

DEGRADASI LARUTAN PEWARNA AZO TEKSTIL MENGUNAKAN SISTEM HETEROGENAN O_3 , O_3/UL , $O_3/TiO_2/UL$ DAN $O_3/H_2O_2/UL$

RAZAK ALI¹, WAN AZELEE WAN ABU BAKAR², AZMI ARIS³ &
MOH PAK YAN⁴

Abstrak. Rawatan larutan pewarna azo tekstil, Sumifix Supra Blue BRF 150% Gran (SSBBRF) melibatkan sistem yang berbeza, O_3 , O_3/UL , $O_3/TiO_2/UL$ dan $O_3/H_2O_2/UL$ telah dikaji. Keputusan yang diperoleh menunjukkan bahawa degradasi larutan SSBBRF melalui sistem pengoksidaan berasaskan ozon adalah lebih efektif berbanding dengan sistem pemangkinanfoto. Darjah degradasi keserapan dan warna yang tinggi serta degradasi COD dan TOC yang ketara, menunjukkan bahawa sistem pengoksidaan yang berasaskan ozon berupaya memecahkan pewarna azo dalam air tercemar kepada spesies yang lebih terbiourawat. Keputusan yang diperoleh juga menunjukkan bahawa sistem pengozonan (O_3 sahaja dalam keadaan gelap), dan sistem gandingan pengozonanfoto-pemangkinanfoto ($O_3/TiO_2/UL$) tidak menunjukkan perbezaan kadar degradasi pewarna azo yang ketara berbanding sistem pengozonanfoto (O_3/UL) tetapi penambahan hidrogen peroksida (H_2O_2) ke dalam sistem O_3/UL mampu meningkatkan lagi kadar degradasi pewarna azo. Perbandingan keupayaan sistem yang dikaji bagi degradasi pewarna SSBBRF adalah mengikut urutan: $O_3/H_2O_2/UL > O_3/UL > O_3/TiO_2/UL > O_3 > TiO_2/UL$. Proses pendegradasian pewarna SSBBRF mematuhi kinetik tindak balas tertib pertama pseudo dengan nilai pemalar kadar, k , dari julat 0.20 min^{-1} hingga 0.24 min^{-1} untuk 20 minit yang pertama.

Kata kunci: Pewarna azo, pengozonanfoto, pemangkinanfoto, hidrogen peroksida

Abstract. Treatment of aqueous textile azo dye, Sumifix Supra Blue BRF 150% Gran (SSBBRF) by different kinds of systems, O_3 , O_3/UV , $O_3/TiO_2/UV$ and $O_3/H_2O_2/UV$ has been investigated. The results obtained showed that the degradation of SSBBRF solution involving ozone-assisted oxidation system is more superior compared to photocatalytic system. The high degradation degree of Absorbance and colour as well as the significant degradation of COD and TOC indicated that the ozone-assisted system is capable of disrupting the azo dye in the wastewater to more biotreatable species. The results obtained, also showed that ozonation (O_3 alone in dark) system and simultaneous photoozonation-photocatalytic ($O_3/TiO_2/UV$) system do not give significant effect to the degradation rate of azo dye in comparison with photoozonation (O_3/UV) system, but addition of hydrogen peroxide (H_2O_2) in the O_3/UV system may enhance the degradation rate of the azo dye. The degradation potential of these different systems studied towards SSBBRF are in the following the order: $O_3/H_2O_2/UV > O_3/UV > O_3/TiO_2/UV > O_3 > TiO_2/UV$. The degradation process of SSBBRF is following the kinetic of pseudo-first order reaction with the rate constants, k , ranging from 0.20 min^{-1} up to 0.24 min^{-1} for the first 20 minutes of the reactions.

Keywords: Azo dye; photoozonation, photocatalysis, hydrogen peroxide

^{1,2 & 4} Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Skudai, Johor Darul Ta'zim.

³ Jabatan Kejuruteraan Alam Sekitar, Fakulti Awam, Universiti Teknologi Malaysia, 81310, UTM Skudai, Johor Darul Ta'zim.

1.0 PENGENALAN

Pewarna azo merupakan kelas pewarna terbesar yang digunakan dalam industri tekstil dan dijangkakan sebanyak 10–15% daripada bahan ini terbebas keluar bersama-sama sisa buangan semasa proses pewarnaan dan disalurkan sebagai bahan buangan [1]. 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 [1–2]. Oleh kerana rawatan biologi tidak berkesan, kaedah rawatan yang lazim digunakan dalam rawatan air sisa tekstil ialah kaedah pengentalan (coagulation-precipitation). Walau bagaimanapun, kaedah ini hanya menukarkan bahan sisa dalam air sisa tersebut kepada bentuk pepejal. Akibatnya, rawatan lanjutan masih lagi diperlukan untuk melupuskan sisa tersebut [3].

Proses pengoksidaan bertahap tinggi (Advanced oxidation process, AOP) yang mementingkan penjanaan radikal hidroksil untuk bertindak balas dengan sebatian organik yang sukar dirawat oleh kaedah lazim telah menjadi tumpuan utama dalam perawatan air sisa. Proses pengoksidaan ini melibatkan sistem pengozonan, pengozonanfoto, pengozonan-hidrogen peroksida dengan kehadiran sinaran UL dan pemangkinanfoto. Jadual 1 menunjukkan kekuatan relatif beberapa spesies pengoksida [4–5].

Jadual 1 Potensi Pengoksidaan bagi Beberapa Agen Pengoksida [4–5]

Spesies pengoksidaan	Potensi keelektrikan (Volts)
Fluorin	3.0
Radikal hidroksil	2.8
Ozon	2.1
Hidrogen peroksida	1.8
Klorin	1.4

Radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) merupakan antara agen pengoksida yang paling kuat dan amat diperlukan dalam proses memineralisasikan sebatian organik. Radikal hidroksil akan menarik atom hidrogen daripada molekul organik dan membentuk radikal organik ($\bullet\text{R}$) yang akan memulakan beberapa rantai tindak balas. Satu contoh rantai perambatan yang dimulakan oleh radikal hidroksil dengan kehadiran sebatian organik ditunjukkan dalam Persamaan 1 dan 2 [4]:



Dalam proses ini radikal organik yang terhasil akan bertindak balas dengan hidrogen peroksida untuk membentuk organik hidroksilat dan satu radikal hidroksil [4]. Justeru itu, proses penguraian sebatian organik akan berterusan sehingga menghasilkan air dan karbon dioksida.

