

## Potensi Mikrosfera Karbon sebagai Pengkapsul Mangkin Aluminium Sulfat (Carbon Microspheres Potential as Catalyst Aluminium Sulfate Capsules)

NUR AZYAN BINTI ZULKEFLI, MUHAMMAD NUR FAEZ MOHD SAHAID, MUHAMMAD ASHMAN HAKIMI BIN AZIZAN  
& SHARIFAH NABIHAH BINTI SYED JAAFAR\*

*Program Sains Bahan, Jabatan Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600  
UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

*Diserahkan: 20 Ogos 2024/Diterima: 28 Oktober 2024*

### ABSTRAK

Mangkin aluminium sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) memainkan peranan yang penting terutamanya dalam penghasilan bahan kimia ringkas kerana memiliki tapak asid Lewis dan Brønsted. Walau bagaimanapun, fungsi  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  masih terhad kerana ia mudah terdegradasi pada tindak balas kritikal yang menyebabkan kebocoran tapak aktif pada hasil akhir tindak balas. Maka, kajian ini bertujuan untuk mengkapsulkan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dengan mikrosfera karbon melalui kaedah emulsi (tunggal dan ganda dua) dengan memvariasikan penambahan ammonium bikarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) pada setiap lapisan emulsi. Keputusan mikroskop optik (OM) mendapati bahawa mikrosfera karbon-aluminium sulfat (MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) yang melalui emulsi ganda dua memberikan saiz mikrosfera yang lebih besar (4.11-4.73  $\mu\text{m}$ ) berbanding emulsi tunggal (1.29 -1.83  $\mu\text{m}$ ). Analisis mikroskop elektron imbasan (SEM) pula menunjukkan MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  tanpa kehadiran porogen, berjaya membentuk sfera yang sempurna dan mempunyai permukaan yang licin berbanding sampel yang ditambahkan dengan porogen. Walau bagaimanapun, penggunaan porogen 15% (lapisan emulsi pertama) dan 20% (lapisan emulsi kedua) didapati mempengaruhi kebolehmasyukan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ke dalam mikrosfera karbon dan dapat dilihat melalui difraktogram XRD dan termogram TGA-DTG.

Kata kunci: Emulsi; karbon hitam; liang; pengoksidaan; porogen

### ABSTRACT

The catalyst aluminium sulfate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) plays an important role especially in the production of simple chemicals because it has Lewis and Brønsted acid sites. However, the functionality of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  is still limited because it is easily degraded at the critical reaction, which causes leakage of the active site in the final reaction product. Therefore, this study aims to encapsulate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  with carbon microspheres through the emulsion method (single and double) by varying the amount of ammonium bicarbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) to each emulsion layer. The results of optical microscopy (OM) showed that carbon-aluminium sulfate microspheres (MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) that passed through a double emulsion gave a larger microsphere size (4.11-4.73  $\mu\text{m}$ ) compared to a single emulsion (1.29 -1.83  $\mu\text{m}$ ). SEM analysis showed that MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  without the presence of porogen, successfully formed a perfect sphere and had a smooth surface compared to the sample added with porogen. However, the use of porogen 15% (first emulsion layer) and 20% (second emulsion layer) was found to affect the capsulation of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  into carbon microspheres and can be seen through XRD diffractogram and TGA-DTG thermogram.

Keywords: Carbon black; emulsion; oxidation; pores; porogen

### PENGENALAN

Mangkin memainkan peranan penting dalam industri kimia terutama dalam penghasilan bahan kimia ringkas. Mangkin yang bersifat 'hijau' mula dibangunkan kerana mangkin ini dapat mengurangkan kesan bahaya terhadap alam sekitar sekali gus membawa kepada hasil produk yang lebih baik (Kate et al. 2022). Mangkin 'hijau' yang sering digunakan termasuklah rutenium (Ru), molibdenum (Mo), besi (Fe) (Bystrzanowska, Petkov & Tobiszewski 2019) dan aluminium sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ).  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  adalah

sejenis mangkin garam logam yang mengandungi tapak asid Lewis dan Brønsted yang mudah dipisahkan, boleh dikitar semula berulang kali, murah dan stabil kerana boleh disimpan beberapa bulan tanpa kehilangan fungsinya sebagai mangkin (Bashkar et al. 2021). Mangkin ini banyak diaplikasikan dalam penghasilan bahan kimia ringkas terutamanya dalam penghasilan metil levulinat (ML) daripada biojisim. Walau bagaimanapun, penggunaan mangkin  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  masih terhad disebabkan oleh kelemahannya yang mudah terdegradasi pada suhu dan

keasidan yang tinggi. Ini menjadikan proses pengasingan mangkin daripada hasil tindak balas menjadi sukar dan sifatnya tidak lagi cekap.

Bahan sokongan mangkin mula dibangunkan untuk meningkatkan kecekapan mangkin dalam tindak balas kimia. Zabidi dan Derawi (2023) melaporkan bahawa bahan berasaskan karbon boleh dijadikan pembawa mangkin kerana kestabilan kimia dan haba yang baik dan kos penyediaan yang rendah. Jenis bahan berasaskan karbon termasuklah grafit, karbon terbitan polimer, tiub nanokarbon, gentian karbon teraktif, alumina bersalut karbon dan sfera karbon (Stepacheva et al. 2023). Khusus dalam bidang pemangkinan, sfera karbon banyak diaplikasikan kerana luas permukaannya yang tinggi, mampu menyediakan banyak tapak untuk mangkin bertaut dan meningkatkan pendedahan tapak aktif pada bahan tindak balas (Iwanow et al. 2020; Rehman, Park & Park 2019). Kajian daripada Kang dan Zhu (2019) menggunakan sfera karbon berongga (SKB) sebagai bahan pembawa kepada emas (Au) dalam sintesis hidroklorinasi asetilena dan menunjukkan prestasi Au/SKB yang baik iaitu melebihi 92% hasil walaupun selepas melalui 500 jam tindak balas.

Selain itu, kehadiran dan taburan saiz liang struktur kimia permukaan pada sfera karbon hitam juga menjadi nilai tambah sebagai bahan pembawa yang baik (Jiang et al. 2023). Pelarasan saiz liang pada sfera karbon hitam boleh dicapai dengan penambahan porogen seperti natrium klorida dan ammonium bikarbonat. Ammonium bikarbonat adalah porogen jenis gas kerana gas karbon dioksida dan ammonia yang terbebas semasa proses penyejatan akan menghasilkan liang (Alipour, Shirooee & Ahmadi 2020). Bahan berliang boleh dikategorikan kepada mikroliang (saiz liangnya < 2nm), mesoliang (2 hingga 50 nm) dan makroliang (50 hingga 200 nm) (Saad et al. 2020). Karbon mikroliang dan mesoliang banyak diaplikasikan dalam bidang penyimpanan tenaga (Afiah-Idrus et al. 2024) dan penyerapan karbon dioksida (Pefech et al. 2021). Karbon makroliang pula lebih tertumpu dalam bidang bahan pembawa ubat (Bolandparvaz, Jahromi & Salahinejad 2020) dan pengkapsulan mangkin (Zhang et al. 2020).

