

Sintesis MnO₂ Lapisan Nipis Poros menggunakan Templat Silika Alumina-Aptes: Aplikasi Penjerapan Pewarna

(Synthesis of Porous Thin Layer MnO₂ using Silica Alumina - Aptes Template: Application of Dyes Adsorption)

SITI ZUBAIDAH HASAN, ZUHAILIE ZAKARIA, MOHAMED ROZALI OTHMAN* & MUHAMMAD RAHIMI YUSOP

ABSTRAK

Mangan oksida (MnO₂) poros nano yang mempunyai morfologi lapisan nipis telah disintesis dan diaplikasikan sebagai penjerap pewarna sintetik komersial (remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru). Permukaan bahan silika alumina yang telah diubah suai dengan 3-aminopropiltriethoxysilana (APTES) digunakan dalam proses sonokimia pada suhu bilik dengan kehadiran 0.1 M kalium permanganat (KMnO₄) untuk menghasilkan komposit silika alumina-MnO₂. Penyingkiran templat dijalankan untuk mendapatkan MnO₂ tulen bersaiz nano. Spektrum FTIR menunjukkan kehadiran getaran MnO₂ dalam julat 400 - 600 cm⁻¹ dan corak XRD menunjukkan kehadiran birnesit jenis MnO₂. Isoterma jerap-nyahjerap N₂ menunjukkan MnO₂ tulen memiliki liang yang bersifat mesoporos iaitu 34.8 Å (± 0.4), manakala luas permukaan MnO₂ ialah 252.8 m²/g. Penjerap MnO₂ lapisan nipis yang diperoleh menunjukkan kebolehan menjerap pewarna eriokrom hitam dan metilena biru masing-masingnya sehingga 54% dan 99% serta kapasiti penjerapan masing-masing ialah 0.0024 dan 0.0077 mmol/g. Kedua-dua isoterma penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh MnO₂ masing-masing menepati ciri-ciri Langmuir dan Temkin. Sementara itu data kinetik penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru kedua-duanya memenuhi tertib pertama pseudo.

Kata kunci: Jerapan; logam oksida; sonokimia

ABSTRACT

Nanoporous manganese oxide (MnO₂) with thin layer morphology has been synthesized and applied as commercial synthetic dye absorbent (remazol red, eriochrome black and methylene blue). The modified surface alumina silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) is used in the sonochemical process at room temperature with the presence of 0.1 M potassium permanganate (KMnO₄) to produce alumina silica-MnO₂ composite. Template removal is performed to get pure nanosized MnO₂. The FTIR spectrum shows the presence of MnO₂ vibrations in the range of 400 - 600 cm⁻¹ and XRD pattern shows the presence of MnO₂-birnessite. The N₂ adsorption-desorption isotherm shows that pure MnO₂ has a mesoporous pore of 34.8 Å (± 0.4), while the surface area is 252.8 m²/g. The nanosized MnO₂ with thin layer morphology obtained shows the ability to absorb eriochrome black and methylene blue dyes with the value of 54% and 99% and adsorption capacity of 0.0024 and 0.0077 mmol/g, respectively. Both the adsorption isotherm of eriochrome black and methylene blue by MnO₂ meets the characteristics of Langmuir and Temkin, respectively. Meanwhile, kinetic adsorption of both eriochrome black and methylene blue meets the characteristics of pseudo first order.

Keywords: Adsorption; metal oxide; sonochemical

PENGENALAN

Pewarna organik boleh diaplikasikan dalam banyak bidang seperti pengeluaran dan pemprosesan. Namun, kewujudan sebatian pewarna organik dalam efluen memberikan kesan buruk terhadap alam sekitar. Terdapat 100 000 pewarna komersial yang dihasilkan dan pengeluarannya adalah lebih daripada 700,000 tan setahun (Kyzas et al. 2013). Di Malaysia, menurut sumber industri berjadual (sisa pepejal), industri tekstil hanya menyumbang kira-kira 0.1%. Walau bagaimanapun, jumlah sisa berjadual oleh industri tekstil meningkat sebanyak satu kali ganda iaitu daripada 744 tan (2007) kepada 1559 tan pada tahun 2009 (Pang & Abdullah 2013). Kewujudan pewarna organik sintetik dalam efluen walaupun hanya dalam kuantiti yang

kecil dikatakan dapat mempengaruhi nilai estetik, kerana pewarna yang dihasilkan ini mempunyai warna yang sangat kuat. Selain itu juga, pewarna organik sintetik yang dihasilkan biasanya menggunakan bahan kimia yang toksik dan bersifat karsinogenik terhadap ekosistem akuatik dan kehidupan manusia secara amnya (Manning et al. 1985; Nony & Bowman 1980).

Kewujudan pewarna organik sintetik di dalam efluen merupakan satu perkara yang tidak diingini. Selain itu juga, ia merupakan satu bahan pencemar yang perlu dirawat sebelum dilepaskan ke dalam sistem saliran. Namun, penyingkiran pewarna bukanlah satu perkara yang mudah untuk dilakukan oleh industri tekstil. Oleh sebab itu, pelbagai cara perlu dilakukan untuk meminimumkan

pencemaran air yang berlaku disebabkan oleh sebatian pewarna. Terdapat beberapa kaedah yang telah dikaji iaitu rawatan secara kimia (proses pengoksidaan, fotokimia, elektrokimia), biologi (penyahwarna melalui kulat, kultur mikro, penjerapan oleh benda hidup/biojisim mikro bukan hidup) dan fizikal (penjerapan, penapisan membran, pertukaran ion, penggumpalan elektrokinetik) (Robinson et al. 2001; Salleh et al. 2011). Rawatan secara fizikal iaitu penjerapan dikatakan sebagai satu teknik yang sangat baik dalam rawatan air buangan daripada industri tekstil. Teknik ini menarik perhatian saintis kerana kebolehnya menyingkirkan bahan pencemar yang terlalu stabil bagi kaedah biologi, boleh menyingkirkan pelbagai jenis bahan pewarna dan ia merupakan satu proses yang cekap dan mudah (Kyzas et al. 2013; Paz et al. 2013). Selain itu juga, pembentukan produk sampingan dan sebatian amina aromatik dapat dielakkan dengan menggunakan teknik penjerapan (Salleh et al. 2011).

