

## PENGHARGAAN

Syukur ke hadrat Illahi kerana dengan limpah kurniaNya, kajian ilmiah ini telah berjaya disiapkan. Setinggi-tinggi penghargaan dan ucapan terima kasih ditujukan kepada Prof Madya Dr Abdul Rahman Mohamed, selaku penyelia projek serta Dekan Pusat Pengajian Kejuruteraan Kimia yang telah banyak membantu dan memberikan tunjuk ajar, perhatian, semangat dan nasihat di dalam menjalankan kajian ilmiah ini. Tidak lupa juga kepada Prof Madya Dr Sesa Talpa Sai, Prof Subhash Bhatia, Dr Norashid Aziz dan Dr Mohd Nizam Mordi yang telah banyak membantu dalam menyiapkan kajian ini.

Begitu juga kepada semua kakitangan Pusat Pengajian Kejuruteraan Kimia (terutamanya, Faiza, Wani, Os, Fakar), kakitangan Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral (Ms Foong, En Mokhtar dan En Razak), Cik Jamilah serta En Muthu (Pusat Pengajian Sains Kajihayat), dan En Jamal (Bengkel Peniupan Kaca) yang telah memberi bantuan teknikal yang berharga.

Jutaan kalungan kasih kepada keluarga tercinta (Papa, Mama, Kak Long, Abe, Amy, Wan dan Adik) yang tidak jemu memberikan nasihat, semangat dan sokongan fizikal serta mental sepanjang tempoh saya menyediakan tesis ini. Teristimewa juga buat suami tersayang, Abe Din, yang telah banyak berkorban masa, tenaga serta pandangan dan tunjuk ajar yang telah diberikan.

Sahabat-sahabat seperjuangan, Ja, Julie, Che Da dan Azam, terima kasih kerana memahami dan rakan-rakan sepengajian yang lain, terima kasih atas bantuan serta semangat yang telah dihulurkan.

## SUSUNAN KANDUNGAN

	Muka Surat
<b>PENGHARGAAN</b>	i
<b>JADUAL KANDUNGAN</b>	ii
<b>SENARAI JADUAL</b>	vi
<b>SENARAI RAJAH</b>	viii
<b>SENARAI PLAT</b>	xi
<b>SENARAI TATANAMA</b>	xii
<b>SENARAI SINGKATAN</b>	xiv
<b>SENARAI PENERBITAN DAN SEMINAR</b>	xv
<b>ABSTRAK</b>	xvi
<b>ABSTRACT</b>	xviii

### **BAB SATU : PENGENALAN**

1.1	Pengenalan Kepada Pencemaran Dan Teknik Rawatan	1
1.2	Proses Pemfotomangkinan	6
1.3	Persoalan Kajian	7
1.4	Objektif Kajian	9
1.5	Skop Kajian	9

### **BAB DUA : KAJIAN PERSURATAN**

2.1	Pengenalan Kepada Pemfotomangkinan Heterogen	11
2.2	Proses Pemfotomangkinan Di Dalam Sistem Heterogen: Pemfotomangkinan Menggunakan TiO <sub>2</sub>	13
2.2.1	Pengenalan Pemfotomangkinan Heterogen	13
2.2.2	Fotomangkin	15
2.2.3	TiO <sub>2</sub> Sebagai Fotomangkin	19
2.3	Mekanisma Proses Pemfotomangkinan	22
2.4	Fotoreaktor Heterogen	26
2.5	Kesan Parameter Operasi Dalam Proses Pemfotomangkinan	33
2.5.1	Kesan Kepekatan Awal	34

2.5.2	Kesan Bebanan TiO <sub>2</sub>	35
2.5.3	Kesan pH Awal	37
2.5.4	Kesan Suhu Tindakbalas	39
2.5.5	Kesan Pengkalsinan TiO <sub>2</sub>	42
2.6	Kajian Yang telah Dijalankan Dalam Degradasi Pemfotomangkinan	44
2.6.1	Prestasi Degradasi Pemfotomangkinan Fenol dan Terbitan Fenol;	45
2.7	Rekabentuk Ujikaji (DOE)	48

### **BAB TIGA : BAHAN, PERALATAN DAN KAEDAH UJIKAJI**

3.1	Bahan Kimia Dan Bahan-Bahan Lain	52
3.1.1	Fotomangkin	52
3.1.2	Fenol	53
3.1.3	Air Ternyahion	53
3.1.4	Bahan-Bahan Kimia Lain	53
3.1.5	Penyediaan Fotomangkin	54
3.2	Fabrikasi Dan Pemasangan Fotoreaktor	55
3.2.1	Struktur Reaktor Pemfotomangkinan	55
3.2.2	Pengukuran pH	59
3.2.3	Pengukuran Suhu	59
3.3	Kaedah Ujikaji	59
3.3.1	Ujikaji Menggunakan Fotoreaktor Berkelompok	59
3.3.2	Ujikaji Pemfotomangkinan Dengan Perubahan Kepekatan Awal	60
3.3.3	Ujikaji Pemfotomangkinan Dengan Perubahan Bebanan TiO <sub>2</sub> Yang Digunakan	61
3.3.4	Ujikaji Pemfotomangkinan Dengan Perubahan pH	62
3.3.5	Ujikaji Pemfotomangkinan Dengan Perubahan Suhu	62
3.3.6	Ujikaji Pemfotomangkinan Yang Menggunakan Pengkalsinan Fotomangkin	62
3.4	Analisis	63
3.4.1	Pengukuran Kepekatan Fenol	63

