

**PERAWATAN AIR BUANGAN PENYUDAH LOGAM MENGGUNAKAN
KAEDAH FIZIK DAN KIMIA**

Oleh

NAJWA BINTI MOHD RADZI

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi
Ijazah Sarjana Sains**

April 2007

PENGHARGAAN

Di kesempatan ini saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih dan setinggi-tinggi penghargaan kepada penyelia utama saya, Dr Amat Ngilmi Ahmad Sujari atas segala tunjuk ajar dan bimbingan beliau ketika saya menjalankan penyelidikan dan menulis tesis ini. Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada penyelia bersama saya, Prof. Bahruddin Saad atas dorongan dan bantuan beliau.

Di samping itu, saya ingin mengucapkan terma kasih yang tidak terhingga kepada kakitangan Pusat Pengajian Sains Kimia serta rakan-rakan di makmal kimia analisis atas nasihat dan bantuan pengendalian alatan serta radas.

Saya juga amat menghargai sokongan dan dorongan yang telah diberikan oleh ibu bapa, keluarga dan suami ketika saya menjalankan penyelidikan ini.

Akhir sekali, ucapan terima kasih juga ditujukan kepada Institut Pengajian Siswazah dan Universiti Sains Malaysia atas bantuan dari segi kewangan (tawaran biasiswa) untuk saya menjalankan penyelidikan ini.

JADUAL KANDUNGAN

	Mukasurat
PENGHARGAAN	ii
JADUAL KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL	xi
SENARAI RAJAH	xii
SENARAI LAMBANG, KEPENDEKAN DAN TATANAMA	xix
ABSTRAK	xx
ABSTRACT	xxii
BAB 1 – PENGENALAN	
1.1 Logam Berat	1
1.1.1 Ferum	2
1.1.2 Kromium	2
1.1.3 Zink	3
1.1.4 Nikel	3
1.2 Air Buangan Penyudah Logam (<i>Metal Finishing Wastewater</i>)	4
1.3 Kaedah Perawatan Air Buangan	
1.3.1 Kaedah Fizik	6
1.3.2 Kaedah Biologi	8
1.3.3 Kaedah Kimia	9
1.4 Penggumpalan dan Pemendakan Kimia	10

1.5	Kaedah Perawatan COD Air Buangan Industri	
1.5.1	Perawatan COD Menggunakan Kaedah Penjerapan oleh Karbon Teraktif	14
1.5.2	Perawatan COD Menggunakan Kaedah Pengoksidaan Kimia	
1.5.2.1	Perawatan COD Menggunakan Agen Pengoksidaan NaIO_4	15
1.5.2.2	Perawatan COD Menggunakan Agen Pengoksidaan KMnO_4	16
1.5.2.3	Perawatan COD Menggunakan Agen Pengoksidaan Reagen Fenton	17
1.6	Spektroskopi Penyerapan Atom (AAS) – Kaedah Nyalaan Udara-Asetilena	19
1.7	Keperluan Oksigen Kimia (COD)	19
1.8	Objektif Penyelidikan	20
 BAB 2 – EKSPERIMEN		
2.1	Bahan Kajian	22
2.2	Radas dan Alatan	22
2.3	Bahan Kimia	23
2.4	Penyediaan Reagen dan Larutan Piawai	
2.4.1	Penyediaan Reagen COD Berjulat Tinggi	23
2.4.2	Penyediaan Larutan Piawai Kalium Hidrogen Ftalat (KHP)	24

2.4.3	Penyediaan Larutan Piawai 1000 ppm Logam Berat	24
2.5	Penentuan COD Larutan Piawai Kalium Hidrogen Ftalat (KHP)	25
2.6	Penentuan Kualiti Air Buangan	
2.6.1	Penentuan pH	26
2.6.2	Penentuan Kekeruhan	26
2.6.3	Penentuan Kandungan Pepejal Terampai	26
2.6.4	Penentuan Keperluan Oksigen Kimia (COD)	27
2.6.5	Penentuan Kandungan Logam Berat Dengan Kaedah Penghadaman Asid Nitrik-Asid Sulfurik	27
2.7	Kajian Penyingkiran Logam Dengan Kaedah Penggumpalan / Pemendakan Kimia	28
2.7.1	Penggumpalan oleh alum	
2.7.1.1	Kesan pH	29
2.7.1.2	Kesan Dosej alum	29
2.7.1.3	Kesan Masa Goncangan	30
2.7.2	Penggumpalan oleh PAC	
2.7.2.1	Kesan pH	30
2.7.2.2	Kesan Dosej PAC	30
2.7.2.3	Kesan Masa Goncangan	31
2.7.3	Pemendakan Kimia oleh CaCl_2	
2.7.3.1	Kesan pH	31
2.7.3.2	Kesan Dosej CaCl_2	32
2.7.3.3	Kesan Masa Goncangan	32

2.7.4	Pemendakan Kimia oleh $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$	
2.7.4.1	Kesan pH	32
2.7.2.2	Kesan Dosej $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$	33
2.7.2.3	Kesan Masa Goncangan	33
2.7.5	Pemendakan Kimia oleh Namet	
2.7.5.1	Kesan pH	34
2.7.5.2	Kesan Dosej Namet	34
2.7.5.3	Kesan Masa Goncangan	34
2.8	Kajian Penurunan COD	35
2.8.1	Penjerapan oleh SKT	
2.8.1.1	Kesan pH	36
2.8.1.2	Kesan Dosej SKT	36
2.8.1.3	Kesan Masa Goncangan	37
2.8.2	Pengoksidaan oleh NaIO_4	
2.8.2.1	Kesan pH	37
2.8.2.2	Kesan Dosej NaIO_4	38
2.8.2.3	Kesan Masa Goncangan	38
2.8.3	Pengoksidaan oleh KMnO_4	
2.8.3.1	Kesan pH	39
2.8.3.2	Kesan Dosej KMnO_4	39
2.8.3.3	Kesan Masa Goncangan	40
2.8.4	Pengoksidaan oleh reagen Fenton	
2.8.4.1	Kesan pH	40

2.8.4.2	Kesan Dosej reagen Fenton	41
2.8.4.3	Kesan Masa Goncangan	41

BAB 3 - KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Pempiawaian Reagen COD	43
3.2	Penentuan Kualiti Air Buangan Sebelum Perawatan	43
3.3	Kajian Penyingkiran Logam Dengan Kaedah Penggumpalan / Pemendakan Kimia	
3.3.1	Penggumpalan oleh alum	
3.3.1.1	Kesan pH	44
3.3.1.2	Kesan Dosej alum	45
3.3.1.3	Kesan Masa Goncangan	45
3.3.2	Penggumpalan oleh PAC	
3.3.2.1	Kesan pH	49
3.3.2.2	Kesan Dosej PAC	49
3.3.2.3	Kesan Masa Goncangan	52
3.3.3	Pemendakan Kimia oleh CaCl_2	
3.3.3.1	Kesan pH	54
3.3.3.2	Kesan Dosej CaCl_2	54
3.3.3.3	Kesan Masa Goncangan	57
3.3.4	Pemendakan Kimia oleh $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$	
3.3.4.1	Kesan pH	59

3.3.4.2	Kesan Dosej $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$	59
3.3.4.3	Kesan Masa Goncangan	59
3.3.5	Pemendakan Kimia oleh Namet	
3.3.5.1	Kesan pH	63
3.3.5.2	Kesan Dosej Namet	63
3.3.5.3	Kesan Masa Goncangan	63
3.3.6	Perbincangan Kajian Penyingkiran Logam Dengan Kaedah Penggumpalan / Pemendakan Kimia	
3.3.6.1	Penggumpalan oleh alum dan PAC	68
3.3.6.2	Pemendakan oleh CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$ dan Namet	72
3.4	Keputusan Kajian Penurunan COD Dengan Kaedah Penjerapan / Pengoksidaan Kimia Setelah Kaedah Penggumpalan oleh alum Dijalankan.	
3.4.1	Penjerapan oleh Serbuk Karbon Teraktif (SKT)	
3.4.1.1	Kesan pH	78
3.4.1.2	Kesan Dosej SKT	78
3.4.1.3	Kesan Masa Goncangan	79
3.4.2	Pengoksidaan oleh NaIO_4	
3.4.2.1	Kesan pH	83
3.4.2.2	Kesan Dosej NaIO_4	83
3.4.2.3	Kesan Masa Goncangan	86
3.4.3	Pengoksidaan oleh KMnO_4	