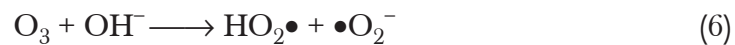
Dalam sistem pemangkinanfoto, TiO_2 yang mempunyai tenaga ruang jalur $3.0 \sim 3.2$ eV dapat diaktifkan dengan disinari cahaya yang panjang gelombangnya kurang daripada 385 nm [6–7]. Pengujaan elektron dari jalur valensi (jv) ke jalur konduksi (jk) berlaku lalu menghasilkan e^- pada jalur konduksi dan lohong positif (h^+) pada jalur valensi [7]. Di dalam medium yang mempunyai pengudaraan yang baik, molekul oksigen yang terperap menerima elektron pada jalur konduksi dan membentuk radikal ion superoksida, $\bullet\text{O}_2^-$, manakala molekul air bertindak dengan lohong positif untuk menghasilkan radikal hidroksil (Persamaan 3, 4 dan 5) [7–8].



Walau bagaimanapun, dalam kes-kes tertentu, degradasi dan mineralisasi lengkap menggunakan sistem pemangkinanfoto terlalu lambat dicapai dan keberkesanan sistem ini dari segi penggunaan tenaga hanya sesuai untuk air sisa yang sangat cair [8].

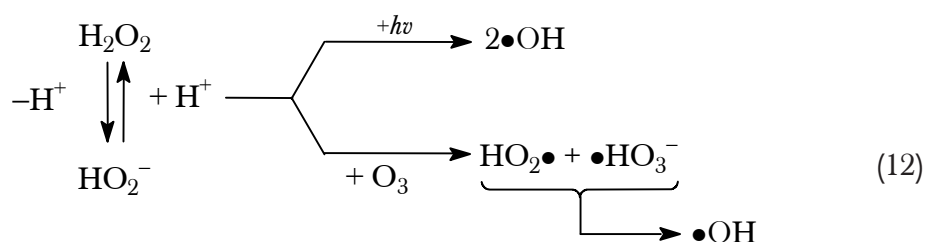
Sistem pengozonan mampu membawa kepada darjah degradasi keserapan dan warna yang tinggi tetapi hanya mampu menguraikan sebahagian daripada sebatian organik dalam air sisa kepada spesies yang lebih ringkas. Untuk meningkatkan darjah pengoksidaan sebatian organik dalam air sisa, peningkatan nilai pH larutan, gabungan ozon dengan cahaya UL dan juga gabungan ozon dengan agen pengoksidaan seperti hidrogen peroksida, dan mangkinfoto titanium dioksida telah dikaji [9–12].

Penguraian ozon dalam larutan akueus sangat relatif terhadap nilai pH. Ozon adalah stabil dalam larutan yang bersifat asid tetapi mudah terurai dalam larutan yang bersifat alkali. Dalam keadaan berasid, tindak balas pengoksidaan sebatian organik dilakukan oleh ozon, manakala pada keadaan alkali pula, ia dilakukan oleh radikal hidroksil. Persamaan 6 hingga 10 menunjukkan pembentukan $\bullet\text{OH}$ dalam keadaan larutan beralkali [13–14]:



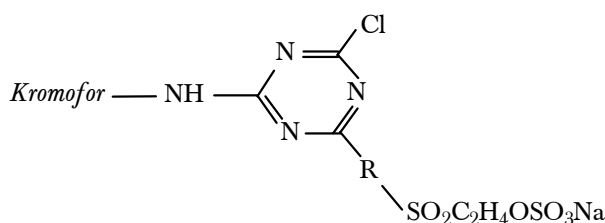


Pembentukan $\bullet\text{OH}$ oleh O_3 di dalam larutan akueus juga boleh berlaku apabila disinari dengan cahaya UL yang panjang gelombangnya kurang daripada 254 nm seperti Persamaan 11 dan 12 [14]:



Persamaan 11 dan 12 juga menunjukkan penambahan hidrogen peroksida dalam proses pengozonan dapat menambahkan pembentukan $\bullet\text{OH}$ [4].

Dalam kajian ini, pewarna reaktif Sumifix Supra Blue BRF 150% Gran (SSBRRF; MW: 600 g/mol) dengan struktur umumnya ditunjuk dalam Rajah 1 telah dipilih untuk mewakili sebatian yang wujud di dalam air sisa kilang tekstil [6, 15–16].



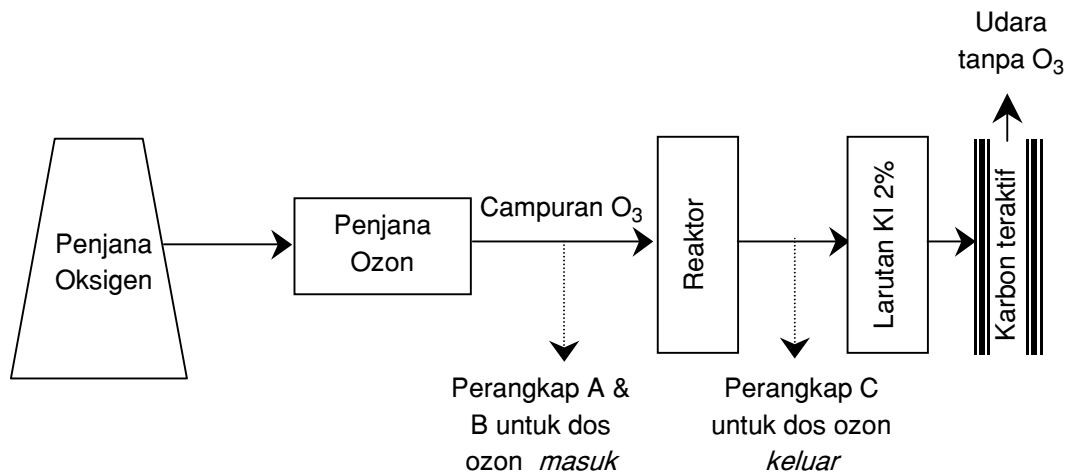
Rajah 1 Struktur Umum Kumpulan Pewarna Sumifix Supra