Pengkapsulan mangkin adalah satu proses memasuk atau memerangkap mangkin dalam bahan sokongan untuk meningkatkan kestabilan dan mengawal pelepasannya. Kaedah yang digunakan untuk pengkapsulan mangkin bergantung kepada aplikasi dan jenis mangkin yang digunakan iaitu termasuklah mendapan wap kimia (CVD) (Otor et al. 2020) dan penyejatan pelarut (Villicaña-Molina et al. 2020). Walau bagaimanapun, kaedah ini banyak kelemahan kerana penggunaan suhu yang tinggi semasa proses pengkapsulan boleh menyebabkan komponen meruap dan merosakkan lapisan perlindungan dengan berlakunya rekahan mikro. Kaedah emulsi ditemukan sebagai salah satu kaedah yang memberikan kelebihan seperti saiz kapsul dapat dilaras, mengurangkan penyahaktifan mangkin dan kebolegunaan semula berulang kali kerana proses pemisahan yang mudah

daripada campuran tindak balas (Piacentini et al. 2020). Terdapat dua jenis emulsi, iaitu emulsi tunggal, minyak-dalam-air (O/W) atau air-dalam-minyak (W/O) dan emulsi ganda dua minyak-dalam-air-dalam-minyak (O/W/O) atau air-dalam-minyak-dalam-air (W/O/W) (Te et al. 2020).

Oleh itu, kajian ini bertujuan untuk mengkapsulkan  $Al_2(SO_4)_3$  dengan mikrosfera karbon melalui kaedah emulsi (tunggal dan ganda dua) pada penambahan ammonium bikarbonat ( $NH_4HCO_3$ ) yang berbeza. Sebelum pembentukan mikrosfera karbon, bahan karbon hitam (KH) yang digunakan sebagai bahan asas perlu melalui rawatan asid dan membentuk karbon hitam terawat (KHT). Pencirian terhadap sampel mikrosfera karbon (MK) dan mikrosfera karbon yang dikapsulkan dengan  $Al_2(SO_4)_3$  (MK- $Al_2(SO_4)_3$ ) telah dianalisis dengan menggunakan analisis unsur, mikroskop optik (OM), pengimbas elektron mikroskopi (SEM), analisis pembelauan sinar-X (XRD) dan termogravimetri (TGA).

#### BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam penyelidikan ini adalah serbuk karbon hitam (KH) terpulih (ketulenan 84.8%) yang diperoleh daripada Eco Power Synergy Sdn. Bhd. 65% asid nitrik ( $HNO_3$ ), minyak parafin, polietilin glikol (PEG) (M.W. 8000) dibekalkan oleh Chemiz. Sorbitan monooleat (Span 80), natrium hidroksida (NaOH), etanol, etilindiamin (EDA) dan ammonium bikarbonat ( $NH_4HCO_3$ ) dibekalkan oleh Sigma Aldrich.

#### PROSES RAWATAN KARBON HITAM

Serbuk KH dicampurkan ke dalam  $HNO_3$  dengan nisbah 1:15 dan dikacau pada kelajuan 1000 rpm selama 1 jam. Kemudian, 50% NaOH (w/v) dimasukkan setitis demi setitis ke dalam campuran sehingga mencapai bacaan neutral. Campuran yang telah dineutralkan dibiarkan selama 24 jam dan kemudian ditapis menggunakan corong *Buchner* dan dibasuh secara berulang kali menggunakan air ternyahion. Sampel yang telah siap dirawat dilabel sebagai karbon hitam terawat (KHT).

#### PROSES PENGKAPSULAN $Al_2(SO_4)_3$ KE DALAM MIKROSFERA KARBON

Pembentukan mikrosfera karbon (MK) dilakukan dengan melalui proses emulsi tunggal dan ganda dua. Bagi emulsi tunggal, sampel KHT dan PEG dengan nisbah 3:7 dicampur bersama 0.2 mL EDA (fasa air,  $W_1$ ) dengan pengacau bermagnet pada kelajuan 250 rpm selama 1 jam pada suhu 40 °C. Untuk fasa minyak pula, 50 mL minyak parafin dituang ke dalam bikar dan ditambah dengan 1 mL Span 80. 5 mL fasa air disuntik daripada jarum picagari (diameter dalaman; 1.2 mm) secara terkawal (2 mL/min) dengan menggunakan pam picagari (Nfiber) ke dalam fasa minyak. Campuran emulsi dikacau dengan

pengacau bermagnet pada kelajuan 750 rpm pada suhu 60 °C selama 2 jam. Sebahagian sampel diasingkan sebagai sampel kawalan dan dinamakan sebagai mikrosfera tunggal (MKT). Bagi sampel MKT/Al, 1.2 bt%  $Al_2(SO_4)_3$ , ditambah dan dikacau. Manakala bagi sampel MKT/P15/Al, ammonium bikarbonat (15%) ditambahkan sebelum  $Al_2(SO_4)_3$  dan dikacau masing-masing selama 30 minit dan 15 minit.

Bagi emulsi ganda dua, sampel MKT diteruskan dengan mencampurkannya ke dalam fasa air kedua ( $W_2$ ) iaitu campuran (KHT, PEG dan EDA) yang baharu dan dikacau selama 2 jam dengan kelajuan yang lebih rendah iaitu 250 rpm bagi mengelakkan pemecahan emulsi pertama. Sebahagian sampel ini diasingkan sebagai sampel kawalan dan dinamakan sebagai mikrosfera ganda dua (MKD). Bagi sampel MKD/P0/Al/P15 dan MKD/P15/Al/P20, sebanyak 15% dan 20%  $NH_4HCO_3$  masing-masing ditambahkan ke dalam campuran emulsi dan dikacau. Semua sampel kemudiannya melalui proses pengasingan melalui mesin pengempar pada 12000 rpm selama 15 minit dan kemudian dibasuh dengan air suling dan etanol beberapa kali dan melalui proses penapisan. Kesemua sampel MK (Jadual 1) telah terlebih dahulu melalui proses pengeringan beku pada suhu -20 °C selama 24 jam sebelum diteruskan dengan analisis.

#### ANALISIS KARBON HITAM DAN KARBON HITAM TERAWAT

Sampel KH dan KHT (0.1 g) dicampurkan dengan air suling (3 mL) dan dibiarkan selama 3 hari pada suhu bilik. Selepas 3 hari, pemisahan fasa yang terbentuk pada kedua-dua sampel diperhatikan. Analisis kandungan unsur oksigen (O) diukur dengan menggunakan Thermo Scientific FlashSmart CHNS/O. Sampel KH dan KHT dikeringkan terlebih dahulu di dalam ketuhar pada suhu 100 °C selama 1 jam. Kemudian, sampel melalui pirolisis dan oksigen yang terdapat dalam sampel dilepaskan sebagai gas, iaitu dalam bentuk karbon monoksida (CO) atau karbon dioksida ( $CO_2$ ). Hasil pembakaran ini diukur menggunakan kromatografi gas dan dengan itu nisbah unsur O dalam

sampel asal ditentukan. Analisis spektroskopi pantulan jumlah terkurang transformasi Fourier inframerah (ATR-FTIR) (model Perkin Elmer Spectrum 400) turut dilakukan bagi menganalisis kumpulan berfungsi pada sampel. Setiap sampel dianalisis pada resolusi 4  $cm^{-1}$ , 16 imbasan dan nombor gelombang 4000-650  $cm^{-1}$ .

