

Pengoksidaan Elektrokimia C. I. Reactive Orange 4 Menggunakan Elektrod Komposit Dwilogam (Electrochemical Oxidation of C. I. Reactive Orange 4 Using Bimetallic Composite Electrodes)

NORAZZIZI NORDIN & MOHAMED ROZALI OTHMAN*

ABSTRAK

Elektrod komposit dwilogam yang disediakan hasil campuran serbuk argentums (Ag) dan karbon (C) (dinamakan AgC-PVC) memberikan hasil elektrolisis larutan pewarna C. I. Reactive Orange 4 (RO4) yang tidak berwarna dan tanpa penghasilan enapan lumpur berbanding elektrod komposit dwilogam lain. Perbezaan nisbah komposisi serbuk Ag:C (30:70, 50:50 and 70:30) dalam penyediaan elektrod seterusnya diuji untuk melihat kesan perbezaan komposisi ini terhadap penyahwarna RO4. Melalui persamaan Tafel yang diperoleh, elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ yang menggunakan komposisi 30% Ag dan 70% C memberikan nilai perubahan ketumpatan arus, i_o yang lebih tinggi iaitu 3.555 mA/cm² berbanding elektrod lain. Elektrod ini mempunyai aktiviti pemangkinan elektrokimia yang lebih baik berbanding elektrod lain. Hasil proses elektrolisis elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ terhadap larutan RO4 telah dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Nampak dan didapati proses degradasi kumpulan azo dalam pewarna tersebut telah berlaku selepas proses elektrolisis yang menghasilkan larutan tidak berwarna.

Kata kunci: Elektrod komposit dwilogam; pengoksidaan elektrokimia; penyahwarna

ABSTRACT

Bimetallic composite electrode prepared from mixture of argentums (Ag) and carbon (C) powder (known as AgC-PVC) becomes the best electrode to decolorize C. I. Reactive Orange 4 (RO4) solution without sludge formation in the end of electrolysis process. Three ratios of Ag:C powder (30:70, 50:50 and 70:30) have been used for preparation of electrode to investigate the effect of electrode composition toward decolorization of RO4 solution. From Tafel equation obtained, the value of exchange current density, i_o for $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ prepared from 30% Ag and 70% C is 3.555 mA/cm² becomes the highest than other electrodes. This electrode gives the best electrocatalytic activity compared to others. The clear solution produced after electrolysis of RO4 was analyzed by UV-VIS spectrophotometer to identify the level of decolorization. The UV-Vis spectrum shows that degradation of azo group occurs in RO4 structure to produce clear solution after electrolysis process.

Keywords: Bimetallic composite electrode; decolorization; electrochemical oxidation

PENGENALAN

Industri tekstil merupakan industri yang paling mendapat perhatian kerana penggunaan bahan kimia dan tenaga yang tinggi serta penghasilan air sisa berwarna yang tinggi dan mampu meningkatkan pencemaran air (Raghu & Ahmad Basha 2007). Penggunaan bahan pewarna dalam industri tekstil adalah tinggi kerana hanya 60-90% sahaja daripada jumlah pewarna yang digunakan melekat pada tekstil manakala selebihnya disingkirkan dalam air basuhan (López-Grimau & Gutiérrez 2006). Kebanyakan daripada bahan pewarna yang digunakan dalam industri tekstil merupakan pewarna reaktif yang mengandungi kumpulan azo dan antrakuinon. Pengumpulan pewarna reaktif ini dalam alam semula jadi akan memberi masalah kepada alam sekitar dan kesihatan manusia. Oleh itu, rawatan terhadap air sisa industri tekstil perlu dilakukan bagi memastikan air sisa yang dilepaskan ke persekitaran adalah selamat dan mematuhi undang-undang.

Pelbagai kaedah penyahwarna air sisa industri tekstil yang telah dilaporkan terbahagi kepada proses kimia, fizikal dan biologi (Robinson et al. 2001). Proses biologi adalah tidak efisien dalam penyahwarna kerana memerlukan kawasan penyimpanan yang luas serta memerlukan masa rawatan yang lama. Proses kimia dan fizikal lebih banyak digunakan namun menghasilkan sisa pepejal yang memerlukan rawatan lanjutan. Oleh itu, sistem rawatan dengan kaedah fizikal, biologi dan kimia adalah tidak sesuai bagi merawat air sisa industri tekstil secara berkesan disebabkan oleh perbezaan pada sifat air sisa tersebut dan juga nilai COD yang tinggi (Körbahti & Tanyolac 2007).

Sejak beberapa tahun kebelakangan ini, kaedah elektrokimia dilihat mempunyai keistimewaan dalam rawatan air sisa industri tekstil. Kaedah ini mampu menyingkirkan sebatian pencemar dalam air sisa dengan pengurusan sumber tenaga yang optimum (Del Rio

et al. 2009). Rawatan secara elektrokimia merupakan satu teknologi baru yang boleh digunakan untuk menyingkirkan bahan pencemar organik dan tak organik dalam air sisa. Pewarna reaktif selalunya adalah sukar untuk terbiodegradasi tetapi menggunakan kaedah ini, pewarna tersebut dapat dipecahkan kepada molekul kecil yang tidak berwarna dan dapat disingkirkan (Riera-Torres & Gutiérrez 2010).