Objektif kajian ini adalah untuk menilai dan membandingkan keberkesanan beberapa sistem pengoksidaan berasaskan ozon dalam merawat larutan SSBRRF. Sistem yang diuji termasuklah O_3 , O_3/UL , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UL}$ dan $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UL}$. Pengaruh strategi eksperimen yang berbeza iaitu kuantiti mangkinfoto (TiO_2), dan kepekatan hidrogen peroksida terhadap darjah degradasi keserapan, warna, dan bahan organik turut dikaji. Kajian ini juga menghuraikan pengaruh agen pengoksida yang ditambah terhadap kinetik tindak balas kimia yang berlaku antara sistem pengoksidaan yang berasaskan ozon dengan molekul organik SSBRRF.

2.0 BAHAN DAN KAEDAH

2.1 Bahan dan Peralatan

Kajian ini telah dilakukan dengan menggunakan sistem reaktor separa kelompok (*semi-batch*), dengan gas ozon dialirkan kepada larutan pewarna secara berterusan semasa ujikaji dijalankan. Rajah 2 menunjukkan sistem eksperimen yang telah digunakan dalam kajian.

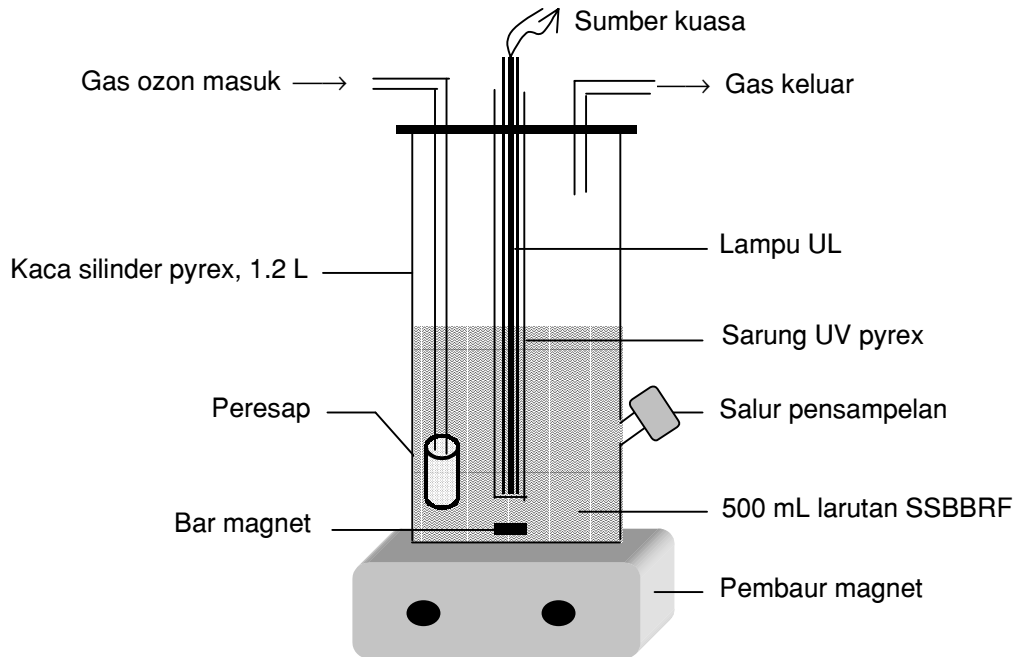


Rajah 2 Carta-alir Sistem Kajian

Gas ozon telah dihasilkan dengan menggunakan penjana gas oksigen (Model AS-12) dan penjana ozon RXO-15 (Ozonair International Corp.). Kadar aliran gas ke dalam reaktor dikawal dengan menggunakan meter aliran pada penjana ozon tersebut. Sumber cahaya UL dengan panjang gelombang 254 nm dibekalkan oleh lampu merkuri voltan rendah SEN (100 V, 6 W). Mangkinfoto yang digunakan dalam eksperimen ini ialah TiO₂ (anatase 99%) jenama SIGMA. Pewarna azo, Sumifix Supra Blue BRF 150% Gran (SSBBRF; MW: 600 g/mol) dari Sumitomo Chemical Company, digunakan sebagai bahan model air sisa. Ia merupakan pewarna azo reaktif heterobifungsi, wujud dalam keadaan granul, sangat larut dalam air dan mempunyai ketulenan yang tinggi [6, 15–16].

2.2 Kaedah

Eksperimen dengan sistem yang berlainan (O₃, O₃/UL, O₃/H₂O₂/UL dan O₃/TiO₂/UL) telah dijalankan di dalam reaktor pyrex berbentuk silinder yang berisipadu 1.2 L.



Rajah 3 Susunan Radas Eksperimen

Rajah 3 menggambarkan susunan radas yang digunakan dalam penyelidikan ini. Isi padu larutan SBBRF (dengan kepekatan 1×10^{-3} M, bersamaan 600 ppm) yang telah digunakan dalam ujikaji ialah 500 mL. Larutan tersebut dibaur dengan menggunakan bar magnet, sementara gas ozon dialirkan ke dalam larutan melalui peresap. Kuantiti ozon yang dibekalkan kepada reaktor ditentukan dengan membuat pensampelan pada perangkap A dan B, manakala perangkap C pula digunakan untuk menentukan baki ozon (Rajah 2). Kepekatan O_3 di dalam gas ditentukan dengan menggunakan kaedah iodometri [17]. Kadar aliran ozon telah ditetapkan pada 2 L/min (27.17 mg/min O_3 dengan sisihan piawai ± 0.95 mg/min).