#### ANALISIS PENGKAPSULAN $Al_2(SO_4)_3$ KE DALAM MIKROSFERA KARBON

Mikroskop optik (OM) jenama ToupView digunakan untuk melihat bentuk dan taburan saiz bagi sampel MKT dan MKD yang terbentuk. Sampel diletakkan di atas slaid kaca dan analisis imej digital diperhatikan dengan pembesaran 40X. Diameter 20 zarah mikrosfera diukur dengan menggunakan perisian ImageJ dan saiz mikrosfera dinyatakan dalam nilai purata. Selain itu, morfologi sampel MKT dan MKD juga dilihat dengan menggunakan pengimbasan mikroskop elektron (SEM) jenama ZEISS, model SUPRA 55VP pada pembesaran 10000X. Sampel disalut dengan emas sebelum analisis dilakukan.

Analisis pembelauan sinar-X (XRD) (*Bruker AXS D8 Advance*) dilakukan bertujuan untuk mengesahkan kehadiran  $Al_2(SO_4)_3$  di dalam MK.  $CuK\alpha_1$  dari sudut 5 hingga 80°. Peratusan hablur ( $X_c$ ) dikira menggunakan keamatan (I) hablur dan amorfus berdasarkan persamaan berikut:

$$X_c = \frac{I_{hablur}}{I_{amorfus} + I_{hablur}}$$

Pengesahan kehadiran  $Al_2(SO_4)_3$  dalam MK juga dilihat dari sudut penguraian terma melalui analisis termogravimetrik (TGA) dengan jenama NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter. Sebanyak 8.34 mg sampel ditimbang dan diletakkan ke dalam mangkuk pijar aluminium oksida. Sampel melalui pemanasan dengan kadar 10.0 K/min bermula dengan suhu 25 sehingga 800 °C dalam gas nitrogen. Perubahan berat sampel semasa pemanasan dijalankan telah dilihat melalui perisian Proteus.

JADUAL 1. ID sampel mengikuti parameter penghasilan

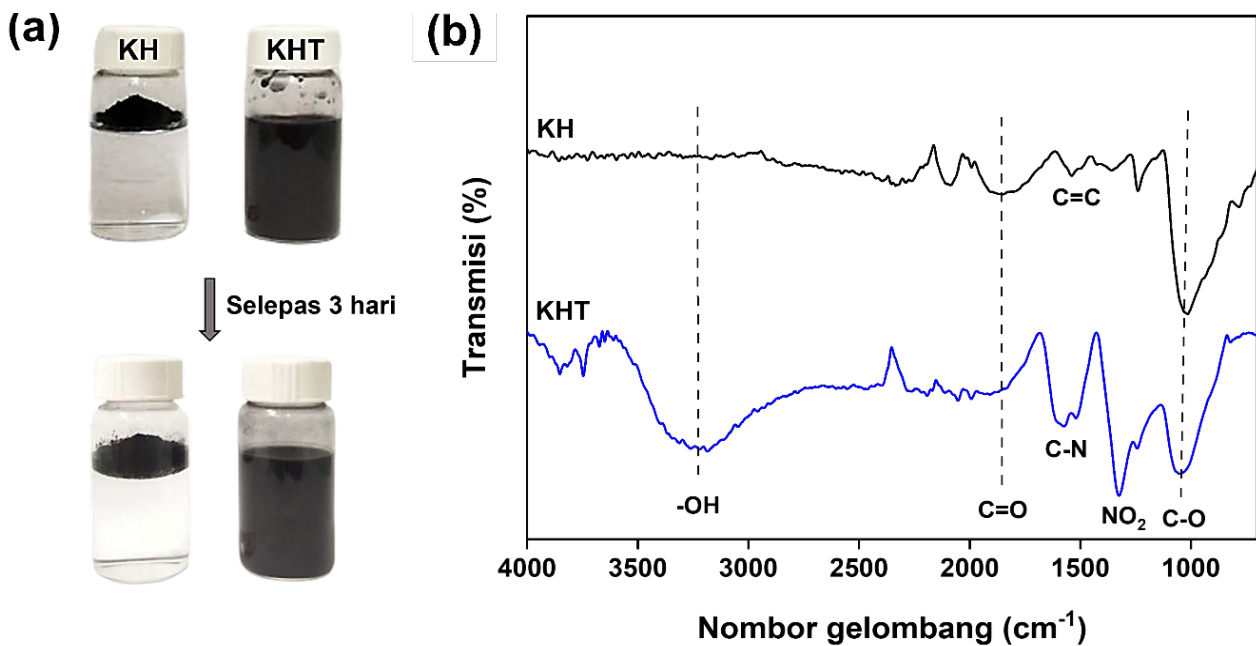
| ID sampel      | Jenis emulsi     | Kehadiran $NH_4HCO_3$ (bt%) pada $W_1$ | Kehadiran $Al_2(SO_4)_3$ | Kehadiran $NH_4HCO_3$ (bt%) pada $W_2$ |
|----------------|------------------|--|--------------------------|--|
| MKT            |                  | -                                      | -                        | -                                      |
| MKT/Al         | Emulsi tunggal   | -                                      | /                        | -                                      |
| MKT/P15/Al     |                  | /                                      | /                        | -                                      |
| MKD            |                  | -                                      | -                        | -                                      |
| MKD/P0/Al/P15  | Emulsi ganda dua | -                                      | /                        | /                                      |
| MKD/P15/Al/P20 |                  | /                                      | /                        | /                                      |

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

## KESAN RAWATAN ASID TERHADAP KH

Berdasarkan Rajah 1(a), sampel KH didapati tidak larut air, walaupun selepas dibiarkan selama tiga hari. Manakala, sampel KHT pula didapati larut dan tidak membentuk pemisahan fasa. Keterlarutan ini menunjukkan sampel KHT telah mengalami pengoksidaan semasa proses rawatan dengan asid nitrik sekali gus mengubah sifatnya menjadi hidrofilik. Hidrofilisiti KHT adalah disebabkan oleh kehadiran kumpulan berfungsi kutub pada sampel KHT. Akibatnya, daya tolakan antara zarah dan keterserakan pada sampel meningkat dan mampu larut dalam pelarut polar (Aprianti et al. 2023). Keterlarutan dan penyerapan air oleh bahan karbon adalah disebabkan oleh kehadiran kumpulan berfungsi oksigen kerana kumpulan ini adalah tapak aktif untuk penyerapan air berlaku (Sahaid et al. 2024). Selain hidrofisiliti, rawatan asid dalam kajian ini juga penting bagi menyingkirkan bendasing atau unsur lain yang mungkin akan mengganggu proses selanjutnya (Huang et al. 2019).