Elektrod kerja memainkan peranan yang utama dalam kajian elektrokimia kerana ia berfungsi sebagai tempat berlakunya proses pengoksidaan dan pemangkinan elektrokimia. Pemilihan bahan untuk pembinaan elektrod kerja adalah sangat penting bagi menentukan kecekapan tindak balas selain kestabilan dan kereaktifan aktiviti elektrokatalik turut diberi perhatian (Ihos et al. 2005). Dalam kajian terdahulu yang melibatkan penyahwarnaan pewarna tekstil dan air sisa industri tekstil, pelbagai jenis elektrod kerja telah diuji. Antara elektrod kerja yang digunakan adalah seperti grafit (Awad & Abo Galwa 2005), gentian karbon teraktif (Fan et al. 2006; Fenyun et al. 2008), Pt (Basiri Parsa et al. 2009; Del Rio et al. 2009; Gupta et al. 2007; Raghu & Ahmad Basha 2007), intan terdop boron (Fernandes et al. 2004; Panizza & Cerisola 2008; Saez et al. 2007) dan *anod dimensi stabil* (DSA) (Ihos et al. 2005; Malpass et al. 2008; Mohan et al. 2007; Rajkumar et al. 2007).

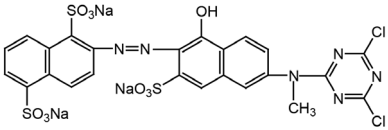
Kajian ini menggunakan elektrod komposit dwilogam sebagai elektrod kerja. Elektrod komposit dwilogam merupakan campuran dua jenis logam yang berbeza. Pencampuran dua serbuk logam dapat meningkatkan keaktifan pemangkinan elektrokimia dan keselektifan hasil tindak balas (Kim et al. 1991). Selain itu, pencampuran dua logam dalam satu elektrod akan menyebabkan kesan kesekerjaan (Bonet et al. 2003). Pencampuran logam ke dalam logam lain memberikan kesan kepada peningkatan kualiti elektrod sebagai mungkin elektrokimia. Elektrod tunggal (satu logam) hanya memiliki satu tempat aktif manakala elektrod yang mengandungi dua logam dalam satu elektrod memiliki dua tempat aktif yang boleh meningkatkan pemangkinan elektrokimia. Elektrod komposit dwilogam seperti Ni-Cu-PVC, Ni-Co-PVC dan Cu-Co-PVC telah berjaya dihasilkan (Riyanto & Othman 2008). Kajian ini dijalankan untuk mengenal pasti komposisi dwilogam terbaik pada elektrod komposit dwilogam dalam menyahwarnaan pewarna *C. I. Reactive Orange 4* (RO4).

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN KIMIA

Larutan pewarna *C. I. Reactive Orange 4* (RO4) (Dylon International Ltd.) disediakan dengan melarutkan kuantiti tertentu pewarna tersebut ke dalam air suling nyahion. Sifat dan ciri *C. I. Reactive Orange 4* (RO4) adalah seperti yang diringkaskan dalam Jadual 1. Larutan NaCl (System) pula digunakan sebagai elektrolit dalam kajian ini yang berfungsi membawa arus melalui larutan. Kajian ini menggunakan larutan NaCl berkepekatan 1.0 M.

JADUAL 1. Struktur dan ciri bagi pewarna *C. I. Reactive Orange 4*

Pewarna	<i>C. I. Reactive Orange 4</i>
Struktur	
No. C. I.	18260
λ_{\max} (nm)	489
JMR (g/mol)	769.21
Kelas Kimia	Monoazo

PENYEDIAAN ELEKTROD KOMPOSIT DWILOGAM

Elektrod komposit dwilogam dibina dengan menggunakan serbuk logam yang bersaiz partikel purata < 2 mikron. Sebanyak 95% serbuk logam yang mengandungi kedua-dua logam dicampur dengan 5% polivinilklorida (PVC). Berat jumlah elektrod purata adalah 1.5 g. Kajian ini menggunakan tiga nisbah komposisi Ag dan C iaitu 30:70 (elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅), 50:50 (elektrod $Ag_{47.5}C_{47.5}$ -PVC₅) dan 70:30 (elektrod $Ag_{66.5}C_{28.5}$ -PVC₅). Campuran seterusnya digaul hingga homogen. Campuran seterusnya ditambahkan 4 mL tetrahidrofuran (THF) untuk melarutkan PVC dalam campuran. Campuran seterusnya digaul lagi dan dibiarkan kering. Serbuk yang diperolehi dimasukkan ke dalam acuan untuk dibuat dalam bentuk cakera (diameter 1 cm) dan dikenakan tekanan 10 tan/cm² (Riyanto et al. 2007).

