

Imobilisasi Nanozarah Ag/TiO₂ Ekstrak Beko pada Membran Fotomangkin Poliakrilonitril(PAN) untuk Penyingkiran Pewarna Metilena Biru (Immobilization of Ag/TiO₂ Nanoparticles of Beko Extract on Photocatalytic Membranes Polyacrylonitrile(PAN) for Methylene Blue Dye Removal)

RIZAFIZAH OTHAMAN^{1,2,*}, SHARIFAH EDEYATUL QHUSRAH SYED OTHMAN¹, NAZWA JON^{1,3}, ZAITUN GHAZALI⁴, MOHD FIRDAUS MOHD YUSOFF¹ & DIYANA KAMARUDIN^{1,2}

¹Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

²Polymer Research Centre (PORCE), Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

³Fakulti Sains Gunaan, Universiti Teknologi MARA, Cawangan Perak Kampus Tapah, 35400 Jalan Tapah, Perak, Malaysia

⁴Institute of Teacher Education, Technical Education Campus, Bandar Enstek, 71760 Nilai, Negeri Sembilan, Malaysia

Diserahkan: 4 April 2024/Diterima: 1 Jun 2024

ABSTRAK

Kewujudan pewarna metilena biru (MB) dalam persekitaran akuatik merupakan satu ancaman alam sekitar yang menjadi isu di seluruh dunia. Struktur aromatik yang kompleks, sifat hidrofilik dan kestabilan MB menjadikannya sukar untuk disingkirkan menggunakan proses rawatan air konvensional. Kaedah fotomangkin menggunakan nanozarah TiO₂ dan ZnO₂ dapat mendegradasikan MB. Namun, kelemahan TiO₂ sebagai fotomangkin ialah jurang jalur tenaga yang besar, memerlukan tenaga yang tinggi seperti sinaran ultra, penggabungan semula pasangan lubang elektron yang menyebabkan fotoaktiviti berkurang dan sukar digunakan dalam bentuk serbuk. Dalam kajian ini, nanozarah TiO₂ diubah suai dengan argentum, Ag dan dipegunkan ke atas membran poliakrilonitril (PAN) untuk merawat MB. Fotomangkin Ag/TiO₂ disintesis melalui kaedah sintesis hijau menggunakan ekstrak daun Beko (*Oroxylum indicum*) yang berfungsi sebagai agen penurunan dan penstabil. Fotomangkin yang terhasil dipegunkan pada permukaan membran PAN dengan kaedah penyalutan celupan dalam kepekatan larutan yang berbeza (0.2, 0.6 dan 1.0 g/L). Kesan penambahan fotomangkin Ag/TiO₂ kepada sifat fizikokimia dan morfologi membran dicirikan. Kecekapan fotodegradasi sampel membran dinilai melalui fotodegradasi MB dalam keadaan optimum di bawah sinaran cahaya tampak. Difraktogram XRD menunjukkan struktur nanozarah TiO₂ adalah dalam fasa anatas bersesuaian sebagai fotomangkin. Membran PAN yang dicelup dalam larutan Ag/TiO₂ berkepekatan 1.0 g/L menunjukkan peratusan fotodegradasi MB yang paling tinggi sebanyak 74.52% dengan jurang jalur tenaga membran sebanyak 2.19 eV. Dapat disimpulkan bahawa membran PAN disalut Ag/TiO₂ merupakan salah satu pendekatan yang berkesan bagi menyingkirkan MB di bawah cahaya tampak. Kajian ini dapat menyumbang kepada teknologi rawatan air pada masa hadapan disebabkan kaedah sintesis yang mesra alam dan rawatan air yang lebih berkesan.

Kata kunci: Ag/TiO₂; ekstrak daun Beko; fotodegradasi; membran fotomangkin; metilena biru

ABSTRACT

The presence of methylene blue (MB) dye in aquatic environments poses an environmental threat that has become a global issue. The complex aromatic structure, hydrophilic properties, and stability of MB make it difficult to remove using conventional water treatment processes. Photocatalytic methods using nanoparticles like TiO₂ and ZnO₂ can degrade MB. However, the drawbacks of TiO₂ as a photocatalyst include a large energy band gap requiring high energy such as ultraviolet radiation, the recombination of electron-hole pairs leading to reduced photoactivity, and the difficulty in using it in powder form. In this study, TiO₂ nanoparticles were modified with silver (Ag) and immobilized

onto a polyacrylonitrile (PAN) membrane to treat MB under visible light. The Ag/TiO₂ photocatalyst was synthesized through a green synthesis method using Boko leaf (*Oroxylum indicum*) extract, which acts as a reducing and stabilizing agent. The resulting photocatalyst was immobilized on the surface of the PAN membrane using a dip-coating method at different solution concentrations (0.2, 0.6, and 1.0 g/L). The effects of adding Ag/TiO₂ photocatalyst on the physicochemical properties and morphology of the membrane were characterized. The efficiency of degrading MB samples was evaluated through the photodegradation of MB dye under optimal conditions under visible light. XRD diffractogram indicated that the TiO₂ nanoparticle structure was in the anatase phase and suitable as a photocatalyst. PAN membrane dipped in 1.0 g/L Ag/TiO₂ solution showed the highest MB photodegradation percentage of 74.52% with a membrane band gap energy of 2.19 eV. It can be concluded that Ag/TiO₂-coated PAN membrane is an effective approach for removing MB under visible light. This study contributes to future water treatment technology due to its environmentally friendly synthesis method and more effective water treatment.

Keywords: Ag/TiO₂; Boko leaves extract; methylene blue; photocatalytic membrane; photodegradation

PENGENALAN

Pembuangan pewarna metilena biru (MB) ke alam sekitar merupakan satu ancaman terhadap organisma hidup. Struktur aromatik yang kompleks, sifat hidrofilik dan kestabilan luar biasa metilena biru (MB) menjadikannya mencabar untuk disingkirkan menggunakan proses rawatan air konvensional (Fenelon et al. 2023; Khan et al. 2022; Wang et al. 2020). Pelbagai teknik rawatan air digunakan para penyelidik untuk merawat air yang tercemar (Mohamad et al. 2023; Saad et al. 2020; Yulia et al. 2024). Pelbagai bahan penjerap juga telah dihasilkan untuk pelbagai kegunaan (Ahmad Khorairi et al. 2020; Azmi et al. 2023; Suhaili et al. 2023). Namun, penapisan menggunakan membran serta fotopemangkinan dilaporkan sebagai teknik yang berkesan untuk menyingkirkan MB. Disebabkan oleh kestabilan haba dan cahaya dan ketidakbiodegradasi MB, amat sukar untuk menyingkirkan pewarna MB kepada molekul bukan organik yang lebih kecil dengan menggunakan kaedah biasa (Khan et al. 2022; Xu, Rangaiah & Zhao 2014). Kebanyakan penyelidik menggunakan nanozarah TiO₂ sebagai pemangkin dalam rawatan air kerana fotoaktiviti yang sangat baik, kestabilan fizikal dan kimia yang tinggi, tidak bertoksik serta mesra alam untuk digunakan. Walaupun begitu, TiO₂ mempunyai dua kelemahan utama yang menghadkan aplikasinya iaitu jurang jalur tenaga TiO₂ (3.2 eV) menghadkan penggunaan TiO₂ kepada cahaya UV sahaja (panjang gelombang lebih pendek daripada 390 nm) dan penggabungan semula pasangan lubang elektron yang dijanakan. Hal ini menyebabkan kecekapan fotoaktiviti TiO₂ berkurang (Kutuzova, Dontsova & Kwapinski 2021).