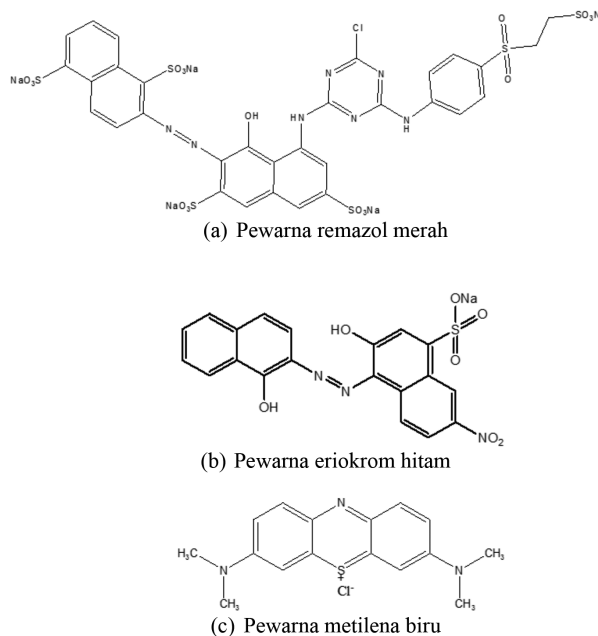
Menurut ulasan yang telah dijalankan oleh Kyzas et al. (2013), hasil pencarian daripada Scopus mendapati kajian terhadap penjerapan pewarna telah dilakukan bermula dari 1910 sehinggalah abad 21. Abad 21 menunjukkan kajian terhadap penjerapan pewarna yang paling ketara dan telah mencecah sehingga 1000 manuskrip yang dihasilkan. Keputusan daripada ulasan tersebut menunjukkan kemampuan teknik penjerapan sebagai satu kaedah yang dikaji dalam menyingkirkan bahan pencemar daripada efluen. Penjerapan pewarna dengan menggunakan penjerap logam oksida telah banyak dilakukan dan keputusan kajian menunjukkan keberkesanan yang tinggi bagi logam oksida (CuO , MnO_2 , Mn_2O_3 , MnOOH) sebagai penjerap terhadap pewarna yang berbeza (Abdullah & Wong 2010; Cao et al. 2011; Chen & He 2008; Chen et al. 2013; Cui et al. 2015; Fei et al. 2008; Ge & Qu 2003). Jenis kristal logam oksida dan pH larutan memainkan peranan dalam aktiviti penjerapan pewarna oleh penjerap dengan kumpulan Cui et al. (2015) melaporkan $\alpha\text{-MnO}_2$ memberikan aktiviti penjerapan yang lebih baik berbanding $\beta\text{-MnO}_2$ dan $\delta\text{-MnO}_2$ pada pH 2-6. Objektif kajian ini dilakukan adalah untuk mensintesis MnO_2 bersaiz nano menggunakan kaedah sonokimia dengan cara yang mudah. Produk yang diperolehi digunakan sebagai penjerap dalam ujian penjerapan pewarna remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru.

BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

BAHAN KIMIA

Bahan jerap yang digunakan ialah pewarna reaktif remazol merah (C.I. 239), pewarna berasid eriokrom hitam (C.I. 14645) dan pewarna bes metilena biru (C.I. 52015) yang diperolehi daripada R & M Chemicals. Molekul sebatian pewarna remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru ditunjukkan dalam Rajah 1. Semua bahan kimia lain yang digunakan dalam kajian ini seperti 3-aminopropiltrioksilana (APTES), silika alumina,

toluena, kalium permanganat (KMnO_4) dan natrium hidroksida (NaOH) diperolehi daripada Sigma Aldrich tanpa dilakukan proses penulenan.



RAJAH 1. Molekul pewarna (a) remazol merah; (b) eriokrom hitam dan (c) metilena biru yang digunakan dalam teknik penjerapan

SINTESIS BAHAN POROS NANO- MnO_2

Sintesis MnO_2 dilakukan seperti yang dilaporkan oleh Hasan et al. (2015) dengan MnO_2 yang diperolehi mempunyai morfologi seperti sekumpulan lapisan nipis bersaiz nano. Refluks dilakukan terlebih dahulu dengan mencampurkan 5 mL APTES ke dalam kelalang bulat (250 mL) yang mengandungi 0.5 g silika alumina dengan kehadiran 50 mL pelarut toluena. Tindak balas ini dilakukan selama 12 jam. Refluks dilakukan bertujuan mengubah suai permukaan silika alumina yang hidrofobik kepada hidrofilik dengan memasukkan kumpulan NH_2 . Kemudian proses sonokimia dilakukan terhadap templat silika alumina-APTES dengan kehadiran 5 mL larutan KMnO_4 (0.1M) selama 6 jam pada suhu bilik untuk menghasilkan komposit silika alumina- MnO_2 . Hasil dituras dan dikeringkan. Proses penyingkiran templat silika alumina ke atas mendakan yang diperolehi seterusnya dilakukan dengan merendam hasil yang diperolehi ke dalam 20 mL larutan NaOH (2.0 M) selama 24 jam. Hasil yang diperolehi iaitu MnO_2 tulen dibilas dengan air suling sebanyak 5 kali dan dikeringkan pada suhu 100°C .

PENCIRIAN PENJERAP

Sampel dianalisis menggunakan mikroskop imbasan elektron (FESEM) daripada jenama Merlin Compact. Ciri-ciri keporosan penjerap ditentukan dengan ujian jerap-nyahjerap N_2 menggunakan Micromeritic ASAP 2020.

Analisis FTIR dilakukan untuk mengenal pasti getaran kumpulan MnO yang hadir menggunakan alat FTIR bernama Perkin Elmer model Spectrum BX. Analisis XRD dilakukan untuk mengenal pasti jenis produk yang diperoleh, menggunakan sistem pembelauan Germany Bruker-AXS X-ray model D8 Advance dan menggunakan anod Cu serta pengesan cepat 1D (Lynx-Eye). Sampel diradiasi di bawah sudut lebar dalam julat skala 2θ .