ELEKTROLISIS

Proses elektrolisis larutan RO4 berkepekatan 200 mg/L dilakukan di dalam sel kaca Pyrex berisipadu 250 mL. Kajian ini menggunakan elektrod kerja dan elektrod lawan masing-masing adalah elektrod komposit dwilogam (elektrod AgC-PVC) dan kepingan Pt. Pembekal kuasa arus terus (TTi PSU Bench CPX400) digunakan dalam kajian sebagai alat pengukuran arus dan keupayaan. Proses elektrolisis dimulakan dengan mencampurkan larutan RO4 dan 1.0 M NaCl. Larutan seterusnya dikacau di atas pengacau magnetik sepanjang proses elektrolisis dilakukan. Elektrolisis larutan RO4 dijalankan sehingga larutan RO4 dinyahwarna menggunakan keupayaan 10 V. Sampel disuntik keluar daripada sel elektrolisis pada setiap 20 min untuk pencirian hasil elektrolisis.

ANALISIS DAN INSTRUMENTASI

Voltammetri berkisar dan keupayaan linear V Pengukuran voltammetri berkisar dilakukan menggunakan *Radiometer Analytical Universal Pulse Dynamic-EIS Voltammetry Voltalab Potentiostat* (model PGZ 402) yang dilengkapi dengan perisian VoltaMaster 4 pada suhu bilik. Kajian voltammetri berkisar menggunakan sistem tiga elektrod yang terdiri daripada elektrod kerja (AgC-PVC), elektrod

lawan (dawai Pt) dan elektrod rujukan (*Saturated Calomel Electrode*, SCE). Larutan 1.0 M NaCl berisipadu 25 mL yang merupakan elektrolit dialirkan dengan gas nitrogen terlebih dahulu selama 15 min untuk menyingkirkan oksigen. Analisis dimulakan terhadap larutan 1.0 M NaCl menggunakan arah imbasan -1 V hingga +1 V (*vs.* SCE) dan kadar imbasan 100 mV/s. Seterusnya, larutan 4 mg/L RO4 disuntik ke dalam sel bagi melihat profil elektrokimia pewarna tersebut ketika tindak balas pengoksidaan elektrokimia dijalankan. Kemudian, keupayaan linear V dilakukan di dalam sel yang sama yang mengandungi 1.0 M NaCl dan 4 mgL⁻¹ RO4. Analisis keupayaan linear V dijalankan pada arah imbasan 0 V hingga +1 V (*vs.* SCE) dan kadar imbasan 1 mV/s.

Pencirian hasil elektrolisis Hasil elektrolisis RO4 dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Nampak (Shimadzu model UV-2450) bagi melihat kecekapan penyahwarna RO4.

Morfologi permukaan elektrod Kajian morfologi permukaan elektrod AgC-PVC dianalisis dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Energy Dispersive Analysis of X-ray* (EDX) keluaran Philips model XL 30.

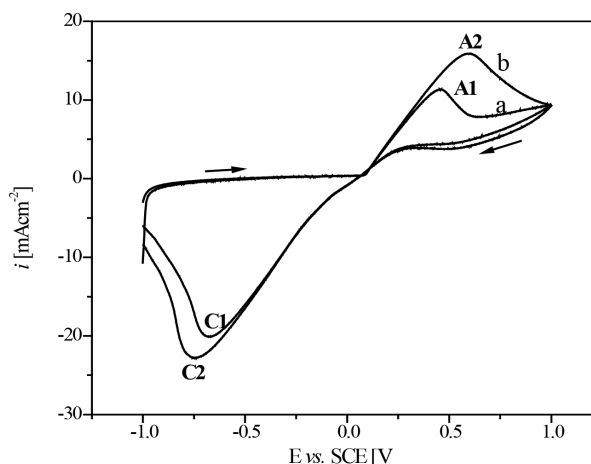
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

VOLTAMMETRI BERKITAR ELEKTROD AGC-PVC

Voltammetri berkitar pada Rajah 1 diperoleh menggunakan elektrod Ag_{47.5}C_{47.5}-PVC₅ yang dibina daripada nisbah komposisi Ag dan C yang sama iaitu 50% Ag dan 50% C. Merujuk kepada Rajah 1(a), terbentuknya satu puncak anodik (A1) dan puncak katodik (C1) terhadap analisis dalam 1.0 M NaCl. Puncak A1 pada keupayaan +0.5 V merupakan puncak pengoksidaan Ag manakala puncak C1 pada keupayaan -0.7 V merupakan puncak penurunan Ag. Setelah RO4 ditambah ke dalam sel elektrokimia, voltammogram berkitar menunjukkan puncak anodik (A2) yang jelas pada +0.6 V yang mewakili pengoksidaan RO4 dan Ag. Puncak C2 pula mewakili penurunan RO4 dan Ag pada keupayaan -0.75 V.