Bagi mengatasi masalah ini, pengubahsuaian terhadap TiO₂ seperti pendopan logam dan bukan logam ataupun bersama semikonduktor yang mempunyai jurang jalur tenaga yang lebih kecil dilakukan. Beberapa kajian dilakukan para penyelidik mendopkan TiO₂ bersama logam perak, Ag (Blanco et al. 2019; Wang et al. 2020). Dengan kehadiran logam ini, ia dapat menghalang penggabungan semula pasangan lubang elektron berlaku dan meningkatkan lagi kecekapan fotodegradasi. Pendekatan sintesis nanozarah menggunakan teknik sintesis hijau merupakan teknik yang lebih mesra alam berbanding teknik yang lain (Gour & Jain 2019; Marouzi, Sabouri & Darroudi 2021). Ekstrak daun digunakan sebagai agen penurunan untuk mensintesis fotomangkin. Daun Boko (*Oroxylum indicum*) mengandungi sejumlah kumpulan fitokimia besar fenol, flavonoid dan tanin yang mempunyai sifat antioksidan dan boleh bertindak sebagai agen penurunan (Dinda et al. 2015). Dipercayai gabungan membran poliakrilonitril (PAN) dan juga nanozarah Ag@TiO₂ mampu meningkatkan lagi aktiviti dan juga ketahanannya disebabkan PAN mempunyai sifat rintangan pelarut yang tinggi, kekuatan mekanikal yang tinggi serta kestabilan haba dan kimia yang tinggi (Ji, Tiwari & Kim 2020; Qin et al. 2019).

Tindak balas fotopemangkinan berlaku apabila fotomangkin Ag/TiO₂ menyerap foton yang mempunyai tenaga (ΔE) yang sama atau lebih tinggi daripada jurang jalur optik dan elektron dalam jalur valen (VB) teruja kepada jalur konduksi (CB) yang lebih tinggi dan membentuk pasangan lubang elektron. Elektron negatif (e^-) dan lubang positif (h^+) yang dijana pada permukaan TiO₂ memainkan peranan aktif dalam proses redoks. Nanozarah Ag akan bertindak sebagai

penangkap elektron daripada CB TiO₂ untuk mengelakkan penggabungan semula lubang elektron. Elektron yang teruja mengurangkan molekul oksigen dengan bertindak balas dengannya menyebabkan pembentukan radikal ion superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$). Lubang bercas positif (h^+) boleh mengalami tindak balas pengoksidaan dengan molekul air di sekeliling dan molekul OH⁻, yang membawa kepada pembentukan radikal bebas hidroksil yang sangat reaktif ($\bullet\text{OH}$). Radikal hidroksil ini berfungsi sebagai agen utama untuk menyerang molekul pencemar kimia dengan berkesan mendegradasi bahan pencemar dalam air (Cergel, Demir & Atay 2019; Xu, Rangaiah & Zhao 2014).

Membran poliakrilonitril (PAN) biasanya mempunyai kekuatan mekanikal yang tinggi dan ketahanan yang baik terhadap pelarut organik dan bahan kimia lain, menjadikannya sesuai untuk pelbagai aplikasi industri. Zhang et al. (2016) melaporkan bahawa mereka telah berjaya menghasilkan membran gentian nano PAN/TiO₂/Ag untuk aplikasi penapisan air sisa. Membran tersebut mempunyai aktiviti fotopemangkinan yang tinggi untuk mendegradasi pewarna di bawah cahaya tampak dan mempunyai sifat antibakteria terhadap *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus*. Kajian ini menunjukkan kesesuaian PAN sebagai membran fotopemangkinan. Dmitrenko et al. (2022) pula telah berjaya mengubah sifat permukaan membran PAN menggunakan TiO₂ untuk mengurangkan masalah kekotoran membran ketika rawatan air buangan.

Dalam kajian ini, imobilisasi fotomangkin Ag/TiO₂ ekstrak daun Beko pada membran PAN melalui kaedah penyalutan celupan dalam kepekatan larutan yang berbeza (0.2, 0.6 dan 1.0 g/L) dikaji keupayaannya menyingkirkan pewarna metilena biru (MB) dalam air di bawah spektrum cahaya tampak. Pengubahsuaian terhadap permukaan membran poliakrilonitril (PAN) ini diharapkan dapat meningkatkan kecekapan fotodegradasi pewarna MB dengan menggunakan kaedah fotopemangkinan.

BAHAN DAN KAEDAH

SINTESIS FOTOMANGKIN Ag/TiO₂

Serbuk daun Beko dimasukkan ke dalam bikar dan dididihkan di dalam air suling (DI) pada suhu 80 °C selama 30 minit. Komposisi bagi serbuk daun Beko dan air suling adalah 1:20 (g/g). Mendakan yang terhasil ditapis menggunakan kertas turas (Whatman No. 42).

90 mL 50 mM larutan AgNO₃ dicampurkan dalam 10 mL ekstrak daun Beko dan dikacau secara tekal selama sejam pada suhu bilik. Kemudian, 3 mL titanium tetraisopropoksida (TTIP) ditambah ke dalam campuran tersebut secara titisan dan dikacau secara tekal selama 24 jam. Mendakan yang terbentuk diempar pada 4000 rpm selama 5 minit dan dibasuh beberapa kali dengan air suling. Emparan dilakukan sebanyak 3 kali. Mendakan dipisahkan daripada larutan dan dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu 100 °C selama 24 jam dan dikalsinkan di dalam relau pada suhu 500 °C selama 2 jam.

MEMBRAN PAN DISALUT CELUP LARUTAN Ag/TiO₂ BERBEZA KEPEKATAN (0.2, 0.6 DAN 1.0 g/L)

Serbuk PAN dicampurkan dengan pelarut dimetil sulfoksida (DMSO) dalam nisbah PAN: DMSO 90:10 wt/wt % dan dikacau secara tekal selama 3 jam. Larutan yang terhasil dituang ke atas plat kaca dan ditebarkan menggunakan pisau tebaran pada ketebalan membran 0.50 mm. Membran dibiarkan selama 1 minit pada suhu bilik sebelum direndam dalam air suling selama 24 jam bagi proses pertukaran pelarut sehingga membran terpisah daripada plat kaca. Membran seterusnya dikeringkan pada suhu bilik. 10 mg serbuk Ag/TiO₂ dicampur ke dalam 50 mL air suling bagi menyediakan larutan berkepekatan 0.2 g/L. Campuran serbuk Ag/TiO₂ dan air suling disonikasi selama 5 minit. Kemudian, membran PAN kosong bersaiz 2 cm×2 cm dimasukkan ke dalam larutan tersebut dan disonikasi bersama-sama selama 10 minit. Kemudian, membran dikeluarkan dan dikeringkan selama 5 minit. Membran berbeza (membran dicelup larutan 1 g/L TiO₂, 0.6 g/L Ag/TiO₂ dan 1 g/L Ag/TiO₂) disediakan dengan cara ini. Kaedah ini ialah mengikut kaedah yang dilaporkan oleh Zhang et al. (2016). Sampel membran telah dinamakan mengikut kepekatan larutan yang dicelup iaitu 1 g/L TiO₂@PAN, 0.2 g/L Ag/TiO₂@PAN, 0.6 g/L Ag/TiO₂@PAN dan 1 g/L Ag/TiO₂@PAN.

UJIAN FOTODEGRADASI MB

Ujian fotodegradasi dijalankan dengan menyediakan larutan MB berkepekatan 5 ppm dan membran PAN yang disalut nanozarah Ag/TiO₂ dimasukkan ke dalam bikar. Sebelum penyinaran pewarna MB berlaku, campuran dikacau selama 60 minit menggunakan pengacau magnet dalam keadaan gelap untuk mencapai keseimbangan penyerapan. Sampel air diambil. Seterusnya, aktiviti fotodegradasi MB direkod dengan mengambil sampel

air MB semasa penyinaran di bawah cahaya lampu tampak selama 4 jam bagi setiap selang 30 minit. Uji kaji dijalankan seperti ilustrasi Rajah 1. Campuran dikacau secara tekal menggunakan pengacau bermagnet sepanjang proses penyinaran berlaku. Kecekapan fotodegradasi MB ditentukan menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Degradasi (\%)} = (C - C_t) / C \times 100\%$$

dengan C ialah kepekatan awal larutan MB; dan C_t ialah kepekatan larutan MB pada masa, t .