Keberkesanan sistem rawatan dinilai berdasarkan kepada parameter keserapan (Abs), warna (*American Dye Manufactured Institute Unit, ADMI*), permintaan oksigen kimia (COD) dan jumlah karbon organik (TOC). Nilai keserapan larutan SBBRF yang menjadi penunjuk kepada kepekatan bahan pewarna ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible Shimadzu UV-1601PC pada panjang gelombang 613 nm. Nilai warna dan COD bagi sampel telah ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible HACH DR/4000. Sementara nilai TOC larutan SBBRF pula ditentukan dengan penganalisa TOC Shimadzu TOC-500. Sampel bagi eksperimen tersebut telah dikumpul mengikut sela masa 0 minit, 5 minit, 10 minit, 15 minit, 20 minit, 30 minit, 45 minit, 60 minit, 90 minit dan 120 minit. Jadual 1 menggambarkan jenis eksperimen yang telah dijalankan dalam penyelidikan ini.

Jadual 1 Siri Eksperimen yang telah Dilakukan

Eksperimen	Sistem	Catatan
A	O ₃ sahaja	
B	O ₃ /UL	
C	O ₃ /TiO ₂ /L	TiO ₂ = 2.0 g/L
D		TiO ₂ = 1.0 g/L
E		TiO ₂ = 0.5 g/L
F	O ₃ /TiO ₂ /UL**	TiO ₂ = 2.0 g/L
G		TiO ₂ = 1.0 g/L
H		TiO ₂ = 0.5 g/L
I	O ₃ /H ₂ O ₂ /UL	[H ₂ O ₂] = 1 × 10 ⁻³ M
J		[H ₂ O ₂] = 5 × 10 ⁻⁴ M
K		[H ₂ O ₂] = 1 × 10 ⁻⁴ M

*Gandingan pengozonanfoto dan pemangkinanfoto selama 60 min, diikuti dengan pemangkinanfoto sahaja selama 60 min

**Pengozonanfoto selama 20 min, diikuti pemangkinanfoto selama 100 min.

3.0 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Degradasi pewarna SSBBRF, dengan kepekatan 1×10^{-3} mol L⁻¹, menggunakan sistem pengoksidaan berasaskan ozon (sistem O₃, O₃/UL, O₃/TiO₂/UL dan O₃/H₂O₂/UL) telah dikaji. Jadual 2 menunjukkan keputusan bagi ujikaji yang telah dijalankan. Secara umumnya, sistem pengoksidaan yang melibatkan O₃ amat berkesan dengan darjah degradasi keserapan dan warna telah mencapai hampir 100% dalam masa 1 jam. Walau bagaimanapun masing-masing sistem menunjukkan degradasi COD dan TOC yang rendah.

3.1 Degradasi Keserapan (% D_{Abs}) dan Warna (% D_{ADMI})

Degradasi bahan pewarna (keserapan pada $\lambda_{\text{mak}} = 613$ nm) dan warna larutan didapati sangat berkesan bagi semua sistem yang dikaji yang mampu mendegradasikan lebih 97% daripada bahan pewarna SSBBRF dan lebih 91% daripada warna larutan dalam masa 20 minit tindak balas (Jadual 2). Darjah degradasi keserapan dan warna yang tinggi menunjukkan bahawa sistem pengoksidaan berasaskan O₃ amat berkesan mendegradasikan molekul SSBBRF kepada spesies yang lebih ringkas dan menjernihkan larutan SSBBRF yang pada awalnya berwarna biru gelap.

Jadual 2 Darjah Degradasi Keserapan (Abs), Warna (ADMI), COD dan TOC, pada Masa Ujian Tertentu serta Pemalar Kadar pada 20 Minit yang Pertama (k_{20}) bagi Larutan SSBBRF oleh Siri Eksperimen yang Berbeza.

Eksp.		% D _{Abs}		% D _{ADMI}		% D _{COD}		% D _{TOC}		k ₂₀ , min ⁻¹
		20min	60min	20min	60min	20min	60min	60min	120min	
O ₃	A	98.6	99.9	91.8	96.9	18.8	34.0	23.1	30.3	0.21
O ₃ /UV	B	97.9	99.9	93.0	97.1	23.6	35.5	26.1	33.8	0.23
O ₃ /TiO ₂ /UV*	C	98.8	99.9	92.1	95.9	23.6	34.3	21.1	25.5	0.22
	D	97.7	99.9	92.3	96.8	22.7	33.8	20.3	24.9	0.21
	E	97.7	100.0	91.8	95.9	23.0	33.8	16.2	22.4	0.20
O ₃ /TiO ₂ /UV**	F	99.3	99.4	91.8	95.3	23.2	25.4	9.4	9.7	0.22
	G	99.4	99.5	91.8	94.6	23.9	25.9	7.6	8.0	0.20
	H	99.3	99.5	92.8	95.3	19.3	26.3	7.0	7.3	0.20
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	I	99.2	99.9	96.1	98.6	24.8	38.3	28.9	38.1	0.24
	J	99.2	99.9	96.1	98.2	24.3	36.3	25.0	36.3	0.23
	K	98.8	99.9	95.8	98.3	23.5	35.0	20.3	31.9	0.22