Dalam kajian ini, komposisi serbuk Ag dan C yang berbeza digunakan bagi melihat kesan pencampuran kedua-dua logam terhadap aktiviti pemangkinan elektrokimia elektrod. Fungsi kesan komposisi logam dalam pembinaan elektrod ini dilakukan adalah untuk menghasilkan elektrod yang mempunyai kecekapan tindak balas elektrokimia yang tinggi dan memaksimumkan penyahwarna larutan RO4. Kelakuan elektrokimia elektrod diuji dengan menggunakan kaedah voltammetri berkitar. Rajah 2 menunjukkan voltammogram berkitar yang diperoleh dalam analisis RO4 menggunakan elektrod Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC₅ (30% Ag dan 70% C) dan Ag_{66.5}C_{28.5}-PVC₅ (70% Ag dan 30% C).

Merujuk kepada Rajah 2(ii), ketumpatan arus puncak pada (a) bagi elektrod Ag_{66.5}C_{28.5}-PVC₅ adalah



RAJAH 1. Voltammogram berkitar Ag_{47.5}C_{47.5}-PVC₅ dalam (a) 1.0 M NaCl dan (b) 4 mg/L RO4 + 1.0 M NaCl. Arah imbasan -1 V hingga +1 V (*vs.* SCE). Kadar imbasan 100 mV/s

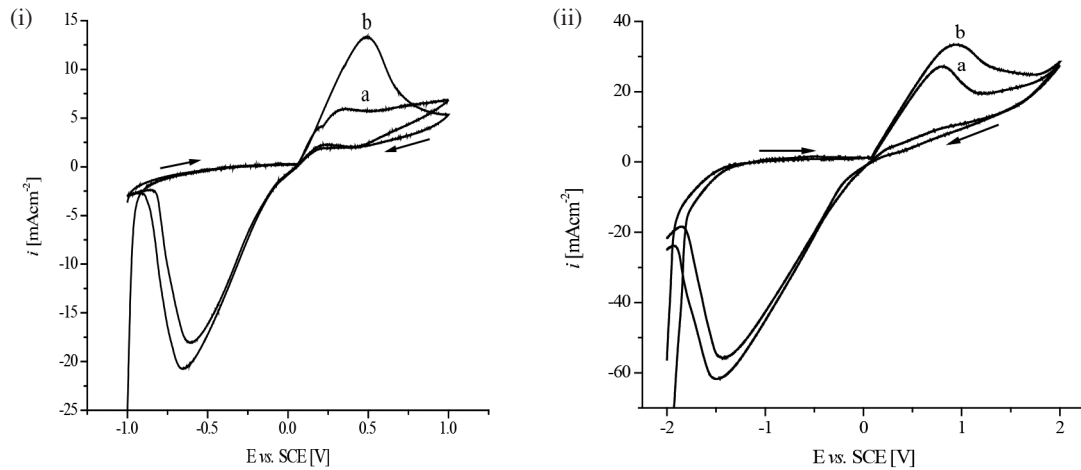
lebih tinggi berbanding elektrod Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC₅ dan Ag_{47.5}C_{47.5}-PVC₅. Ini berpunca daripada penggunaan Ag yang lebih banyak dalam elektrod Ag_{66.5}C_{28.5}-PVC₅ (70% Ag dan 30% C) berbanding elektrod lain. Ketumpatan arus pada voltammogram berkitar (b) dalam Rajah 2(ii) juga lebih tinggi daripada elektrod lain yang juga dipengaruhi oleh penggunaan Ag yang lebih banyak dalam elektrod tersebut. Merujuk kepada Rajah 1 dan 2, peningkatan ketumpatan arus yang signifikan dilihat dalam semua elektrod pada julat keupayaan 0 V hingga +0.3 V. Oleh itu, julat keupayaan tersebut akan digunakan dalam penentuan parameter kinetik elektrokimia elektrod menggunakan kaedah keupayaan linear V.

PARAMETER KINETIK ELEKTROKIMIA ELEKTROD AGC-PVC

Kajian parameter kinetik elektrokimia elektrod dilakukan menggunakan kaedah keupayaan linear V. Rajah 3 menunjukkan voltammogram perbandingan kereaktifan elektrod Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC₅, Ag_{47.5}C_{47.5}-PVC₅ dan Ag_{66.5}C_{28.5}-PVC₅. Kesan pencampuran logam Ag dengan kuantiti yang lebih sedikit daripada C meningkatkan kereaktifan elektrod AgC-PVC dan seterusnya menghasilkan ketumpatan arus yang lebih tinggi berbanding penggunaan C yang lebih banyak daripada Ag. Peningkatan ketumpatan arus ini memberi manfaat kepada tindak balas elektrokimia dengan lebih banyak elektron dapat dihasilkan yang secara tak langsung meningkatkan kadar tindak balas elektrokimia secara keseluruhannya (Maljaei et al. 2009).