ANALISIS

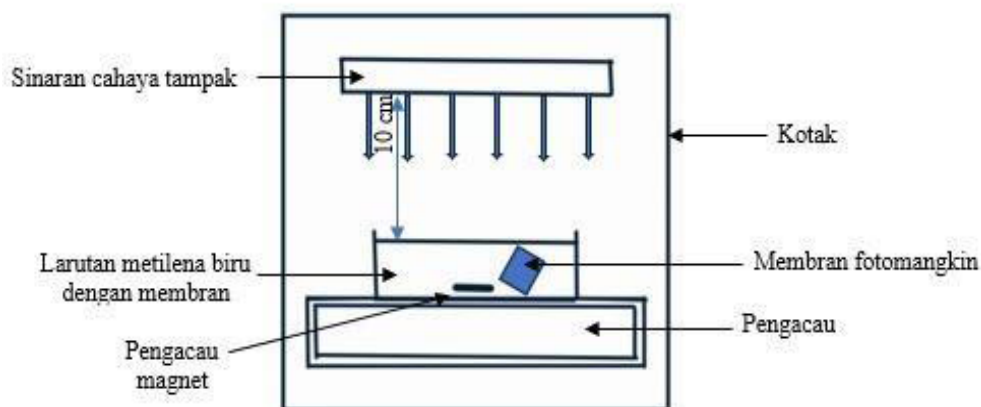
Kehabluran sampel membran dikaji menggunakan Instrumen Bruker D8 Advance Pembelauan Sinar-X (XRD) dengan sinaran Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). XRD data direkodkan dalam julat $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Morfologi membran dikaji menggunakan instrumen pancaran medan mikroskop elektron pengimbasan (FESEM). Luas permukaan dikaji pada $5000\times$, $10\ 000\times$ dan $50\ 000\times$ pembesaran. Unsur yang terdapat pada permukaan membran dikaji menggunakan spektroskopi sinar-X sebaran tenaga (EDX). Pencirian sifat optik sampel dijalankan menggunakan Perkin Elmer Lambda 950 UV-Vis-NIR Spektrofotometer dalam mod kepantulan bagi menentukan jurang jalur tenaga. Persamaan Kubelka-Munk (K-M atau F(R)) digunakan untuk menentukan

jurang jalur tenaga setiap sampel. Spektra penyerapan MB dicatat melalui penyerapan spektrofotometer UV-Vis.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

MEMBRAN PAN DISALUT CELUP LARUTAN Ag/TiO₂ BERBEZA KEPEKATAN

Jadual 1 menunjukkan keputusan sebelum dan selepas membran PAN dicelup ke dalam larutan Ag/TiO₂ berkepekatan 0.2, 0.6 dan 1 g/L serta membran PAN dicelup ke dalam larutan TiO₂ berkepekatan 1 g/L. Setiap membran PAN telah dicelup sebanyak 3 kali (dalam larutan awal pada kepekatan yang sama), dikeringkan dan ditimbang bagi merekod perbezaan jisim membran. Berdasarkan Jadual 1, membran PAN yang dicelup ke dalam larutan Ag/TiO₂ menunjukkan penambahan jisim dan ini mengesahkan bahawa lapisan 0.2 dan 0.6 g/L Ag/TiO₂ menunjukkan tiada perubahan jisim pada celupan kedua dan ketiga manakala membran PAN yang dicelup ke dalam larutan 1 g/L Ag/TiO₂ dan 1 g/L TiO₂ menunjukkan hanya sedikit perbezaan jisim pada celupan ketiga. Secara tidak langsung, ini menunjukkan bahawa lapisan Ag/TiO₂ terhasil di permukaan membran dan dua kali celupan adalah memadai kerana jisim sampel yang tidak berubah pada celupan ketiga. Hasil kajian menunjukkan bahawa dua kali celupan adalah optimum bagi menyediakan membran PAN bersalut nanozarah Ag/TiO₂ dan TiO₂.



RAJAH 1. Susunan alat uji kaji untuk tindak balas fotopemangkinan

JADUAL 1. Rekod jisim membran PAN dicelup ke dalam larutan Ag/TiO₂ berkepekatan 0.2, 0.6 dan 1 g/L dan larutan TiO₂ berkepekatan 1 g/L

Membran	Jisim awal membran (g)	Selepas celupan pertama (g)	Selepas celupan kedua (g)	Selepas celupan ketiga (g)
1 g/L TiO ₂ @PAN	0.0171	0.0181	0.0183	0.0185
0.2 g/L Ag/TiO ₂ @PAN	0.0179	0.0179	0.0180	0.0180
0.6 g/L Ag/TiO ₂ @PAN	0.0182	0.0184	0.0189	0.0189
1 g/L Ag/TiO ₂ @PAN	0.0174	0.0186	0.0187	0.0189

ANALISIS FESEM-EDX

Pengubahsuaian membran PAN dengan Ag/TiO₂ dan TiO₂ membawa kepada imobilisasi zarah dan pengumpulan pada permukaan membran. Berdasarkan Jadual 2, SEM permukaan membran PAN dicelup larutan 1 g/L TiO₂, dapat dilihat permukaan membran kelihatan kasar dengan kehadiran nanozarah TiO₂. Dapat dilihat juga terdapat tompokan putih yang berkumpul di sekeliling pori membran dipercayai pengagregatan nanozarah TiO₂. Berdasarkan mikrograf SEM, permukaan membran PAN dicelup larutan 0.2, 0.6 dan 1 g/L Ag/TiO₂ dilihat mempunyai imobilisasi nanozarah Ag/TiO₂ yang sekata pada permukaan membran PAN. Dipercayai pengumpulan nanozarah pada membran ini dapat menyumbang kepada sifat fotopemangkinan membran (Blanco et al. 2019).

Penyalutan nanozarah Ag/TiO₂ pada permukaan membran PAN dicirikan dengan lebih lanjut dengan analisis EDX. Berdasarkan Rajah 2, komposisi pada permukaan PAN diperhati. Bagi membran PAN (a) yang dicelup dalam larutan 1 g/L TiO₂, dapat dikesan unsur Ti sebanyak 35.7% dan unsur O sebanyak 23% menandakan bahawa terdapat nanozarah TiO₂ terjerap pada permukaan membran PAN. Bagi membran PAN (b), (c) dan (d) yang dicelup ke dalam larutan 0.2, 0.6 dan 1 g/L Ag/TiO₂ masing-masing menunjukkan unsur Ag, Ti dan O dikesan menandakan bahawa terdapat nanozarah Ag/TiO₂ terjerap pada permukaan membran PAN. Oleh itu, dapat ditunjukkan bahawa kaedah penyalutan celup TiO₂ dan Ag/TiO₂ pada membran PAN telah berjaya dijalankan.