Berdasarkan analisis kandungan O yang dilakukan (Jadual 2), ternyata kandungannya pada KHT lebih tinggi berbanding KH. Sampel KH hanya mempunyai kandungan O sebanyak 3.36% manakala selepas pengoksidaan, kandungan O pada KHT meningkat lima kali ganda, iaitu sebanyak 16.34%. Penemuan yang sama oleh Ma et al. (2024), mendapati bahawa kesan rawatan kimia terhadap KH berupaya meningkatkan kandungan O. Kandungan O datang daripada kumpulan berfungsi seperti karbonil (C=O), hidroksil (OH) dan karboksil (-COOH) (Kim et al. 2019) apabila sampel melalui pengoksidaan. Pengoksidaan bermula dengan pembentukan asid karbonik dan nitrogen dioksida apabila atom karbon (C<sup>+</sup>) pada KH bertindak balas dengan ion nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ion hidronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) dan ion nitrit (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>) dalam asid nitrik. Seterusnya, kumpulan C=O mengalami protonasi (penambahan ion H<sup>+</sup>) yang mengubahnya menjadi kumpulan OH. Tindak balas ini dipermudahkan dengan kehadiran ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dalam larutan asid nitrik. Ion nitrat kedua bertindak balas dengan kumpulan hidroksil (OH) yang terbentuk pada langkah sebelumnya, membawa kepada pembentukan perantaraan



RAJAH 1. (a) Keterlarutan KH dan KHT selepas 3 hari (b) Spektrum ATR-FTIR bagi sampel KH dan KHT

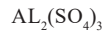
JADUAL 2. Kandungan oksigen pada sampel KH dan KHT

| Sampel | Kandungan oksigen (%) |
|--------|-----------------------|
| KH     | 3.37                  |
| KHT    | 16.34                 |

nitro-hemiketal. Perantaraan ini akhirnya terurai, membebaskan nitrik oksida ( $\text{NO}_2^-$ ) dan meninggalkan kumpulan COOH pada permukaan karbon hitam (Azmi et al. 2023).

Spektrum FTIR yang ditunjukkan pada Rajah 1(b) jelas membuktikan perubahan kumpulan berfungsi pada sampel KH dan KHT. Terdapat puncak yang wujud secara signifikan pada nombor gelombang  $3265\text{ cm}^{-1}$  dan ia mewakili regangan getaran kumpulan hidroksil pada sampel KHT, jika dibandingkan dengan sampel KH. Puncak pada nombor gelombang  $1055\text{ cm}^{-1}$ ,  $1543\text{ cm}^{-1}$  dan  $1853\text{ cm}^{-1}$  masing-masing mewakili C-O, C=C dan C=O juga turut meningkat selepas mengalami pengoksidaan. Selain itu, terdapat puncak baharu pada nombor gelombang  $1329\text{ cm}^{-1}$  dan  $1586\text{ cm}^{-1}$  yang mewakili kumpulan nitro pada  $\text{NO}_2$  dan C-N (Li, Gong & Abida 2019).

#### KESAN PEMBENTUKAN MK DAN PENGKAPSULAN

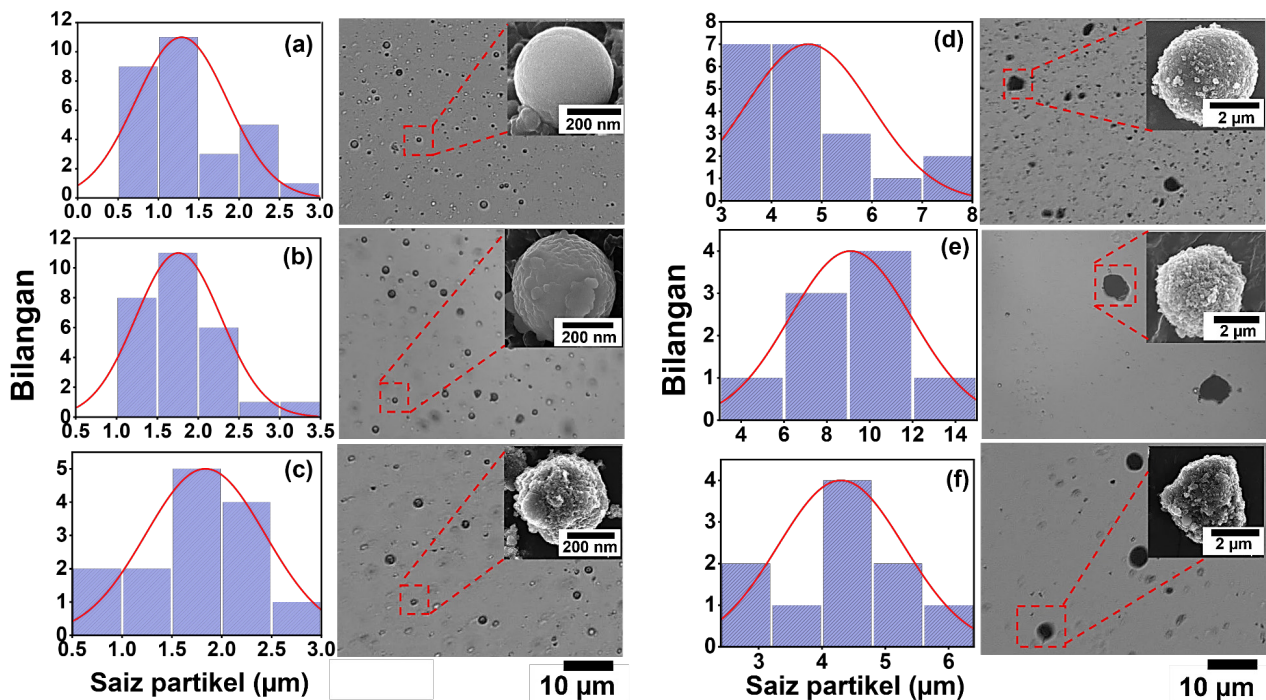


Rajah 2 menunjukkan taburan saiz, imej OM dan SEM bagi semua sampel yang dihasilkan. Melalui imej OM, mikrosfera yang terhasil melalui emulsi tunggal seperti MKT, MKT/Al dan MKT/P15/Al telah berjaya membentuk dengan sempurna pada julat saiz 1.29 hingga  $1.83\text{ }\mu\text{m}$ . Namun begitu, bentuk mikrosfera yang diperoleh melalui emulsi ganda dua seperti MKD, MKD/P0/Al/P15 dan MKD/P15/Al/P20 menunjukkan bentuk sfera yang kurang

sempurna dan taburan saiz yang terhasil adalah lebih besar iaitu dalam julat 4.11 hingga  $4.73\text{ }\mu\text{m}$ . Saiz MKD didapati lebih besar, kerana emulsi jenis ini membentuk struktur yang lebih kompleks dengan melibatkan pengkapsulan satu emulsi ke dalam emulsi yang lain sekali gus menyumbang kepada pembesaran saiz mikrosfera (Tenorio-Garcia et al. 2022). Selain itu, teknik pengacauan yang kurang kuat semasa proses pengemulsi kedua juga menyumbang kepada penghasilan mikrosfera yang lebih besar (Mudrić et al. 2019).