Kajian terdahulu menunjukkan bahawa satu kaedah penting dalam menentukan halaju sesuatu tindak balas elektrokimia adalah melalui plot Tafel (Tapan et al. 2005). Plot Tafel dibina berdasarkan persamaan Tafel iaitu hubungan antara keupayaan dengan $\log i$. Persamaan Tafel adalah seperti berikut:

$$\eta = a + b \log i \quad (1)$$



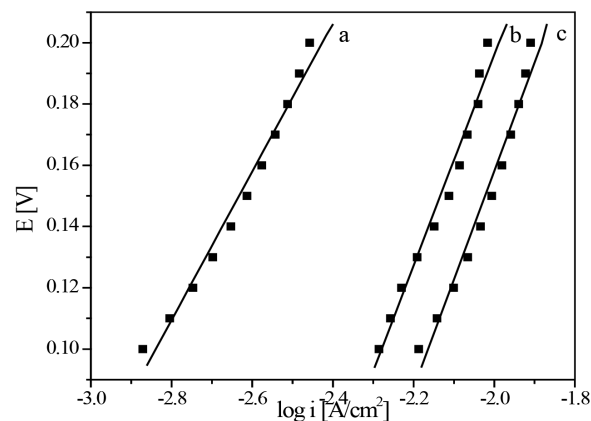
RAJAH 2. Voltammogram berkitar (i) $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ dan (ii) $\text{Ag}_{66.5}\text{C}_{28.5}\text{-PVC}_5$ dalam (a) 1.0 M NaCl dan (b) 4 mg/L RO4 + 1.0 M NaCl. Arah imbasan -1 V hingga +1 V (vs. SCE). Kadar imbasan 100 mV/s

dengan η , a , b dan i masing-masing adalah keupayaan, pintasan, kecerunan Tafel dan ketumpatan arus.

Plot Tafel telah terbukti menunjukkan kualiti sesuatu elektrod berdasarkan kajian lepas yang dijalankan (Bagotsky 2006). Rajah 3 menunjukkan garis linear daripada persamaan Tafel pada kawasan Tafel +0.1 V hingga +0.2 V (vs. SCE). Parameter kinetik seperti kecerunan Tafel (b), pemalar kadar tindak balas (a) dan perubahan ketumpatan arus (i_0) boleh ditentukan daripada persamaan Tafel yang diperolehi daripada plot Tafel

pada Rajah 3. Nilai parameter kinetik daripada Rajah 3 diringkaskan dalam Jadual 2.

Kecerunan Tafel dalam tindak balas elektrokimia memberikan maklumat tentang jumlah elektron yang terlibat dalam sesuatu tindak balas dan juga halaju tindak balas tersebut. Merujuk kepada Jadual 2, dapat dilihat elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ memberikan kecerunan Tafel paling tinggi berbanding elektrod lain. Ini menunjukkan tindak balas pengoksidaan elektrokimia RO4 adalah paling cekap menggunakan elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ berbanding



RAJAH 3. Graf plot Tafel elektrod (a) $\text{Ag}_{66.5}\text{C}_{28.5}\text{-PVC}_5$; (b) $\text{Ag}_{47.5}\text{C}_{47.5}\text{-PVC}_5$ dan (c) $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ dalam 4 mg/L RO4 + 1.0 M NaCl pada kawasan Tafel +0.1 V hingga +0.2 V (vs. SCE). Kadar imbasan 1 mV/s

JADUAL 2. Parameter kinetik elektrod AgC-PVC dalam 4 mg/L RO4 + 1.0 M NaCl pada kawasan Tafel +0.1 V hingga +0.2 V (vs. SCE). Kadar imbasan 1 mV/s

Elektrod	Pekali penentuan, R^2	Kecerunan Tafel, b (mV/dec)	Pemalar kadar tindak balas, a	Perubahan ketumpatan arus, i_0 (mA/cm ²)
$\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$	0.985	354	0.867	3.555
$\text{Ag}_{47.5}\text{C}_{47.5}\text{-PVC}_5$	0.987	344	0.885	2.675
$\text{Ag}_{66.5}\text{C}_{28.5}\text{-PVC}_5$	0.990	243	0.788	0.572

elektrod lain. Nilai perubahan ketumpatan arus, i_0 yang tinggi menunjukkan aktiviti pemangkinan elektrokimia yang lebih baik ditunjukkan oleh elektrod tersebut (Bockris & Reddy 1973). Merujuk kepada Jadual 2, elektrod yang dibina daripada penambahan logam Ag dalam kuantiti yang sedikit daripada C (elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$) memberikan nilai i_0 yang lebih tinggi iaitu 3.555 mA/cm berbanding elektrod lain. Ini berpunca daripada kesan kesekerjaan yang maksimum terbentuk dengan komposisi ini dan pembentukan liang-liang dalam elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$ yang meningkatkan luas permukaan sentuhan antara muka elektrod dan larutan. Ini membuktikan komposisi ini sememangnya sesuai untuk membina elektrod komposit dwilogam daripada logam Ag dan C.