ANALISIS XRD

Rajah 3(a) menunjukkan difraktogram XRD bagi nanozarah TiO₂ dan Ag/TiO₂. Kedudukan puncak pembelauan pada 2θ yang bersudut 25.28°, 38.58°,

55.06°, 48.05° dan 37.80° adalah sepadan dengan fasa anatas TiO₂ (JCPDS No. 00-021-1272). Keamatan puncak TiO₂ (101) menurun dengan penambahan Ag. Saiz kristal bagi TiO₂ dan Ag/TiO₂ dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

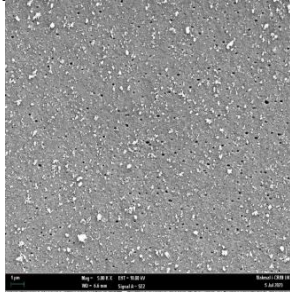
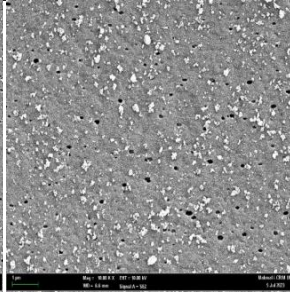
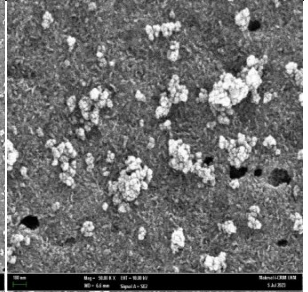
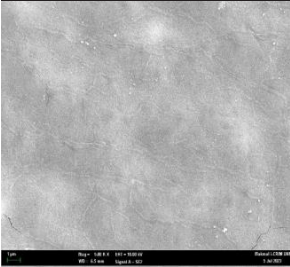
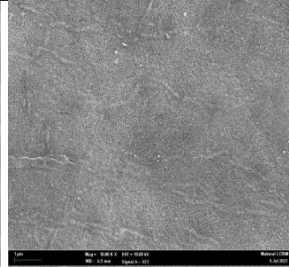
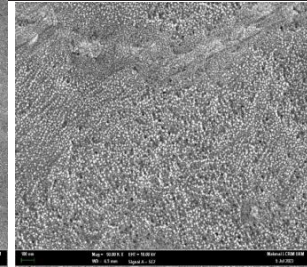
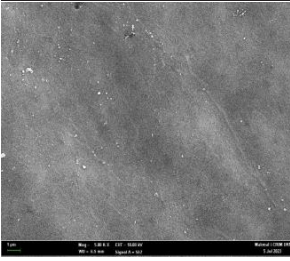
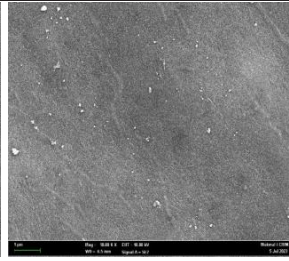
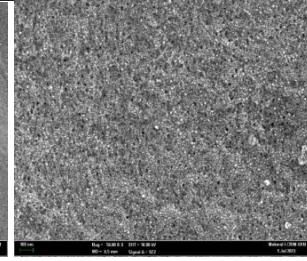
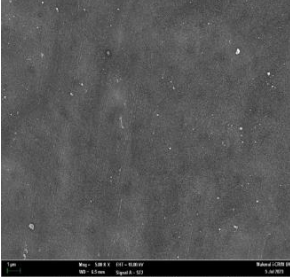
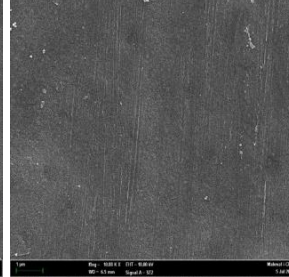
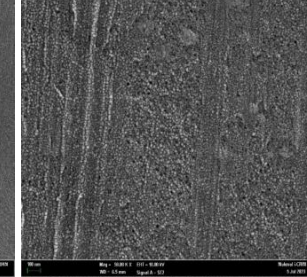
dengan K mewakili pemalar Scherrer (0.89); λ ialah gelombang tuju (0.154 nm); θ ialah sudut separuh pembelauan; dan β ialah penuh-lebar-pada-separuh-maksimum (FWHM) (rad). Saiz kristal bagi TiO₂ and Ag/TiO₂ masing-masing berada dalam julat nano 10.33 dan 10.06 nm.

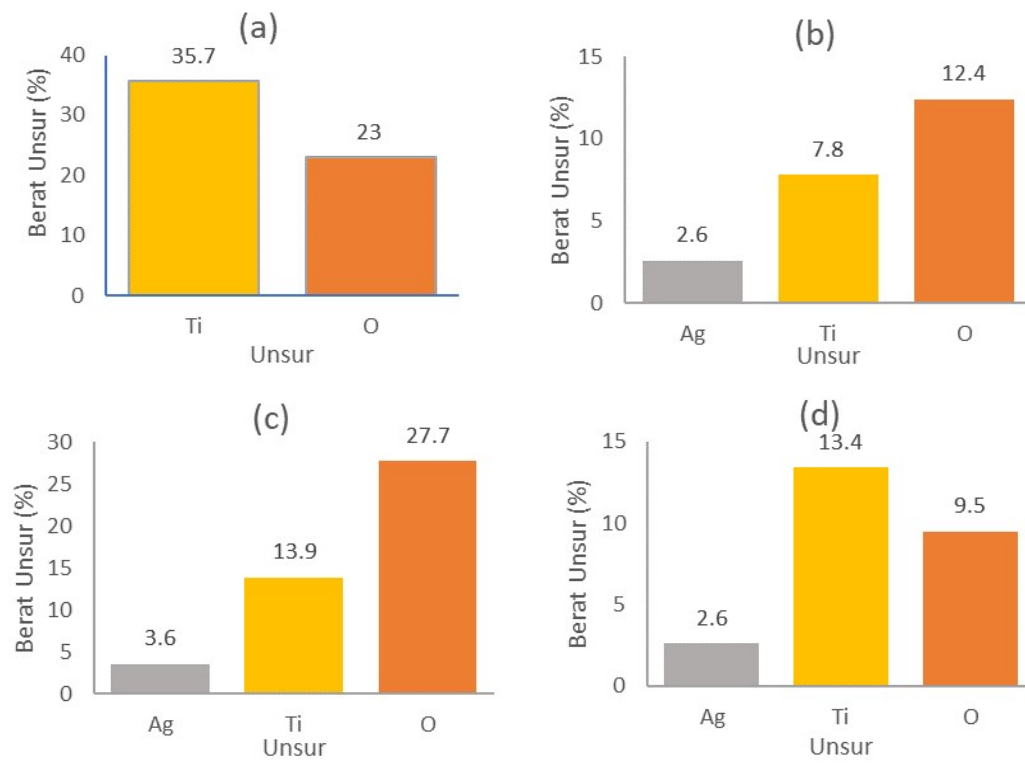
Rajah 3(b) menunjukkan perbandingan spektrum XRD nanozarah TiO₂ tulen dan Ag/TiO₂ yang terdapat pada permukaan membran PAN dalam julat 10-80°. Bagi membran PAN tulen, puncak pembelauan yang ketara dapat dilihat pada 17.82° (100) yang merujuk kepada struktur heksagon PAN dan satu lagi puncak lebar yang berpusat pada 28.47° (110) turut kelihatan (Hou et al. 2021). Kehadiran puncak Ag tidak kelihatan berkemungkinan disebabkan jumlah Ag yang sedikit. Kehadiran puncak utama anatas TiO₂ pada (101) dan (200) pada membran PAN dicelup larutan Ag/TiO₂ membuktikan imobilisasi TiO₂ yang berkesan terhadap membran PAN. Pada satah kristalografi (101), membran PAN dicelup dalam larutan 1 g/L TiO₂ yang dijadikan sebagai membran rujukan menunjukkan keamatan puncak yang paling ketara, diikuti dengan membran PAN yang dicelup dalam larutan Ag/TiO₂ berkepekatan 1g/L, 0.6 g/L dan 0.2 g/L. Pada permukaan satah (101), secara termodinamik adalah permukaan yang paling stabil untuk filem anatas TiO₂ yang kerap diperhatikan bagi kesan fotomangkin (Cergel, Demir & Atay 2019).