3.4.2	Pencirian Fotomangkin	65
3.4.2. (a)	Analisis Mikroskop Imbasan Elektron (SEM)	66
3.4.2. (b)	Analisis Pembelauan Sinar-X (XRD)	66
3.4.2. (c)	Analisis Luas Permukaan Fotomangkin BET	67
3.4.3	Pencirian Bahan Perantaraan Yang Terbentuk	68
3.4.3. (a)	Kaedah Cuba Cemar ( <i>Spiking Method</i> )	68
3.4.3. (b)	Analisis Menggunakan Kromatografi Cecair-Spektrofotometer Jisim (LC-MS)	69
3.5	Rekabentuk Ujikaji (DOE)	69

## **BAB EMPAT : KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN**

4.1	Pengujian Dan Pengesahan Kebolehgunaan Pelantar Ujikaji Pemfotomangkinan	77
4.1.1	Proses Degradasi Tanpa Menggunakan Lampu Ultraungu	78
4.1.2	Degradasi Fenol Tanpa Kehadiran Fotomangkin TiO <sub>2</sub>	79
4.1.3	Tindakbalas Pemfotomangkinan	81
4.2	Pengenalpastian Bahan-Bahan Perantaraan Yang Terbentuk Semasa Degradasi Pemfotomangkinan Fenol	82
4.3	Penentuan Tertib Tindakbalas	88
4.4	Kesan Parameter Operasi Terhadap Degradasi Pemfotomangkinan Fenol	94
4.4.1	Kesan Kepekatan Awal Fenol	95
4.4.2	Kesan Bebanan TiO <sub>2</sub>	104
4.4.3	Kesan pH Awal Larutan Tindakbalas	108
4.4.4	Kesan Suhu	112
4.5	Kesan Pengkalsinan TiO <sub>2</sub> Dalam Degradasi Pemfotomangkinan Fenol	118
4.6	Optimasi Data Ujikaji Menggunakan Kaedah Rekabentuk Ujikaji (DOE)	132
4.7	Kajian Kinetik Tindakbalas Degradasi Pemfotomangkinan Fenol	141
4.7.1	Kinetik Dan Pentaksiran Parameter Kadar	141

4.7.2 Simulasi Model Serta Jangkaan Degradasi Fenol Dan Bahan-Bahan Perantaraan	147
4.7.2. (a) Simulasi Model Kadar Serta Jangkaan Degradasi Fenol	147
4.7.2. (b) Simulasi Model Kadar Serta Jangkaan Pembentukan Katekol.	151
4.7.2. (c) Simulasi Model Kadar Serta Jangkaan Pembentukan Asid Maleik	154
4.7.2. (d) Simulasi Model Kadar Serta Jangkaan Pembentukan Asid Asetik, Gas Karbon dioksida Dan Air.	157
<b>BAB 5 : KESIMPULAN</b>	159
<b>BAB 6 : CADANGAN</b>	161
<b>SENARAI RUJUKAN</b>	163
<b>LAMPIRAN</b>	
Lampiran A	

## SENARAI JADUAL

		Muka surat
Jadual 2.1	Sela jalur bagi jenis semikonduktor yang berbeza	16
Jadual 2.2	Senarai jenis semikonduktor yang telah digunakan oleh pengkaji-pengkaji terdahulu	18
Jadual 2.3	Gambaran keseluruhan bahan sokongan dan jenis fotoreaktor	32
Jadual 2.4	Kebaikan dan keburukan sistem buburan dan sekat gerak	33
Jadual 2.5	Senarai bahan cemar yang telah berjaya didegradasi melalui proses pemfotomangkinan	44
Jadual 3.1	Jenis-jenis TiO <sub>2</sub> yang digunakan serta saiz purata dan luas permukaan BET	52
Jadual 3.2	Sifat-sifat fizikal am dan data ketoksikan bagi fenol	53
Jadual 3.3	Senarai bahan kimia yang digunakan dalam ujikaji ini.	54
Jadual 3.4	Spesifikasi Lampu Ultraungu Jenis <i>Pen-Ray</i> dari Cole-Parmer	58
Jadual 3.5	Pembolehkan tidak dikawal yang dikodkan dengan nilai aras rendah	71
Jadual 3.6	Linkungan dan aras pembolehkan dalam proses dalam kajian ini	72
Jadual 3.7	Jumlah set 20 ujikaji dalam bentuk kod	73
Jadual 4.1	Perubahan nilai pH semasa proses pemfotomangkinan fenol	87
Jadual 4.2	Persamaan kadar dan tertib tindak balas bagi tindak balas yang melibatkan satu bahan tindak balas	91
Jadual 4.3	Data kepekatan masa yang digunakan bagi menguji tertib tindak balas	92
Jadual 4.4	Persamaan polinomial yang diperolehi daripada penyesuaian data kepekatan terhadap masa	102
Jadual 4.5	Jumlah bebanan fotomangkin yang telah digunakan dalam kajian lepas mengikut jenis bahan organik yang digunakan.	105
Jadual 4.6	Peratusan degradasi fenol dengan perubahan pH awal pada masa 90 minit.	110