UJIAN PENJERAPAN

Ujian penyerapan dilakukan dengan menggunakan tiga jenis pewarna berbeza yang terdiri daripada kumpulan anionik iaitu pewarna remazol merah (reaktif), eriokrom hitam (asid) dan kationik iaitu metilena biru (bes) menggunakan kaedah kelompok. Sebanyak 0.2 g penyerap seperti silika alumina, silika alumina-APTES, komposit silika alumina-MnO₂ dan MnO₂ lapisan nipis digunakan dalam ujian penyerapan pewarna dalam tempoh masa sehingga selama 120 min pada suhu bilik serta pH asal larutan. Perbezaan keamatan serapan setiap pewarna sebelum dan selepas ujian penyerapan diukur menggunakan UV-Vis. Peratus penyahwarna dikira menggunakan persamaan berikut:

$$\% \text{ Penyahwarna} = \frac{(A^o - A_t)}{A^o} \times 100\% \quad (1)$$

dengan A_o dan A_t masing-masing adalah nilai serapan yang diukur pada panjang gelombang maksimum (λ_{mak}) kepekatan awal larutan pewarna dan nilai serapan pada waktu t . Jumlah bahan jerap yang terjerap pada keadaan keseimbangan, q_e (mg/g) dikira menggunakan persamaan seperti berikut:

$$Q_e = \frac{V[(C_o - C_e)]}{W} \quad (2)$$

dengan C_o adalah kepekatan awal dan C_e adalah kepekatan keseimbangan (mg/L). V adalah isi padu pelarut (L) dan W adalah berat penyerap yang digunakan (g).

ISOTERMA PENJERAPAN

Isoterma penyerapan dijalankan bagi mengkaji potensi penyerapan antara penyerap dan bahan jerap menggunakan model Langmuir, Freundlich dan Temkin. Persamaan linear Langmuir adalah seperti berikut,

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\text{max}}b} + \frac{C_e}{Q_{\text{max}}} \quad (3)$$

dengan Q_e (mg/g) dan C_e (mg/L) masing-masing adalah kapasiti pewarna yang terjerap pada penyerap dan kepekatan pewarna pada keadaan keseimbangan. Persamaan linear Freundlich adalah seperti berikut,

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

dengan K_F ialah pemalar yang terlibat dengan kapasiti penyerapan dan $1/n$ ialah parameter empirik yang menerangkan keheterogenan permukaan atau keamatan penyerapan. Persamaan linear Temkin adalah seperti berikut,

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5)$$

$$B = RT/b_T$$

dengan B (J/mol) ialah pemalar yang berkait dengan haba penyerapan dan A (L/g) ialah pemalar pengikat keseimbangan yang merujuk kepada tenaga pengikatan maksimum. R dan T masing-masing ialah pemalar gas universal (8.314 J/mol/K) dan suhu pada 298K, manakala b_T ialah pemalar isoterma Temkin.

Sebanyak 50 mL pewarna (eriokrom hitam dan metilena biru) yang berkepekatan 10 mg/L dicampurkan dengan 0.2 g penyerap MnO₂ lapisan nipis dan eksperimen dilakukan pada suhu bilik dan pH asal larutan pewarna. Selepas tempoh masa tertentu (15, 30, 60, 90 dan 120 min) 5 mL larutan dikeluarkan dengan menggunakan picagari yang hujungnya disambung dengan penapis membran nilon (0.45 μm). Larutan yang dikeluarkan diukur nilai serapannya pada λ_{max} setiap pewarna menggunakan spektrofotometer UV-Vis (λ_{max} eriokrom hitam dan metilena biru masing-masingnya ialah 540 dan 664 nm).

KINETIK PENJERAPAN

Terdapat tiga model kinetik penyerapan yang diaplikasi dalam ujian penyerapan pewarna iaitu model tertib pertama *pseudo*, tertib kedua *pseudo* dan Weber Morris. Persamaan model tertib pertama *pseudo* ialah:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (6)$$

dengan Q_e dan Q_t masing-masing ialah kuantiti pewarna yang terjerap (mg/g) pada keseimbangan dan masa tertentu, t (min); dan K_1 ialah pemalar kadar keseimbangan penyerapan tertib pertama *pseudo* (min⁻¹). Persamaan model tertib kedua *pseudo* ialah

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (7)$$

dengan K_2 (g/mg/min) ialah pemalar kadar keseimbangan tertib kedua *pseudo*; Q_e (mg/g) ialah kapasiti penyerapan maksimum; dan Q_t (mg/g) ialah kapasiti penyerapan pada masa tertentu, t (min). Model Weber Morris merupakan resapan intrazarah yang menentukan kadar penyerapan dalam kebanyakan sistem cecair. Persamaan Weber Morris ditunjukkan dalam (8).

$$q_t = k_{in} t^{0.5} \quad (8)$$

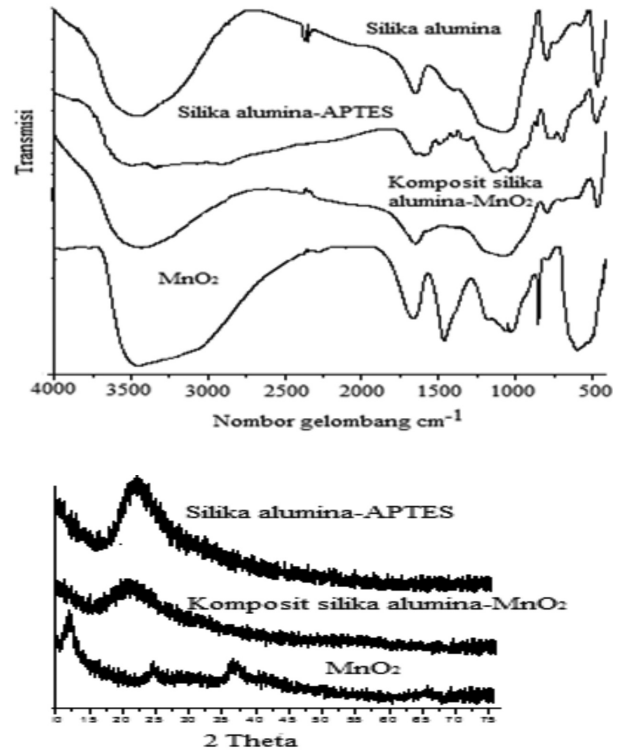
dengan q_t (mg g⁻¹) ialah jumlah pewarna terjerap pada masa t ; dan k_{in} (mg g⁻¹ h^{-0.5}) adalah pemalar kadar resapan intrazarah.