Taburan sampel MKT juga didapati lebih seragam berbanding dengan sampel MKD. Hal ini jelas dilihat apabila lengkungan MKT adalah lebih tajam dan terfokus. Manakala taburan bagi MKD adalah agak lebar dan terherot ke kiri. Ini menunjukkan taburan sampel MKD adalah dalam keadaan heterogen berikutan ketidakstabilan pembentukan lapisan kedua ketika pengemulsian (Tiribocchi et al. 2021).

Melalui morfologi SEM, didapati sampel MKT dan MKT/Al membentuk sfera yang sempurna dengan permukaan yang licin. Manakala MKT/P15/Al, MKD, MKD/P0/Al/P15 dan MKD/P15/Al/P20 berbentuk sfera dengan permukaan yang tidak rata. Permukaan yang tidak rata ini adalah disebabkan oleh kehadiran liang pada permukaan mikrosfera kerana  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  menghasilkan gas ammonia ( $\text{NH}_3$ ) dan karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ) (Liu et al. 2022). Apabila gas ini disingkirkan melalui proses pengeringan beku, ruang yang ditinggalkannya membentuk liang. Dalam



RAJAH 2. Graf taburan saiz dan morfologi bagi sampel (a) MKT, (b) MKT/Al, (c) MKT/Al/P15, (d) MKD, (e) MKD/P0/Al/P15 dan (f) MKD/P15/Al/P20

kajian ini, kepekatan  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  yang divariasikan semasa pembentukan MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pada emulsi primer ( $\text{W}_1/\text{O}$ ) dan emulsi sekunder ( $\text{O}/\text{W}_2$ ) dijangka akan meningkatkan lagi keliangan dan menghubungkan keliangan pada lapisan dalaman dan luaran mikrosfera sekali gus mewujudkan rangkaian yang menyumbang kepada luas kawasan permukaan yang lebih tinggi dan menyediakan tapak yang lebih aktif untuk tindak balas mungkin (Nandiyanto et al. 2023).

#### PENKAPSULAN MANGKIN $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ DALAM MIKROSFERA KARBON

Kehadiran  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dapat dibuktikan melalui difraktogram XRD. Berdasarkan Rajah 3(a), difraktogram bagi MKT, MKT/Al dan MKT/P15/Al tidak menunjukkan pola perubahan yang ketara antara satu sama lain. Puncak lebar yang terbentuk pada sudut  $19^\circ$  (002) dan puncak kecil pada sudut  $43^\circ$  (100) untuk ketiga-tiga sampel menunjukkan peratusan amorfus yang tinggi iaitu 74.3%. Puncak pada  $19^\circ$  mewakili unsur karbon. Penemuan yang sama juga dilaporkan oleh Maulidna et al. (2020) yang juga menemukan puncak karbon dan corak pembelauan pada sudut yang sama.

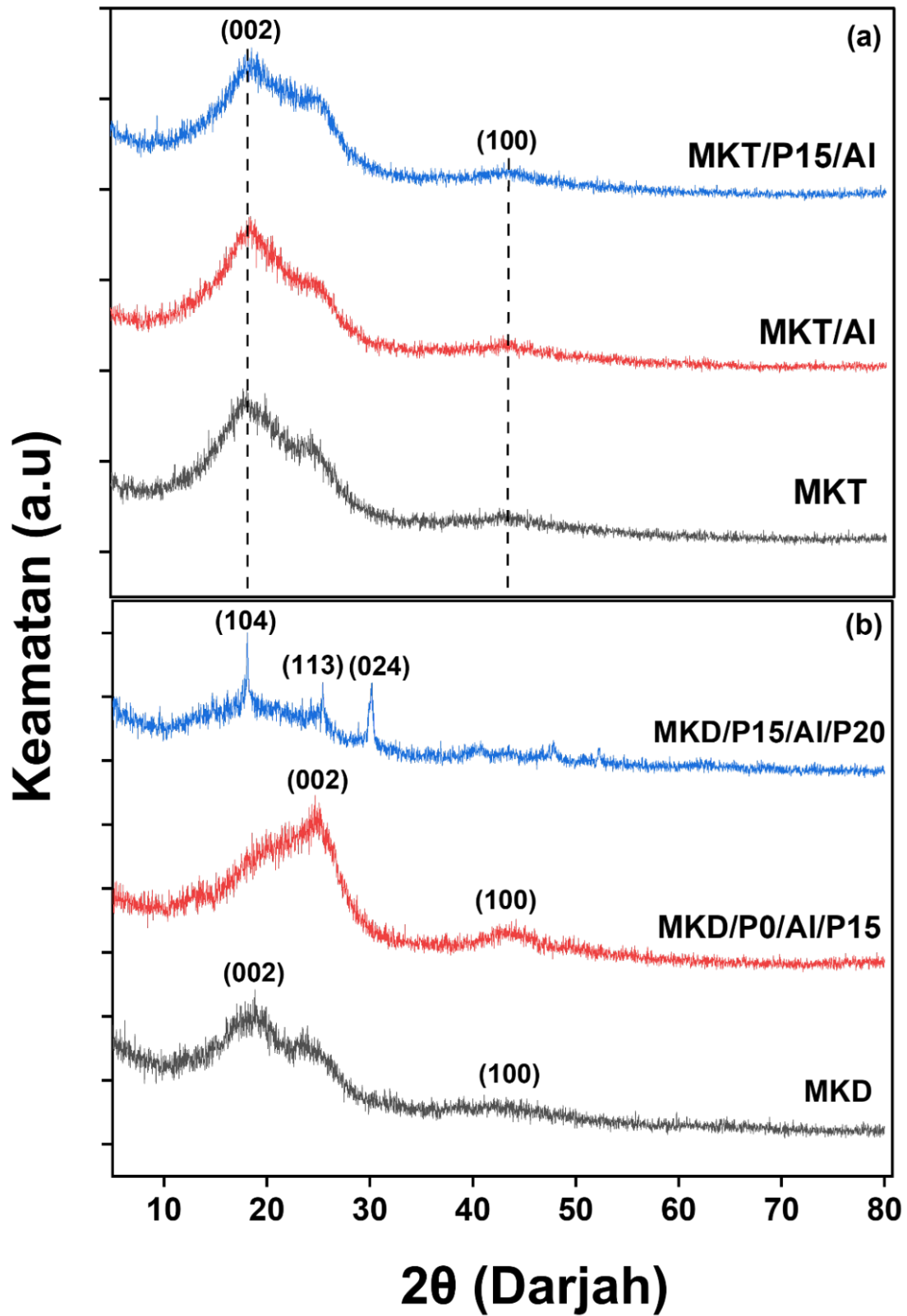
Rajah 3(b) pula menunjukkan corak difraktogram bagi MKD yang mana ia hampir sama dengan difraktogram sampel MKT. Sedikit berbeza bagi MKD/P0/Al/P15 dan ia menunjukkan kehadiran dua puncak pada sudut  $26^\circ$  (002) dan  $45^\circ$  (100). Walau bagaimanapun, terdapat tiga puncak yang tajam dan runcing telah diperhatikan pada difraktogram MKD/P15/Al/P20 iaitu pada sudut  $19^\circ$ ,  $26^\circ$  dan  $31^\circ$  dengan masing-masing mewakili satah (104), (113) dan (024). Puncak ini mewakili fasa  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dan ia juga sepadan dengan keputusan yang dilaporkan oleh Zheng et al. (2020) yang turut memperoleh puncak  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pada sudut yang sama. Peratusan hablur untuk MKD/P15/Al/P20 juga tinggi iaitu sebanyak 62.3% yang menunjukkan wujudnya kehadiran  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dalam sfera karbon tersebut.