Jadual 4.7	Ringkasan bagi nilai-nilai $k_{\text{fenol}}$ dan $K_{\text{fenol}}$ yang telah diperolehi dari perisian Polymath 5.0	114
Jadual 4.8	Perbandingan tenaga pengaktifan yang telah dilakukan oleh pengkaji-pengkaji lepas.	116
Jadual 4.9	Luas permukaan BET dan saiz partikel fotomangkin yang telah digunakan dalam ujikaji ini.	123
Jadual 4.10	Peratusan anatis dan rutil dalam kajian ini.	128
Jadual 4.11	Matrik ujikaji 20 ujikaji berdasarkan rekabentuk ujikaji	133
Jadual 4.12	Ujian Kesesuaian Pemodelan	134
Jadual 4.13	Rumusan statistik model	135
Jadual 4.14	ANOVA bagi permukaan respons model kuadratik	136
Jadual 4.15	Perbandingan antara peratusan degradasi fenol melalui ujikaji yang dilakukan selama 9 jam dan dengan menggunakan persamaan model.	137
Jadual 4.16	Keadaan optimum yang diperolehi dari perisian <i>Stat-Ease Design 6.06</i>	141
Jadual 4.17	Stoikiometri persamaan bagi tindak balas degradasi pefotomangkinan fenol	142
Jadual 4.18	Nilai-nilai $k_1$ , $k_2$ dan $k_3$ yang diperolehi dalam kajian ini	147
Jadual 4.19	Analisis statistik set-set data bagi fenol	149
Jadual 4.20	Pekali kolerasi bagi set-set data yang menunjukkan kesesuaian model	150
Jadual 4.21	Analisis statistik set-set data bagi katekol	152
Jadual 4.22	Pekali kolerasi bagi set-set data yang menunjukkan kesesuaian model	153
Jadual 4.23	Analisis statistik set-set data kepekatan asid maleik	155
Jadual 4.24	Pekali kolerasi bagi set-set data yang menunjukkan kesesuaian model	156
Jadual 4.25	Pekali kolerasi bagi set-set data yang menunjukkan kesesuaian model	157

## SENARAI RAJAH

		Muka surat
Rajah 1.1	Punca-punca pencemaran air	1
Rajah 1.2	Jenis dan peratusan bahan toksik dari industri	2
Rajah 2.1	Struktur kristal bagi titanium dioksida jenis A: anatis dan B: rutil [Bulatan besar mewakili atom oksigen manakala bulatan kecil mewakili atom titanium].	20
Rajah 2.2	Sudut ikatan Ti-O-Ti pada rutil dan anatis	20
Rajah 2.3	Pembentukan pasangan lubang-elektron dan tindak balas selanjutnya pada partikel TiO <sub>2</sub> yang dikenakan pada penyinaran	23
Rajah 2.4	Gambarajah skematik proses pemfotomangkinan pada permukaan TiO <sub>2</sub>	25
Rajah 2.5	Plot graf $\ln k$ melawan $1/T$ bagi mendapatkan tenaga pengaktifan	41
Rajah 3.1	Gambarajah skematik fotoreaktor berkelompok	56
Rajah 3.2	Keputusan dari HPLC apabila fenol tulen disuntik dan memberikan masa penahanan bagi fenol adalah 3.417 minit.	64
Rajah 3.3	Keluk kalibrasi fenol pada kepekatan yang berbeza	65
Rajah 3.4	Gambarajah geometri rekabentuk CCD dengan 3 pembolehubah	72
Rajah 3.5	Carta aliran dalam kaedah rekabentuk ujikaji	74
Rajah 4.1	Peratusan degradasi fenol tanpa kehadiran cahaya ultraunggu	79
Rajah 4.2	Peratusan degradasi fenol tanpa kehadiran fotomangkin.	80
Rajah 4.3	Peratusan pengurangan fenol dengan kehadiran fotomangkin dan penyinaran ultraunggu	82
Rajah 4.4	Keputusan dari HPLC yang menggambarkan terdapat bahan perantaraan yang terhasil dari tindakbalas pemfotomangkinan selama 150 minit	84
Rajah 4.5	Plot graf bahan-bahan perantaraan yang terbentuk semasa degradasi pemfotomangkinan fenol.	84
Rajah 4.6	Struktur resonans fenol	85