3.4.3.1	Kesan pH	88
3.4.3.2	Kesan Dosej KMnO_4	88
3.4.3.3	Kesan Masa Goncangan	91
3.4.4	Pengoksidaan oleh reagen Fenton	
3.4.4.1	Kesan pH	93
3.4.4.2	Kesan Dosej reagen Fenton	93
3.4.4.3	Kesan Masa Goncangan	94
3.5	Keputusan Kajian Penurunan COD Dengan Kaedah Penjerapan / Pengoksidaan Kimia Setelah Kaedah Penggumpalan oleh PAC Dijalankan.	
3.5.1	Penjerapan oleh Serbuk Karbon Teraktif (SKT)	
3.5.1.1	Kesan pH	98
3.5.1.2	Kesan Dosej SKT	100
3.5.1.3	Kesan Masa Goncangan	100
3.5.2	Pengoksidaan oleh NaIO_4	
3.5.2.1	Kesan pH	103
3.5.2.2	Kesan Dosej NaIO_4	103
3.5.2.3	Kesan Masa Goncangan	104
3.5.3	Pengoksidaan oleh KMnO_4	
3.5.3.1	Kesan pH	108
3.5.3.2	Kesan Dosej KMnO_4	108
3.5.3.3	Kesan Masa Goncangan	111
3.5.4	Pengoksidaan oleh reagen Fenton	

3.5.4.1	Kesan pH	113
3.5.4.2	Kesan Dosej reagen Fenton	113
3.5.4.3	Kesan Masa Goncangan	116
3.6	Perbincangan Kajian Penurunan COD dengan Kaedah Penjerapan oleh Serbuk Karbon Teraktif (SKT)	118
3.7	Perbincangan Kajian Penurunan COD dengan Kaedah Pengoksidaan Kimia	119
BAB 4 – KESIMPULAN DAN CADANGAN KAJIAN LANJUTAN		
4.1	Kesimpulan	124
4.2	Cadangan Kajian Lanjutan	128
SENARAI RUJUKAN		130
LAMPIRAN		
LAMPIRAN 1 – Data Kajian		140
LAMPIRAN 2 – Pengiraan Faktor Pembetulan KHP		153
LAMPIRAN 3 – Pengiraan Kos		154
LAMPIRAN 4 – Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974		155

SENARAI JADUAL

3.1	Keputusan bagi analisis awal sampel air buangan	44
3.2	Keadaan optimum bagi setiap kaedah penggumpalan/ pemendakan kimia, nilai COD dan peratus penyingkiran logam setelah proses penggumpalan/pemendakan kimia dilakukan.	76
3.3	Kos penggunaan agen penggumpalan/pemendakan kimia	77
3.4	Keadaan optimum untuk kajian penurunan COD sampel alum, nilai COD akhir dan peratus penurunan COD setelah penjerapan/pengoksidaan dilakukan apabila keadaan optimum diketahui.	122
3.5	Keadaan optimum untuk kajian penurunan COD sampel PAC, nilai COD akhir dan peratus penurunan COD setelah penjerapan/pengoksidaan dilakukan apabila keadaan optimum diketahui.	122
3.6	Kos penggunaan agen penjerapan dan agen pengoksidaan untuk sampel alum.	123
3.7	Kos penggunaan agen penjerapan dan agen pengoksidaan untuk sampel PAC.	123

SENARAI RAJAH

2.1	Ringkasan tatacara	42
3.1	Hubungan antara pH sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah penggumpalan oleh alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm.	46
3.2	Hubungan antara dosej alum dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah penggumpalan oleh alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 10.	47
3.3	Hubungan antara masa goncangan sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah penggumpalan oleh alum pada pH 10 dengan kadar pengacauan 150 rpm.	48
3.4	Hubungan antara pH sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah penggumpalan oleh PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm.	50
3.5	Hubungan antara dosej PAC dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah penggumpalan oleh PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 9.	51
3.6	Hubungan antara masa goncangan sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam	53

	dengan kaedah penggumpalan oleh PAC pada pH 9 dengan kadar pengacauan 150 rpm.	
3.7	Hubungan antara pH sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh CaCl_2 . Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm.	55
3.8	Hubungan antara dosej CaCl_2 dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh CaCl_2 . Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 9.	56
3.9	Hubungan antara masa goncangan sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh CaCl_2 pada pH 9 dengan kadar pengacauan 150 rpm.	58
3.10	Hubungan antara pH sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm.	60
3.11	Hubungan antara dosej $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$ dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 9.	61
3.12	Hubungan antara masa goncangan sampel dengan	62

kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakkan kimia oleh $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$ pada pH 9 dengan kadar pengacauan 150 rpm.

- 3.13 Hubungan antara pH sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh Namet. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 65
- 3.14 Hubungan antara dosej Namet dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakan kimia oleh Namet. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 10. 66
- 3.15 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan kepekatan baki logam dalam kajian penyingkiran logam dengan kaedah pemendakkan kimia oleh Namet pada pH 9 dengan kadar pengacauan 150 rpm. 67
- 3.16 Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh SKT untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 80
- 3.17 Hubungan antara dosej SKT dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh SKT. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 8. 81
- 3.18 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan 82

keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh SKT untuk sampel alum pada pH 10 dengan kadar pengacauan 150 rpm.

- 3.19 Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh NaIO_4 untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 84
- 3.20 Hubungan antara dosej NaIO_4 dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh NaIO_4 untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 9. 85
- 3.21 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh NaIO_4 untuk sampel alum pada pH 9 dengan kadar pengacauan 150 rpm. 87
- 3.22 Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh KMnO_4 untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 89
- 3.23 Hubungan antara dosej KMnO_4 dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh KMnO_4 untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 4. 90

3.24	Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh KMnO_4 untuk sampel alum pada pH 4 dengan kadar pengacauan 150 rpm.	92
3.25	Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh reagen Fenton untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm.	95
3.26	Hubungan antara dosej reagen Fenton dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh reagen Fenton untuk sampel alum. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 5.	96
3.27	Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan kimia oleh reagen Fenton untuk sampel alum pada pH 5 dengan kadar pengacauan 150 rpm.	97
3.28	Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh SKT untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm.	99
3.29	Hubungan antara dosej SKT dengan keperluan oksigen	101

kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh SKT untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 10.

- 3.30 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah penjerapan oleh SKT untuk sampel PAC pada pH 10 dengan kadar pengacauan 150 rpm 102
- 3.31 Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh NaIO_4 untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 105
- 3.32 Hubungan antara dosej NaIO_4 dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh NaIO_4 untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 8. 106
- 3.33 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh NaIO_4 untuk sampel PAC pada pH 10 dengan kadar pengacauan 150 rpm. 107
- 3.34 Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh KMnO_4 untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 109

- 3.35 Hubungan antara dosej KMnO_4 dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh KMnO_4 untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 4. 110
- 3.36 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh KMnO_4 untuk sampel PAC pada pH 10 dengan kadar pengacauan 150 rpm. 112
- 3.37 Hubungan antara pH sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh reagen Fenton untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm. 114
- 3.38 Hubungan antara dosej reagen Fenton dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh reagen Fenton untuk sampel PAC. Tempoh pengacauan adalah 30 minit pada kadar 150 rpm dan pH larutan adalah 5. 115
- 3.39 Hubungan antara masa goncangan sampel dengan keperluan oksigen kimia dalam kajian penurunan COD dengan kaedah pengoksidaan oleh reagen Fenton untuk sampel PAC pada pH 5 dengan kadar pengacauan 150 rpm. 117