KAJIAN PENYAHWARNAAN RO4

Larutan RO4 telah dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Nampak sebelum dan selepas proses elektrolisis menggunakan elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$. Spektrum pada 0 min dalam Rajah 4 menunjukkan serapan pada panjang gelombang (λ) RO4 adalah pada 391 nm dalam kawasan nampak merujuk kepada kumpulan azo (Maljaei et al. 2009). Selain itu, serapan bagi gelang aromatik dapat dilihat dalam julat panjang gelombang 200 hingga 300 nm dalam kawasan UV (Maljaei et al. 2009). Selepas 20 min elektrolisis, dapat diperhatikan kehilangan sepenuhnya kumpulan azo dalam larutan tersebut. Serapan bagi gelang aromatik juga dilihat berkurangan selepas 20 min elektrolisis walaupun dilihat masih kekal dalam kuantiti minor dalam larutan. Ini jelas menunjukkan RO4 telah dinyahwarnakan sepenuhnya selepas proses elektrolisis menggunakan elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$.

Rajah 5 juga menunjukkan peningkatan serapan pada panjang gelombang 291 nm dalam kawasan UV sebelum dan selepas proses elektrolisis. Peningkatan serapan ini tidak menunjukkan pembentukan molekul perantara tetapi merupakan serapan ion hipoklorit, OCl^- yang juga terletak dalam kawasan UV (Fernandes et al. 2004).

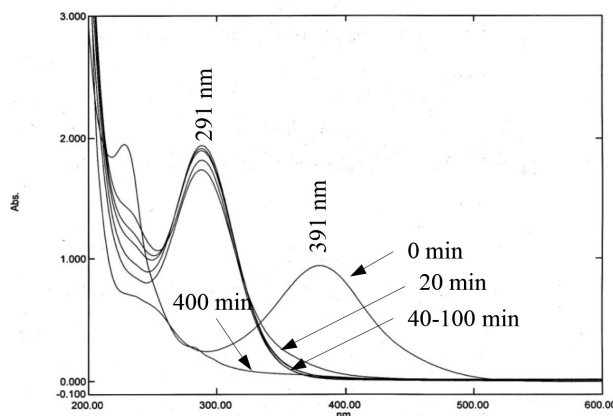
Untuk membuktikan perkara ini, larutan 1.0 M NaCl telah dielektrolisis tanpa kehadiran pewarna menggunakan keupayaan 10 V selama 60 min. Hasil elektrolisis tersebut dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Nampak. Spektrum pada Rajah 5 menunjukkan serapan yang diperoleh pada panjang gelombang 291 nm merujuk kepada pembentukan OCl^- dan membuktikan peningkatan serapan pada panjang gelombang 291 nm pada Rajah 4 juga berpunca daripada pembentukan OCl^- . Mekanisme elektrolisis adalah seperti berikut (Fernandes et al. 2004):



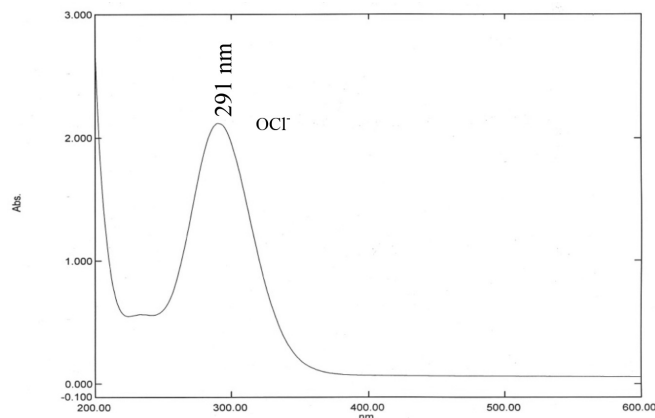
Ini menunjukkan bahawa penggunaan NaCl sebagai elektrolit dalam elektrolisis menyebabkan pengukuran UV-Nampak dibuat melawan larutan NaCl yang telah terdegradasi membentuk OCl^- . Pembentukan OCl^- dapat dielakkan sekiranya pemineralan lengkap berlaku di dalam larutan (Fernandes et al. 2004). Ini boleh dicapai dengan memanjangkan masa elektrolisis RO4. Spektrum RO4 selepas 400 min elektrolisis dalam Rajah 4 menunjukkan kehilangan sepenuhnya puncak pembentukan OCl^- pada panjang gelombang 291 nm menunjukkan pemineralan lengkap larutan RO4 telah berlaku.

MORFOLOGI PERMUKAAN ELEKTROD $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$