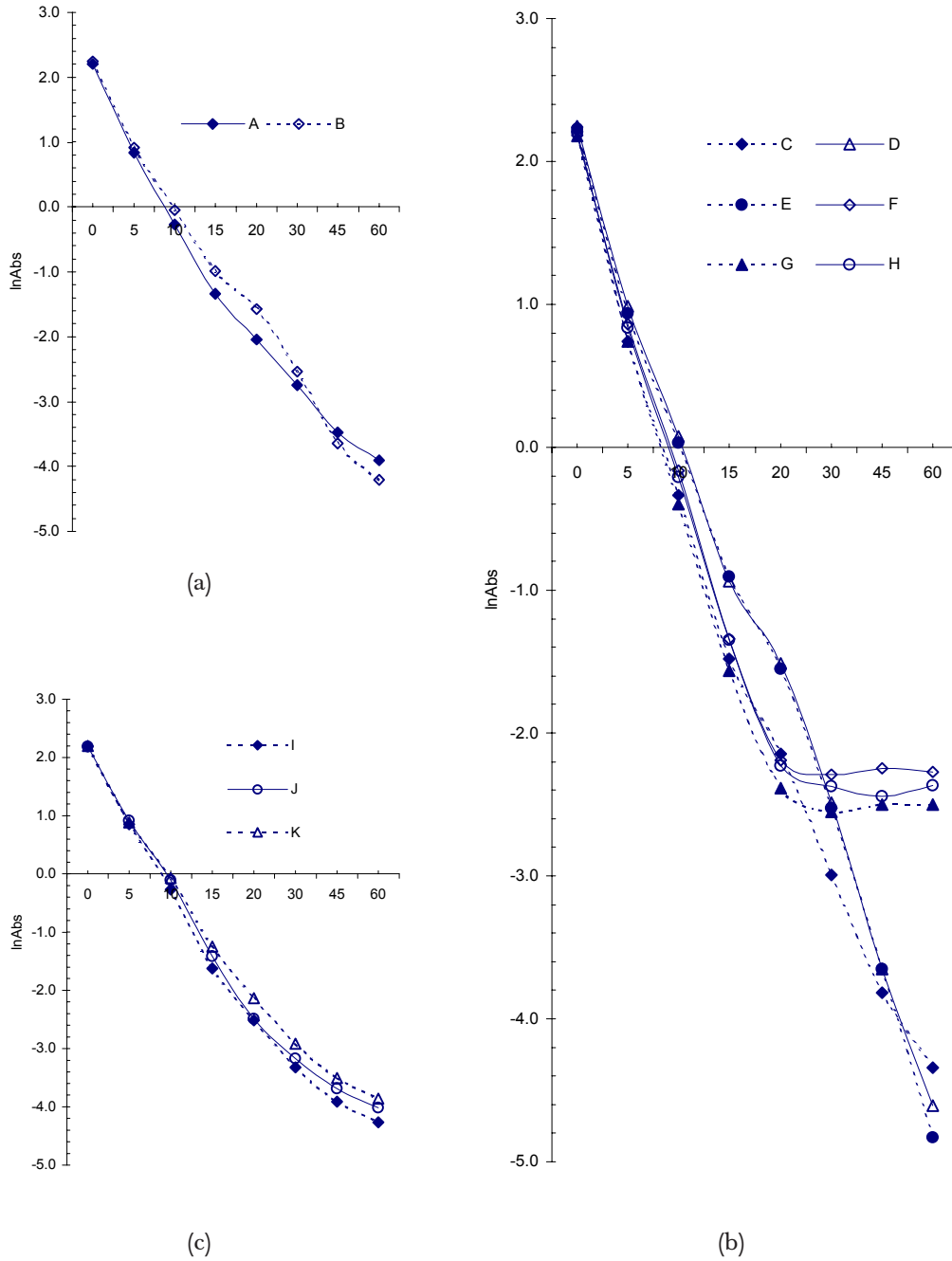
*Gandingan pengozonanfoto dan pemangkinanfoto selama 60 min, diikuti dengan pemangkinanfoto sahaja selama 60 min

**Pengozonanfoto selama 20 min, diikuti pemangkinanfoto selama 100 min.

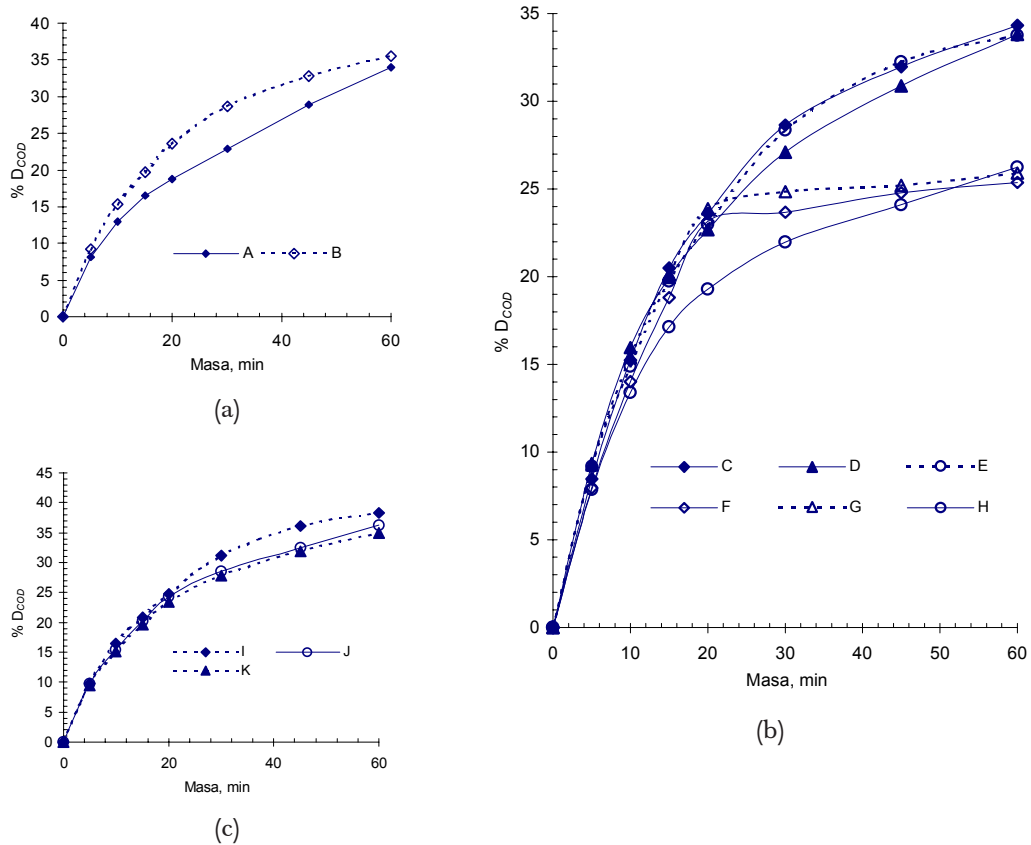
Daripada Rajah 4, degradasi bahan pewarna SSBBRF tidak menunjukkan perbezaan yang ketara selepas 20 minit tindak balas kecuali eksperimen F, G, dan H (Rajah 4b), yang mana degradasi larutan SSBBRF hampir tidak berlaku apabila sistem O₃/TiO₂/UL ditukar kepada sistem TiO₂/UL. Walau bagaimanapun, sistem TiO₂/UL ini mampu mendegradasikan warna larutan SSBBRF (Jadual 2). Ini mungkin disebabkan oleh keadaan larutan SSBBRF yang terlalu cair dan hakikat pengoksidaan SSBBRF secara pemangkinanfoto adalah lebih lambat daripada pengoksidaan yang berasaskan ozon. Sistem O₃/H₂O₂/UL merupakan sistem yang paling baik berbanding sistem lain yang berasaskan ozon (Jadual 2, Eksperimen I, J, K). Kehadiran hidrogen peroksida memberikan kesan secara langsung terhadap degradasi keserapan dan warna larutan SSBBRF.

