

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia Terengganu in fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science

**INVESTIGATION ON PHOTOCATALYTIC DISINFECTION BY
RECYCLABLE TiO₂/ZnO COATED ON CLAY BEADS**

THURGADEWI A/P KRISHNAN

2023

Main Supervisor: Wan Salida binti Wan Mansor, Ph.D

Co-Supervisor : Wan Rafizah binti Wan Abdullah @ Wan Abd. Rahman, Ph.D

Faculty : Faculty of Ocean Engineering Technology and Informatic

Vibrio-induced diseases among raw seafood consumers are increasing rapidly due to pathogenic *Vibrio parahaemolyticus* bacterial strains. Aquaculture farms are facing problems to produce healthy aquatic organisms. The aim of the study is to characterize and evaluate the methylene blue (MB) photocatalytic degradation and *Vibrio parahaemolyticus* photocatalytic disinfection performance by recyclable TiO₂/ZnO coated clay beads. Three sets of TiO₂/ZnO-coated clay beads were prepared through sol-gel and dip-coating methods: Set A: triethanolamine-TiO₂ sol-gel/powdered ZnO-coated clay beads, Set B: acetylacetone-TiO₂ sol-gel/ powdered ZnO-coated clay beads, and Set C: acetylacetone-TiO₂ sol-gel/ZnO sol-gel-coated clay beads. Four thin layers of TiO₂/ZnO sol were coated on light-expanded clay aggregate (LECA) and dried at 100 °C for 30 min, and calcinated at 500 °C with 2 °C/min heat ramp up. The coated clay beads were characterized by scanning electron microscopy and electron dispersive spectroscopy. The results demonstrated that small agglomerates of Set A: triethanolamine-TiO₂/5 g ZnO coated clay beads reached the highest photocatalytic MB degradation rate ($k = 0.00836 \text{ min}^{-1}$), due to high number of active sites. Meanwhile, both Set B and Set C: crystalline structure acetylacetone-TiO₂ sol-gel-coated clay beads achieved the MB photocatalytic degradation rate of 0.01926 min^{-1} due to large surface area on anatase TiO₂. The photocatalytic disinfection efficiency of *V. parahaemolyticus* reached 99.92% using acetylacetone-TiO₂ beads. The high generation of hydroxyl radicals increase the photocatalytic performances by destroying the structure of the bacteria. The recyclability of beads for MB photocatalytic degradation efficiency by Set A remained higher than 65% for five

cycles. Meanwhile, Set B and Set C were reached an average of 96.54% MB photocatalytic degradation efficiency for five cycles. Immobilization of TiO_2 on clay beads provides high surface area with increased active sites. In addition, the recyclability of beads for photocatalytic disinfection efficiency of *V. parahaemolyticus* by acetylacetonate- TiO_2 beads remained higher than 93.33% for five cycles. Hydroxyl radicals that release from TiO_2 have attacked the cell membrane of bacteria, which leads to cell death. Overall, this work displays that the utilization of suitable raw materials plays an important role in increasing photocatalytic treatment efficiency.

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu sebagai memenuhi keperluan untuk Ijazah Sarjana Sains

**KAJIAN MENGENAI DISINFEKSI FOTOKATALITIK OLEH TiO_2/ZnO
BOLEH DIKITAR SEMULA YANG DISALUT PADA MANIK TANAH LIAT**

THURGADEWI A/P KRISHNAN

2023

Penyelia Utama : Wan Salida binti Wan Mansor, Ph.D

Penyelia Bersama: Wan Rafizah binti Wan Abdullah @ Wan Abd. Rahman, Ph.D

Fakulti : Fakulti Teknologi Kejuruteraan Kelautan dan Informatik

Penyakit yang disebabkan oleh *Vibrio* di kalangan pengguna makanan laut mentah semakin meningkat dengan pesat disebabkan oleh strain bakteria *Vibrio parahaemolyticus* patogenik. Ladang akuakultur menghadapi masalah untuk menghasilkan organisma akuatik yang sihat. Tujuan kajian ini adalah untuk mencirikan dan menilai prestasi degradasi fotokatalitik metilena biru (MB) dan disinfeksi fotokatalitik *Vibrio parahaemolyticus* dengan manik-manik tanah liat bersalut TiO_2/ZnO yang boleh dikitar semula. Tiga set manik tanah liat bersalut TiO_2/ZnO disediakan melalui kaedah “sol-gel” dan “dip-coating”: Set A: manik tanah liat bersalut dengan trietanolamina- TiO_2 sol-gel/ ZnO serbuk, Set B: manik tanah liat bersalut dengan asetilaseton- TiO_2 sol-gel/ ZnO serbuk, dan Set C: manik tanah liat bersalut asetilaseton- TiO_2 sol-gel/ ZnO sol-gel. Empat lapisan nipis sol TiO_2/ZnO dilapisi pada manik tanah liat (LECA) dan dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ selama 30 min, dan dikalsinkan pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ dengan kenaikan haba $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Pencirian manik-manik tanah liat yang dilapisi dilakukan melalui mikroskopi elektron pengimbas dan spektroskopi sebaran elektron. Hasil kajian menunjukkan bahawa aglomerat kecil bagi Set A: trietanolamina- $\text{TiO}_2/5\text{ g}$ manik tanah liat bersalut ZnO mencapai kadar degradasi MB fotokatalitik tertinggi ($k = 0.00836\text{ min}^{-1}$), oleh kerana bilangan tapak aktif yang tinggi. Manakala kedua-dua Set B dan Set C: struktur kristal manik-manik tanah liat bersalut asetilaseton- TiO_2 mencapai 0.01926 min^{-1} bagi kadar degradasi fotokatalitik MB kerana luas permukaan yang besar pada anatase TiO_2 . Kecekapan disinfeksi fotokatalitik *V. parahaemolyticus* mencapai 99.92% bagi manik-manik asetilaseton- TiO_2 . Penjanaan radikal hidroksil yang tinggi meningkatkan

prestasi fotokatalitik dengan memusnahkan struktur bakteri. Kebolehkita semula manik untuk kecekapan degradasi fotokatalitik MB oleh Set A kekal lebih tinggi melebihi 65% untuk lima kitaran. Sementara itu, Set B dan Set C mencapai 96.54% kecekapan degradasi fotokatalitik MB untuk lima kitaran. Imobilisasi TiO_2 pada manik tanah liat menyediakan kawasan permukaan yang tinggi dengan peningkatan tapak aktif. Di samping itu, kebolehkita semula manik untuk kecekapan disinfeksi fotokatalitik *V. parahaemolyticus* oleh manik acetylacetone- TiO_2 kekal lebih tinggi daripada 93.33% untuk lima kitaran. Radikal hidroksil yang dibebaskan daripada TiO_2 telah menyerang membran sel bakteria, yang menyebabkan kematian sel. Secara keseluruhan, kajian ini menunjukkan bahawa penggunaan bahan mentah yang sesuai memainkan peranan penting dalam meningkatkan kecekapan rawatan fotokatalitik.