SENARAI LAMBANG, KEPENDEKAN DAN TATANAMA

AAS	:	Spektrometri penyerapan atom
COD	:	Keperluan oksigen kimia
KHP	:	Kalium hidrogen ftalat
rpm	:	Putaran per minit
SKT	:	Serbuk karbon teraktif
uv	:	Cahaya ultralembayung
alum	:	Aluminium sulfat terhidrat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
PAC	:	Polialuminium klorida
Namet	:	Natrium dimetilditiokarbamat

PERAWATAN AIR BUANGAN PENYUDAH LOGAM MENGGUNAKAN KAEDAH FIZIK DAN KIMIA

ABSTRAK

Air buangan penyudah logam yang dikaji bukan sahaja mempunyai kandungan logam berat melebihi had yang ditetapkan oleh Piawai B, Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974, Peraturan-Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Kumbahan dan Efluen-Efluen Perindustrian) 1979 malah mempunyai nilai keperluan oksigen kimia (COD) sangat tinggi iaitu melebihi 10,000 mg/L. Dalam kajian ini, proses perawatan air buangan dibahagikan kepada dua bahagian iaitu penyingkiran logam dan penurunan COD. Untuk bahagian pertama iaitu penyingkiran logam, agen penggumpalan dan pemendakan kimia seperti $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Alum), polialuminium klorida (PAC), CaCl_2 , CaCl_2 bersama NaSO_3 dan natrium dimetilditiokarbamat (Namet) telah digunakan. Beberapa keadaan operasi seperti pH, dosej bahan kimia dan masa goncangan tindak balas penggumpalan dan pemendakan kimia ini telah dikaji. Setelah keadaan optimum diaplikasikan, semua tindak balas ini berjaya menyingkirkan logam antara 88.0 % hingga 99.0 %. Selepas penyingkiran logam menggunakan bahan penggumpal alum dan PAC, nilai COD masing-masing adalah 650 mg/L dan 900 mg/L. Manakala, selepas penyingkiran logam menggunakan bahan pemendak CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$ dan Namet, nilai COD masing-masing adalah 2810 mg/L, 2720 mg/L dan

4060 mg/L. Berdasarkan nilai COD ini, sampel yang dirawat oleh Alum dan PAC digunakan dalam kajian bahagian kedua.

Bahagian kedua melibatkan penurunan COD menggunakan kaedah penjerapan oleh serbuk karbon teraktif (SKT) dan kaedah pengoksidaan oleh NaIO_4 , KMnO_4 atau reagen Fenton. Keadaan optimum bagi semua tindak balas ini telah dikaji. Apabila keadaan optimum ini diaplikasikan untuk kedua-dua sampel yang dirawat oleh Alum dan PAC, didapati bahawa kaedah penjerapan oleh SKT dan pengoksidaan oleh NaIO_4 dan reagen Fenton telah berjaya menurunkan nilai COD antara 88.0 % hingga 96.0 % dan nilai COD akhir mencapai tahap yang dibenarkan oleh Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974 iaitu di bawah 100 mg/L. SKT dan reagen Fenton adalah berkesan dari segi perawatan dan kos tetapi berlainan pula dengan NaIO_4 yang berkesan dari segi perawatan tetapi sangat mahal. Sebaliknya, walaupun KMnO_4 memerlukan kos yang sangat rendah, kaedah pengoksidaan oleh KMnO_4 ini hanya berjaya menurunkan nilai COD sebanyak 36.9 % untuk sampel Alum dan 65.8 % untuk sampel PAC. Nilai COD akhir bagi kedua-dua sampel ini tidak memenuhi akta tersebut.

Oleh itu, kaedah yang dipilih untuk merawat air buangan penyudah logam ini adalah kombinasi antara kaedah penggumpalan menggunakan PAC dan kaedah pengoksidaan menggunakan reagen Fenton.

TREATMENT OF METAL FINISHING WASTEWATER BY USING PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS

ABSTRACT

Metal finishing wastewater used in this study contained not only heavy metals that exceed the standard limits as stipulated in the Environmental Quality Act (EQA) 1974, under Sewage and Industrial Effluent, Environmental Quality Regulations 1979 for Standard B, but also had a very high levels of chemical oxygen demand (COD) which was more than 10,000 mg/L. In this study, wastewater treatment process was divided into two sections; metals removal and COD removal. In the first section, the removal of metals were done by using coagulants and precipitants such as $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Alum), polialuminum chloride (PAC), CaCl_2 , CaCl_2 with NaSO_3 and sodium dimethyldithiocarbamate (Namet). These methods were conducted under various operating conditions such as pH, dosage of chemicals and shaking time. When the optimum conditions were obtained and then applied, metals removal were about 88.0 % to 99.0 % for all methods. After the metals were removed, the remaining COD for samples treated by the coagulants Alum and PAC were 650 mg/L and 900 mg/L, respectively. Besides, the remaining COD for samples treated by the precipitants CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 + \text{NaSO}_3$ and Namet were 2810 mg/L, 2720 mg/L and 4060 mg/L, respectively. Based on these COD values, the samples that were treated with Alum and PAC were used in the second section of the study.

In the second section, the study was continued with the removal of COD. Methods used were adsorption by powdered activated carbon (SKT) and oxidation processes by NaIO_4 , KMnO_4 and Fenton's reagent. Optimum conditions of these methods were determined. When the adsorption method by using SKT and oxidation processes by using NaIO_4 and Fenton's reagent were applied to both samples that were treated with Alum and PAC under optimum conditions, it was found that the reduction of COD values were very successful (from 88.0 % to 96.0 %) and the final COD values complied with the Standard B, EQA 1974. SKT and Fenton's reagent are cost effective but NaIO_4 is very expensive. KMnO_4 is cheap cost wise but the study revealed that oxidation process by using KMnO_4 was not as good as the other methods. The COD removal for samples treated with Alum and PAC were 36.9 % and 65.8 %, respectively. The final values of COD for both samples did not comply with the Standard B, EQA 1974.

Therefore, the chosen method for the treatment of this metal finishing wastewater in the study is a combination of coagulation method by using PAC and oxidation with Fenton's reagent.

BAB SATU

PENGENALAN

Sebagai sebuah negara yang pesat menjalankan aktiviti perindustrian, Malaysia terpaksa berhadapan dengan pelbagai masalah pencemaran alam sekitar yang memerlukan usaha jitu untuk memulihkannya bagi menjamin kesejahteraan hidup rakyat. Contohnya, industri pembuatan besi dan keluli menghasilkan air buangan yang mengandungi logam berat. Sisa buangan industri ini memerlukan perawatan khas bagi memastikan tidak membawa akibat yang berbahaya kepada manusia.

Secara umumnya, pencemaran air berlaku apabila terdapat sesuatu bahan berkepekatan melebihi kepekatan asalnya yang berpunca daripada aktiviti manusia dan membawa kesan buruk kepada alam sekitar atau elemen penting dalam alam sekitar itu sendiri seperti kesihatan, sumber hidup, sistem ekologi dan sebagainya (Manahan, 2000).

1.1 Logam berat

Logam berat adalah logam yang mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi daripada 5 g/cm^3 serta mempunyai nombor atom yang lebih tinggi daripada 23 iaitu nombor atom bagi vanadium (Zamasky, 1974). Weiner (2000) pula menafsirkan logam berat sebagai semua logam yang terdapat di kanan kumpulan 1A dan 2A dalam Jadual Berkala. Contoh logam berat adalah seperti argentum, plumbum, zink, kromium, ferum dan sebagainya. Pada kepekatan

tertentu, logam berat ini mampu mendatangkan bahaya terhadap hidupan. Penekanan akan diberikan terhadap ferum, kromium, zink dan nikel kerana penyelidikan yang dijalankan melibatkan logam-logam berat tersebut.