3.2 Degradasi Permintaan Oksigen Kimia (% D_{COD})

Degradasi COD larutan SSBBRF sebanyak 25%–38% telah tercapai dalam tempoh 60 minit (Rajah 5). Degradasi COD bagi eksperimen F, G, dan H (Rajah 5b) adalah rendah berbanding dengan eksperimen lain yang dinyatakan. Pengoksidaan pewarna SSBBRF dan bahan perantaraannya melalui sistem TiO₂/UL memerlukan masa tindak



Rajah 4 Degradasi Bahan Pewarna SSBBRF bagi Sistem: (a) O_3 dan O_3/UL (b) $O_3/TiO_2/UL$ dan (c) $O_3/H_2O_2/UL$. (Rujuk Jadual 1 untuk pemilihan sistem)

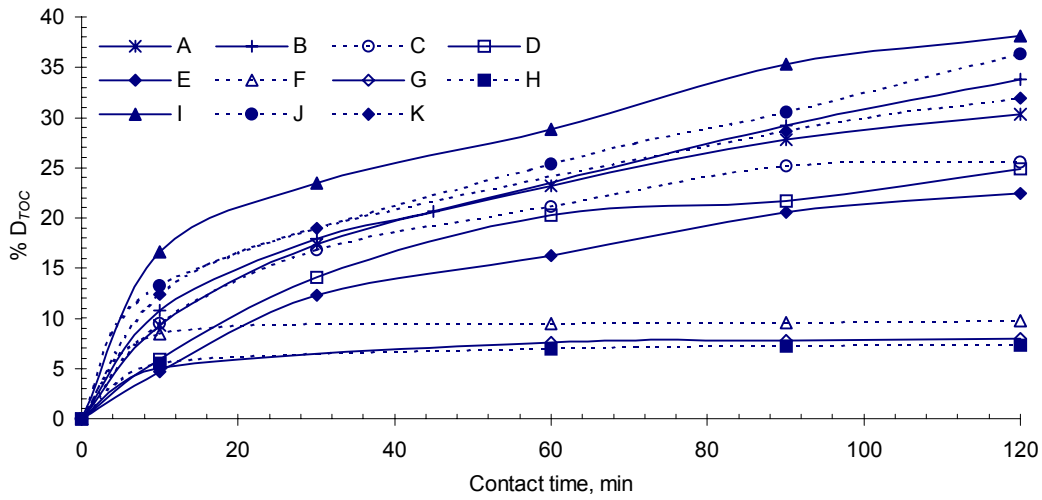


Rajah 5 Degradasi COD Larutan SSBBRF bagi Sistem: (a) O₃ sahaja dan O₃/UL (b) O₃/TiO₂/UL dan (c) O₃/H₂O₂/UL. (Rujuk Jadual 1 untuk pemilihan sistem)

balas yang lebih panjang untuk mencapai darjah degradasi atau mineralisasi pewarna SSBBRF yang memuaskan. Degradasi COD yang tertinggi dalam sistem O₃/H₂O₂/UL (Rajah 5c) membuktikan bahawa kehadiran H₂O₂ dapat menambahkan penghasilan radikal hidroksil (Persamaan 12) yang berperanan penting dalam mendegradasi dan memineralisasikan molekul organik SSBBRF.

3.3 Degradasi Jumlah Karbon Organik (% D_{TOC})

Darjah mineralisasi larutan SSBBRF juga ditunjukkan oleh nilai TOC (Rajah 6). Nilai TOC awal bagi larutan SSBBRF (600 ppm) adalah lebih kurang 200 mg/L. Bagi semua sistem yang dikaji, degradasi TOC yang dicerap adalah kurang daripada 30% selepas 60 minit bertindak balas (Jadual 2). Manakala selepas 120 minit, sistem O₃/H₂O₂/UL (Eksperimen I, J, K) telah mencatatkan degradasi TOC yang tinggi di mana masing-masing telah mencapai 38.1%, 36.3% dan 31.9%. Dengan membandingkan



Rajah 6 %TOC Larutan SSBBRF bagi Sistem Eksperimen yang berbeza. (Rujuk Rajah 1 untuk pemilihan sistem)

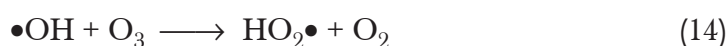
data degradasi TOC, didapati bahawa sistem TiO₂/UL (Eksperimen C, D, E, F, G, dan H) kurang efektif terhadap degradasi TOC walaupun larutan tersebut telah menjalani pra-rawatan menggunakan sistem O₃/TiO₂/UL, di mana hampir 100% daripada pewarna SSBBRF telah didegradasi kepada spesies yang lebih ringkas (Jadual 2).

