan pewarna NBB | 46 |

SENARAI SIMBOL

AOP Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi

UL-A Ultralembayung-A

e^- Elektron

h^+ Lohong positif

jk Jalur konduksi

jk Jalur valensi

Abs Keserapan

D_{Abs} Peratus degradasi

NBB Naphthol Blue Black

k Kadar pemalar

Ag^+ Ion argentum

Fe^{3+} Ion ferik

λ_{max} Penyerapan maksimum

E_a Tenaga Pengaktifan

BAB 1

PENGENALAN

1.1 INDUSTRI TEKSTIL DAN TEKNIK RAWATAN AIR SISANYA

Industri tekstil di Malaysia bertumbuh dengan pesatnya, akan tetapi pembangunan industri ini telah mengakibatkan banyak masalah persekitaran hasil akibat penggunaan bahan pewarna secara besar-besaran (Moh, 2001). Dijangka bahawa 10% - 15% daripada penghasilan sedunia pewarna akan hilang semasa sintesis dan pemprosesan yang akhirnya dibebaskan sebagai efluen (Styliidi *et al.*, 2003; Jiang *et al.*, 2004; Sahoo *et al.*, 2005; Toor *et al.*, 2006). Air sisa tekstil adalah sukar didegradasi dan dinyahwarnakan kerana mengandungi gabungan pewarna yang kuat, jumlah pepejal terampai (TDS), permintaan oksigen kimia (COD) dan nilai pH yang tinggi (Arslan & Balcioglu, 1999; Kiriakidou *et al.*, 1999; Ramasamy *et al.*, 2003).

Antara bahan-bahan pewarna ini, pewarna azo adalah pewarna yang paling popular digunakan dalam industri tekstil. Pewarna ini merupakan sebatian yang mengandungi satu atau lebih kumpulan azo (-N=N-) dengan pembentukan ikatan dubel antara nitrogen (Mohammad Hossein Habibi *et al.*, 2005). Pewarna azo mempunyai kumpulan organik sintetik yang tahan terhadap degradasi aerobik. Dalam keadaan anerobik pewarna azo akan diturunkan menjadi amina aromatik yang

bersifat karsinogen di mana ia boleh menjasakan kesihatan seperti pertumbuhan kanser dan keracunan hidupan akuatik (Styliidi *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2004; Mohammad Hossein Habibi *et al.*, 2005). Dengan itu, kaedah penyingkiran pewarna yang lebih berkesan amat diperlukan untuk pemuliharaan dan melindungi persekitaran ini (Mohammad Hossein Habibi *et al.*, 2005). Pelbagai teknik rawatan air sisa secara tradisional seperti kaedah penjerapan pada karbon teraktif, biologikal, fizikal, kimia, penapisan dan penggumpalan telah dikaji. Namun begitu, teknik rawatan tersebut didapati kurang berkesan kerana mengambil masa yang lama dan memerlukan kos yang tinggi malahan cenderung menukar bahan pencemar dalam air sisa tersebut kepada fasa pepejal lalu mengakibatkan pencemaran sekunder (Styliidi *et al.*, 2003; Aguedach *et al.*, 2005; Toor *et al.*, 2006). Oleh itu, rawatan selanjutnya yang lebih berkesan dan lebih ekonomi amatlah diperlukan untuk melupuskan sisa tersebut demi mengekalkan kestabilan sistem ekologi (Razak Ali *et al.*, 2001).

Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi (*Advanced Oxidation Processes*, AOP) merupakan langkah alternatif untuk rawatan air sisa kerana ia berupaya mendegradasikan pewarna yang reaktif (Toor *et al.*, 2006). Selain itu, pelbagai jenis proses AOP sama ada secara heterogen ataupun homogen bersama agen pengoksidaan kuat dengan kehadiran sinaran UV (UL-A) boleh mengaktifkan mangkin TiO₂ (Arabatzis *et al.*, 2002; Styliidi *et al.*, 2003; Aguedach *et al.*, 2005). Antara AOP, proses pemungkinan-foto heterogenus dengan kehadiran logam oksida yang bersifat semikonduktor seperti TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃ dan CdS merupakan kaedah yang menarik lagi berkesan kerana ia mampu memineralisasi, mengurai dan menyahwarna bahan pencemar organik yang degil kepada CO₂, H₂O dan asid mineral (Jiang *et al.*, 2004; Sahoo *et al.*, 2005; Toor *et al.*, 2006). Kelebihan lain bagi kaedah