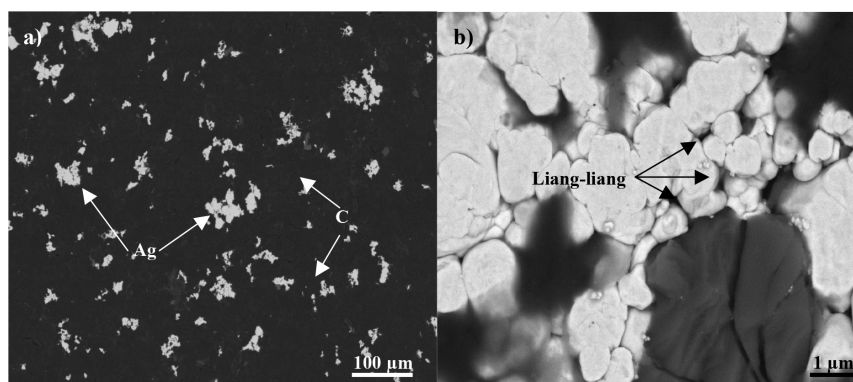
Morfologi permukaan elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$ dianalisis menggunakan Mikroskop imbasan elektron (SEM) dan analisis serakan tenaga sinar-X (EDX). SEM menggunakan kaedah pembesaran kecil dan besar untuk melihat perbezaan morfologi pada elektrod tersebut. Rajah 6 menunjukkan mikrograf SEM bagi elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}-PVC_5$ dengan pembesaran 100 \times dan 4000 \times . Merujuk kepada Rajah 6(a), dapat dilihat logam Ag bertaburan dalam elektrod dikelilingi oleh C. Pada pembesaran 4000 \times (Rajah 6(b)),



RAJAH 4. Spektrum spektrofotometer UV-Nampak bagi larutan RO4 sebelum dan selepas elektrolisis. $[RO4]_0 = 2 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 1.0 \text{ M}$, keupayaan = 10 V



RAJAH 5. Spektrum spektrofotometer UV-Nampak bagi ion hipoklorit, OCl^- dalam larutan NaCl selepas 60 min elektrolisis



RAJAH 6 Mikrograf SEM bagi elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ dengan pembesaran a) 100 \times dan b) 4000 \times

dapat dilihat dengan jelas ruang-ruang kosong (*voids*) yang tidak diisi oleh logam dan PVC sehingga membentuk liang-liang. Liang-liang yang terbentuk membenarkan RO_4 masuk ke dalam liang sekaligus mendorong kepada tindak balas pengoksidaan elektrokimia berlaku pada bahagian dalam elektrod tersebut.

Kandungan unsur pada permukaan elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ dianalisis menggunakan EDX. Analisis ini bertujuan mengetahui agihan atau penyebaran logam antara Ag dan C. Jadual 3 menunjukkan kandungan unsur yang terdapat pada permukaan elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$. Merujuk kepada Jadual 3, kehadiran PVC ditunjukkan oleh unsur C dan Cl. Unsur C juga menunjukkan kehadiran C daripada grafit yang digunakan dalam elektrod manakala unsur Ag

mewakili logam Ag. Elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ merupakan elektrod yang dibina dengan kandungan 30% Ag dan 70% C. Berdasarkan hasil analisis dengan EDX dalam Jadual 3, komposisi unsur C adalah tinggi kerana penggunaan 70% C dalam elektrod tersebut selain kehadiran C daripada PVC. Bagi unsur Ag pula, berlaku penurunan peratus logam Ag daripada 30 kepada 7.91% semasa pembinaan elektrod.

KESIMPULAN

Secara keseluruhannya, beberapa kesimpulan boleh dibuat berdasarkan keputusan yang diperolehi pada akhir kajian ini. Campuran logam Ag dan C untuk membina elektrod komposit dwilogam merupakan campuran yang amat

JADUAL 3. Data komposisi unsur di permukaan elektrod $\text{Ag}_{28.5}\text{C}_{66.5}\text{-PVC}_5$ hasil analisis dengan menggunakan EDX

Unsur	Peratus berat (%)	Peratus atom (%)
C	89.87	98.22
Cl	2.22	0.82
Ag	7.91	0.96
	100.00	

sesuai untuk menyahwarnakan RO4 tanpa menghasilkan enapan lumpur. Dalam kajian kesan komposisi Ag dan C dalam pembinaan elektrod, elektrod yang dibina daripada penggunaan logam Ag yang lebih sedikit daripada C (30% Ag dan 70% C) iaitu elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ menunjukkan sifat pemangkinan elektrokimia yang lebih baik daripada elektrod dengan komposisi lain. Ini terbukti melalui persamaan Tafel yang diperoleh menunjukkan nilai perubahan ketumpatan arus, i_0 bagi elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ adalah lebih tinggi berbanding elektrod lain. Komposisi ini terbukti bersesuaian dalam membina elektrod komposit dwilogam daripada Ag dan C.

Elektrolisis RO4 menggunakan elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ menghasilkan larutan yang tidak berwarna. Ini terbukti daripada spektrum UV-Nampak yang diperoleh menunjukkan kehilangan sepenuhnya puncak pada panjang gelombang 391 nm yang mewakili kumpulan azo selepas 20 min elektrolisis dijalankan. Selain itu, serapan bagi gelang aromatik juga dilihat berkurangan dalam julat panjang gelombang 200 hingga 300 nm dalam kawasan UV walaupun masih kekal dalam kuantiti minor dalam larutan. Ini menunjukkan elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ sesuai dijadikan elektrod kerja dalam penyahwarnaan RO4. Kecekapan tindak balas pengoksidaan RO4 pada elektrod $Ag_{28.5}C_{66.5}$ -PVC₅ dibantu oleh kesan kesekerjaan antara logam dalam elektrod tersebut selain pembentukan liang-liang pada permukaan elektrod tersebut. Elektrod komposit dwilogam sememangnya terbukti mampu menghasilkan liang-liang pada permukaan elektrod tersebut yang dapat meningkatkan tindak balas pengoksidaan elektrokimia RO4.