Daripada data yang diperoleh, didapati kadar degradasifoto larutan SSBBRF oleh sistem pengoksidaan yang berasaskan O₃ menurun mengikut urutan sistem berikut: O₃/H₂O₂/UL > O₃/UL > O₃/TiO₂/UL > O₃ > TiO₂/UL. Degradasifoto oleh sistem O₃/TiO₂/UL kurang memuaskan berbanding O₃/UL, tetapi lebih baik jika dibandingkan dengan sistem O₃. Ini dapat diterangkan dengan dua kemungkinan utama. Pertama, serbuk TiO₂ di dalam larutan SSBBRF akan menghalang dan menyerap kebanyakan cahaya UL. Kesannya, ia membawa kepada pembentukan pasangan elektron-lohong positif (e⁻ dan h⁺) pada permukaan mangkin TiO₂ dengan e⁻ tersebut akan bertindak balas dengan ozon bagi membentuk •OH seperti Persamaan 3, 13, 9 dan 10.

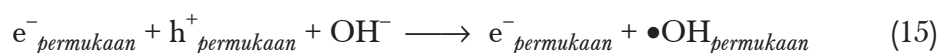


Keadaan ini menyebabkan kebarangkalian cahaya UL yang menyinari O_3 berkurang dan seterusnya mengurangkan proses penguraian O_3 dalam larutan akueus serta pembentukan $\bullet OH$ seperti langkah yang ditunjukkan pada Persamaan 11 dan 12.

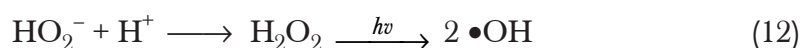
Kedua, ozon adalah stabil dalam larutan bersifat asid, maka tindak balas antara $\bullet OH$ dengan ozon [8,18] juga berlaku dalam sistem $O_3/TiO_2/UL$ (Persamaan 14) dan seterusnya mengurangkan bilangan $\bullet OH$ pada permukaan TiO_2 .



Sifat asid larutan juga menyebabkan permukaan TiO_2 bercas positif [19] dan mengakibatkan kehilangan e^- pada permukaan TiO_2 yang penting untuk proses penghasilan $\bullet OH$ (Persamaan 13, 9, 10). Sebaliknya, keadaan larutan yang bersifat alkali akan meningkatkan kadar penguraian O_3 dalam air dan pembentukan $\bullet OH$ (Persamaan 11 dan 12) dan seterusnya mengurangkan kemungkinan O_3 bertindak balas dengan $\bullet OH$ (Persamaan 14). Di samping itu, $\bullet OH$ juga terbentuk daripada tindak balas antara OH^- dengan lohong positif (Persamaan 15). Justeru, kadar degradasifoto pewarna SSBBRF akan meningkat dengan peningkatan bilangan $\bullet OH$ dalam larutan.



Selain itu, sistem $O_3/H_2O_2/UL$ didapati lebih baik daripada sistem $O_3/TiO_2/UL$ tetapi tidak banyak perbezaan dengan sistem O_3/UL . Ini kerana larutan SSBBRF adalah bersifat asid lemah dan menurut Prinsip Le Chatelier, tindak balas dalam Persamaan 12 lebih cenderung ke depan iaitu membentuk H_2O_2 dan seterusnya membentuk radikal hidroksil dengan kehadiran sinaran UL.



Tindak balas seperti Persamaan 12 mungkin tidak banyak berlaku disebabkan tiga faktor berikut: keadaan larutan yang bersifat asid, keamatan cahaya UL dengan panjang gelombang yang lebih daripada 254 nm akibat ditapis oleh sarung kaca pyrex dan kadar alir gas ozon yang terlalu tinggi telah mengurangkan penguraian ozon.

Ozon adalah lebih stabil dalam keadaan larutan yang bersifat asid, dan hanya terurai dalam air apabila terdapat sinaran cahaya UL dengan keamatan cahaya yang kurang daripada 254 nm (Persamaan 11). Tambahan pula, kadar alir gas ozon yang terlalu tinggi (2 L/min) mungkin akan mengurangkan frekuensi molekul ozon menerima tenaga foton yang mencukupi daripada cahaya UL untuk berpecah dalam air (Persamaan 11). Oleh itu, penghasilan H_2O_2 akan berkurang dan seterusnya

mengurangkan pembentukan $\bullet\text{OH}$ yang penting untuk mendegradasikan sebatian organik.

3.4 Kinetik Tindak Balas Kimia

Rajah 4 jelas menunjukkan graf $\ln \text{Abs}$ melawan masa tindak balas adalah linear untuk 20 minit yang pertama. Proses degradasi SSBBRF mula lambat selepas 20 minit tindak balas kerana selepas 20 minit bertindak balas, lebih daripada 97% molekul SSBBRF (Jadual 2, % D_{Abs}) telah didegradasi. Oleh itu selepas 20 minit tindak balas, kadar degradasi akan menurun akibat kekurangan molekul SSBBRF.

Nilai pemalar k pada 20 minit yang pertama, k_{20} , bagi eksperimen tersebut adalah antara 0.20 min^{-1} hingga 0.24 min^{-1} . Sistem $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UL}$ didapati tidak dapat meningkatkan malah mengurangkan lagi nilai k_{20} berbanding sistem O_3/UL , manakala sistem $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UL}$ mampu memberikan nilai k_{20} yang lebih tinggi berbanding sistem O_3/UV dan O_3 . Keputusan ini menunjukkan bahawa aktiviti TiO_2 tidak berkesan kepada degradasifoto SSBBRF dalam sistem yang berasaskan O_3 , malah ampaiian TiO_2 dalam larutan SSBBRF telah menghalang sejumlah besar cahaya UL yang penting untuk penguraian O_3 dalam larutan akueus dan pembentukan $\bullet\text{OH}$ (Persamaan 11 dan 12). Pembentukan $\bullet\text{OH}$ melalui langkah ini difikirkan lebih cepat daripada langkah seperti Persamaan 3, 13, 9 dan 10. Keputusan yang diperolehi juga menunjukkan penambahan H_2O_2 dalam sistem yang berasaskan O_3 mampu meningkatkan kadar degradasifoto melalui langkah seperti Persamaan 12. Secara keseluruhannya, degradasifoto larutan SSBBRF yang berasaskan O_3 adalah mengikuti kinetik tidak balas tertib pertama pseudo apabila O_3 dibekalkan secara berterusan ke dalam larutan SSBBRF.