Ujian kinetik penjerapan dijalankan dengan menggunakan 50 mL pewarna (eriokrom hitam dan metilena biru) yang berkepekatan 10 mg/L, dicampurkan dengan 0.2 g penjerap MnO_2 lapisan nipis dan eksperimen dilakukan pada suhu bilik. Selepas tempoh masa tertentu (15, 30, 60, 90 dan 120 min), 5 mL larutan dikeluarkan dengan menggunakan picagari yang hujungnya disambung dengan penapis membran nilon (0.45 μm). Larutan yang dikeluarkan diukur nilai serapannya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ_{max} tertentu setiap pewarna.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Perbezaan permukaan templat silika alumina sebelum dan selepas refluks dapat diperhatikan dalam spektrum FTIR (Rajah 2(a)). Jalur yang berpusat pada 3474 cm^{-1} bagi silika alumina menunjukkan kehadiran getaran regangan kumpulan OH yang terikat kepada kumpulan silikon manakala jalur pada 1649 cm^{-1} menunjukkan kehadiran *overtone* dan gabungan getaran kekisi (Basila & Kantner 1967). Pada jalur 1079 cm^{-1} , menunjukkan wujudnya getaran regangan tidak simetri bagi Si-O-Si dalam SiO_2 , getaran regangan Si-O-Si wujud pada jalur 800, 732 dan 579 cm^{-1} dan getaran bengkokan wujud pada jalur 460 cm^{-1} (Antony et al. 2014; Ryu et al. 2011). Selain itu juga, tiada jalur yang menunjukkan kewujudan alumina pada permukaan sebatian kerana ion aluminium tersebar di seluruh kekisi. Selepas refluks dijalankan, terdapat kehadiran jalur baru dalam kawasan $3290\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ dan ini menunjukkan kehadiran getaran regangan kumpulan NH_2 . Ini membuktikan berlakunya pengikatan antara kumpulan aminopropil dan silika alumina. Selain itu juga, mod getaran regangan dan bengkokan kumpulan alifatik CH_2 wujud pada jalur 2919 dan 1480 cm^{-1} manakala getaran bengkokan NH_2 bagi $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ wujud pada jalur 1591 cm^{-1} (Antony et al. 2014). Selepas tindak balas sonokimia, terdapat beberapa jalur baru yang wujud dalam spektrum. Jalur 457 cm^{-1} menunjukkan kehadiran getaran Mn-O dan Mn-O-Mn bagi unit MnO_6 oktahedron dan jalur pada 3441 dan 1646 cm^{-1} masing-masing menunjukkan getaran regangan dan bengkokan kumpulan OH daripada molekul air (Zhu et al. 2006). Jalur pada 1072 cm^{-1} menunjukkan kehadiran getaran bengkokan kumpulan OH pada permukaan logam (Huang et al. 2014). Selain itu juga, terdapat perbezaan antara spektrum FTIR dengan jalur kumpulan alifatik CH_2 yang wujud pada jalur 2919 dan 1480 cm^{-1} dan getaran bengkokan NH_2 bagi $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ yang wujud pada jalur 1591 cm^{-1} sebelum tindak balas sonokimia tidak lagi kelihatan dalam spektrum selepas tindak balas. Ini membuktikan berlakunya pengikatan antara mangan oksida dan atom nitrogen. Spektrum XRD (Rajah 2(b)) menunjukkan perbezaan jenis corak bagi silika alumina-APTES, komposit silika alumina- MnO_2 dan MnO_2 lapisan nipis. Selepas tindak balas sonokimia dilakukan, keamatan puncak pada 22° semakin berkurangan menunjukkan berlakunya pembentukan MnO_2 pada permukaan silika alumina. Selepas penyingkiran templat dijalankan, wujud beberapa puncak baru. Kehilangan puncak pada 22°

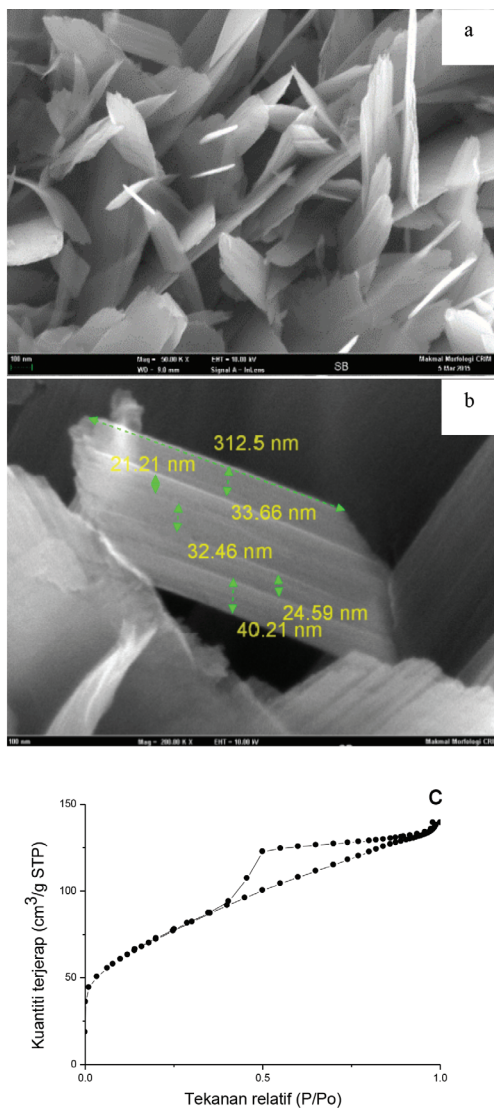
menunjukkan templat silika alumina berjaya disingkirkan sepenuhnya. Kewujudan puncak baru pada 12° (001), 25° (002), 37° (100) dan 66° (110) menunjukkan kehadiran birnesit jenis mangan oksida (Zhu et al. 2012).



RAJAH 2. (a) Spektrum FTIR silika alumina, silika alumina-APTES, komposit silika alumina- MnO_2 dan MnO_2 lapisan nipis; (b) spektrum XRD silika alumina-APTES, komposit silika alumina- MnO_2 dan MnO_2 lapisan nipis