Berdasarkan Rajah 3, keamatan puncak anatas (101) jelas dilihat semakin berkurang dengan peningkatan kepekatan larutan celupan Ag/TiO₂. Hal ini menunjukkan

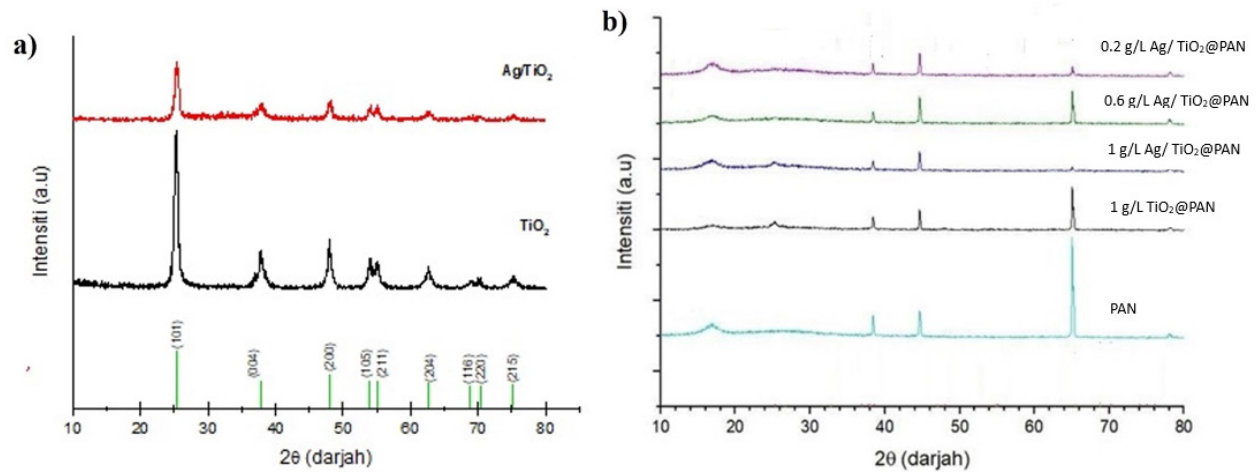
kehadiran Ag di dalam kekisi TiO₂ dan parameter kekisi TiO₂ berubah secara langsung menurunkan kehabluran puncak anatas (101).

JADUAL 2. Mikrograf SEM permukaan membran PAN yang dicelup larutan 1 g/L TiO₂ dan 0.2, 0.6 dan 1 g/L Ag/TiO₂

Membran	5000 x	10 000 x	50 000 x
1 g/L TiO ₂ @PAN			
0.2 g/L Ag/TiO ₂ @PAN			
0.2 g/L Ag/TiO ₂ @PAN			
1 g/L Ag/TiO ₂ @PAN			



RAJAH 2. EDX membran membran PAN dicelup larutan a) 1 g/L TiO₂, b) 0.2 g/L Ag/TiO₂, c) 0.6 g/L Ag/TiO₂ dan d) 1 g/L Ag/TiO₂



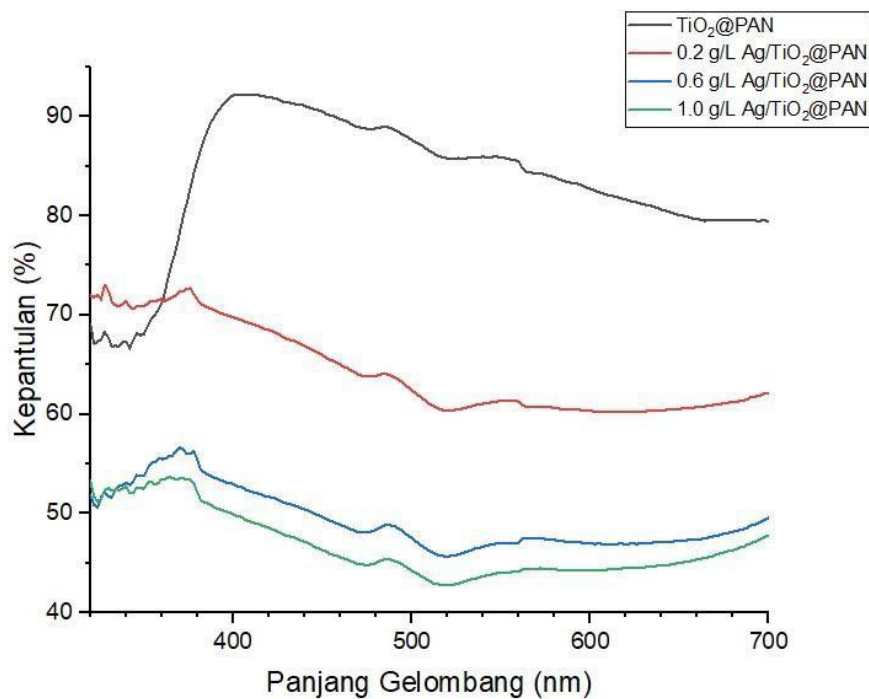
RAJAH 3. Difraktogram XRD bagi (a) nanozarah TiO₂ dan Ag/TiO₂, (b) membran PAN tulen dan PAN dicelup dalam larutan 1 g/L TiO₂, 1 g/L Ag/TiO₂, 0.6 g/L Ag/TiO₂ dan 0.2 g/L Ag/TiO₂

SIFAT OPTIK

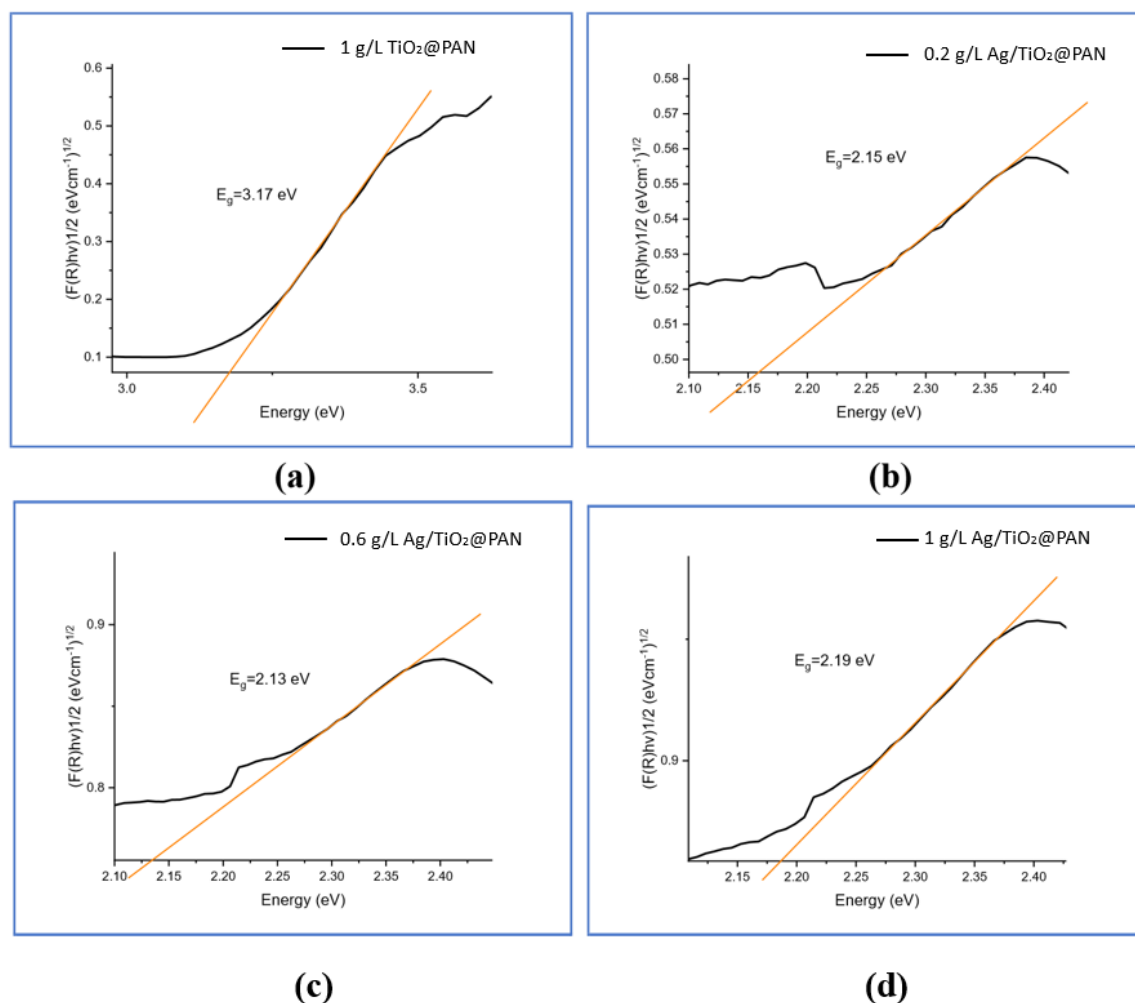
Sifat optik nanozarah yang terdapat pada permukaan membran PAN dapat diperhatikan menggunakan spektroskopi UV-VIS. Rajah 4 menunjukkan spektrum pantulan bagi membran PAN yang dicelup dalam larutan 1 g/L TiO_2 dan larutan Ag/ TiO_2 berkepekatan 0.2, 0.6 dan 1 g/L. Didapati bahawa penyerapan cahaya bagi nanozarah TiO_2 adalah sekitar 380-400 nm. Apabila pendopan berlaku, panjang gelombang bergerak ke panjang gelombang yang lebih panjang. Hasil daripada pendopan Ag pada permukaan nanozarah TiO_2 menyebabkan panjang gelombang berganjak ke dalam julat cahaya tampak. Hal ini kerana tahap peningkatan dan pelebaran puncak bagi penyerapan cahaya UV-Vis meningkat dengan peningkatan Ag yang berkaitan dengan keterujaan permukaan resonans plasmon Ag pada nanozarah TiO_2 . Dipercayai bahawa peningkatan dan pelebaran puncak disebabkan Ag dapat memberi kelebihan ke atas aktiviti fotopemangkinan pada julat cahaya tampak (Shi et al. 2017).