Rajah 4.7	Mekanisma degradasi pemfotomangkinan fenol yang dicadangkan dalam kajian ini	89
Rajah 4.8	Pengujian tertib tindak balas sifar	92
Rajah 4.9	Pengujian tertib tindak balas pertama	93
Rajah 4.10	Pengujian tertib tindak balas kedua	93
Rajah 4.11	Pengujian tertib tindak balas ketiga	94
Rajah 4.12	Degradasi pemfotomangkinan fenol pada kepekatan awal yang berbeza	96
Rajah 4.13	Plot $\ln(C_0/C)$ melawan masa (min) bagi degradasi pemfotomangkinan fenol. pada kepekatan awal dari 30 bpj hingga 500 bpj	101
Rajah 4.14	Kadar tindak balas awal pada kepekatan awal yang berbeza pada masa 90 minit	103
Rajah 4.15	Degradasi pemfotomangkinan fenol pada jumlah bebanan $TiO_2$ yang berbeza.	106
Rajah 4.16	Kadar tindak balas pada jumlah bebanan $TiO_2$ yang berbeza	107
Rajah 4.17	Degradasi pemfotomangkinan fenol pada perubahan nilai pH	109
Rajah 4.18	Degradasi pemfotomangkinan dengan perubahan suhu tindakbalas	113
Rajah 4.19	Plot Arrhenius yang memberikan tenaga pengaktifan	115
Rajah 4.20	Plot graf haba penyerapan	117
Rajah 4.21	Kesan pengkalsinan dalam degradasi pemfotomangkinan fenol	119
Rajah 4.22	$TiO_2$ Aldrich ketulenan Anatis 99%	121
Rajah 4.23	Pengkalsinan pada suhu 200°C	121
Rajah 4.24	Pengkalsinan pada suhu 400°C	121
Rajah 4.25	Pengkalsinan pada suhu 600°C	121
Rajah 4.26	Pengkalsinan pada suhu 800°C	121
Rajah 4.27	$TiO_2$ Degussa P25 yang mempunyai ketulenan anatis 80 %	121
Rajah 4.28	Luas permukaan BET terhadap degradasi pemfotomangkinan fenol	124

Rajah 4.29	Corak pembelauan analisis XRD sampel TiO <sub>2</sub> Aldrich tanpa pengkalsinan dan yang telah dikalsinkan dari suhu 200°C hingga 800°C serta TiO <sub>2</sub> Degussa P25 sebagai rujukan	126
Rajah 4.30	Peratusan anatis terhadap degradasi pemfotomangkinan fenol	129
Rajah 4.31	Mekanisma pengasingan elektron dan lubang elektron pada TiO <sub>2</sub> Degussa P 25 semasa proses pemfotomangkinan (Smirniotis <i>et al.</i> , 2003). [A: Sebelum anatis dan rutil bersentuhan, B: Selepas aturan aras Fermi] [ $E_{FA}$ = Aras Fermi anatis, $E_{FR}$ = Aras Fermi rutil]	130
Rajah 4.32	Plot graf pengiraan melawan ujikaji bagi mendapatkan kesahihan bahawa model yang digunakan (Pengiraan daripada perisian <i>Stat-Ease Design</i> )	138
Rajah 4.33	Plot graf 3D kepekatan awal serta pH awal terhadap peratusan degradasi selepas ditindak balaskan selama 9 jam	139
Rajah 4.34	Plot graf 3D bebanan TiO <sub>2</sub> serta pH awalterhadap peratusan degradasi selepas ditindak balaskan selama 9 jam	140
Rajah 4.35	Plot graf perbandingan antara nilai ujikaji dengan nilai yang diperolehi dari Persamaan 4.19	150
Rajah 4.36	Plot graf perbandingan antara nilai ujikaji dengan nilai yang diperolehi dari Persamaan 4.24	153
Rajah 4.37	Plot graf perbandingan antara nilai ujikaji dengan nilai yang diperolehi dari Persamaan 4.27	156
Rajah 4.38	Plot graf perbandingan antara nilai ujikaji dengan nilai yang diperolehi dari Persamaan 4.30	158

## SENARAI PLAT

		<b>Muka surat</b>
Plat 3.1	Gambar foto bagi fotoreaktor	55
Plat 3.2	Gambar foto lampu ultraungu <i>Pen-Ray</i>	58