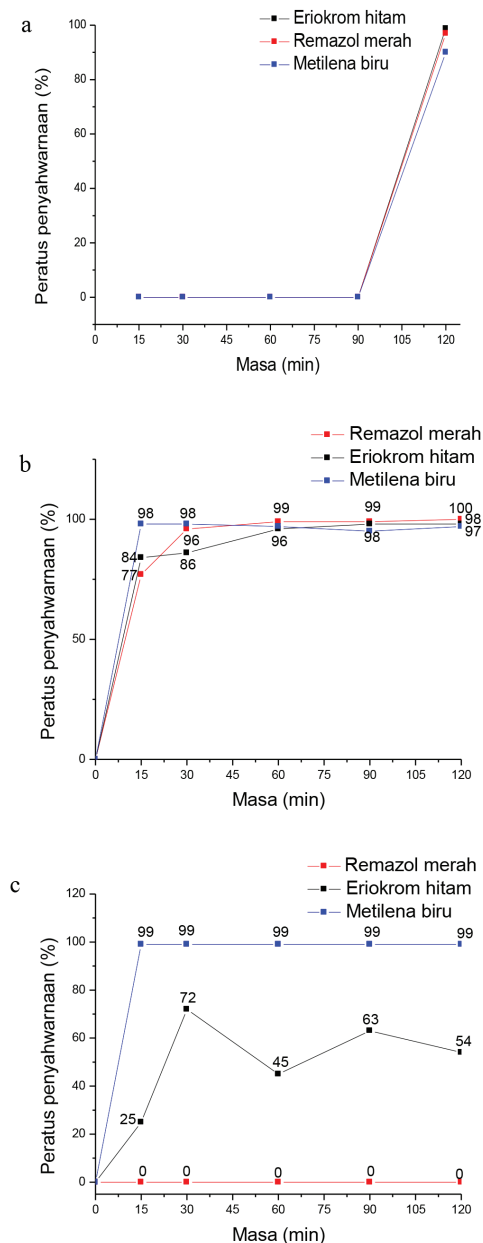
Rajah 3 menunjukkan imej SEM bagi penjerap MnO_2 yang mempunyai bentuk lapisan nipis bertingkat-tingkat dengan panjangnya lebih daripada 300 nm dan lebar lapisan bertingkat-tingkat dalam julat 21-41 nm. Graf isoterma jerap-nyahjerap N_2 bagi MnO_2 lapisan nipis menunjukkan penjerap memiliki isoterma jenis II dan IV (Rajah 3(c)). Menurut Asouhidou et al. (2012), isoterma jenis II merujuk kepada penjerap makroporos dengan penjerapan lapisan mono dan lapisan berganda berlaku tanpa had. Isoterma jenis IV pula merujuk kepada bahan mesoporos (Asouhidou et al. 2009; Santos et al. 2013). Penjerap MnO_2 lapisan nipis memiliki bentuk gelung histeresis jenis H_2 kerana ia berkenaan dengan taburan saiz dan bentuk liang yang tidak sekata (Sing 1985). Penjerap ini menunjukkan sifat liang adalah mesoporos dengan saiz liang $34.8 (\pm 0.4)\text{ \AA}$ dan luas permukaan yang agak besar iaitu $252.8\text{ m}^2/\text{g}$.

Rajah 4 menunjukkan penjerapan pewarna reaktif remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru oleh silika alumina-APTES, komposit silika alumina- MnO_2 dan MnO_2 lapisan nipis. Peratus penyahwarna pewarna reaktif remazol merah adalah sangat tinggi apabila penjerap silika alumina-APTES (97%) dan komposit silika alumina-



RAJAH 3. (a-b) Mikrograf FESEM dan (c) graf isoterma jerap-nyahjerap N₂ MnO₂ lapisan nipis

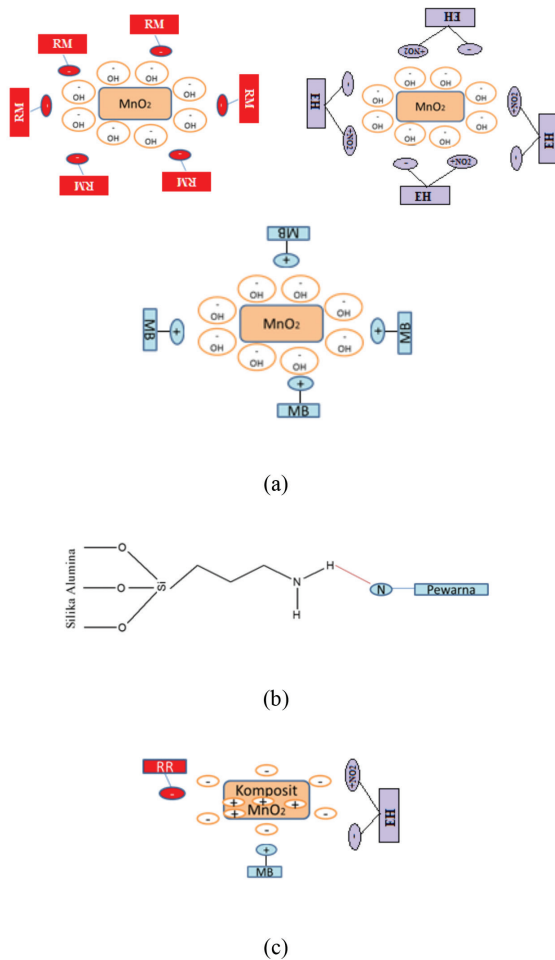
MnO₂ (100%) digunakan. Di sini dapat diperhatikan penjerapan pewarna reaktif remazol merah oleh penjerap komposit silika alumina-MnO₂ adalah lebih cepat berlaku berbanding dengan silika alumina-APTES. Penjerapan pewarna oleh silika alumina-APTES mengambil masa selama 120 min untuk penyahwarna sebanyak 97% tetapi komposit silika alumina-MnO₂ mengambil masa 30-40 min sahaja. Perkara ini berlaku disebabkan oleh perbezaan mekanisme penjerapan yang berlaku pada permukaan penjerap. Mekanisme penjerapan pewarna oleh silika alumina-APTES adalah disebabkan oleh pembentukan ikatan hidrogen manakala penjerapan yang berlaku pada komposit silika alumina-MnO₂ adalah disebabkan daya tarikan elektrostatik yang terbentuk antara permukaan penjerap yang bercas negatif dan molekul pewarna yang bercas positif. Perkara yang sama turut berlaku dalam penjerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru. Ketiga-tiga pewarna menunjukkan peratus penyahwarna yang sangat tinggi dengan kesemuanya melebihi 90%.



RAJAH 4. Penjerapan pewarna remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru oleh (a) silika alumina-APTES, (b) komposit silika alumina-MnO₂ dan (c) MnO₂ lapisan nipis

Namun begitu, apabila penjerap MnO₂ lapisan nipis digunakan, penjerapan hanya berlaku terhadap pewarna eriokrom hitam dan metilena biru sahaja. Tiada penjerapan berlaku terhadap remazol merah. Perkara ini berlaku disebabkan kehadiran banyak kumpulan -OH pada permukaan penjerap MnO₂ lapisan nipis yang menghalang penjerapan kumpulan SO₃⁻ sebatian pewarna pada permukaan penjerap. Sebaliknya pula berlaku terhadap pewarna eriokrom hitam. Penjerapan eriokrom hitam pada permukaan penjerap MnO₂ lapisan nipis disebabkan oleh daya tarikan elektrostatik antara kumpulan -OH dan +NO₂ sebatian pewarna. Perkara yang sama juga berlaku terhadap pewarna metilena biru. Penjerapan yang berlaku pada permukaan penjerap MnO₂ lapisan nipis disebabkan

oleh daya tarikan elektrostatis antara kumpulan ^-OH dan S^+ sebatian pewarna. Rajah 5 menunjukkan ilustrasi penyerapan pewarna remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru oleh penyerap silika alumina-APTES, komposit silika alumina- MnO_2 dan MnO_2 lapisan nipis.