1.1.1 Ferum

Ferum adalah logam reaktif dan boleh dilarutkan dengan mudah dalam asid untuk membentuk garam Fe(II). Dalam persekitaran berudara, ferum cenderung untuk mengalami pengoksidaan. Keadaan ini berlaku apabila wujudnya air, oksigen dan elektrolit. Elektrolit ini biasanya adalah ferum (II) sulfat yang terbentuk dengan kehadiran gas sulfur dioksida di atmosfera (Townshend, 1995). Ferum dicampurkan dengan pelbagai jenis logam seperti nikel, kromium, molibdenum dan sebagainya untuk menghasilkan besi aloi.

Keracunan akut oleh ferum adalah tidak diketahui. Namun, pendedahan yang berterusan terhadap ferum oksida terutamanya pekerja lombong ferum boleh membawa kepada pelbagai jenis penyakit pneumoconiosis (Trevethick, 1976).

1.1.2 Kromium

Ion kromium dikenalpasti sebagai pencemar air yang paling toksik. Industri kimia, simen, pewarna, pembuatan besi dan keluli serta pembuatan cat menghasilkan air buangan yang mengandungi kromium yang berkepekatan tinggi.

Kehadiran kromium trivalen dan heksavalen dalam alam sekitar telah mengakibatkan kesan yang berbahaya contohnya loya, masalah kulit serta

kanser paru-paru. (Ramos *et al.*,1994, Richard dan Bourg, 1991, Visvanathan *et al.*,1989).

1.1.3 Zink

Zink hadir dalam air buangan industri berasaskan pembuatan keluli, sistem air penyejuk, pembuatan alatan besi dan sesetengah pengeluaran kayu pulpa (Ekenfelder, 2000).

Zink dalam bentuk logam adalah tidak berbahaya. Namun, zink klorida yang terkena pada kulit atau mata boleh mendatangkan bahaya di mana ia bertindak seperti bahan kaustik yang menyebabkan keradangan, menghakis dan meninggalkan kesan lecur (Trevethick, 1976). Terdapat bukti yang menunjukkan ion zink adalah sangat toksik kepada hidupan akuatik dan mempunyai potensi yang tinggi untuk terjadinya bioakumulasi. Kadar ketoksikan ion zink di dalam air berkurangan apabila keliatan air bertambah (U.S EPA, 2006).

1.1.4 Nikel

Sebatian nikel dan logam nikel mempunyai aplikasi komersial dan aplikasi industri termasuklah untuk kegunaan pembuatan besi keluli, aloi nikel, katalis, bateri, pigmen dan seramik. Nikel dan beberapa sebatian nikel pertama kali telah disenaraikan di dalam *First Annual Report on Carcinogens 1980* sebagai salah satu penyebab kepada karsinogen terhadap manusia (U.S. OSHA, 2005). Pendedahan nikel terhadap alam sekitar adalah melalui pernafasan, pemakanan

dan sentuhan melalui kulit. Secara amnya, manusia terdedah kepada nikel berkepekatan rendah kerana nikel wujud secara meluas di sekeliling kita melalui udara, air, makanan, dan barangan kegunaan harian. Banyak kajian telah dijalankan ke atas tikus dan sel manusia menunjukkan bahawa pelbagai jenis sebatian nikel sama ada dalam bentuk yang larut atau tidak larut telah menyebabkan kerosakan bahan genetik, memutuskan rantaian DNA, mutasi, kerosakan kromosom, transformasi sel dan mengganggu pembaikan rantaian DNA (U.S. OSHA, 2005).

1.2 Air Buangan Penyudah Logam (*Metal Finishing Wastewater*)

Industri pengelektrosaduran (*elektroplating*), pembuatan besi dan keluli menggunakan air yang banyak untuk membersihkan alatan yang dihasilkan. Akibatnya, mereka menjadi pengeluar efluen terbesar dan menyebabkan masalah sisa buangan industri yang kritikal. Kajian-kajian terkini menunjukkan bahawa pelbagai cara telah digunakan untuk merawat air buangan penyudah logam ini. Sebagai contoh, Khelifa *et al.* (2005) telah merawat air buangan penyudah logam menggunakan kaedah elektro pengapungan (*electrofloating*). Mereka berpendapat bahawa kaedah elektro pengapungan merupakan kaedah yang cekap dan menjadi alternatif yang baik berbanding teknik lain kerana kaedahnya yang ringkas dan berkesan dari segi kos. Manakala Papadopoulos *et al.* (2004), telah mengkaji penggunaan kaedah penukaran ion secara individu dan kombinasi bersama kaedah pemendakan untuk menyingkirkan logam nikel daripada air buangan industri penyudah logam. Hasilnya, 74.8 % nikel dapat

disingkirkan apabila kaedah penukaran ion digunakan secara individu. Peratus penyingkiran nikel didapati lebih tinggi iaitu daripada 94.2 % hingga 98.3 % apabila kaedah penukaran ion digabungkan bersama kaedah pemendakan. pH dan masa optimum perlu diambil kira bagi kedua-dua kaedah tersebut. Benito dan Ruiz (2002) pula, telah menggunakan kaedah osmosis berbalik (*reverse osmosis*) untuk merawat air buangan penyudah logam. Mereka mendapati bahawa kaedah ini telah berjaya mengitar semula air buangan sebanyak 75.0 % hingga 95.0 % dan hampir semua logam dapat disingkirkan. Oleh itu, air tersebut dapat digunakan semula semasa proses pembuatan dan seterusnya dapat mengurangkan jumlah air yang perlu dibuang. Selain itu, Monser dan Adhoum (2002) telah menjalankan kajian pengubahsuaian karbon teraktif untuk menyingkirkan kuprum, zink, kromium dan sianida daripada air buangan penyudah logam. Karbon teraktif ini melalui proses pengubahsuaian permukaan dengan menggunakan tetrabutyl ammonium iodida dan natrium dietil ditiokarbamat. Mereka berpendapat bahawa kaedah ini telah meningkatkan kapasiti penyerapan karbon dan seterusnya dapat mengurangkan kos penyingkiran logam-logam tersebut. Hasilnya, mereka mendapati bahawa karbon yang diubahsuai oleh natrium dietil ditiokarbamat mempunyai kapasiti penyingkiran yang berkesan untuk kuprum sebanyak 4 kali, zink juga 4 kali dan kromium sebanyak 2 kali berbanding karbon biasa.

1.3 Kaedah Perawatan Air Buangan

1.3.1 Kaedah Fizik

Kaedah ini merupakan kaedah perawatan yang ringkas dan hanya melibatkan proses fizikal. Contoh kaedah fizik adalah penurasan, pemecahan pepejal kepada bentuk lebih kecil (*comminution*), pemendapan, pengapungan dan penjerapan. Penurasan merupakan proses penyingkiran zarah kasar dan pepejal termendap melalui turasan. Penyingkiran zarah melalui penurasan boleh dibahagikan kepada dua kumpulan yang besar iaitu penuras *deep-bed* dan penuras permukaan. Penuras *deep-bed* merupakan penuras tradisional yang terdiri daripada medium granular yang telus (biasanya pasir silika) dan dapat mengalirkan air melalui liang kecil dan material berbentuk zarah akan tertinggal di atas penuras. Penuras permukaan memisahkan zarah melalui mekanisme penapisan atau halangan. Penuras ini terdiri daripada fabrik atau membran yang membenarkan air melaluinya berdasarkan perbezaan tekanan atau magnitud dan menghalang zarah melaluinya (Casey, 1997).

Melalui kaedah pemecahan pepejal (*comminution*), pepejal yang kasar dikisar untuk mendapatkan saiz lebih kecil dan seragam. Pemendapan pula adalah proses yang sesuai untuk mengasingkan pepejal terampai daripada air buangan. Biasanya kaedah ini diaplikasikan bersama kaedah penggumpalan kimia. Setelah tindak balas berlaku, gumpalan yang terbentuk dibiarkan mendap ke dasar bekas dan seterusnya dapat dipisahkan daripada air buangan (Cheremisinoff, 1995).