pemungkinan-foto ini adalah mangkinfoto TiO_2 (titania atau anatas) murah, tidak toksik, tidak larut dalam air, mempunyai kestabilan kimia yang tinggi dan mampu bertindak balas dengan pintasan cahaya yang tinggi (Kiriakidou *et al.*, 1999; Stylidi *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2004). Walau bagaimanapun, kaedah ini memerlukan permintaan tenaga yang tinggi untuk mendegradasikan air sisa (Stylidi *et al.*, 2003). Justeru itu, pendekatan yang berbeza diperlukan untuk memperbaiki pelaksanaan proses pengoksidaan ini dengan gabungan bersama mangkin TiO_2 , sinaran ultralembayung-A (UL-A), agen pengoksidaan H_2O_2 , ion logam ferik dan ion argentum untuk menambahkan keberkesanan prinsip pemungkinan-foto (Sen *et al.*, 2005).

Semasa proses AOP, radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang reaktif mempunyai kuasa pengoksidaan yang tinggi dan mampu mengoksidakan bahan pencemar organik kepada spesies yang mudah terbiodegradasi (*biodegradable*) (Kiriakidou *et al.*, 1999; Arslan & Balcioglu, 1999; Arabatzis *et al.*, 2002). Pengoksidaan yang melibatkan sistem pemungkinan-foto ini adalah dipengaruhi oleh parameter operasi seperti kepekatan reagen-reagen, kepekatan pewarna, tenaga foto, jumlah TiO_2 dan pH larutan (Kiriakidou *et al.*, 1999; Sahoo *et al.*, 2005). Sehubungan itu, kombinasi parameter operasi AOP yang tertentu adalah penting untuk mencapai kadar degradasi yang optimal dalam rawatan efluen tekstil (Ince & Tezcanli-Güyer, 2004).

1.2 OBJEKTIF KAJIAN

Fokus kajian ini adalah kesan-kesan parameter operasi terhadap sistem pemangkinan-foto dalam rawatan efluen tekstil simulasi *Napthol Blue Black* (NBB). Objektif-objektif kajian ini adalah:

- Untuk menyediakan sol-gel TiO_2 dan saput tipis TiO_2 yang didopkan dengan ion Fe^{3+} dan ion Ag^+ .
- Untuk menentukan peratus degradasi NBB oleh mangkinfoto TiO_2 yang didopkan dengan ion Fe^{3+} dan ion Ag^+ .
- Untuk menentukan pengaruh kitar celupan TiO_2 yang didopkan dengan ion Fe^{3+} dan ion Ag^+ terhadap degradasi NBB.

1.3 SKOP KAJIAN

Kebolehan mangkinfoto TiO_2 yang didopkan dengan ion Fe^{3+} dan ion Ag^+ terhadap degradasi efluen pewarna tekstil telah dikaji. Kajian ini dijalankan dalam skala makmal dengan menggunakan reaktor-foto berkapasiti 500 mL dan larutan *Napthol Blue Black* (NBB) digunakan sebagai efluen pewarna tekstil simulasi. Cahaya UL-A telah digunakan untuk mengaktifkan mangkinfoto tersebut. Di samping itu, degradasi NBB ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) oleh mangkin-foto TiO_2 yang berlainan kitar celupan telah dibandingkan. Sampel yang dikumpul pada selang masa tertentu, masing-masing dianalisis dengan Spekrofotometer UL-nampak (pada $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$). Graf peratus degradasi sistem pemangkinan-foto dan $\ln ([A]/[A]_0)$ melawan masa t diplotkan bagi menentukan keberkesanan setiap sistem yang telah dikaji.