RAJAH 5. Ilustrasi penyerapan pewarna remazol merah (RM), eriokrom hitam (EH) dan metilena biru (MB) oleh (a) penyerap MnO_2 lapisan nipis (b) silika alumina-APTES dan (c) komposit silika alumina- MnO_2

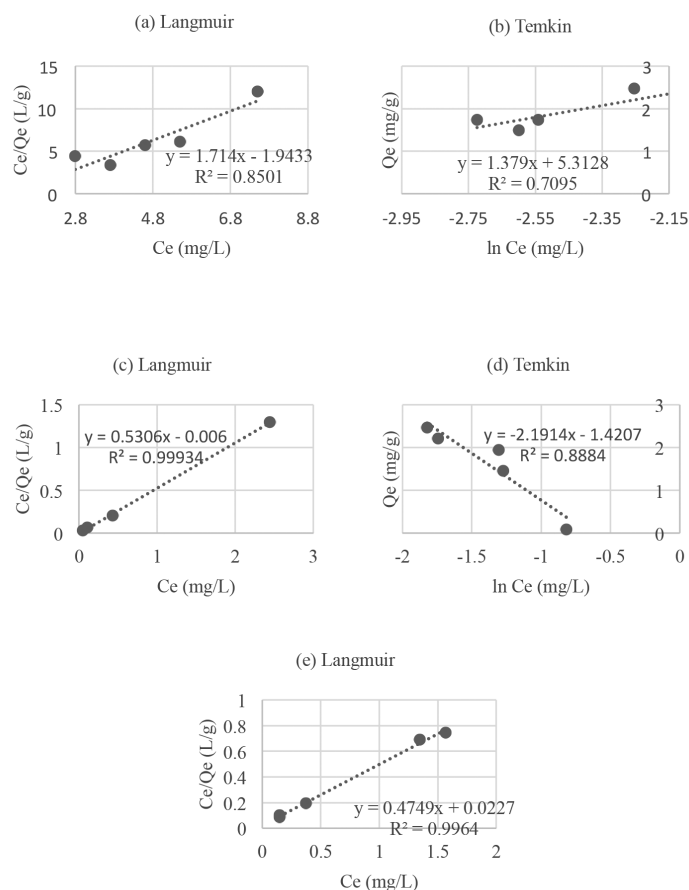
Mod isoterma penyerapan yang dikaji bagi penyerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru ialah Langmuir, Freundlich dan Temkin. Berikut merupakan penerangan bagi setiap mod isoterma penyerapan oleh Dada et al. (2012). Mod Langmuir menentukan hanya satu tapak aktif yang boleh memegang satu molekul bahan jerap, penyerapan berlaku pada tapak homogen penyerap dan interaksi antara spesies terjerap tidak berlaku. Mod Freundlich biasanya digunakan untuk menerangkan ciri-ciri penyerapan bagi permukaan heterogen. Nilai $1/n$ merupakan fungsi bagi kekuatan penyerapan bagi proses penyerapan. Jika nilai $1/n < 1$, menunjukkan penyerapan tersebut normal, manakala bagi nilai $1/n > 1$, penyerapan tersebut merupakan penyerapan koperasi. Mod Temkin mengandungi faktor yang perlu diambil kira dalam interaksi penyerap-bahan jerap. Dengan mengabaikan kepekatan yang rendah dan tinggi, mod ini menganggap haba penyerapan semula mekul dalam lapisan akan menurun secara linear dan bukan secara logaritma. Mod isoterma penyerapan dipilih berdasarkan nilai pekali korelasi, R^2 . Nilai R^2 merupakan kuantiti yang memberikan kualiti bagi kuasa dua terkecil kepada data asal dengan nilai R^2 menghampiri 1.

Penyerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh MnO_2 lapisan nipis masing-masing memenuhi mod Langmuir ($R^2 = 0.8501$) dan Temkin ($R^2 = 0.7095$). Rajah 6 menunjukkan graf mod isoterma penyerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru oleh penyerap MnO_2 lapisan nipis dan parameter setiap mod penyerapan isoterma ditunjukkan dalam Jadual 1. Penyerapan remazol merah, metilena biru dan eriokrom hitam oleh komposit silika alumina- MnO_2 masing-masing memenuhi mod Langmuir, Temkin dan Langmuir dengan nilai $R^2 = 0.9993, 0.8884$ dan 0.9964 . Graf mod isoterma penyerapan pewarna remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru oleh penyerap komposit alumina silika- MnO_2 ditunjukkan dalam Rajah 6 dan parameter setiap mod penyerapan isoterma ditunjukkan dalam Jadual 2.

Model kinetik yang dikaji ialah tertib pertama *pseudo*, tertib kedua *pseudo* dan resapan intrazarah model Weber-Morris. Model kinetik penyerapan dipilih berdasarkan nilai

JADUAL 1. Parameter mod isoterma penyerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru oleh penyerap MnO_2 lapisan nipis

Mod isoterma	Pemboleh ubah	Bahan Jerap	
		Eriokrom hitam	Metilena biru
Langmuir	Q max (mgg^{-1})	0.5834	6.7295
	Qmax b (Lg^{-1})	-0.5146	30.6748
	R^2	0.8501	0.2947
Freundlich	K_F (mgg^{-1})	-0.0946	2.3585
	$1/n$	-0.0910	0.7003
	R^2	0.0199	0.7013
Temkin	B ($Jmol^{-1}$)	-0.0860	1.3790
	b_T	-28808.9767	1796.6439
	R^2	0.0260	0.7095



RAJAH 6. Mod isoterma penjerapan pewarna (a) eriokrom hitam (b) metilena biru oleh MnO_2 lapisan nipis; (c) remazol merah (d) metilena biru (e) eriokrom hitam oleh komposit silika alumina- MnO_2

JADUAL 2. Parameter mod isoterma penjerapan pewarna remazol merah, eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap komposit silika alumina- MnO_2