## SENARAI TATANAMA

aliran suntikan	<i>injection flow</i>
anatis	<i>anatase</i>
analisis kelainan	<i>analysis of variance</i>
aras	<i>level</i>
bahagian per juta	<i>part per million</i>
berterusan	<i>reactor</i>
cas sifar titik	<i>point zero charge</i>
damar	<i>resin</i>
fotodegradasi	<i>photodegradation</i>
fotonik	<i>photonic</i>
geronggang manik	<i>hollow bead</i>
jalur valensi	<i>valence band</i>
kaedah respons permukaan	<i>response surface methodology</i>
karbon organik terjumlah	<i>total organic carbon</i>
karbon teraktif	<i>activated carbon</i>
lapisan tetap	<i>fixed bed</i>
lingkungan	<i>range</i>
mineralisasi	<i>mineralization</i>
pembolehubah respons	<i>response variable</i>
pemfotomangkinan	<i>photocatalytic</i>
penjerapan	<i>adsorption</i>

penunuan	<i>incineration</i>
produk sampingan pertengahan	<i>intermediate by product</i>
reaktor kelompok	<i>batch reactor</i>
reaktor lapisan terbendalir	<i>fluidized bed reactor</i>
reaktor palam aliran	<i>plug flow reactor</i>
reaktor tangki berpengaduk aliran	<i>continuous-flow stirred tank</i>
rekabentuk ujikaji	<i>design of experiment</i>
rutil	<i>rutile</i>
sekat-gerak	<i>immobilized</i>
sela jalur	<i>band gap</i>
tertib perjalanan	<i>run order</i>

## SENARAI SINGKATAN

ANOVA	Analisis kelainan
bpj	Bahagian per juta
CCD	Rekabentuk komposit pertengahan
CdS	Kadmium sulfida
DOE	Rekabentuk ujikaji
HCl	Asid hidroklorik
HPLC	Kromatografi cecair berprestasi tinggi
KHPO <sub>4</sub>	Kalium hidrogen fosfat
LC-MS	Kromatografi cecair – spektrofotometer jisim
NaOH	Natrium hidroksida
SEM	Mikroskop imbasan elektron
TiO <sub>2</sub>	Titanium dioksida
TOC	Karbon organik terjumlah
XRD	Pembelauan sinar-X
ZnO	Zink oksida

## SENARAI PENERBITAN DAN SEMINAR

1. Siti Kartini Ab Rahim, Abdul Rahman Mohamed dan P.Sesha Talpa Sai, "Studies on Photocatalytic Application in Wastewater Treatment" *Proceedings of Environment 2003, Batu Ferengghi, Penang, 18-19 February 2003.*
2. Siti Kartini Abdul Rahim, Sesha Talpa Sai, Abdul Rahman Mohammed "Wastewater Treatment for Organic Compounds: Approaches, Advantages and Successes", *Proceedings of the International Conference on Chemical and Bioprocess Engineering, UMS Sabah, 27-29 August 2003.*

# STUDIES ON PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL IN AQUEOUS SOLUTION

## ABSTRACT

Photocatalytic destruction of phenol in aqueous solution was studied in this work. A batch reactor using an ultraviolet lamp with wavelength of 254 nm as a source of energy to excite photocatalysts was fabricated. In this study, initial concentration, TiO<sub>2</sub> loading, initial pH and temperature were investigated. Result trends obtained from experimental work were similar to those reported by previous researchers. Optimum TiO<sub>2</sub> loading and pH were found to be near values of 0.05 g/L dan pH of 7, respectively. The increase of the initial concentration from 30 ppm to 500 ppm resulted in the decrease in degradation percentage. The results of these studies also showed that the reaction rate is proportional to the initial concentration, up to a level where initial C<sub>phenol</sub> > 50 ppm, the reaction rate tends to decrease.

The process of photocatalytic degradation of phenol is deemed not affected by change of temperature. Activation energy obtained in this study was 5.35 kJ/mol. The value suggested this process was hydroxyl-radical-controlled. Characterization on TiO<sub>2</sub> particles was also done using SEM, XRD dan BET surface area to investigate anatase and rutile particle interaction in the degradation of phenol, with reference to Degussa P 25. SEM analysis exhibited morphological changes of TiO<sub>2</sub> after the particles were calcined at temperatures of 200°C to 800°C. Surface area of photocatalyst was found highest at 400°C



calcination, equaling the surface area of TiO<sub>2</sub> Degussa P 25. Ratio comparisons of anatase and rutile percentages suggested that total degradation of phenol increased with the reduction of up to 84% anatase. This result showed that the photocatalytic degradation of phenol process using TiO<sub>2</sub> photocatalysts with an assortment of anatase and rutile may yield much higher degradation percentage compared to the use of 99 % anatase alone.