Rajah 4 menunjukkan lengkung TGA dan DTG untuk sampel MKT, MKT/P15/Al, MKD dan MKD/P15/Al/P20. Lengkung pada graf TGA menunjukkan semua sampel mula mengurai pada suhu  $28^\circ\text{C}$  sehingga  $100^\circ\text{C}$ . Kehilangan berat pada julat ini merujuk kepada berlakunya proses pembebasan sebatian mudah meruap, kehilangan kelembapan dan kehilangan air. Pada tahap ini juga perbezaan ketara dapat diperhatikan pada lengkung DTG bagi sampel MKD/P15/Al/P20 yang menunjukkan pengurangan berat yang tinggi dibandingkan dengan sampel yang lain. Kehilangan berat yang tinggi boleh dikaitkan dengan pengewapan air atau gas yang terserap di dalam liang bahan. Bahan yang lebih porous cenderung untuk menyerap lebih banyak air atau gas yang menyebabkan kehilangan berat lebih besar pada peringkat ini.

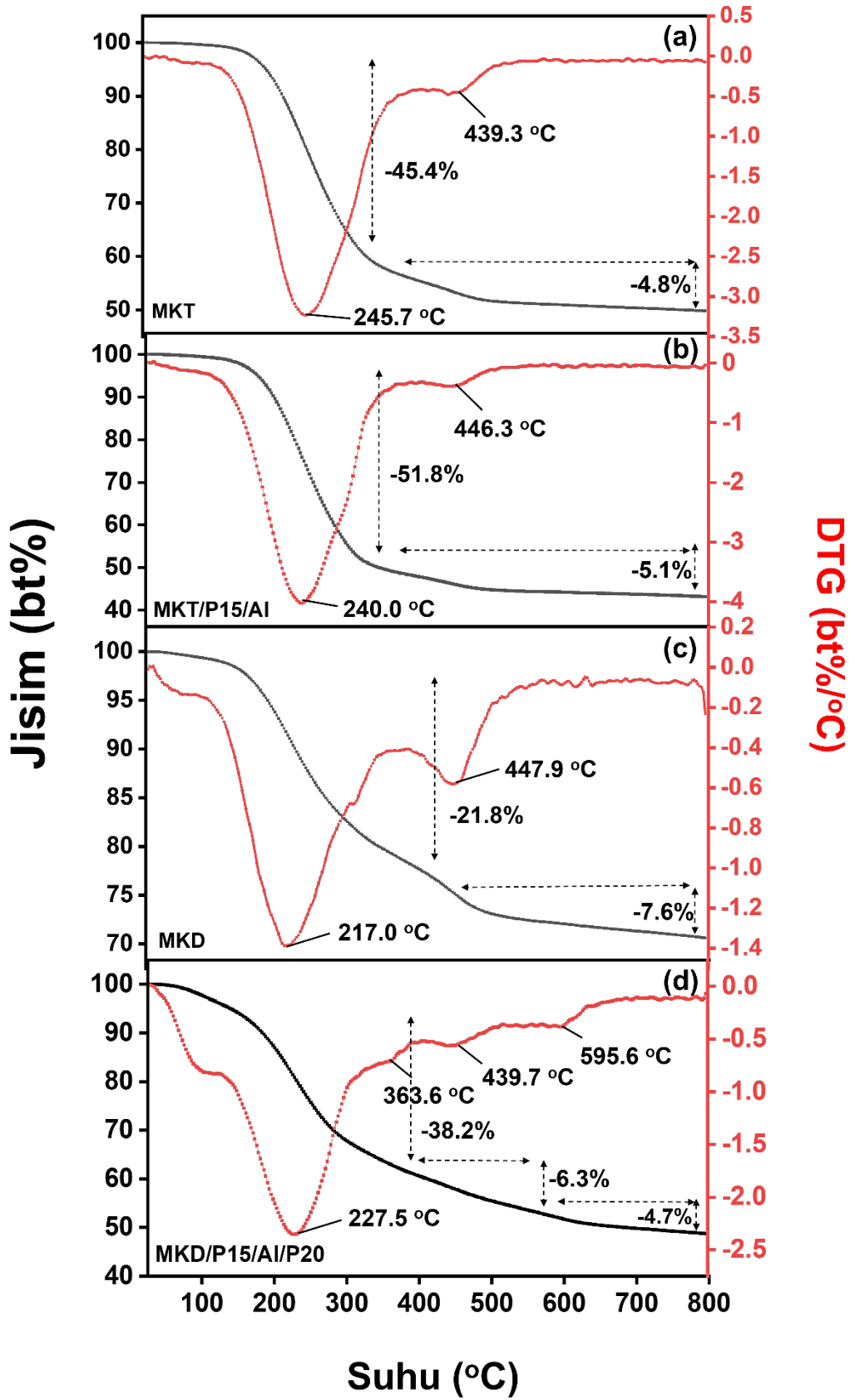
Kehilangan berat yang mendadak pula didapati bermula pada suhu  $180^\circ\text{C}$  dengan menunjukkan lengkungan menurun yang curam dan berakhir pada suhu  $490^\circ\text{C}$ . Kehilangan berat ini adalah sebanyak 45.4% bagi sampel MKT, 51.8% bagi sampel MKT/P15/Al, 21.8% bagi sampel MKD dan 38.2% bagi sampel MKD/P15/Al/P20. Kehilangan berat ini adalah disebabkan penguraian kepada PEG (Fan et al. 2021; Li et al. 2020) yang ditambahkan ke dalam fasa air bersama dengan KHT sebagai penambah berat dalam pembentukan MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Berdasarkan lengkung DTG, penguraian PEG yang paling tinggi berlaku sekitar suhu 217 sehingga  $245.7^\circ\text{C}$ . Pada suhu ini, struktur PEG ( $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ) dioksidakan berturut-turut kepada aldehid ( $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ ) dan asid monokarboksilik ( $\text{H}-\text{COOH}$ ) dan ini diikuti oleh pembelahan ikatan eter ( $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ ) lalu menghasilkan metilena ( $\text{CH}_2$ ) yang lebih stabil (Hu et al. 2014). Selepas suhu  $490^\circ\text{C}$ , sampel MKT, MKT/P15/Al, MKD dan MKD/P15/Al/P20 kehilangan berat yang kecil, masing-masing sebanyak 4.8%, 5.1%, 7.6% dan 6.3%. Kehilangan berat pada julat ini boleh dikaitkan dengan penyingkiran unsur karbon (Anuar et al. 2023; Fares, Al-Rub & Mohammad 2020).