Selain pemendapan, proses pengapungan juga merupakan kaedah fizik yang biasa digunakan untuk menyingkirkan zarah di dalam air buangan. Pengapungan dilakukan apabila zarah di dalam pepejal terampai mempunyai graviti spesifik yang lebih rendah daripada medium yang termendap di dasar bekas. Pepejal terampai ini dibiarkan terapung ke permukaan dan disingkirkan melalui proses mempati (*skimming*) (Casey, 1997). Dalam kebanyakan aplikasi proses pengapungan, graviti spesifik yang efektif direndahkan dengan dibantu oleh penggunaan buih-buih gas. Dengan itu, proses ini dapat digunakan secara meluas untuk berbagai-bagai jenis pepejal terampai di mana graviti spesifiknya berbeza sedikit sahaja berbanding medium yang termendap.

Bagi kaedah penjerapan, karbon teraktif adalah bahan yang digunakan untuk menjerap. Karbon ini dapat digunakan secara maksimum kerana keupayaannya menjerap bahan organik terlarut yang tegar dan bahan organik terbiodegradasi. Dalam setengah-setengah kes, karbon teraktif bentuk granular digunakan sebagai penuras untuk menyingkirkan material koloid dan terampai (Cheremisinoff, 1995). Biasanya kaedah fizik digunakan sebagai kaedah pra-perawatan atau langkah awal perawatan air buangan dan digabungkan bersama kaedah kimia atau kaedah biologi.

Deng (2007) telah menggunakan kaedah fizik bersama kaedah kimia untuk menyingkirkan sebatian organik yang terdapat dalam takungan larut resap secara pengoksidaan oleh reagen Fenton. Beliau mendapati bahawa pH larutan dan dosej reagen Fenton yang tepat telah menambahkan penurunan COD. Kajian oleh Phan *et al.* (2006) adalah contoh kajian perawatan air buangan

dengan kaedah penjerapan oleh karbon teraktif. Mereka menghasilkan karbon teraktif dengan menggunakan selulosa pokok jut dan pokok kelapa yang diaktifkan secara fizikal melalui pemanasan dan secara kimia oleh asid fosforik. Karbon teraktif yang terhasil berjaya menjerap pewarna dan ion logam.

1.3.2 Kaedah Biologi

Kaedah biologi digunakan secara meluas dalam aplikasi perawatan air buangan untuk menyingkirkan sebatian biologi yang boleh berdegradasi secara separa atau sepenuhnya. BOD merupakan parameter yang mengukur kuantiti oksigen yang diperlukan untuk mengoksidakan sebatian organik yang hadir selepas proses penderaman selama 5 hari pada 20 °C. Antara kaedah biologi yang biasa digunakan adalah penggunaan reaktor, proses aerob, penghadaman anaerob, pengudaraan lagun, lagun anaerob dan sebagainya. Terdapat 3 jenis reaktor yang ideal untuk digunakan dalam perawatan air buangan secara biologi iaitu reaktor berkelompok, reaktor tidak bercampur dan reaktor campuran sempurna (Cheremisinoff, 1994).

Perawatan air buangan melalui proses aerob pula melibatkan mikroorganisma yang menggunakan bahan organik dengan kehadiran oksigen untuk pertumbuhan sel. Karbon dioksida dan air juga dihasilkan sebagai produk akhir (Cheremisinoff, 1994).

Contoh perawatan air buangan secara biologi adalah kajian oleh Zylla *et al.* (2006). Mereka telah memadankan kaedah penurasan membran dengan kaedah biologi untuk merawat air buangan industri tekstil dan mendapati bahawa

penurasan secara nano telah menyingkirkan warna hampir 90 % dan proses biodegradasi tanpa oksigen (*anoxic*) telah menurunkan nilai COD sebanyak 50 %. Contoh lain adalah kajian oleh Eker dan Kargi (2006) yang menggunakan kaedah perawatan biologi melalui penggunaan reaktor berus biofilem bergilir untuk merawat air buangan sintetik yang mengandungi para-klorofenol dan hasilnya adalah sangat memuaskan. Chen dan Gu (2006) pula menggunakan kaedah biojisim enapcemar teraktif untuk merawat air buangan sintetik bagi menyingkirkan kromium. Mereka mendapati bahawa kandungan oksigen terlarut, ketumpatan biojisim, kandungan kromium, suhu, masa tindak balas serta kandungan glukos telah mempengaruhi keberkesanan penyingkiran kromium.

1.3.3 Kaedah Kimia

Perawatan air buangan secara kimia telah dikaji dan berkembang sejak dahulu lagi. Namun, penggunaannya terbantut apabila perhatian dialihkan kepada kaedah perawatan secara biologi disebabkan kos bahan kimia yang tinggi pada ketika itu (Culp, 1967 dan Culp *et al.*, 1978).

Kini, perawatan air buangan secara kimia semakin diminati terutama untuk air buangan yang tidak mampu dirawat secara strategi perawatan konvensional biologi. Perawatan secara biologi tidak selalunya berkesan terutama untuk keadaan tertentu seperti aliran sisa atau air buangan berkala, air buangan yang mengandungi toksik terhadap pertumbuhan biologi serta air buangan yang mengandungi bahan tidak terbiodegradasi. Proses kimia yang digunakan untuk perawatan air buangan adalah dengan menukarkan logam

terlarut kepada bentuk pepejal yang termendap melalui pemendakan oleh bahan beralkali seperti garam hidroksida, garam karbonat dan garam klorida (Elmaleh *et al.* 1996 dan Alves *et al.* 2005). Garam ferum atau aluminium terlarut dan agen penggumpalan/pengkelompokan organik seperti polielektrolit juga boleh digunakan untuk membantu pembentukan gumpalan/kelompok atau mendakan logam tersebut dan seterusnya dapat mendap ke dasar bekas atau diapungkan. Selain itu, bahan toksik seperti sianida yang digunakan dalam industri perlombongan dan industri penyudah logam boleh ditukarkan kepada bentuk tidak toksik seperti karbon dioksida dan nitrogen melalui pengoksidaan dengan klorin. Di samping itu, proses kimia juga menghapuskan bahan pencemar organik melalui pengoksidaan oleh ozon atau hidrogen peroksida secara individu atau kombinasi bersama mungkin dan/atau dengan kehadiran cahaya ultraviolet (van Loon dan Duffy, 2000).

1.4 Penggumpalan, Pengkelompokan dan Pemendakan Kimia

Antara proses kimia yang digunakan dalam perawatan air buangan ketika ini, penggumpalan-pengkelompokan telah mendapat perhatian meluas kerana kaedah ini sangat berkesan untuk penyingkiran bahan pencemar air (Semerjian dan Ayoub, 2003).

Secara amnya, ampaiian koloid air buangan mengandungi zarah bercas negatif. Apabila zarah mempunyai cas yang sama, tenaga penolakan antaranya akan menstabilkan ampaiian koloid tersebut dan menghalang zarah ini terkumpul untuk membentuk gumpalan. Proses penggumpalan adalah kompleks dan

memerlukan beberapa mekanisme untuk mencapai keadaan nyahstabil yang membenarkan zarah-zarah tersebut terkumpul dan membentuk gumpalan, seterusnya dapat disingkirkan. Penggumpalan boleh dicapai melalui penambahan bahan kimia dan percampuran. Proses ini digunakan untuk meningkatkan darjah penyingkiran jumlah pepejal terampai (TSS), keperluan oksigen biokimia (BOD), keperluan oksigen kimia (COD) dan populasi bakteria dalam proses perawatan air buangan (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Pengkelompokan pula adalah proses pembentukkan jambatan di antara zarah yang telah dinyahstabil untuk menghasilkan kelompok yang lebih besar dan mudah disingkirkan. Proses pengkelompokan biasanya digunakan secara bersama dengan proses penggumpalan. Kedua-dua proses ini dicapai dengan percampuran secara perlahan antara ampai yang telah dinyahstabil untuk mewujudkan peluang bagi zarah-zarah di dalamnya bertembung antara satu sama lain dan membentuk jambatan di antaranya. Maka, proses pengkelompokan akan menggalakkan pegenapan melalui pertambahan saiz zarah yang akhirnya menjadi berat dan mendap ke bawah (Tchobanoglous dan Burton, 1991).