Rajah 5 menunjukkan profil spektrum DRS bagi membran dicelup larutan TiO_2 dan Ag/ TiO_2 yang

berbeza kepekatan. Jurang jalur tenaga (E_g) membran yang disediakan dihitung menggunakan persamaan Kubelka-Munk (K-M atau $F(R)$) dan diperoleh melalui ekstrapolasi bahagian linear plot untuk sampel membran dicelup larutan TiO_2 dan Ag/ TiO_2 . Dapat dilihat perbezaan tenaga jurang jalur sampel membran dicelup dalam larutan TiO_2 dan juga sampel membran yang dicelup ke dalam larutan Ag/ TiO_2 . Jurang jalur tenaga bagi membran PAN yang dicelup dalam larutan 1.0 g/L TiO_2 adalah 3.17 eV. Manakala, jurang jalur tenaga yang ditunjukkan membran PAN yang dicelup dalam larutan 0.2, 0.6 dan 1.0 g/L Ag/ TiO_2 masing-masing ialah 2.15 eV, 2.13 eV dan 2.19 eV. Didapati jurang jalur tenaga bagi nanozarah TiO_2 berkurang apabila pendopan-Ag dilakukan pada nanozarah. Dapat dilihat nilai jurang jalur optik bagi nanozarah Ag/ TiO_2 yang diimobilisasi pada permukaan membran PAN menunjukkan purata nilai 2.13-2.19 eV berbanding dengan jurang jalur tenaga TiO_2 tulen (3.17 eV). Faktor perubahan jurang jalur tenaga menunjukkan jurang jalur tenaga nanozarah Ag/ TiO_2 yang terdapat pada permukaan membran tersebut selepas pendopan logam Ag dilakukan terhadap nanozarah TiO_2 .



RAJAH 4. Spektrum pemantulan bagi membran PAN dicelup dalam larutan 1 g/L TiO_2 dan membran PAN dicelup dalam larutan 0.2, 0.6 dan 1 g/L Ag/ TiO_2



RAJAH 5. Spektrum pemantulan resapan UV-Vis (DRS) bagi membran PAN dicelup dalam larutan a) 1.0 g/L TiO_2 dan membran PAN dicelup dalam larutan b) 0.2 g/L Ag/TiO_2 , c) 0.6 g/L Ag/TiO_2 dan d) 1.0 g/L Ag/TiO_2

FOTODEGRADASI METILENA BIRU

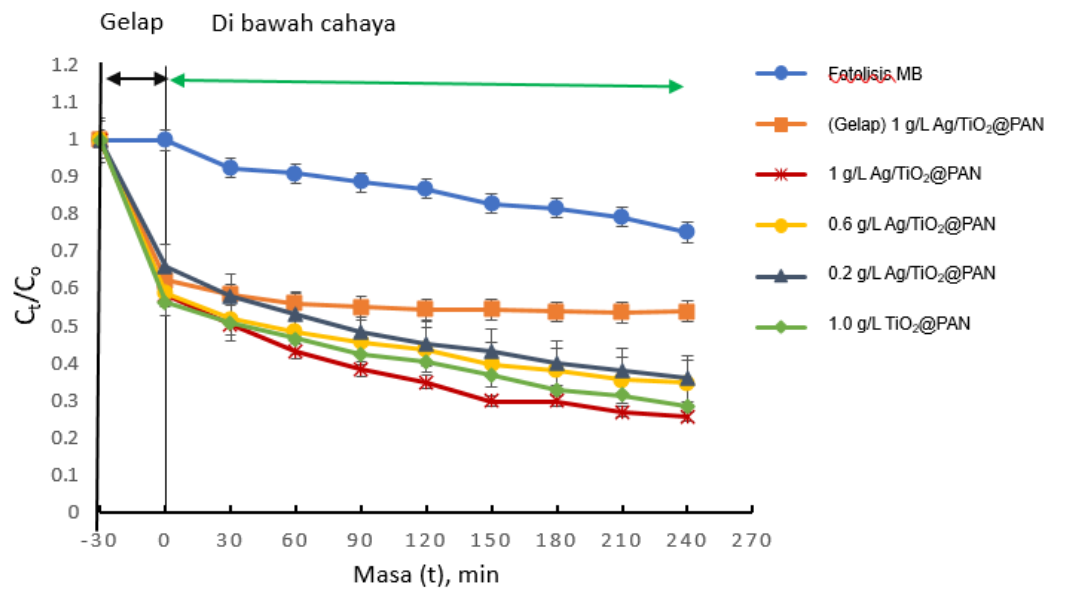
Degradasi MB menggunakan membran PAN dicelup dalam larutan TiO_2 tulen dan Ag/TiO_2 dengan kepekatan berbeza telah dijalankan untuk menentukan kecekapan fotodegradasi bagi MB. Rajah 6 menunjukkan prestasi fotodegradasi fotolisis MB (tanpa membran), prestasi fotodegradasi MB menggunakan membran PAN dicelup dalam larutan Ag/TiO_2 berkepekatan 1 g/L dalam keadaan gelap, prestasi fotodegradasi MB menggunakan membran PAN dicelup dalam larutan TiO_2 berkepekatan 1 g/L dan larutan Ag/TiO_2 (0.2, 0.6 dan 1 g/L) di bawah penyinaran lampu cahaya tampak. Kepekatan awal MB ialah 5 ppm dan kekal

malar bagi menentukan prestasi fotopemangkinan bagi semua membran PAN yang dicelup dalam larutan TiO_2 dan Ag/TiO_2 .