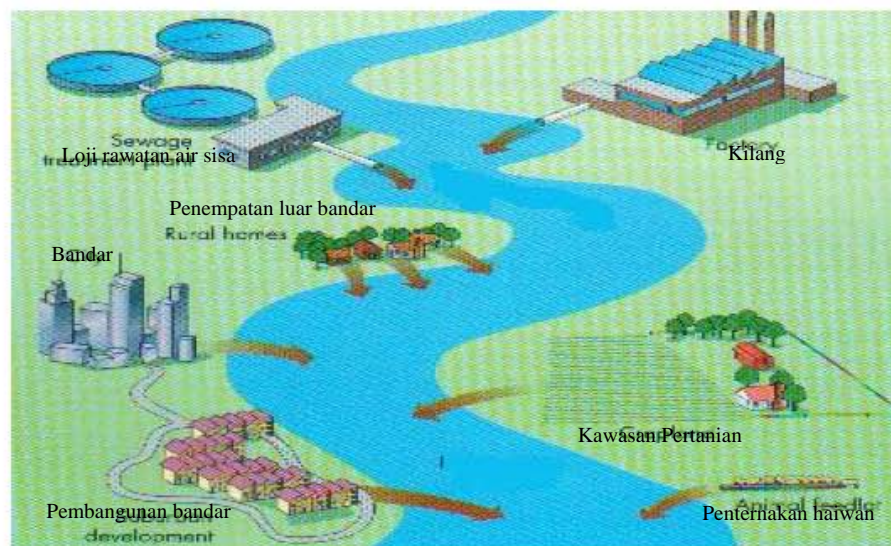
The design of experiment methodology (DOE) was employed to optimize critical variables, which are initial concentration, TiO<sub>2</sub> loading, and pH. A maximum phenol degradation of 99% was obtained at initial phenol concentration of 45 ppm, TiO<sub>2</sub> loading of 0.05 g/L and initial pH value of 7.2 respectively. The identification of intermediate products was done and an overall phenol photodegradation reaction mechanism was suggested. In accordance to the suggested mechanism, the kinetics of photocatalytic phenol degradation was presumed to be of first order irreversible reaction. Values of rate constant  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  obtained from this research work was 0.0091 min<sup>-1</sup>, 0.1292 min<sup>-1</sup> and 0.0953 min<sup>-1</sup> respectively.

## BAB 1

### PENGENALAN

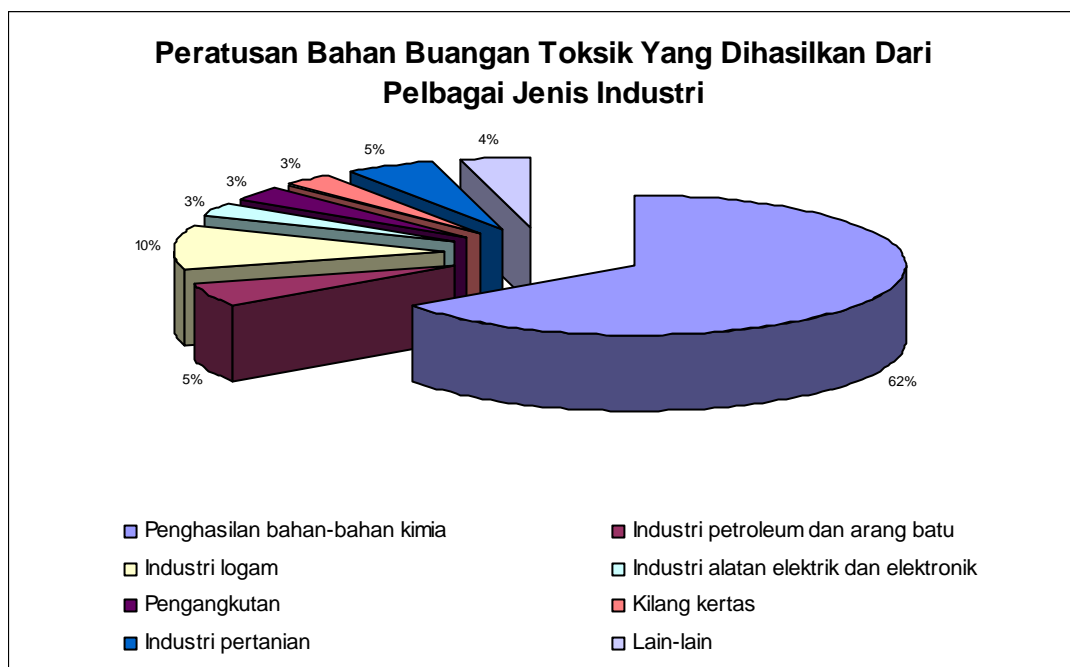
#### 1.1 PENGENALAN KEPADA PENCEMARAN DAN TEKNIK RAWATAN

Perkembangan dalam teknologi perindustrian serta pertambahan jumlah penduduk telah membawa kepada peningkatan jumlah pencemaran alam sekitar. Kesan daripada pembangunan bandar, pembuangan air sisa serta kumbahan dari kilang pemprosesan getah, kilang kelapa sawit, aktiviti pertanian dan industri petrokimia telah membawa kepada peningkatan pencemaran air. Rajah 1.1 menunjukkan dengan jelas punca-punca pencemaran air dan bagaimana punca-punca tersebut mencemar saliran semulajadi.