Agen penggumpalan dan pengkelompokan yang biasa digunakan dalam proses perawatan air buangan dapat dibahagikan kepada dua kumpulan iaitu:

- a) sebatian takorganik seperti garam logam aluminium, ferum dan sebagainya.
- b) polimer organik seperti polielektrolit

Garam-logam digunakan secara meluas kerana kecekapannya yang tinggi dan kos yang rendah (Diamadopoulos dan Vlachos, 1996 dan Jiang *et al.*, 1993). Garam aluminium boleh membentuk polimer yang efektif untuk bertindak sebagai agen penggumpalan dan pengkelompokan. Polialuminium klorida (PAC) adalah terbitan daripada Al^{3+} dan mempunyai beberapa kebaikan jika dibandingkan dengan garam-logam yang lain, iaitu (Rebhun dan Lurie, 1993):

- a) meningkatkan pembentukan kelompok (*floc*)
- b) jumlah enapan yang rendah
- c) berkesan untuk julat pH yang luas

Kecekapan proses penggumpalan dan pengkelompokan dipengaruhi oleh agen penggumpalan dan pengkelompokan yang digunakan, dosej agen, pH larutan dan kekuatan ionik, kepekatan dan keadaan semulajadi bahan organik yang terdapat di dalam air buangan (Randtke, 1988).

Fenomena penggumpalan dan pengkelompokan adalah sangat bergantung kepada pH di mana pH mempengaruhi logam polimer yang terbentuk apabila agen penggumpalan dan pengkelompokan dilarutkan ke dalam air (Stumm dan Morgan, 1962). Randtke (1988) telah merumuskan bahawa pengaruh pH ke atas penggumpalan dan pengkelompokan sebagai satu keseimbangan antara dua daya tanding iaitu :

- (i) antara H^+ dengan hasil hidrolisis logam bagi ligan organik.
- (ii) antara ion hidroksida dan anion organik bagi hasil hidrolisis logam.

Banyak kajian telah dijalankan untuk menunjukkan keberkesanan penggunaan agen penggumpalan dan pengkelompokan. Huseyin (2005) telah mengkaji

penggunaan agen penggumpalan dan pengkelompokan bersama dengan kaedah ozonisasi untuk merawat air buangan industri tekstil dan hasilnya adalah baik. Vimal *et al.* (2005) pula telah merawat air buangan industri pulpa dan kertas secara dua peringkat di mana pada peringkat pertama PAC digunakan sebagai agen penggumpalan dan pengkelompokan dan peringkat kedua menggunakan hampas batang tebu sebagai penjerap. Keputusan yang diperolehi adalah sangat baik dengan penyingkiran warna dan COD sebanyak 87 % dan 95 %.

Proses pemendakan kimia pula menggunakan konsep penambahan reagen yang sesuai untuk menukarkan bahan-bahan tak organik larut kepada mendakan tidak larut. Mendakan ini kemudiannya dikelompokkan dan dibiarkan terenap. Seterusnya mendakan tadi disingkirkan melalui turasan. Proses pemendakan kimia ini adalah berkesan untuk perawatan air buangan kerana proses ini menggalakkan pemendapan, penyelarasan pH, penyingkiran nitrogen serta fosforus dan pengawalan bau dan enapcemar (Mirbagheri dan Hosseini, 2004).

1.5 Kaedah Perawatan COD Air Buangan Industri

Terdapat pelbagai kaedah yang digunakan di seluruh dunia untuk merawat COD. Kaedah yang digunakan dalam penyelidikan ini adalah penjerapan oleh karbon teraktif dan pengoksidaan kimia oleh natrium metaperiodat (NaIO_4), kalium permanganat (KMnO_4) dan reagen Fenton.

1.5.1 Perawatan COD Menggunakan Kaedah Penjerapan oleh Karbon Teraktif

Karbon teraktif adalah karbon yang diproses pada suhu tinggi bersama agen pengaktif fizikal atau agen pengaktif kimia yang menghasilkan struktur zarah yang mempunyai liang di dalamnya (Bansode *et al.*, 2004). Karbon teraktif ini telah digunakan secara meluas sejak beberapa tahun lalu dalam aplikasi perawatan air buangan.

Bahan asas karbon teraktif terdiri daripada pelbagai jenis bahan mentah organik seperti kayu, lignit, tanah gambut, tempurung kelapa dan sisa petroleum. Karbon teraktif yang terhasil mempunyai sifat yang berbeza bergantung kepada jenis bahan asas yang digunakan dan cara bahan organik ini diaktifkan (AWWA, 1971).

Karbon teraktif dapat dibahagikan kepada 2 kelas utama iaitu karbon teraktif berbentuk granul yang biasanya digunakan untuk proses penjerapan gas dan wap, dan karbon teraktif berbentuk serbuk yang biasanya digunakan untuk penulenan cecair (Bansode *et al.*, 2004).

Karbon teraktif berfungsi sebagai agen penjerap yang menjerap zarah-zarah yang terdapat dalam air buangan melalui daya tarikan van der Waals. Zarah-zarah ini akan terlekat pada permukaan karbon, diserap masuk dan terperangkap dalam liang-liang karbon tersebut (Reynolds dan Richard, 1996).

Karbon teraktif adalah kaedah yang paling popular digunakan dalam perawatan air buangan berwarna terutama sekali untuk pewarna kation, berasid dan reaktif (Raghavacharya, 1997). Namun, Hoa *et al.* (2000) pula menyatakan

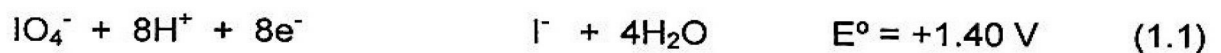
bahawa penyerapan warna oleh karbon teraktif hanya berjaya untuk kumpulan pewarna tertentu sahaja (bergantung kepada jenis ion dan sifat hidrofobik) untuk jenis karbon yang digunakan pada julat pH tertentu. Santhy dan Selvapathy (2004) telah membuktikan bahawa karbon teraktif yang diperbuat daripada sabut kelapa berkesan untuk menyingkirkan logam berat yang terdapat dalam air buangan industri pengilangan logam. Seterusnya, Santhy dan Selvapathy (2005) sekali lagi telah membuktikan bahawa karbon teraktif sabut kelapa ini bukan sahaja berkesan untuk menyingkirkan warna malah sesuai untuk menurunkan nilai COD air buangan industri tekstil.

1.5.2 Perawatan COD Menggunakan Kaedah Pengoksidaan Kimia

1.5.2.1 Perawatan COD Menggunakan Agen Pengoksidaan NaIO_4

NaIO_4 digunakan secara meluas untuk pengoksidaan pelbagai jenis substrat organik. Pengoksidaan oleh NaIO_4 biasanya dijalankan di dalam air, namun untuk substrat organik yang tidak larut di dalam air, pelarut organik seperti metanol, etanol, 1,4-dioksan, aseton dan metil sianida boleh digunakan (Burke dan Danheiser, 2000).

NaIO_4 merupakan agen pengoksidaan yang kuat dengan $E^\circ = +1.40 \text{ V}$. Greenberg *et al.* (1992) menyatakan bahawa:



Sebagai agen pengoksidaan, NaIO_4 banyak digunakan untuk:

- (i) mengoksidakan sulfida kepada sulfoksida
- (ii) mengoksidakan selenida kepada selenoksida

- (iii) pengoksidaan fenol dan terbitannya
- (iv) pengoksidaan indol dan tetrahidro- β -karbolin.

NaIO_4 mempunyai berat molekul 213.89 dan hadir dalam bentuk kristal tetragon berwarna putih atau tidak berwarna (Blyhe, 2003).

1.5.2.2 Perawatan COD Menggunakan Agen Pengoksidaan KMnO_4

KMnO_4 merupakan agen pengoksidaan yang biasa digunakan dalam proses pengoksidaan kimia secara in-situ untuk mengoksidakan bahan pencemar organik. Untuk aplikasi permanganat, larutan disediakan daripada kristal kalium permanganat (KMnO_4) pada kepekatan tertentu dan dimasukkan ke dalam sampel air buangan.