BAB 2

ULASAN LITERATUR

2.1 PEWARNA DALAM INDUSTRI PEWARNAAN

Sejak zaman pra-sejarah, manusia sudah menggunakan pewarna organik dan tak organik yang semula jadi dalam kehidupan harian mereka. Manusia zaman pra-sejarah telah mewarnakan bulu, kulit, tekstil serta objek lain dengan sumber pewarna semula jadi daripada tumbuhan dan binatang. Sebagai contoh, hieroglifik Mesir purba telah memberi penjelasan yang sangat terperinci tentang cara pengekstrakan pewarna semula jadi dan penggunaan pewarna dalam proses pewarnaan (Zollinger, 1991).

Pada masa kini, kebanyakan pewarna yang digunakan dalam industri tekstil merupakan sebatian organik sintetik (Toor *et al.*, 2006). Pewarna digunakan dalam pewarnaan substrat seperti bahan tekstil, kulit, kertas, rambut, bahan plastik, bahan kosmetik, lilin, bahan makanan, cat dan pelapis permukaan (Mohammad Hossein Habibi *et al.*, 2005; Sahoo *et al.*, 2005). Kumpulan-kumpulan pewarna boleh dibahagi berdasarkan unsur semula jadi dan sebatian sintetik. Sebatian sintetik yang digunakan untuk pewarnaan biasanya adalah sebatian organik dan tak organik (Zollinger, 1991). Pewarna bukan sahaja digunakan dalam industri pewarnaan kain tekstil

tetapi juga dalam industri pembuatan barang harian. Penggunaan pewarna ke atas barang harian kita bertujuan untuk meningkatkan pasaran. Sebagai contoh, pewarna digunakan dalam bidang pemakanan yang banyak terdapat di pasaran demi menarik orang ramai supaya membelinya. Selain itu, pewarna juga digunakan sebagai perhiasan untuk menceriakan suasana persekitaran supaya lebih harmoni (<http://www.pittstate.edu>).

2.2 AIR SISA INDUSTRI TEKSTIL

Demi mencapai Wawasan 2020, ekonomi Malaysia telah berubah daripada sektor pertanian kepada sektor perindustrian. Pembangunan industri yang pesat telah dikaitkan dengan pembuangan pelbagai jenis bahan pencemar toksik yang mencemarkan alam sekitar dan menjadikan kesihatan manusia sejagat. Menurut Moh (2001), terdapat 366 buah kilang tekstil yang beroperasi di Malaysia pada tahun 1997 dan pembangunan industri tekstil ini telah mengakibatkan masalah persekitaran secara langsung. Didapati bahawa lebih kurang 7×10^5 tan pewarna tekstil diproses setiap tahun dan hampir 10 000 jenis pewarna yang berbeza dijangka telah dihasilkan di seluruh dunia (Toor *et al.*, 2006). Oleh itu, industri tekstil boleh dianggap sebagai industri pewarnaan yang terbesar di dunia (Ramasamy *et al.*, 2003).

Air sisa tekstil merupakan salah satu air sisa yang sukar dikawal secara rawatan semula jadi kerana ia mengandungi komposisi yang berubah-ubah terhadap keadaan. Selain itu, pewarna yang dihasilkan dalam operasi pewarnaan semula jadi berupa sebatian yang sukar diurai kerana ciri pewarnaannya yang kuat serta mempunyai struktur molekul yang komplek (Rajeswari *et al.*, 2003).

2.3 PEWARNA NAPHTHOL BLUE BLACK (NBB)

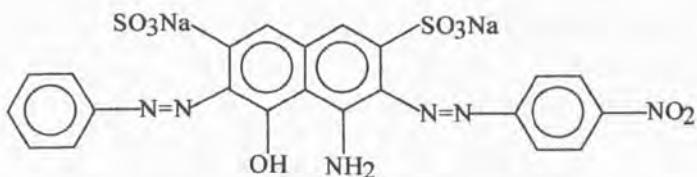
Pewarna reaktif diazo, *Naphthol Blue Black* (NBB) yang juga dikenali sebagai *Amido Black* 10B, mempunyai indeks warna C.I.20470. NBB dikelaskan sebagai pewarna asid sintetik yang mempunyai formula molekul $C_{22}H_{14}N_6O_9S_2Na_2$. Nama kimia bagi pewarna ini ialah asid disulfonik 4-Amino-5-hidroksil-3-[(4-nitrofenoll)azo]-6-(fenolazo)-2,7-Naphthalena dan jisim molekul relativnya ialah 616.49 gmol^{-1} (<http://www.chemicalland21.com>).