4.0 KESIMPULAN

Sistem O_3 , O_3/UL , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UL}$ dan $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UL}$ merupakan proses pengoksidaan bertahap tinggi yang berpotensi mendegradasikan larutan SSBBRF kepada spesies yang lebih ringkas, tetapi kurang berkesan memineralisasikan larutan SSBBRF. Kadar degradasifoto didapati menurun mengikut urutan sistem yang berikut: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UL} > \text{O}_3/\text{UL} > \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UL} > \text{O}_3 > \text{TiO}_2/\text{UL}$.

Berdasarkan keputusan yang diperolehi, empat factor utama telah dikenal pasti dapat meningkatkan kadar degradasifoto iaitu:

- i. Menggunakan sarung kaca kuartz untuk menempatkan lampu UL,
- ii. Menggunakan kadar alir gas ozon yang lebih rendah ($< 2 \text{ L/min}$),
- iii. Menaikkan nilai pH larutan SSBBRF supaya bersifat alkali, dan
- iv. Menggantikan ampaiian TiO_2 dengan sapat tipis TiO_2 .

Sebagai kesimpulannya, degradasi larutan SSBBRF menggunakan sistem pengoksidaan yang berasaskan ozon adalah mengikuti kinetik tindak balas tertib pertama pseudo dan berpotensi digunakan untuk mendegradasikan larutan pewarna azo yang berkepekatan tinggi.

5.0 PENGHARGAAN

Kami ingin merakamkan ribuan terima kasih kepada Textile Coparation Malaysia Sdn. Bhd. atas sumbangan bahan pewarna, kepada Kementerian Sains & Alam Sekitar atas pembiayaan projek dengan Vot IRPA 72008 dan kepada Universiti Teknologi Malaysia atas penganugerahan Biasiswazah UTM (MPY).

RUJUKAN

- [1] Spadaro, J. T., L. Isabelle, and V. Renganathan. 1994. Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: Evidence for Benzene Generation. *Environmental Science and Technology*. 28: 1389–1393.
- [2] Kiriakidou, F., D. J. Kondarides, and X. E. Verykios. 1999. The Effect of Operational Parameters and TiO₂-Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dye. *Catalysis Today*. 54(1): 119–130.
- [3] Tanaka, K., K. Padermpole, and T. Hisagana. 2000. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye. *Water Research*. 34(1): 327–333.
- [4] Sapach, R., and T. Viraraghavan. 1997. An introduction of hydrogen peroxide and ultraviolet radiation: An advanced oxidation process. *J. Environ. Sci. Health*. A32(8): 2355–2366
- [5] Azmi Aris, Razman Salim and Marsin Sanagi. 1998. Treatment of Textile Finishing Wastewater Using Fenton's Reagent. *J. Civil Engin.* 11(2): 35–45.
- [6] Hii, Toh Ming. 1999. Kesan Penambahan Titanium Dioksida dan Hidrogen Peroksida Terhadap Fotodegradasi Pewarna Azo dalam Larutan Berair. Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda.
- [7] Rusmidah Ali, Wan Azelee Wan Abu Bakar, Zainab Ramli, Ganesh Subramaniam dan K. Tanaka. 2000. Degradasi foto Parakuat Menggunakan TiO₂ Saput Tipis. *J. Tekno*. 32(C): 55–74.
- [8] Sánchez, L., J. Peral, and X. Domènech. 1998. Aniline degradation by combine photocatalysis and ozonation. *Appl. Cat. B: Environmental*. 19(1): 59–65.
- [9] Liakou, S., M. Kornoros, and G. Lyberatos. 1997. Pretreatment of azo dyes using ozone. *Water Science and Technology*. 36(2-3): 155–163.
- [10] Tzitzis, M., D. V. Vayenas, and G. Lyberatos. 1994. Pretreatment of textile industry wastewater with ozone. *Water Science and Technology*. 29: 151–160.
- [11] Skorska, M. B., and W. T. Davis. 1992. 47th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings: A critical evaluation of the Ozone/UV technology for treatment of water contaminated with organic pollutants. U.S.A: Lewis Publisher, Inc.
- [12] Volk, C., P. Roche, J. Joret, and H. Paillard. 1997. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. *Water Research*. 31(3): 650–656.
- [13] Gähr, F., F. Hermanutz, and W. Oppermann. 1994. Ozonation – An Important technique to comply with new German Laws for textile wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 30(3): 255–236.
- [14] Longlais, B., D. A. Reckhow, and D. R. Brink. (Eds.) 1991. Ozone in water treatment: Application and engineering. Michigan, USA: Lewis.
- [15] Sumitomo Chemical. Technical information: sumifix supra and sumifix dyes (exhausting dyeing). Sumitomo Chemical Company.
- [16] Tey, Teng Yeow. 1999. Penentuan struktur beberapa sebatian pewarna azo. Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda Sains.

- [17] Greenberg, A. E., L. S. Clesceri, and A. D. Eaton. (Eds.) 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition. Maryland, USA: America Public Health Association.
- [18] Piera, Eva., J. C. Calpe, X. Domènech, and J. Peral. 2000. 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catalyzed Ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVAO₃ Systems. *Appl. Cat. B: Environmental*. 27: 169–177.
- [19] Arslan, I., I. A. Balcioglu, and D. W. Bahnemann. 2000. Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Simulated Dyehouse Effluents Using Novel TiO₂-Photocatalysts. *Appl. Cat. B: Environment*. 26: 193–206.