Pemilihan pH yang sesuai dan kepekatan KMnO_4 adalah penting bagi memastikan pengoksidaan bahan pencemar organik adalah optimum. Jika larutan akueus menjadi berasid disebabkan penambahan asid mineral, kadar tindak balas meningkat. Hal ini kemungkinan besar disebabkan oleh terhasilnya asid permanganik (telah dikenali sebagai agen pengoksidaan yang kuat). Kadar tindak balas juga meningkat dengan penambahan natrium atau kalium hidroksida. Telah dicadangkan bahawa keadaan ini disebabkan pengionan bahan pencemar organik terturun (Burke dan Danheiser, 2000).

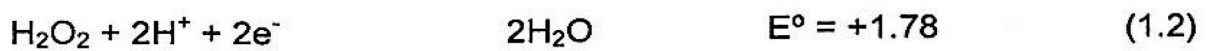
Dalam keadaan berasid, permanganat diturunkan kepada garam mangan(II) atau mangan(III). Keadaan ini memudahkan tindak balas. Namun, dalam keadaan biasa, hasil yang terturun adalah dalam bentuk pepejal gelatin yang mana komponen utamanya adalah mangan dioksida (MnO_2). Hasil ini sukar

diasingkan daripada larutan. Oleh itu, untuk skala makmal hasil yang terturun tidak dipisahkan sehinggalah semua MnO_2 diturunkan dengan menambahkan HCl. Untuk skala industri, MnO_2 dipisahkan melalui penurasan atau penyesaran (Burke dan Danheiser, 2000).

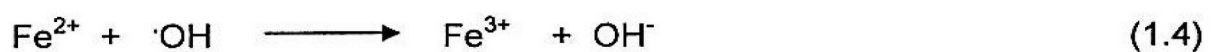
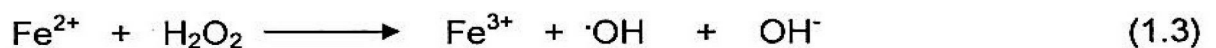
Dianne *et al.* (2001) telah membandingkan penggunaan $KMnO_4$ dan reagen Fenton sebagai agen pengoksidaan terhadap sisa buangan organik. Mereka mendapati bahawa apabila $KMnO_4$ digunakan ke atas sisa organik yang mempunyai karbon yang rendah, berasid atau beralkali pada kadar 15-20 g/kg, 90 % atau lebih bahan organik mudah meruap seperti trikloroetilena dan tetrakloroetena dan 99 % bahan organik poliaromatik seperti naftalena, pirena dan fenantrena telah terturun. Mereka juga mendapati bahawa keberkesanan penggunaan $KMnO_4$ dan reagen Fenton dalam kajian ini bergantung kepada kadar agen pengoksidaan yang digunakan dan masa tindak balas. Daifullah *et al.* (2007) pula telah menggunakan $KMnO_4$ untuk mengolah karbon teraktif daripada batang padi secara pengoksidaan fasa cecair. Mereka mendapati bahawa kaedah ini mempunyai potensi yang baik kerana kos yang murah dan berkesan untuk menyingkirkan anion florida yang hadir dalam larutan akueus dan berkesan untuk tujuan pengurusan alam sekitar.

1.5.2.3 Perawatan COD Menggunakan Agen Pengoksidaan Reagen Fenton

Hidrogen peroksida (H_2O_2) merupakan agen pengoksidaan yang kuat dengan $E^{\circ} = +1.78$. Persamaan tindak balas separuh sel adalah seperti di bawah (Dickson, 2000) :



Proses pemangkinan H_2O_2 oleh ferum(II) sulfat merupakan proses pengoksidaan termaju yang paling kerap digunakan dalam perawatan air buangan. Pada tahun 1894, Fenton telah menerbitkan sebuah laporan kajian yang menerangkan bagaimana ferum berbentuk ferus dengan kehadiran agen pengoksidaan telah menghasilkan satu larutan yang mempunyai kuasa pengoksidaan yang mengagumkan. Larutan inilah yang dinamakan reagen Fenton (Zhang *et al.*, 2005). Reagen ini menghasilkan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) melalui tindak balas rantai antara ion ferus dan H_2O_2 . Pengoksidaan sebatian organik (RH) oleh reagen Fenton dapat dilihat dalam persamaan tindak balas rantai di bawah (Kang dan Hwang, 2000 dan Neyens dan Baeyens, 2003) :



Dalam proses Fenton, ferum dan H_2O_2 adalah dua bahan kimia utama yang menentukan kos operasi dan keberkesanan proses tersebut. Pelbagai kajian telah dijalankan untuk mencari keadaan tindak balas yang optimum dan mengkaji asas utama proses ini. Yoo *et al.* (2001) telah menggunakan reagen Fenton bersama dengan agen penggumpalan untuk membuang bahan organik tegar dalam larut resap dan telah berjaya mendapatkan keadaan tindak balas yang optimum. Rivas *et al.* (2003) pula menggunakan reagen Fenton untuk merawat larut resap yang stabil dan mendapati bahawa keadaan pengoksidaan

katalis tidak mempengaruhi keberkesanan proses Fenton untuk menurunkan nilai COD.

1.6 Spektroskopi Penyerapan Atom (AAS) – Kaedah Nyalaan Udara-Asetilena

Spektroskopi Penyerapan Atom digunakan untuk menentukan kandungan logam dalam air buangan yang dikaji. Berdasarkan kaedah ini, larutan disedut ke dalam nyalaan dan sebatian organik diceraikan secara terma kepada wap beratom. Penyerapan atom merujuk kepada penyerapan tenaga daripada sumber cahaya, diikuti dengan pengurangan kuasa sinaran yang dipindahkan menerusi nyala. Pengukuran penyerapan ini berpadanan dengan Spektroskopi Penyerapan Atom (Abas *et al.*, 1990 dan Christian, 2004).

Spektrometer penyerapan atom memerlukan sumber pemancaran, pengatom, monokromator, dan pengesan.

Alatan ini digunakan secara meluas kerana kepekaannya yang tinggi dan dapat menghasilkan keputusan dalam julat yang luas. Oleh itu, alatan ini sangat sesuai digunakan untuk sampel dengan julat kepekatan yang luas.

1.7 Keperluan Oksigen Kimia (COD)

COD merupakan parameter pengukuran kekuatan bagi suatu bahan pencemar kimia (bahan organik) yang terkandung di dalam air. Ukuran ini berdasarkan tindak balas bahan pencemar kimia dengan oksigen terlarut di dalam air. Oleh itu, COD adalah ukuran jumlah oksigen yang diperlukan dalam

tindak balas kimia bahan pencemar di dalam air. Ukuran ini tidak menggambarkan bahan pencemar tertentu kerana ukuran dibuat secara total (Vesilind *et al.*, 1988).

Oksigen yang setara dengan bahan organik yang dioksidakan disukat menggunakan agen pengoksidaan yang kuat. Kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$), biasa digunakan kerana ia merupakan agen pengoksidaan yang baik, murah dan mudah diperolehi dalam bentuk yang tulen (Vesilind *et al.*, 1988).

Kaedah yang digunakan dalam penyelidikan ini adalah kaedah yang mudah dalam penentuan COD air buangan. Argentum sulfat (Ag_2SO_4) digunakan sebagai mangkin untuk proses pengoksidaan sesetengah kelas komponen organik sahaja. Kebanyakan bahan organik juga dapat dioksidakan oleh campuran kromat dan asid sulfurik yang mendidih (Greenberg *et al.*, 1992). Campuran reagen COD dan sampel air buangan direfluks selama 2 jam dalam reaktor dengan suhu 150 °C. Jika didapati wujud gangguan terhadap ujian COD oleh beberapa bahan halida seperti ion klorida, keadaan ini diatasi dengan penambahan merkuri sulfat ($HgSO_4$) kepada campuran reagen COD dan sampel air buangan sebelum prosedur refluks dimulakan (Sawyer *et al.*, 1994).

