



SINTESIS MnO_2 NANOBUNGA POROS MENGGUNAKAN TEMPLAT SILIKA-APTES

(Synthesis of Porous MnO_2 Nanoflower using Silica-APTES Template)

Siti Zubaidah Hasan¹, Mohamed Rozali Othman^{1,2*}, Muhammad Rahimi Yusop¹

¹Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan

²Pusat Penyelidikan Air dan Analisis

Fakulti Sains dan Teknologi,

Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

*Pengarang utama: rozali@ukm.edu.my

Received: 19 May 2017; Accepted: 20 September 2017

Abstrak

Tujuan kajian ini dilakukan adalah untuk menyediakan MnO_2 poros nano yang mempunyai bentuk nanobunga untuk digunakan sebagai penjerap pewarna sintetik komersial (remazol merah, eriochrom hitam dan metilena biru). Permukaan bahan silika yang telah diubahsuai dengan 3-aminopropil trietoksilana (APTES) digunakan dalam proses sonokimia pada suhu bilik dengan kehadiran 0.1M KMnO_4 untuk menghasilkan komposit silika- MnO_2 dan seterusnya MnO_2 bersaiz nano selepas proses penyingkiran templat dilakukan. Spektrum FTIR menunjukkan kehadiran getaran MnO_2 dalam julat 400 – 600 cm^{-1} . Analisis jerap-nyahjerap N_2 menunjukkan MnO_2 tulen memiliki liang yang bersifat mesopores 51.9 Å (± 1.4), manakala luas permukaan MnO_2 ialah 123.6 m^2/g . Penjerap MnO_2 nanobunga yang diperolehi menunjukkan kebolehan menjerap pewarna eriochrom hitam dan metilena biru sahaja. Kedua-dua isoterma penjerapan eriochrom hitam dan metilena biru oleh MnO_2 menepati ciri-ciri model Langmuir.

Kata kunci: sonokimia, logam oksida, jerapan

Abstract

The aim of this study is to prepare porous MnO_2 nanoflower to be used as an adsorbent for commercial synthetic dyes (remazol red, eriochrome black and methylene blue). The modified surface of the silica with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) was used in sonochemical process at room temperature in the presence of 0.1M KMnO_4 to produce composite silica- MnO_2 and later nano- MnO_2 after removal of the template. FTIR spectra indicate the presence of MnO_2 vibration in the range of 400 – 600 cm^{-1} . N_2 sorption-desorption analysis showed pure MnO_2 is mesopores with the value of 51.9 Å (± 1.4), while the MnO_2 surface area is 123.6 m^2/g . MnO_2 nanoflower adsorbent obtained demonstrate the ability to adsorb dye eriochrome black and methylene blue only. Both adsorption isotherms of eriochrome black and methylene blue by MnO_2 meet the characteristics of Langmuir model.

Keywords: sonochemical, metal oxides, adsorption

Pengenalan

Semenjak beberapa tahun kebelakangan ini, sintesis pelbagai logam oksida bersaiz nano menarik perhatian para saintis kerana partikel bersaiz nano mempunyai sifat – sifat yang unik seperti pemangkinan, mekanik, elektronik, magnet, aktif kimia dan sifat optik disebabkan oleh kesan saiznya yang kecil dan luas permukaan yang besar [1-3]. Sintesis logam oksida boleh dilakukan dengan pelbagai kaedah seperti elektrokimia, hidroterma, tindak balas keadaan pepejal, gelombang mikro dan banyak lagi [2, 4 - 9]. Mangan dioksida merupakan salah satu logam oksida

yang digunakan secara meluas sebagai bahan asas dalam pembuatan elektrod dan diaplikasikan dalam pengoksidaan mangkin terpilih. Mangan dioksida banyak digunakan dalam degradasi azo, aplikasi kapasitor elektrokimia dan pemangkinan [10 - 13].

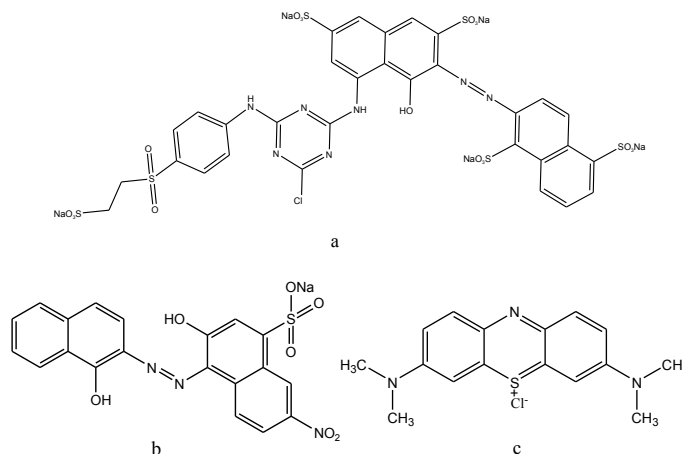
Pewarna organik mempunyai banyak kegunaan dan diaplikasikan dalam bidang pengeluaran dan pemprosesan. Namun, kewujudan sebatian pewarna organik dalam efluen memberikan kesan buruk terhadap alam sekitar. Terdapat 100 000 pewarna komersial yang dihasilkan dan pengeluarannya adalah lebih daripada 700 000 tan setahun [14]. 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 [15]. Pewarna organik sintetik yang dihasilkan biasanya menggunakan bahan kimia yang toksik dan bersifat karsinogenik terhadap ekosistem akuatik dan kehidupan manusia amnya [16, 17]. Kewujudan pewarna organik sintetik di dalam efluen merupakan satu perkara yang tidak diingini. Terdapat beberapa kaedah yang telah dikaji iaitu rawatan secara kimia, biologi dan fizikal. Rawatan secara fizikal iaitu penjerapan dikatakan sebagai satu teknik yang sangat baik dalam rawatan air buangan daripada industri tekstil. Teknik fizikal menarik perhatian saintis kerana kebolehannya menyingkirkan bahan pencemar yang terlalu stabil bagi kaedah biologi. Teknik fizikal seperti penjerapan pewarna dengan menggunakan penjerap logam oksida telah banyak dilakukan [11, 18 - 23].