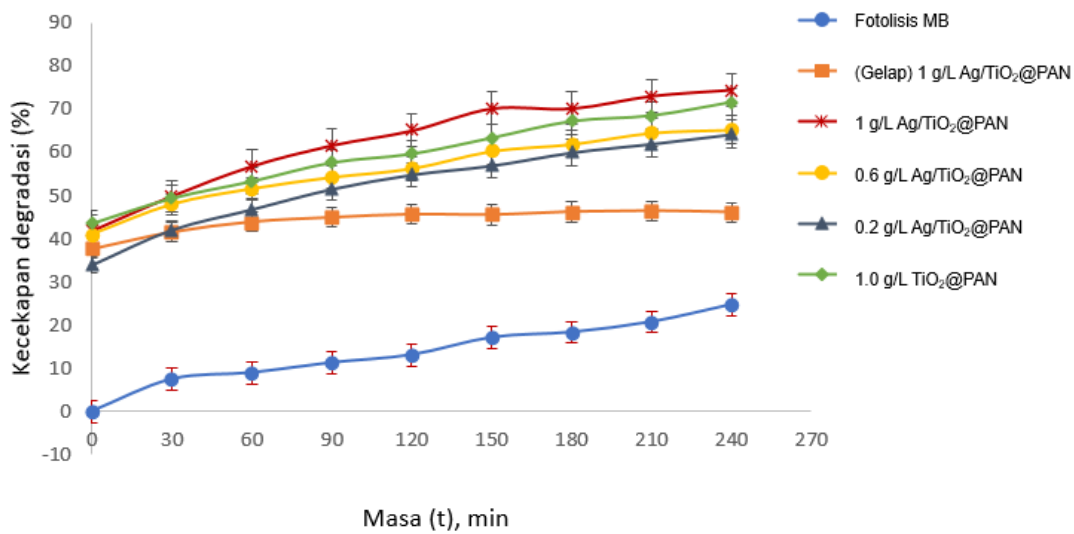
Membran PAN dicelup larutan TiO_2 dan Ag/TiO_2 dibiarkan dalam keadaan gelap di dalam larutan MB selama 1 jam untuk mencapai keseimbangan penyerapan-penyaherapan MB pada membran. Berdasarkan Rajah 6(a), dalam keadaan gelap, fotolisis MB tidak berlaku. Sebaliknya, membran PAN yang disaluti Ag/TiO_2 mendegradasikan MB apabila terdedah cahaya tampak. Didapati membran PAN disalut 1 g/L Ag/TiO_2 di bawah cahaya tampak menunjukkan degradasi yang paling tinggi dan dalam keadaan

gelap menunjukkan degradasi yang paling rendah. Prestasi fotodegradasi fotolisis MB (tanpa membran) di bawah cahaya tampak menunjukkan kepekatan MB sedikit berkurang dengan masa. Sebaliknya, prestasi fotodegradasi MB menggunakan membran PAN dicelup dalam larutan Ag/TiO₂ berkepekatan 1 g/L dijalankan dalam keadaan gelap yang bertujuan untuk menguji kebolehan membran tersebut menyingkirkan pewarna MB. Dipercayai bahawa tiada tindak balas penurunan yang boleh diperhatikan berlaku apabila tiada sinaran

cahaya. Boleh dilihat kepekatan MB berkurang dengan kadar yang malar. Hal ini menunjukkan bahawa sifat MB adalah stabil dan membran PAN yang dicelup larutan Ag/TiO₂ berupaya menyingkirkan pewarna MB dalam kadar perlahan tanpa kehadiran cahaya tampak. Keputusan ini menunjukkan pewarna MB disingkirkan dengan kehadiran fotomangkkin yang terdapat pada permukaan membran PAN dan tidak terfotodegradasi dengan sendirinya.



(a)



(b)

RAJAH 6. a) Prestasi fotodegradasi MB dan b) Peratusan fotodegradasi MB menggunakan membran PAN bersalut TiO₂ dan Ag/TiO₂

Seperti yang dapat dilihat pada Rajah 6(b), fotodegradasi MB menggunakan membran PAN dicelup dalam larutan TiO₂ berkepekatan 0.2, 0.6 dan 1 g/L Ag/TiO₂ di bawah cahaya tampak, kepekatan pewarna MB boleh dilihat berkurang dengan drastik. Prestasi fotodegradasi bagi membran 1 g/L Ag/TiO₂ menunjukkan pengurangan yang paling tinggi iaitu dengan peratusan degradasi sebanyak 74.5%, diikuti dengan membran 1 g/L TiO₂ dengan peratusan degradasi sebanyak 71.7%, membran 0.6 g/L Ag/TiO₂ dengan peratusan degradasi sebanyak 65.3% dan membran 0.2 g/L Ag/TiO₂ dengan peratusan degradasi sebanyak 64.2% (Jadual 3). Ini menunjukkan pengurangan kepekatan pewarna MB adalah disebabkan oleh tindak balas fotopemangkinan dan bukannya penjerapan (Kim et al. 2021). Keputusan ini juga menunjukkan nanozarah Ag/TiO₂ yang diimobilisasi pada permukaan membran PAN ini berupaya menyingkirkan pewarna MB setanding nanozarah TiO₂. Jadual 4 menunjukkan perbandingan keupayaan fotodegradasi antara kajian ini dengan beberapa kajian lepas. Perbandingan dijalankan

dengan polimer dan bahan fotopemangkin yang berbeza kerana belum ada data yang sama dengan kajian yang dijalankan.

Kajian yang dijalankan oleh Xu et al. (2014) menggunakan TiO₂ sahaja juga menunjukkan trend kepekatan yang optimum pada 0.3 g/L mampu menurunkan kepekatan awal MB 25 dan 30 ppm paling tinggi dan kepekatan TiO₂ 0.2 g/L paling rendah. Hal ini kerana, kepekatan TiO₂ yang tinggi dapat menawarkan lebih banyak tapak tindak balas bagi pengoksidaan molekul air dan penghasilan radikal hidroksil sehingga sesuatu tahap. Oleh itu, dapat diandaikan bahawa penggunaan membran PAN bersalut Ag/TiO₂ mempunyai aktiviti fotopemangkinan yang tinggi. Penggabungan dengan Ag juga dapat mengurangkan kos TiO₂ yang tinggi. Oleh itu, ia merupakan pendekatan lain yang lebih-mesra alam bagi menyingkirkan pewarna MB adalah dengan menggunakan nanozarah yang disintesis menggunakan kaedah sintesis hijau iaitu dengan menggunakan ekstrak tumbuhan.

JADUAL 3. Sifat optik dan prestasi fotopemangkinan membran TiO₂@PAN dan membran Ag/TiO₂@PAN yang dicelup ke dalam larutan yang berbeza kepekatan

Membran	Prestasi Kepekatan larutan (g/L)	Jurang jalur tenaga (eV)	Peratusan Degradasi (%)
TiO ₂ @PAN	1.0	3.17	71.7
Ag/TiO ₂ @PAN	0.2	2.15	64.2
Ag/TiO ₂ @PAN	0.6	2.13	65.3
Ag/TiO ₂ @PAN	1.0	2.19	74.5

JADUAL 4. Perbandingan fotodegradasi metilena biru dengan beberapa kajian lepas

Membran polimer	Fotomangkin	Sumber cahaya	Peratusan degradasi (%)	Rujukan
Polisulfon	MIP-TiO ₂	Ultraviolet	96.9	Melvin Ng, Leo & Abdullah (2017)
Polietersulfon	POM-TiO ₂	Ultraungu	41.0	Syahman et al. (2023)
Polisulfon	CdS-QD	Cahaya nampak	79.0	Alsohaimi et al. (2023)
Poliakrilonitril	Ag/TiO ₂	Cahaya nampak	74.5	Kajian ini

KESIMPULAN

Kaedah sintesis hijau untuk mensintesis nanozarah Ag/TiO₂ menggunakan ekstrak daun Beko merupakan kaedah yang mesra alam dan mudah dijalankan. Imobilisasi nanozarah Ag/TiO₂ yang disintesis pada permukaan membran PAN bagi menyingkirkan pewarna metilena biru (MB) merupakan pendekatan yang dapat meningkatkan kecekapan fotodegradasi pewarna MB dalam air sekali gus menambahbaik kelemahan teknologi membran konvensional. Keputusan FESEM-EDX menunjukkan bahawa unsur Ag, Ti dan O dikesan pada permukaan membran PAN menunjukkan penyalutan celup nanozarah Ag/TiO₂ membran PAN telah berlaku. Struktur kehabluran bagi nanozarah TiO₂ dan Ag/TiO₂ yang diimobilisasi pada permukaan membran juga telah ditentukan iaitu dalam fasa anatas. Menurut keputusan UV-DRS, membran yang dicelup larutan Ag/TiO₂ berkepekatan 0.2, 0.6 dan 1.0 g/L masing-masing mempunyai jurang jalur tenaga yang rendah iaitu, 2.15 eV, 2.13 eV dan 2.19 eV dan membran PAN disalut 1.0 g/L Ag/TiO₂ menunjukkan peratusan fotodegradasi yang paling tinggi. Ini secara langsung membuktikan keberkesanan membran dicelup larutan Ag/TiO₂ ini untuk menyingkirkan pewarna MB pada cahaya tampak.

PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi penghargaan diucapkan kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT), Malaysia untuk *Fundamental Research Grant* (FRGS) FRGS/1/2021/STG05/UKM/02/3, Universiti Kebangsaan Malaysia untuk geran GUP-2021-043, Fakulti Sains dan Teknologi, dan i-CRIM UKM atas sokongan dan bantuan yang diberikan.

RUJUKAN

- Ahmad Khorairi, A.N.S., Sofian-Seng, N.S., Othaman, R. & Kasim, K.F. 2020. Cellulose powder from *Piper nigrum* L. agro-industrial waste: Effect of preparation condition on chemical structure and thermal degradation. *Sains Malaysiana* 49(8): 1951-1957.
- Alsohaimi, I.H., Alhumaimess, M.S., Alzaid, M., Essawy, A.A., El-Aassar, M.R., Mohammed, R.M.K. & Hassan, H.M.A. 2023. Tailoring confined CdS quantum dots in polysulfone membrane for efficiently durable performance in solar-driven wastewater remediating system. *Journal of Environmental Management* 332: 117351.
- Azmi, N.A.S., Lau, K.S., Chin, S.X., Zakaria, S., Chowdhury, S. & Chia, C.H. 2023. Study on effect of toluene-acid treatments of recycled carbon black from waste tyres: Physicochemical analyses and adsorption performance. *Sains Malaysiana* 52(9): 2689-2697.
- Blanco, M., Monteserín, C., Angulo, A., Pérez-Márquez, A., Maudes, J., Murillo, N., Aranzabe, E., Ruiz-Rubio, L. & Vilas, J.L. 2019. TiO₂-doped electrospun nanofibrous membrane for photocatalytic water treatment. *Polymers* 11(5): 747.
- Cergel, S.M., Demir, E. & Atay, F. 2019. The effect of the structural, optical, and surface properties of anatase-TiO₂ film on photocatalytic degradation of methylene blue organic contaminant. *Ionics* 25(9): 4481-4492.
- Dinda, B., Silsarma, I., Dinda, M. & Rudrapaul, P. 2015. *Oroxylum indicum* (L.) Kurz, an important Asian traditional medicine: From traditional uses to scientific data for its commercial exploitation. *Journal of Ethnopharmacology* 151: 255-278.
- Dmitrenko, M., Kuzminova, A., Zolotarev, A., Markelov, D., Komolkin, A., Loginova, E., Plisko, T., Burts, K., Bilyukevich, A. & Penkova, A. 2022. Modification strategies of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane using TiO₂ for enhanced antifouling performance in water treatment. *Separation and Purification Technology* 286: 120500.
- Fenelon, E., Ni'am, A.C., Thi Nguyen, T-M., Lin, Y-F., Wang, Y-F. & You, S-J. 2023. Photodegradation of methylene blue using carbon-doped ZnSn(OH)₆ composite coated on membrane. *Journal of Chemistry* 2023: 1-12.
- Gour, A. & Jain, N.K. 2019. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 47(1): 844-851.
- Hou, J., Yun, J., Jang, W., Kim, J.H. & Byun, H. 2021. Polyacrylonitrile nanofiber membranes incorporated with large reduced graphene oxide content *in situ*. *Journal of Materials Sciences* 56(33): 18508-18521.
- Ji, S.M., Tiwari, A.P. & Kim, H.Y. 2020. PAN-ZnO//PAN-Mn₃O₄/CeO₂ Janus nanofibers: Controlled fabrication and enhanced photocatalytic properties under UV and visible light. *Chemical Physics Letters* 759: 138050.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A.H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L.A. & Shah, T. 2022. Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water* 14(2): 242.
- Kim, M.G., Lee, J.E., Kim, K.S., Kang, J.M., Lee, J.H., Kim, K.H., Cho, M. & Lee, S.G. 2021. Photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light by brookite-rutile bi-crystalline phase of TiO₂. *New Journal of Chemistry* 45(7): 3485-3497.
- Kutuzova, A., Dontsova, T. & Kwapinski, W. 2021. Application of TiO₂-based photocatalysts to antibiotics degradation: Cases of sulfamethoxazole, trimethoprim and ciprofloxacin. *Catalysts* 11(6): 728.
- Marouzi, S., Sabouri, Z. & Darroudi, M. 2021. Greener synthesis and medical applications of metal oxide nanoparticles. *Ceramics International* 47(14): 19632-19650.
- Melvin Ng, H.K., Leo, C.P. & Abdullah, A.Z. 2017. Selective removal of dyes by molecular imprinted TiO₂ nanoparticles in polysulfone ultrafiltration membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(4): 3991-3998.

- Mohamad, Z.A., Md Jamil, S.N.A., Subri, N.N.S., Ismail, F.S. & Daik, R. 2023. Adsorption of diclofenac from aqueous solution by amine-functionalized poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) microparticles adsorbent. *Sains Malaysiana* 52(11): 3189-3209.
- Qin, Y., Wang, Y.X., Yang, H. & Xu, Z.L. 2019. ETA-m-PAN and its composite membrane with high performance prepared by *in situ* modification/NIPS principle. *Macromolecular Materials and Engineering* 304(4): 1800745.
- Saad, M.J., Sajab, M.S., Wan Busu, W.N., Misran, S., Zakaria, S., Chin, S.X. & Chia, C.H. 2020. Comparative adsorption mechanism of rice straw activated carbon activated with NaOH and KOH. *Sains Malaysiana* 49(11): 2721-2734.
- Shi, Y., Yang, D., Li, Y., Qu, J. & Yu, Z. 2017. Fabrication of PAN@TiO₂/Ag nanofibrous membrane with high visible light response and satisfactory recyclability for dye photocatalytic degradation. *Applied Surface Science* 426: 622-629.
- Suhaili, N., Lim, L.W., Teh, L.P., Shahdan, S.N., Ghazali, Z., Miyamoto, M., Uemiya, S. & Othaman, R. 2023. Effect of arginine-based deep eutectic solvents on supported porous sorbent for CO₂ capture analysis. *Sains Malaysiana* 52(5): 1419-1434.
- Syahman Zhafiri, Badrut Tamam Ibnu Ali, Triyanda Gunawan & Nurul Widiastuti. 2023. Fabrication of PES/POM-TiO₂ mixed matrix membrane with photocatalytic activity for methylene blue removal. *Materials Today: Proceedings* 74: 471-475.
- Wang, L., Ali, J., Zhang, C., Mailhot, G. & Pan, G. 2020. Simultaneously enhanced photocatalytic and antibacterial activities of TiO₂/Ag composite nanofibers for wastewater purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(1): 102104.
- Xu, C., Rangaiah, G.P. & Zhao, X.S. 2014. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53(38): 14641-14649.
- Yulia, E., Purwasasmita, B.S., Nugraha, E.E. & Nugraha, A.A. 2024. Fabrication of adsorbent using nano-sized lignocellulosic biochar coated on *Luffa aegyptiaca* sponge to remove heavy metal chromium VI. *Sains Malaysiana* 53(1): 189-200.
- Zhang, Q., Wang, H., Fan, X., Lv, F., Chen, S. & Quan, X. 2016. Fabrication of TiO₂ nanofiber membranes by a simple dip coating technique for water treatment. *Surface and Coatings Technology* 298: 45-52.

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