Pewarna reaktif diazo dengan kehadiran satu elektron atau lebih molekul kumpulan azo (-N=N-) yang terikat kepada atom karbon hibrid sp^2 akan membentuk jambatan antara bahan sisa organik dengan nukleus aromatik (Styliadi *et al.*, 2003; Ince & Tezcanli-Güyer, 2004). Warna bagi NBB adalah bergantung kepada kumpulan kromofor dan panjang kunjugasinya. Kromofor mengandungi beberapa kumpulan berfungsi yang terikat oleh ikatan ganda dua secara konjugat. Gabungan kromofor dan auksokrom ini menyebabkan penyerapan cahaya nampak dan seterusnya menentukan warna terhadapnya (Carr, 1995). Oleh itu, pewarna NBB dalam keadaan serbuk mengubah warnanya daripada warna kuning kepada warna hitam kebiruan apabila terdedah di udara (Nasr *et al.*, 1997).

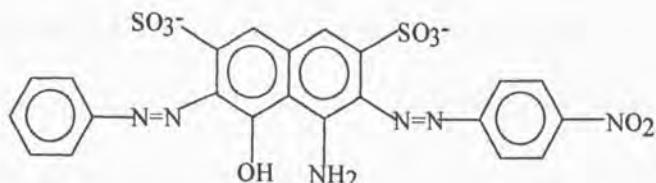
serabut dan menghasilkan daya tarikan yang kuat antara satu sama lain. Hasilan daya tarikan ini membolehkan molekul NBB menambahkan masa jerapan pada permukaan bahan organik (Jin & Hepel, 2001). Dengan itu, proses degradasi bagi NBB adalah paling baik dalam keadaan berasid.

Pewarna reaktif diazo NBB merupakan kelas pewarna komersil yang terpenting dan terbesar berbanding dengan pewarna lain. Pewarna azo ini merangkumi lebih 60% – 70% daripada pewarna yang digunakan dalam industri tekstil (Allen, 1971). Didapati bahawa NBB bukan sahaja digunakan untuk mewarnakan serabut semula jadi seperti kain daripada bulu biri-biri, kain kapas dan kain sutera malahan juga untuk sintetik poliester, akrilik dan nilon. Akan tetapi, pewarna ini adalah tidak sesuai untuk serabut selulosa (<http://www.chemicalland21.com>). Menurut kajian Ramasamy *et al.* (2003), NBB banyak digunakan dalam pewarnaan kain kapas berbanding dengan jenis-jenis kain yang lain. Selain itu, pewarna ini juga diaplikasikan di kilang pengecat, plastik, dakwat dan kulit (<http://www.pittstate.edu>).

NBB adalah sangat popular dalam industri tekstil pada masa kini disebabkan oleh sifat azo yang berketerlarutan tinggi, tahan terhadap perubahan suhu dan cara penyediaan yang mudah (Zollinger, 1999). Menurut Allen (1971), pewarna reaktif diazo adalah lebih stabil dalam bentuk *trans* daripada bentuk *cis*. Struktur molekul bagi pewarna NBB dalam larutan berakali dan berasid ditunjukkan dalam Rajah 2.1 dan Rajah 2.2 masing-masing.



Rajah 2.1 Struktur molekul NBB dalam larutan beralkali.



Rajah 2.2 Struktur molekul NBB dalam larutan berasid.

2.4 TEKNIK RAWATAN TRADISIONAL BAGI EFLUEN PEWARNA

Walaupun kebanyakan kilang tekstil telah dilengkapi dengan kemudahan rawatan air kumbahan, akan tetapi hasil rawatannya masih tidak mematuhi piawaian yang ditetapkan oleh kerajaan. Terdapat banyak kaedah yang digunakan dalam rawatan air sisa kumbahan industri tekstil untuk mencapai proses degradasi yang sempurna (Styliidi *et al.*, 2003; Gogate & Pandit, 2004).