1.8 Objektif Penyelidikan

Terdapat sebuah kilang di Pulau Pinang yang mempunyai air buangan dengan nilai COD dan kandungan logam berat yang tinggi. Masalah timbul apabila kaedah rawatan sedia ada tidak dapat memberikan hasil akhir seperti yang ditetapkan oleh undang-undang di Malaysia. Perawatan air buangan

bukanlah sesuatu yang mudah kerana ia memerlukan kajian terperinci disebabkan setiap air buangan mempunyai kandungan yang berbeza. Oleh itu, kaedah rawatannya juga berbeza. Tujuan kajian ini dijalankan adalah:

- a) mendapatkan kaedah paling berkesan untuk menyingkirkan logam berat daripada air buangan penyudah logam.
- b) mendapatkan kaedah paling berkesan untuk menurunkan nilai keperluan oksigen kimia air buangan penyudah logam.
- c) menilai kos yang diperlukan untuk setiap kaedah rawatan air buangan penyudah logam.
- d) mendapatkan gabungan kaedah rawatan yang berkesan dengan kos yang minimum.
- e) mendapatkan kaedah perawatan yang memenuhi had piawai logam berat dan keperluan oksigen kimia yang tercatat dalam Piawai B, Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974, Peraturan-Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Kumbahan dan Efluen-Efluen Perindustrian) 1979.

BAB DUA

EKSPERIMEN

2.1 Bahan Kajian

Bahan kajian adalah air buangan industri penyudah logam yang diperolehi daripada salah sebuah kilang di Bayan Lepas, Pulau Pinang. Kilang tersebut menghasilkan alat-alat pembedahan jenis besi. Proses pembersihan alat-alat ini dengan air menghasilkan air buangan yang dialir keluar sebagai kumbahan industri. Namun, beberapa parameter perlu dikaji bagi memastikan Piawai B, Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974 dipenuhi. Jika tidak, proses perawatan perlu dijalankan supaya kumbahan tersebut tidak membahayakan alam sekitar.

2.2 Radas dan Alatan

Selain daripada radas biasa yang digunakan di dalam makmal, alatan utama lain yang digunakan dalam kajian ini ialah spektrofotometer penyerapan atom berjenama *Perkin Elmer* model 3100, spektrofotometer ultralembayung-nampak berjenama *Hach* model DR/2010, reaktor COD berjenama *Hach* dan neraca penimbang digital jenama *Denver* model AA-160. Di samping itu, meter pH berjenama *Jenco* model CyberScan 500 dan pengacau berputar berjenama *Luckham* model R100 juga digunakan.

2.3 Bahan Kimia

Bahan kimia utama yang digunakan dalam kajian ini adalah aluminium sulfat terhidrat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (alum) gred industri, polialuminium klorida (PAC) gred industri, kalsium klorida gred analisis (CaCl_2), natrium sulfit gred analisis (NaSO_3), kalium dikromat gred analisis (>99.0 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ferum sulfat gred analisis (FeSO_4) dan merkuri sulfat gred analisis (HgSO_4) diperolehi daripada Fluka Chemica. Selain itu, natrium dimetilditiokarbamat gred analisis (40 % Namet) diperolehi daripada Buckman, hidrogen peroksida gred analisis (30 % H_2O_2) daripada System, kalium permanganat gred analisis (>99.0 % KMnO_4), asid sulfurik (95-97 % H_2SO_4), natrium hidroksida gred analisis (>99.0 % NaOH) dan asid nitrik gred analisis (67-69 % HNO_3) daripada R&M Chemicals. Akhir sekali, natrium metaperiodat gred analisis (>99.8 % NaIO_4) diperolehi daripada Merck.

2.4 Penyediaan Reagen dan Larutan Piawai

2.4.1 Penyediaan Reagen COD Berjulat Tinggi

Bagi menyediakan reagen COD berjulat tinggi iaitu 0 hingga 1500 mg/L, sebanyak 14.8 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dilarutkan ke dalam 200 mL air ternyah ion. Kemudian, 18 g AgSO_4 dilarutkan ke dalam 800 mL asid sulfurik pekat 98 %. Kedua-dua larutan ini dicampur perlahan-lahan di dalam enam bikar 500 mL berasingan dengan kaedah rendaman air. Kaedah ini digunakan bagi mengurangkan kesan haba yang terhasil apabila kedua-dua larutan tadi bercampur. Setelah sejuk, reagen COD itu dipindahkan ke dalam botol gelap.

Penyediaan reagen COD berjulat rendah iaitu 0 hingga 150 mg/L adalah sama seperti reagen berjulat tinggi kecuali berat $K_2Cr_2O_7$ yang digunakan hanya 0.9340 g.

2.4.2 Penyediaan Larutan Piawai Kalium Hidrogen Ftalat (KHP)

Sebanyak 0.4251 g KHP dilarutkan ke dalam air ternyah ion. Kemudian, larutan tersebut dicairkan dengan air ternyah ion kepada 1000 mL dalam kelalang volumetrik 1000 mL bagi menghasilkan larutan COD bernilai 500 mg/L.

2.4.3 Penyediaan Larutan Piawai 1000 mg/L Logam Berat

- (i) Penyediaan larutan piawai 1000 mg/L ferum (II).

Sebanyak 7.0213 g garam $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dilarutkan ke dalam air ternyah ion dan ditambah dengan sedikit asid sulfurik pekat (95-97 % H_2SO_4). Larutan dipindahkan ke dalam kelalang volumetrik 1000 mL dan dicairkan ke paras tanda dengan air ternyah ion. Pencairan dilakukan untuk menyediakan larutan piawai ferum pada kepekatan 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L dan 10 mg/L.

- (ii) Penyediaan larutan piawai 1000 mg/L kromium (III).

Sebanyak 2.8281 g $K_2Cr_2O_7$ dilarutkan ke dalam air ternyah ion dan ditambah dengan 1.5 mL asid nitrik pekat (67-69 % HNO_3). Larutan dipindahkan ke dalam kelalang volumetrik 1000 mL dan dicairkan ke paras tanda dengan air ternyah ion. (Greenberg *et al.*, 1992). Pencairan

dilakukan untuk menyediakan larutan piawai kromium pada kepekatan 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L dan 10 mg/L.

(iii) Penyediaan larutan piawai 1000 mg/L zink (II).

1.0000 g logam zink dilarutkan ke dalam 50 mL asid hidroklorik 6M. Kemudian, larutan dipindahkan ke dalam kelalang volumetrik 1000 mL dan dicairkan ke paras tanda dengan air ternyah ion. (Greenberg *et al.*, 1992). Pencairan dilakukan untuk menyediakan larutan piawai zink pada kepekatan 0.25 mg/L, 5 mg/L, 0.75 mg/L dan 1 mg/L.

(iv) Penyediaan larutan piawai 1000 mg/L nikel (II).

2.0562 g garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dilarutkan dengan sedikit air ternyah ion. Kemudian, larutan dipindahkan ke dalam kelalang volumetrik 1000 mL dan dicairkan ke paras tanda dengan air ternyah ion. Pencairan dilakukan untuk menyediakan larutan piawai nikel pada kepekatan 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L dan 10 mg/L.

2.5 Penentuan COD Larutan Piawai Kalium Hidrogen Ftalat (KHP)

Untuk menentukan kandungan COD larutan piawai KHP, sebanyak 3.0 mL reagen COD dipipetkan ke dalam sel dan setengah sudip kecil merkuri sulfat ditambah. Kemudian, 2.0 mL larutan piawai KHP pula dimasukkan, sel ditutup rapat dan digoncang perlahan-lahan beberapa kali bagi memastikan larutan di dalamnya sekata. Blank disediakan dengan menggantikan larutan piawai KHP dengan air ternyah ion. Sel-sel tadi kemudiannya diletakkan ke dalam reaktor COD dan direfluks pada suhu 150 °C selama 2 jam. Setelah sel dikeluarkan dan