Bagi menyokong keputusan XRD, kehadiran mangkin  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dalam sampel MKD/P15/Al/P20 diperhatikan dan didapati lengkung DTG bagi sampel MKD/P15/Al/P20 sedikit berbeza kerana berlaku penguraian pada suhu  $363^\circ\text{C}$  dan  $595^\circ\text{C}$  dengan masing-masing mewakili penguraian  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kepada aluminium oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dan sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ) (Rego et al. 2021), diikuti hidroksilasi pada struktur  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  iaitu kehilangan kumpulan berfungsi hidroksil dan penguraian ion sulfat (Cilgi & Cetisli 2009; Zamorategui, Merced Martínez & Tanaka 2015). Bagi penguraian PEG yang berlaku pada suhu  $227^\circ\text{C}$ , sampel ini didapati terurai dengan lebih banyak berbanding sampel yang lain. Hal ini membuktikan sampel ini mempunyai keliangan yang tinggi berbanding sampel lain, kerana kepenggunaan agen porogen pada lapisan MK pertama dan kedua. Kehilangan berat sampel sebanyak 50% dalam julat ini juga boleh disimpulkan bahawa kira-kira separuh daripada sampel terdiri daripada polimer PEG.

Dari sudut kestabilan terma pula, puncak DTG untuk dua sampel yang melalui emulsi ganda dua iaitu MKD dan MKD/P15/Al/P20 menunjukkan kestabilan terma yang baik kerana kadar penguraian bahan berlaku dengan perlahan membuktikan ketahanannya terhadap suhu tinggi dan tidak mudah terdegradasi dibandingkan dengan MKT dan MKT/P15/Al. Ini menunjukkan kaedah pengkapsulan mangkin melalui emulsi ganda dua boleh diaplikasikan untuk tindak balas bersuhu tinggi kerana ia mampu mengekalkan struktur mangkin dan terus berfungsi dengan cekap dan boleh digunakan berulang kali.



RAJAH 3. Difraktogram XRD  $\text{MK-Al}_2(\text{SO}_4)_3$  yang melalui (a) emulsi tunggal dan (b) emulsi ganda dua



RAJAH 4. Lengkung TGA-DTG bagi  $MK-Al_2(SO_4)_3$  bagi (a-b) emulsi tunggal dan (c-d) emulsi ganda dua



## KESIMPULAN

Secara kesimpulannya, pembentukan MK- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  berjaya dihasilkan melalui kaedah ganda dua dengan taburan saiz yang lebih besar. Keputusan analisis TGA-DTG ini juga seiring dengan keputusan XRD yang menemukan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  di dalam sampel MKD/P15/Al/P20. Penambahan porogen pada lapisan pertama dan kedua telah membentuk keliangan mikrosfera yang tinggi dan membolehkan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  untuk terkapsul dengan baik pada sampel. Penemuan ini secara tidak langsung memberi idea baharu dalam menambah baik fungsi mikrosfera sebagai bahan sokongan mangkin sekali gus memajukan industri pemangkinan.

## PENGHARGAAN

Sekalung penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT) melalui Skim Geran Penyelidikan *Fundamental Research Grant Scheme* (FRGS/1/2019/STG07/UKM/02/8), Eco Power Synergy Sdn. Bhd dan Pusat Penyelidikan dan Instrumentasi (iCRIM) untuk bantuan bahan dan kemudahan penyelidikan.

## RUJUKAN

- Afiqah-Idrus, A., Abdulkareem-Alsultan, G., Asikin-Mijan, N., Fawzi Nassar, M., Voon, L., Hwa Teo, S., Agustiono Kurniawan, T., Athirah Adzahar, N., Surahim, M., Zulaika Razali, S., Islam, A., Yunus, R., Alomari, N. & Hin Taufiq-Yap, Y. 2024. Deoxygenation of waste sludge palm oil into hydrocarbon rich fuel over carbon-supported bimetallic tungsten-lanthanum catalyst. *Energy Conversion and Management* 23: 100589.
- Alipour, S., Shirooee, A. & Ahmadi, F. 2020. Porogen effects on aerosolization properties of fluconazole loaded plga large porous particles. *International Journal of Applied Pharmaceutics* 12(4): 258-263.
- Anuar, N.F., Iskandar Shah, D.R.S., Ramli, F.F., Md Zaini, M.S., Mohammadi, N.A., Mohamad Daud, A.R. & Syed-Hassan, S.S.A. 2023. The removal of antibiotics in water by chemically modified carbonaceous adsorbents from biomass: A systematic review. *Journal of Cleaner Production* 401: 136725.
- Aprianti, N., Kismanto, A., Supriatna, N.K., Yarsono, S., Nainggolan, L.M.T., Purawardi, R.I., Fariza, O., Ermada, F.J., Zuldian, P., Raksodewanto, A.A. & Alamsyah, R. 2023. Prospect and challenges of producing carbon black from oil palm biomass: A review. *Bioresource Technology Reports* 23: 101587.
- 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: Physico-chemical analyses and adsorption performance. *Sains Malaysiana* 52(9): 2689-2697.
- Bashkar, M., Bavadi, M., Ghaderi, E. & Niknam, K. 2021. Synthesis of mono- and bis-spirooxindole derivatives "on water" using double salt of aluminum sulfate-sulfuric acid as a reusable catalyst. *Molecular Diversity* 25(4): 2001-2015.
- Bolandparvaz Jahromi, A. & Salahinejad, E. 2020. Competition of carrier bioresorption and drug release kinetics of vancomycin-loaded silicate macroporous microspheres to determine cell biocompatibility. *Ceramics International* 46(16): 26156-26159.
- Bystrzanowska, M., Petkov, P. & Tobiszewski, M. 2019. Ranking of heterogeneous catalysts metals by their greenness. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7(22): 18434-18443.
- Cilgi, G. & Cetisli, H. 2009. Thermal decomposition of kinetic of aluminium sulfate hydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98(3): 855-861.
- Fan, X., Pu, Z., Zhu, M., Jiang, Z. & Xu, J. 2021. Solvent-free synthesis of PEG modified polyurethane solid-solid phase change materials with different  $M_w$  for thermal energy storage. *Colloid and Polymer Science* 299: 835-843.
- Fares, M.M., Al-Rub, F.A.A. & Mohammad, A.R. 2020. Ultimate eradication of the ciprofloxacin antibiotic from the ecosystem by nanohybrid go/o-cnts. *ACS Omega* 5(9): 4457-4468.
- Hu, X.M., Wang, D.M., Cheng, W.M. & Zhou, G. 2014. Effect of polyethylene glycol on the mechanical property, microstructure, thermal stability, and flame resistance of phenol-urea-formaldehyde foams. *Journal of Materials Science* 49(4): 1556-1565.
- Huang, B., Liu, G., Wang, P., Zhao, X. & Xu, H. 2019. Effect of nitric acid modification on characteristics and adsorption properties of lignite. *Processes* 7(3): 167.
- Iwanow, M., Gärtner, T., Sieber, V. & König, B. 2020. Activated carbon as catalyst support: Precursors, preparation, modification and characterization. *Journal of Organic Chemistry* 16: 1188-1202.
- Jiang, Y., Li, Z., Li, Y., Chen, L., Zhang, H., Li, H. & Yang, S. 2023. Recent advances in sustainable catalytic production of 5-methyl-2-pyrrolidones from bio-derived levulinate. *Fuel* 334: 126629.
- Kang, L. & Zhu, M. 2019. An efficient Au catalyst supported on hollow carbon spheres for acetylene hydrochlorination. *RSC Advances* 9(55): 31812-31818.
- Kate, A., Sahu, L.K., Pandey, J., Mishra, M. & Sharma, P.K. 2022. Green catalysis for chemical transformation: The need for the sustainable development. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5: 100248.
- Kim, J.H., Hwang, S.Y., Park, J.E., Lee, G.B., Kim, H., Kim, S. & Hong, B.U. 2019. Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction. *Carbon Letters* 29(3): 281-287.