Beberapa kaedah rawatan tradisional telah diaplikasikan dengan meluas dalam industri tekstil. Akan tetapi setiap kaedah rawatan ini mempunyai kelebihan dan kelemahan masing-masing untuk mendegradasi dan menyahwarnakan pewarna dalam air sisa (Toor *et al.*, 2006). Kaedah penjerapan pada karbon teraktif dan penggumpalan oleh agen kimia diikuti oleh pemendakan didapati berjaya merawat sisa kumbahan tekstil. Malangnya, kaedah rawatan tersebut hanya menukarkan pewarna dalam keadaan cecair kepada pepejal dan meninggalkan hasil sampingan

yang memerlukan rawatan selanjutnya untuk degradasi pewarna tersebut. Secara tidak langsung, kaedah rawatan tersebut telah menambahkan kos rawatan air sisa tersebut (Kiriakidou *et al.*, 1999; Gao & Liu, 2005; Toor *et al.*, 2006).

Kaedah rawatan biologi pula didapati lebih ekonomi tetapi kebanyakan pewarna sintetik adalah tahan terhadap biodegradasi aerobik (Kiriakidou *et al.*, 1999; Stylidi *et al.*, 2003). Maka, kaedah rawatan ini memerlukan masa yang lama iaitu lebih daripada 2000 jam untuk mencapai degradasi yang sempurna (Aguedach *et al.*, 2005; Sahoo *et al.*, 2005). Kaedah rawatan biologi didapati kurang berkesan kerana hanya dapat mendegradasi pewarna reaktif dalam air sisa dengan nilai purata 10% atau nilai optimal sebanyak 30% (Ramasamy *et al.*, 2003). Bagaimanapun, kaedah pengozonan adalah berkesan dalam mendegradasi sebatian organik tetapi operasi ini memerlukan kos yang amat tinggi dan penggunaan tenaga elektrik yang tinggi. Gas ozon yang berlebihan semasa pengozonan terpaksa disingkirkan untuk mengelakkan pembebasan gas toksik ini ke atmosfera (Ramasamy *et al.*, 2003). Oleh itu, rawatan tambahan adalah diperlukan untuk merawat efluen tersebut (Jiang *et al.*, 2004).

2.5 PROSES PENGOKSIDAAN TAHAP TINGGI

Proses Pengoksidaan Tahap Tinggi (*Advance Oxidation Processes, AOP*) didefinisikan sebagai satu proses yang mementingkan penjanaan radikal hidroksil dalam kuantiti yang banyak untuk bertindak balas dengan sebatian organik dalam rawatan air sisa kepada spesies yang terurai atau mencapai mineralisasi sepenuhnya (Gogate & Pandit, 2004). Kaedah AOP yang selamat dan ekonomi untuk rawatan air sisa telah menjadi tumpuan penyelidik disebabkan oleh kaedah rawatan ini murah dan

cekap bagi sebatian organik yang bersifat toksik serta mempunyai kestabilan kimia yang tinggi terhadap pemangkin (Styliidi *et al.*, 2003; Kusvuran *et al.*, 2005). Selain itu, kaedah ini dapat menghasilkan bahan perantaraan iaitu radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang bersifat tidak selektif dan mempunyai kuasa pengoksidaan yang tinggi untuk mengoksidakan substrat organik (Arslan & Balcioglu, 1999; Oppenländer, 2003). Biasanya, AOP menggunakan gabungan agen pengoksidaan, sinaran UL-A dan mangkin yang berbeza dalam sistem yang berlainan.

Kekuatan potensi pengoksidaan bagi beberapa agen pengoksidaan masing-masing dapat dinilai melalui potensi keelektrikannya. Jadual 2.1 menunjukkan kekuatan relatif beberapa spesies agen pengoksidaan yang biasa digunakan.