Mod isoterma	Pemboleh ubah	Bahan Jerap		
		Eriokrom hitam	Metilena biru	Remazol merah
Langmuir	Q max (mgg^{-1})	2.1057	0.0505	1.8847
	Qmax b (Lg^{-1})	44.0529	-0.2486	-166.6667
	R ²	0.9964	0.7850	0.9993
Freundlich	K _F (mgg^{-1})	0.6837	-4.2579	0.6673
	1/n	0.1028	-3.0836	0.0323
	R ²	0.7289	0.7316	0.2859
Temkin	B (Jmol^{-1})	0.1847	-2.1914	0.0600
	b _T	13414.0336	-1130.5887	41292.8667
	R ²	0.7558	0.8884	0.2631

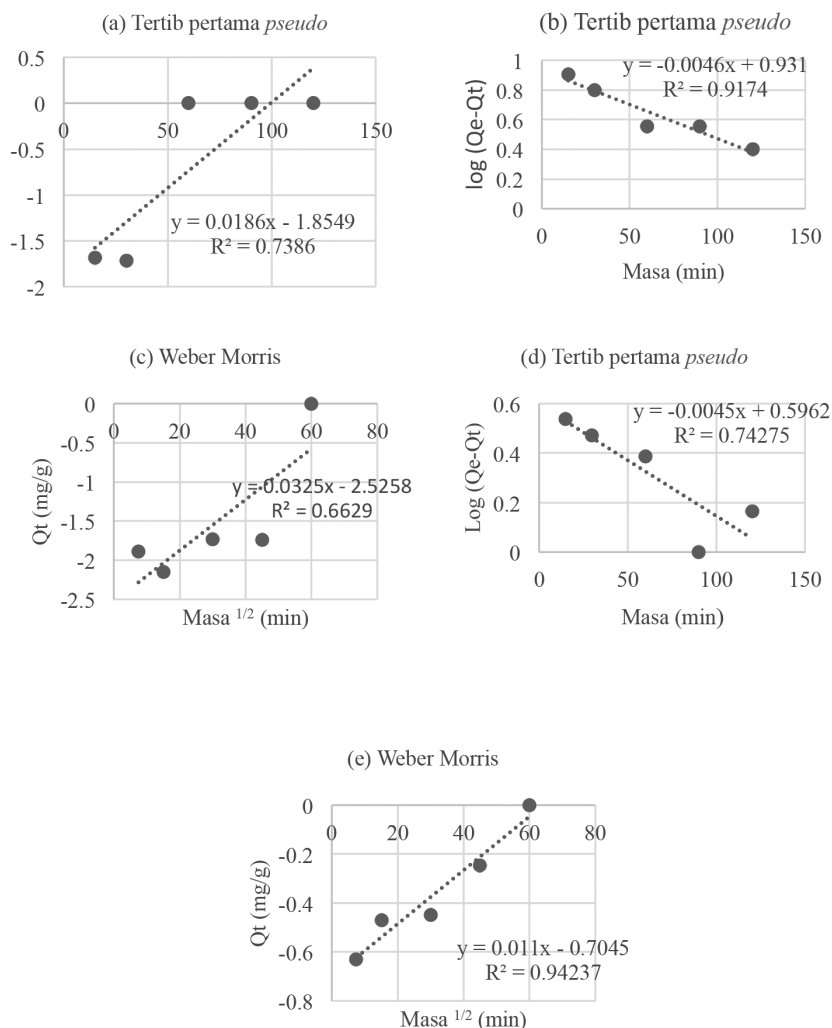
pekali korelasi, R^2 . Graf kinetik menunjukkan penjerapan pewarna oleh penjerap MnO_2 lapisan nipis dan komposit silika alumina- MnO_2 memenuhi tertib pertama *pseudo* dan Weber-Morris sahaja. Model tertib kedua *pseudo* bagi kedua-dua penjerap memberikan nilai R^2 yang sangat rendah dan ini menunjukkan penjerapan pewarna oleh penjerap tidak memenuhi tertib kedua *pseudo*. Kebanyakan kajian lepas berkaitan penjerapan pewarna oleh penjerap

menunjukkan data kinetik penjerapan memenuhi tertib kedua *pseudo*. Selepas meneliti kajian mereka, didapati ujian penjerapan dilakukan dengan kehadiran suhu. Kebanyakan mereka menggunakan suhu 30°C dan ke atas serta berdasarkan nilai pH tertentu. Sementara itu, ujian penjerapan yang kami lakukan adalah pada suhu bilik iaitu 25°C dan pH asal larutan pewarna (remazol merah = 8.93, metilena biru = 8.36 dan eriokrom hitam =

8.64). Apabila suhu diaplikasikan, kemungkinan berlaku tindak balas kimia melibatkan langkah pengawalan kadar yang memenuhi kinetik tindak balas tertib kedua *pseudo*. Mekanisme yang berkadar secara kimia terhadap langkah pengawalan kadar ini dipanggil jerapan kimia (Ho & Mckay 1999).

Penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap MnO₂ lapisan nipis kedua-duanya memenuhi model tertib pertama *pseudo* dengan R²=0.7386 dan

0.9174. Penjerapan remazol merah, metilena biru dan eriokrom hitam oleh penjerap komposit silika alumina-MnO₂ masing-masing memenuhi model kinetik Weber-Morris (R²=0.6629), tertib pertama *pseudo* (R²=0.7428) dan Weber-Morris (R²=0.9424). Rajah 7 menunjukkan graf model kinetik penjerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap MnO₂ lapisan nipis dan komposit silika alumina-MnO₂. Parameter model kinetik penjerapan oleh penjerap MnO₂ lapisan nipis dan komposit



RAJAH 7. Model kinetik penjerapan pewarna (a) eriokrom hitam (b) metilena biru oleh penjerap MnO₂ lapisan nipis; (c) remazol merah (d) metilena biru (e) eriokrom hitam oleh komposit silika alumina-MnO₂

JADUAL 3. Parameter model kinetik penjerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap MnO₂ lapisan nipis

Model kinetik	Eriokrom hitam	Metilena biru
Tertib pertama <i>pseudo</i>		
K (min ⁻¹)	1.8549	0.0046
R ²	0.7386	0.9174
Model Weber-Morris		
k _{int}	-0.0061	0.0178
R ²	0.4262	0.8955

JADUAL 4. Parameter model kinetik penjerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap komposit silika alumina-MnO₂

Model kinetik	Eriokrom hitam	Metilena biru	Remazol merah
Tertib pertama <i>pseudo</i>			
K (min ⁻¹)	-0.4787	-0.5962	-0.7625
R ²	0.9189	0.7428	0.6401
Model Weber-Morris			
k _{int}	0.001	0.0143	0.0325
R ²	0.9424	0.2441	0.6629

silika alumina-MnO₂ masing-masing diringkaskan dalam Jadual 3 dan 4.