PENGHARGAAN

Pengarang ingin mengucapkan jutaan terima kasih kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi (MOSTI), Malaysia yang telah membiayai penyelidikan ini melalui geran penyelidikan 06-01-02-SF0555 dan Universiti Kebangsaan Malaysia melalui geran UKM-DLP-2012-024.

RUJUKAN

- Awad, H.S. & Abo Galwa, N. 2005. Electrochemical degradation of acid blue and basic brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere* 61: 1327-1335.
- Bagotsky, V.S. 2006. *Fundamentals of Electrochemistry*. New Jersey: John Wiley and Sons Inc.
- Basiri Parsa, J., Rezaei, M. & Soleymani, A.R. 2009. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 168: 997-1003.
- Bockris, J.O.M. & Reddy, A.K.N. 1973. *Modern Electrochemistry*. Vol. 2. New York: Plenum Press.
- Bonet, F., Grugeon, S., Dupont, L., Urbina, R.H., Guery, C. & Tarascon, J.M. 2003. Synthesis and characterization of bimetallic Ni-Cu particles. *J. Solid State Chem.* 172: 111-115.
- Del Rio, A.I.D., Molina, J., Bonastre, J. & Cases, F. 2009. Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions. *Chemosphere* 75: 1329-1337.
- Fan, L., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G. & Yang, F. 2006. Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF. *J. Hazard. Mater.* B137: 1182-1188.
- Fenyun Yi, Shuixia Chen & Chan'e Yuan. 2008. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. *J. Hazard. Mater.* 157: 79-87.
- Fernandes, A., Morão, A., Magrinho, M., Lopes, A. & Gonçalves, I. 2004. Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments* 61(3): 287-296.
- Gupta, V.K., Jain, R. & Varshney, S. 2007. Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. *J. Colloid. Interf. Sci.* 312: 292-296.
- Ihos, M., Bocea, G. & Iovi, A. 2005. Use of dimensionally stable anodes for the electrochemical treatment of textile wastewater. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)* 50(64): 83-86.
- Kim, M.S., Rodriguez, N.M. & Baker, R.T.K. 1991. The interaction of hydrocarbon with copper-nickel and nickel in the formation of carbon filaments. *J. Catal.* 131: 60-73.
- López-Grimau, V. & Gutiérrez, M.C. 2006. Decolorization of simulated reactive dye bath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. *Chemosphere* 62(1): 106-112.
- Körbahti, B.K. & Tanyolac, A. 2007. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 151: 422-431.
- Maljaei, A., Arami, M. & Mahmoodi, N.M. 2009. Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination* 249: 1074-1078.
- Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S. & Motheo, A.J. 2008. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *J. Hazard. Mater.* 156: 170-177.
- Mohan, N., Balasubramanian, N. & Basha, C.A. 2007. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *J. Hazard. Mater.* 147: 644-651.
- Panizza, M. & Cerisola, G. 2008. Removal of color and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 153: 83-88.
- Raghu, S. & Ahmed Basha, C. 2007. Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor-A pilot plant study. *J. Hazard. Mater.* 139: 381-390.
- Rajkumar, D., Song, B.J. & Kim, J.G. 2007. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes Pigments* 72: 1-7.
- Riera-Torres, M. & Gutiérrez, M.C. 2010. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chem. Eng. J.* 156: 114-120.
- Riyanto & Othman, M.R. 2008. Characterization of Ni-Co-PVC and Ni-Cu-PVC alloys prepared by mechanical alloying technique (MAT). *The Open Mater. Sci. J.* 2: 40-46.
- Riyanto, Jumat Salimon & Mohamed Rozali Othman. 2007. Perbandingan hasil pengoksidaan elektrokimia etanol dalam larutan alkali yang menggunakan elektrod platinum-polivinilklorida (Pt-PVC) dan kepingan logam Pt. *Sains Malaysiana* 36(2): 175-181.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with proposed alternatives. *Bioresour. Technol.* 77(3): 247-255.

- Saez, C., Panizza, M., Rodrigo, M.A. & Cerisola, G. 2007. Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82(6): 575-581.
- Tapan, N.A., Mustain, W.E. & Prakash, J. 2005. Determination of anode electrokinetic mechanism in a direct methanol fuel cell by asymmetric electrode technique. *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition (IHEC), Istanbul Turkey.*

Norazzizi Nordin & Mohamed Rozali Othman*
Makmal Elektrosintesis dan Elektrokimia Sekitaran
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor
Malaysia

Mohamed Rozali Othman*
Pusat Penyelidikan dan Analisis Air (ALIR)
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor
Malaysia

*Pengarang untuk surat menyurat; email: rozali@ukm.edu.my

Diserahkan: 17 April 2013
Diterima: 1 April 2014