Jadual 2.1 Potensi pengoksidaan bagi beberapa agen pengoksidaan.

| Spesies pengoksidaan | Potensi keelektrikan (Volts) |
|--------------------------|------------------------------|
| Fluorin | 3.0 |
| Radikal hidroksil | 2.8 |
| Atom oksigen | 2.4 |
| Ozon | 2.1 |
| Hidrogen peroksida | 1.8 |
| Radikal perhidroksil | 1.7 |
| Klorin | 1.4 |

(Sumber: Razak Ali *et al.*, 2001)

Berdasarkan jadual di atas, radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) merupakan antara agen pengoksidaan yang kuat dan dapat diaplikasikan dalam proses degradasi sebatian organik. Radikal hidroksil dapat menarik atom hidrogen daripada molekul organik dan membentuk radikal organik ($\bullet\text{R}$) yang akan memulakan beberapa rantai tindak balas (Gogate & Pandit, 2004). Satu contoh rantai perambatan yang dimulakan oleh radikal

RUJUKAN

- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. dan Lhadi, E. K., 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **57**, 55-62.
- Allen, R. L. M., 1971. *Studies in Modern Chemistry*. Thomas Nelson and sons, London.
- Arabatzis, I. M., Antonaraki, S., Stergiopoulos, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Bernard, M. C. dan Falaras, P., 2002. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **149**, 237-245.
- Arslan, I. dan Balcio glu, A., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments* **43**, 95-108.
- Boujday, S., Wünsh, F., Portes, P., Bocquet, J. F. dan Colbeau-Justin, C., 2004. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powder elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 421-433.
- Carr, C. M., 1995. *Chemistry of the Textile Industry*. Ed. pertama. Chapman & Hall, London.
- Chan, A. H. C., Porter, J. F., Barford, J. P. dan Chan, C. K., 2002. Effect of Thermal Treatment On The Photocatalytic Activity of TiO₂ Coating for Photocatalytic oxidation of benzoic acid. *J. Mater. Res* **17**, 1758-1765.

- Gao, Y. dan Liu, H. T., 2005. Preparation catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO₂ activated carbon immobilized on silicone rubber film. *Materials Chemistry and Physics* **92**, 604-608.
- Gogate, P. R. dan Pandit, A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* **8**, 501-551.
- Halmann, M. M., 1995. *Photodegradation of water pollutants*. CRC press, New York.
- Hu, Y. dan Yuan, C. W., 2005. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin film from anatase sols. *Journal of Crystal Growth* **275**, 563-568.
- Ince, H. N. dan Tezcanli-Güyer, G., 2004. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics* **42**, 591-596.
- Jiang, C. J., Guo, Y.H., Hu, C. W., Wang, C.G. dan Li, D.F., 2004. Photocatalytic degradation of dye naphthol blue black in the presence of zirconia-supported ti-substituted keggin-type polyoxometalates. *Materials Research Bulletin* **39**, 251-261.
- Jin, L. dan Hepel, M., 2001. Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode. *Electrochimica Acta* **46**, 2913-2922.
- Karvinen, S., 2003. The effects of trace elements on the crystal properties of TiO₂. *Solid State Sciences* **5**, 811-819.
- Kato, K., Tsuzuki, A., Torili, Y. dan Taoda, H., 1995. Morphology of thin anatase coating prepared from alkoxide solution containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. *Journal of materials Science* **30**, 837-847.

- Kiriakidou, F., Kondarides, D. I. dan Verykios, X. E., 1999. The effect of operational parameters and TiO₂ doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today* **54**, 119-130.
- Kusvuran, E., Irmak, S., yavuz, H. I., Samil, A. dan Erbatur, O., 2005. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. *Journal of Hazardous Materials* **B119**, 109-116.
- Li, D. F., Guo, Y. H., Hu, C. W., Jiang, C. J. dan Wang, E. B., 2003. Preparation, characterization and photocatalytic property of the PW₁₁O₃₉⁷⁻/TiO₂ composite film towards azo-dye degradation. *Journal of Molecular Catalysis* **207**, 181-191.
- Liu, G. G., Zhang, X. Z., Xu, Y. J., Niu, X. S., Zheng, L. Q. dan Ding, X. J., 2005. The preparation of Zn²⁺ doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities. *Chemosphere* **59**, 1367-1371.
- Moh, P. Y., 2001. *Photo-oxidative degradation of sumifix supra blue BRF in titania-assisted and ozone-assisted systems*. Universiti Teknologi Malaysia: Tesis.
- Mohammad Hossein Habibi, Ali Hassanzadeh dan Shahla Mahdavi, 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **172**, 89-96.
- Mrowetz, M. dan Sell, E., 2004. Effects of iron species in the photocatalytic degradation of an azo dye in TiO₂ aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162**, 89-95.