KESIMPULAN

Dalam kajian ini, sintesis MnO₂ lapisan nipis bersaiz nano diperoleh daripada tindak balas sonokimia antara silika alumina-APTES dengan larutan KMnO₄. MnO₂ yang terhasil selepas penyingkiran templat silika alumina memberikan luas permukaan yang besar iaitu 252.8 m²/g dan memiliki sifat liang mesoporos dengan saiz liangnya ialah 34.8 Å (± 0.4). Ujian penjerapan menunjukkan hanya pewarna eriokrom hitam dan metilena biru yang boleh dijerap menggunakan penjerap MnO₂ lapisan nipis melalui daya tarikan elektrostatik. Isoterma penjerapan menunjukkan penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh MnO₂ lapisan nipis masing-masing memenuhi Langmuir dan Temkin. Kinetik penjerapan menunjukkan penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh MnO₂ lapisan nipis kedua-duanya memenuhi model tertib pertama *pseudo*.

PENGHARGAAN

Pengarang menghargai sumbangan yang diberikan melalui geran FRGS/2/2013/SG01/UKM/01/1 dalam menjalankan penyelidikan ini. Selain itu juga, ribuan terima kasih diucapkan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia terhadap ruang dan instrumen yang disediakan.

RUJUKAN

- Abdullah, A.H. & Wong, W.Y. 2010. Decolorization of reactive orange 16 dye by copper oxide system. *Sains Malaysiana* 39(4): 587-591.
- Antony, R., David Manickam, S.T., Kollu, P., Chandrasekar, P.V., Karuppasamy K. & Balakumar, S. 2014. Highly dispersed Cu(II), Co(II) and Ni(II) catalysts covalently immobilized on imine-modified silica for cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide. *RSC Advances* 4: 24820-24830.
- Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K. & Matis, K.A. 2009. Adsorption of remazol red 3BS from aqueous solutions using aptes- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 346: 83-90.
- Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K. & Matis, K.A. 2012. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87: 575-582.
- Basila, M.R. & Kantner, T.R. 1967. Infrared spectrum of ammonia adsorbed on silica-alumina. *The Journal of Physical Chemistry* 71: 467-472.
- Cao, J., Mao, Q., Shi, L. & Qian, Y. 2011. Fabrication of γ -MnO₂/ α -MnO₂ hollow core/shell structures and their application to water treatment. *Journal of Materials Chemistry* 21: 16210-16215.
- Chen, H. & He, J. 2008. Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment. *The Journal of Physical Chemistry C* 112: 17540-17545.
- Chen, R., Yu, J. & Xiao, W. 2013. Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A* 1: 11682-11690.
- Cui, H.J., Huang, H.Z., Yuan, B. & Fu, M.L. 2015. Decolorization of Rhb dye by manganese oxides: effect of crystal type and solution pH. *Geochemical Transactions* 16: 10.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A. & Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry* 3: 38-45.
- Fei, J., Cui, Y., Yan, X., Qi, W., Yang, Y., Wang, K., He, Q. & Li, J. 2008. Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials-Deerfield Beach Then Weinheim* 20: 452.
- Ge, J. & Qu, J. 2003. Degradation of azo dye acid Red B on manganese dioxide in the absence and presence of ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 100: 197-207.
- Hasan, S.Z., Yusop, M.R. & Othman, M.R. 2015. Sintesis amorfus mangan dioksida (MnO₂) nano-poros menggunakan proses sonokimia dan bukan sonokimia. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 19: 388-396.
- Ho, Y.S. & Mckay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34: 452-465.
- Huang, M., Zhang, Y., Li, F., Zhang, L., Ruoff, R.S., Wen, Z. & Liu, Q. 2014. Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from interwoven ultrathin birnessite-type MnO₂ nanosheets for asymmetric supercapacitors. *Scientific Reports* 4: 3878.
- Kyzas, G.Z., Fu, J. & Matis, K.A. 2013. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials* 6: 5131-5158.
- Manning, B.W., Cerniglia, C.E. & Federle, T.W. 1985. Metabolism of the benzidine-based azo dye direct black 38 by human intestinal microbiota. *Applied and Environmental Microbiology* 50: 10-15.
- Nony, C.R. & Bowman, M.C. 1980. Trace analysis of potentially carcinogenic metabolites of an azo dye and pigment in hamster and human urine as determined by two chromatographic procedures. *Journal of Chromatographic Science* 18: 64-74.

- Pang, Y.L. & Abdullah, A.Z. 2013. Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: A Review. *CLEAN - Soil, Air, Water* 41: 751-764.
- Paz, D.S., Baiotto, A., Schwaab, M., Mazutti, M., Bassaco, M., Bertuol, D., Foletto, E. & Meili, L. 2013. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Science and Technology* 68: 441-447.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technology* 77: 247-225.
- Ryu, S.H., Hwang, S.G., Yun, S.R., Cho, K.K., Kim, K.W. & Ryu, K.S. 2011. Synthesis and electrochemical characterization of silica-manganese oxide with a core-shell structure and various oxidation states. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32: 2683.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. & Idris, A. 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280: 1-13.
- Santos, D.O., Nascimento Santos, M.d.L., Santana Costa, J.A., de Jesus, R.A., Navickiene, S., Sussuchi, E.M. & de Mesquita, M.E. 2013. Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of remazol red dye. *Environmental Science and Pollution Research* 20(7): 5028-5035.
- Sing, K.S. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57: 603-619.
- Zhu, J., Shi, W., Xiao, N. Rui, X., Tan, H., Lu, X., Hng, H.H., Ma, J. & Yan, Q. 2012. Oxidation-etching preparation of MnO₂ tubular nanostructures for high-performance supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces* 45: 2769-2774.
- Zhu, S., Zhou, Z., Zhang, D. & Wang, H. 2006. Synthesis of mesoporous amorphous MnO₂ from SBA-15 via surface modification and ultrasonic waves. *Microporous and Mesoporous Materials* 95: 257-264.

Siti Zubaidah Hasan, Zuhailie Zakaria,
Mohamed Rozali Othman* & Muhammad Rahimi Yusop
School of Chemical Science and Food Technology
Faculty of Science and Technology
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

Mohamed Rozali Othman*
Centre for Water Research and Analysis
Faculty of Science and Technology
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
Malaysia

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

Diserahkan: 8 November 2017
Diterima: 14 Februari 2018