- Li, L.Y., Gong, X.D. & Abida, O. 2019. Waste-to-resources: Exploratory surface modification of sludge-based activated carbon by nitric acid for heavy metal adsorption. *Waste Management* 87: 375-386.
- Li, R., Wu, Y., Bai, Z., Guo, J. & Chen, X. 2020. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on crystallization behaviors, thermal properties and tensile performance of polylactic acid stereocomplexes. *RSC Advances* 10(69): 42120-42127.
- Liu, Y., Wang, J., Wang, F., Han, Z., Zhu, X., Liu, Y., Cheng, M., Song, M., Wang, R., Wang, T., Miao, Y., Liu, J. & She, Y. 2022. Preparation of molecularly imprinted polymer for selective solid-phase extraction and simultaneous determination of five sulfonyleurea herbicides in cereals. *Sains Malaysiana* 51(6): 1707-1724.
- Ma, C., Hao, Q., Hou, J., Liu, A. & Xiang, X. 2024. Regulating oxygenated groups and carbon defects of carbon-based catalysts for electrochemical oxygen reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by a mild and self-recycled modification strategy. *Carbon Research* 3: 5.
- Maulidna, Wirjosentono, B., Tamrin & Marpaung, L. 2020. Microencapsulation of ginger-based essential oil (*Zingiber cassumunar roxb*) with chitosan and oil palm trunk waste fiber prepared by spray-drying method. *Case Studies in Thermal Engineering* 18: 100606.
- Mudrić, J., Šavikin, K., Ibrić, S. & Đuriš, J. 2019. Double emulsions (W/O/W emulsions): Encapsulation of plant bioactives. *Lekovite Sirovine* (39): 76-83.
- Nandiyanto, A.B.D., Fiandini, M., Fadiah, D.A., Muktakin, P.A., Ragadhita, R., Nugraha, W.C., Kurniawan, T., Bilad, M.R., Yunas, J. & Mahdi Al Obaidi, A.S. 2023. Sustainable biochar carbon microparticles based on mangosteen peel as biosorbent for dye removal: Theoretical review, modelling, and adsorption isotherm characteristics. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 105(1): 41-58.
- Otor, H.O., Steiner, J.B., García-sancho, C. & Alba-Rubio, A.C. 2020. Encapsulation methods for control of catalyst deactivation: A review. *ACS Catalysis* 10(14): 7630-7656.
- Pelech, I., Sibera, D., Staciwa, P., Narkiewicz, U. & Cormia, R. 2021. Pressureless and low-pressure synthesis of microporous carbon spheres applied to CO<sub>2</sub> adsorption. *Molecules* 25(22): 5328.
- Piacentini, E., Bazzarelli, F., Poerio, T., Albisa, A., Irusta, S., Mendoza, G., Sebastian, V. & Giorno, L. 2020. Encapsulation of water-soluble drugs in Poly (vinyl alcohol) (PVA)- microparticles via membrane emulsification: Influence of process and formulation parameters on structural and functional properties. *Materials Today Communications* 24: 100967.
- Rego, A.S.C., Marprates, C.V.B., Silva, T.S.X., Neto, J.G., Navarro, R.C.S., Souza, R.F.M. & Brocchi, E.A. 2021. KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thermal decomposition kinetics modeling through graphical and PSO methods. *Journal of Materials Research and Technology* 14: 1975-1984.
- Rehman, A., Park, M. & Park, S.J. 2019. Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials. *Coatings* 9(2): 103.
- Saad, M.J., Hua, C.C., Misran, S., Zakaria, S., Sajab, M.S. & Abdul Rahman, M.H. 2020. Rice husk activated carbon with naoh activation: Physical and chemical properties. *Sains Malaysiana* 49(9): 2261-2267.
- Sahaid, M.N.F., Jia Xin, L., Najmi, B.N. & Jaafar, S.N.S. 2024. Recovered carbon black filler improves the properties of chitosan 3-dimensional composites. *Polymer Science, Series A* 66: 233-239.
- Stepacheva, A.A., Markova, M.E., Lugovoy, Y.V., Kosivtsov, Y.Y., Matveeva, V.G. & Sulman, M.G. 2023. Plant-biomass-derived carbon materials as catalyst support, a brief review. *Catalysts* 13(4): 655.
- Te, Z.Y., Yeoh, W.H., Shahidan, M.A. & Shahidan, N.N. 2020. A study on chitosan coated polycaprolactone (Ch-pcl) microspheres prepared via double smulsion solvent evaporation method. *Materials Science Forum* 1010: 541-548.
- Tenorio-Garcia, E., Araiza-Calahorra, A., Simone, E. & Sarkar, A. 2022. Recent advances in design and stability of double emulsions: Trends in Pickering stabilization. *Food Hydrocolloids* 128: 107601.
- Tiribocchi, A., Montessori, A., Bonaccorso, F., Lauricella, M. & Succi, S. 2021. Shear dynamics of polydisperse double emulsions. *Physics of Fluids* 33(4): 047105.
- Villicaña-Molina, E., Pacheco-Contreras, E., Aguilar-Reyes, E.A. & León-Patiño, C.A. 2020. Pectin and chitosan microsphere preparation via a water/oil emulsion and solvent evaporation method for drug delivery. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 69(7): 467-475.
- Zabidi, M.N.H. & Derawi, D. 2023. Production of activated carbon via steam activation of empty fruit bunch long fibre biomass. *Sains Malaysiana* 52(11): 3163-3176.
- Zamorategui, A., Merced Martínez, J. & Tanaka, S. 2015. Maximum solid loading dispersion of Pseudoboehmite nano fiber. *Journal of The Australian Ceramic Society* 51(2): 40-46.
- Zhang, J., Wang, Y., Dong, L., Chen, Z., Wang, Y. & Hong, M. 2020. Organic-free one-step synthesis of macro/microporous LTA zeolite and its encapsulation of metal nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials* 293: 109823.
- Zheng, G., Xia, J., Chen, Z., Yang, J. & Liu, C. 2020. Study on kinetics of the pyrolysis process of aluminum sulfate. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* 195(4): 285-292.

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