Rajah 1.1: Punca-punca pencemaran air

Rajah 1.2 pula menunjukkan peratusan bahan cemar bertoksik yang selalu dihasilkan di dalam kebanyakan industri di dunia (Kellert *et al.*, 1997). Menurut Kellert *et al.*, (1997), laporan dari Inventori Pembebasan Bahan Toksik telah menunjukkan sebanyak 2.6 juta kilogram bahan kimia bertoksik telah dihasilkan oleh 22 650 industri pada tahun 1989 dan jumlah ini telah meningkat dari tahun ke tahun.



Rajah 1.2: Jenis dan peratusan bahan toksik dari industri (Kellert *et al.*, 1997)

Sisa-sisa buangan ini seterusnya akan mengurangkan kadar kandungan oksigen di dalam air dan akan mencemarkan laut dan sungai dengan logam-logam dan bahan kimia organik yang berbahaya dan seterusnya akan memusnahkan hidupan air. Bahan kimia organik adalah bahan kimia yang mengandungi karbon dan hidrogen seperti fenol dan terbitannya, bahan pencelup, racun serangga,

racun rumpai dan bahan dari industri petrokimia seperti minyak tanah. Walau bagaimanapun, bahan-bahan organik cemar ini telah didapati bertoksik bukan sahaja kepada hidupan air malahan juga akan membahayakan kesihatan manusia dan ada sesetengah bahan tersebut akan membawa kepada penyakit barah (Ahmed *et al.*, 2000).

Oleh itu, teknologi rawatan air sisa yang berkesan perlu dilakukan bagi menangani masalah ini. Teknologi rawatan yang didapati paling sempurna adalah yang mana melibatkan pemusnahan semua bahan organik dalam larutan tersebut tanpa meninggalkan apa-apa bahan perantaraan yang berbahaya.

Pada masa kini, kebanyakan teknologi rawatan air sisa adalah berdasarkan kepada rawatan kimia, rawatan biologi serta rawatan secara fizikal. Satu kaedah yang sering digunakan ialah proses penjerapan yang mana kaedah ini boleh dioperasikan secara semulajadi di dalam sistem fizikal, biologi dan kimia. Penjerapan secara amnya adalah proses pengumpulan bahan terlarut pada antara muka yang sesuai. Antara muka tersebut boleh merujuk kepada permukaan di antara cecair dengan sesuatu gas, pepejal mahupun cecair lain. Teknologi ini telah digunakan secara meluas dalam industri dan lazimnya menggunakan pepejal seperti karbon teraktif dan damar di dalam pembersihan air sisa (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Namun begitu, menurut Ahmed *et al.*, (2000), teknik ini mempunyai beberapa kelemahan iaitu bahan cemar organik ini sebenarnya tidak dimusnahkan

tetapi sekadar diempuk menjadi sisa pepejal. Sisa bahan jerap terpakai pula kini muncul sebagai punca pencemaran yang baru dan memerlukan perbelanjaan tambahan untuk penjanaaan semula bahan jerap dan pemusnahan sisa itu sendiri.

Rawatan biologi juga sering digunakan dalam proses rawatan air sisa. Dalam proses ini, mikroorganisma yang bioaktif bertujuan untuk menyerap bahan-bahan organik dari sisa dan menguraikannya kepada bahan yang lebih ringkas seperti karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ), air ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ion nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) serta ion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) menerusi proses pengoksidaan berenzim (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Walau bagaimanapun, menurut Maugans dan Akgerman (1997) rawatan ini tidak praktikal bagi kepekatan bahan organik cemar dalam lingkungan 50 bpg (bahagian perjuta) hingga 20,000 bpg kerana ketoksikan bahan cemar tersebut akan memusnahkan mikroorganisma yang digunakan.