- Nasr, C., Vinodgopal, K., Hotchandani, S., Chattopadhyaj, A. K. dan Kamat, P. V., 1997. Excited states and reduced and oxidized forms of a textile diazo dye, naphthol bluebBlack. Spectral characterization using laser flash photolysis and pulse radiolysis studies. *Radiat. Phys. Chem.* **49**, 159-166.
- Oppenländer, T., 2003. *Photochemical purification of Water and Air; Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. WILEY-VCH, Weinheim.
- Park, S. E., Joo, H. dan Kang, J. W., 2004. Effect of impurities in TiO₂ thin films on trichloroethylene conversion. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83**, 39-53.
- Ramasamy, R. K., Noorsaadah Adb-Rahman dan Wong, C.S., 2003. The effect of pH on the reduction of colour, COD and TOC upon Ozonation of textile dye. *Malaysian journal of science* **22**, 127-131.
- Razak Ali, Wan Azelee Wan Abu Bakar, Azmi Aris dan Moh, P. Y., 2001. Degradasi Larutan Pewarna Azo Tekstil menggunakan Sistem Heterogenan O₃, O₃/UL, O₃/ TiO₂ /UL dan O₃/H₂O₂ /UL. *Jurnal Teknologi* **35**, 1-16.
- Rusmidah Ali, Wan Azlee Wan Abu Bakar, Zainab Ramli, Ganesh Subramaniam dan Keiichi Tanaka, 1999. Degradasifoto parakuat menggunakan TiO₂ saput tipis. *Journal Teknologi* **32(C)**, 55-74.
- Sahoo, C., Gupta, A. K. dan Pal, A., 2005. Photocatalytic degradation of crystal violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. *Dyes and Pigments* **66**, 189-196.
- Sclafani, A., Palmisano, L. dan Davi, E., 1990. *Photocatalytic degradasion of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate*. Elsevier Soquoia, Netherlancis.

- Sen, S., Mahanty, S., Roy, S., Heintz, O., Bourgeois, S. dan Chaumont, D., 2005. Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films. *Thin Solid Films* **474**, 245-249.
- Senthilkumaar, S., Porkodi, K. dan Vidyalakshmi, R., 2005. Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **170**, 225-232.
- Serpone, N. dan Pelizzetti, E., 1989. *Photocatalysis Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, New York.
- Shah, S. I., Li, W., Huang, C. P., Jung, O. dan Ni, C., 2002. Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺ and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. *PNAS* **99**, 6482-6486.
- Shangguan, W., Yoshida, A. dan Chen, M., 2003. Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO₂ films prepared by sol-gel processes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **80**, 433-441.
- Sonawance, R. S., kale, B. B. dan Dongare, M. K., 2004. Preparation and photocatalytic activity of Fe- TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and physics* **85**, 52-57.
- Styliidi, M., Kondarides, D. I. dan Verykios, X. E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* **40**, 271-286.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Balpai, P. K. dan Singh, V., 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/ TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments* **68**, 53-60.

- Trapalis, C. C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A. dan Gartner, M., 2003. $\text{TiO}_2(\text{Fe}^{3+})$ nanostructured thin films with antibacterial properties. *Thin solid Films* **433**, 186-190.
- Yang, P., Lu, C., Hua, N. P. dan Du, Y. K., 2002. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe^{3+} and Eu^{3+} ions for photocatalysis. *Materials Letters* **57**, 794-801.
- Yu, J. C., Yu, J. G. dan Zhao, J. C., 2002. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO_2 thin films by sulfuric acid treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* **36**, 31-43.
- Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*. Ed. ke-2 dan cetak ulang. VCH, Weinheim.
- Methyl Orange Synthesis. <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/AMIDO%20BLACK%2010B.htm>
- Naphthol Blue Black, Amido Black 10B. <http://www.pittstate.edu/chem/courses/chem326/methorange.htm1>.