Teknik rawatan air sisa menggunakan ozon telah mula digunakan di Perancis pada awal 1900s. Penggunaannya meningkat dan kemudiannya menular ke beberapa negara Eropah Barat. Satu kegunaan lazim bagi ozon adalah bagi mengawal rasa, bau dan warna agen penghasilan. Ozon dihasilkan sama ada daripada udara atau oksigen tulen yang dialirkan melalui dua elektrode berdekatan yang dibekalkan dengan voltan tinggi. Hasil tindak balas ozon dengan air akan menghasilkan radikal-radikal bebas. Radikal bebas ini mempunyai keupayaan untuk mengoksidakan bahan cemar dalam larutan dan akhirnya menukarkan

bahan cemar tersebut kepada komponen yang tidak berbahaya. (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Namun begitu, kaedah menggunakan ozon pula didapati tidak sesuai kerana memerlukan belanja yang tinggi untuk pembentukan ozon. Kecekapan proses ini pula adalah bergantung kepada kecekapan pemindahan jisim gas dan cecair yang mana, keadaan ini adalah sukar untuk dicapai, oleh kerana ozon mempunyai keterlarutan yang rendah di dalam air (Gogate *et al.*, 2004). Tambahan pula, ozon boleh memberikan impak negatif kepada alam sekitar. Beberapa pengkaji telah melaporkan bahawa pengozonan boleh menghasilkan mutagen toksik atau komponen karsinogenik yang seterusnya akan membahayakan hidupan air (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Penunuan pula didapati merupakan satu proses yang efektif, yang mana bahan organik cemar dapat dimusnahkan dalam jangka masa yang singkat. Penunuan adalah proses yang memerlukan pembakaran pada suhu tinggi (800°C hingga 1000°C) dengan kehadiran oksigen. Walau bagaimanapun, kaedah ini juga didapati tidak sesuai kerana hasil-hasil pembakaran dari proses tersebut adalah terdiri daripada gas-gas berasid dan beracun dan kaedah rawatan gas perlu difikirkan. Tambahan pula, pembinaan loji bagi proses penunuan memerlukan saiz input yang spesifik dan alat pengelolaan bahan yang tertentu serta melibatkan kos yang tinggi (Wang dan Lin, 2004). Di samping itu, sesetengah habuk yang terhasil memerlukan penstabilan seperti habuk terbang (*Pulverised Fuel Ash, PFA*) yang perlu dikenakan untuk mengelakkan daripada ia terbebas ke udara (Pakerek *et al.*, 2004).

Kini, terdapat satu proses yang relatifnya baru dalam menangani masalah pencemaran air iaitu proses pemfotomangkinan. Penggunaan fotomangkin dan cahaya ultraungu atau secara ringkasnya pemfotomangkinan didapati memberi satu alternatif bagi rawatan air sisa kumbahan. Setelah mengenali beberapa kelebihan yang ada, kebiasaan rawatan pencemaran air kini perlahan-lahan beralih ke arah penggunaan proses pemfotomangkinan.

## **1.2 PROSES PEMFOTOMANGKINAN**

Proses pemfotomangkinan dengan menggunakan mangkin titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) didapati mula mendapat perhatian dan kepentingan dalam bidang rawatan air sisa apabila proses ini memberikan mineralisasi lengkap bahan organik cemar pada suhu dan tekanan yang rendah (Albanis *et al.*, 2001, Di Paola *et al.*, 2003 dan Albanis dan Konstaninou, 2004).

Secara amnya, proses ini berlaku apabila foton diserap ke permukaan fotomangkin, akan berlaku pengujaan elektron yang akhirnya akan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal-radikal hidroksil ini akan menyerang bahan organik cemar dan memutuskan ikatan-ikatan bahan organik yang kompleks kepada ikatan yang lebih ringkas seperti karbon dioksida, air dan asid-asid mineral dan organik (Herrmann, 1999).

Menurut Gogate *et al.*, (2004) proses ini didapati sangat efektif dan memberikan banyak kelebihan berbanding dengan proses rawatan yang lain seperti:

- a) Operasi pada keadaan dan tekanan suhu bilik.
- b) Kestabilan kimia TiO<sub>2</sub> dalam keadaan media akuas dan julat pH yang besar ( $0 \leq \text{pH} \leq 14$ )
- c) Kos titanium dioksida yang rendah secara relatif
- d) Sistem boleh diaplikasi tanpa memerlukan bahan kimia tambahan.
- e) Mineralisasi keseluruhan diperolehi untuk pelbagai pencemar organik.
- f) Kecekapan proses pemfotomangkinan tinggi bagi sesetengah bahan kimia yang kadang-kala sangat toksik untuk bakteria dalam rawatan air

### **1.3 PERSOALAN KAJIAN**

Fenol dijadikan model bahan cemar di dalam kajian ini kerana fenol merupakan satu bahan cemar yang sering dijumpai berada di dalam air sisa industri seperti industri pembuatan plastik, industri petrokimia, serta industri pertanian. Pada kepekatan fenol yang rendah di dalam air minuman, ia akan mendatangkan cirit birit dan sakit mulut kepada manusia. Jika terdedah kepada kepekatan yang tinggi akan membawa kepada kecederaan terhadap jantung, buah pinggang, hati dan paru-paru dan akhirnya membawa kepada kematian. Menurut Agensi Perlindungan Alam Sekitar (*Environment Protection Agency, EPA 2000*),