Objektif kajian ini dilakukan adalah untuk mensintesis MnO_2 bersaiz nano menggunakan kaedah sonokimia dengan cara yang mudah dimana templat silika-APTES dicampurkan dengan KMnO_4 dan tindak balas dilakukan dalam bekas rendaman ultrasonik pada suhu bilik. 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, tulen 99%), pewarna berasid eriokrom hitam (C.I. 14645, tulen 99%) dan pewarna bes metilena biru (C.I. 52015, tulen 99%) yang diperolehi daripada R & M Chemicals (Rajah 1). Semua bahan kimia lain yang digunakan dalam kajian ini seperti APTES (tulen 98%), silika (tulen 99%), toluena (tulen 99.5%), KMnO_4 (tulen 99%) dan NaOH (tulen 98%) diperolehi daripada Sigma Aldrich tanpa dilakukan penulenan terlebih dahulu.



Rajah 1. Struktur molekul sebatian pewarna (a) remazol merah, (b) eriokrom hitam dan (c) metilena biru

Sintesis bahan poros nano- MnO_2

Sintesis MnO_2 dilakukan seperti yang telah dilaporkan oleh Hasan et al. [24]. MnO_2 yang diperolehi mempunyai morfologi seperti bentuk nanobunga. Refluks dilakukan terlebih dahulu dengan mencampurkan 5 mL APTES ke dalam kelalang bulat (250 mL) yang mengandungi 0.5 g silika dengan kehadiran 50 mL pelarut toluena. Refluks

dilakukan bertujuan mengubahsuai permukaan silika yang hidrofobik kepada hidrofilik dengan memasukkan kumpulan NH_2 . MnO_2 diperolehi dengan melakukan proses sonokimia terhadap templat silika-APTES (12j) dengan kehadiran 5 mL larutan KMnO_4 (0.1M). Tindak balas sonokimia dilakukan selama 6 jam pada suhu bilik untuk menghasilkan komposit silika- MnO_2 . Hasil tindak balas yang diperolehi dituras menggunakan penapis vakum yang menggunakan kertas turas bersaiz $0.45 \mu\text{m}$ dan dibilas sebanyak tiga kali dengan air nyahion (50 mL setiap kali) sebelum dikeringkan pada suhu 105°C selama 9 jam. Setelah kering, proses penyingkiran templat silika keatas 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 kaedah yang sama seperti sebelum proses penyingkiran templat dilakukan dan dikeringkan pada suhu yang sama.

Penyediaan larutan pewarna

Setiap larutan stok pewarna yang berkepekatan 1000 ppm disediakan dengan mencampurkan 1000 mg serbuk pewarna ke dalam 1000 mL air nyahion. Bekas yang berisi larutan pewarna dibalut dengan pembalut aluminium dan disimpan di tempat yang gelap untuk mengelakkan penguraian foto.

Pencirian penjerap

Ciri permukaan sampel yang telah dikeringkan terlebih dahulu dianalisis menggunakan mikroskop imbasan elektron (FESEM) daripada jenama Merlin Compact. Ciri-ciri keporosan dan luas permukaan penjerap MnO_2 nanobunga ditentukan melalui ujian jerap-nyahjerap N_2 menggunakan Micromeritic ASAP 2020 pada -196°C . Analisis FTIR dilakukan untuk mengenalpasti getaran kumpulan MnO yang hadir pada nisbah sampel: serbuk KBr (0.5:1) menggunakan alat FTIR berjenama Perkin Elmer model Spectrum BX. Imbasan dilakukan dalam julat $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Ujian penjerapan

Ujian penjerapan pewarna remazol merah (anionik), eriokrom hitam (anionik) dan metilena biru (kationik) oleh penjerap yang telah disediakan dilakukan menggunakan kaedah kelompok. Sebanyak 0.2 g penjerap seperti bahan pemula (templat silika, silika-APTES dan komposit silika- MnO_2) dan MnO_2 digunakan dalam ujian penjerapan pewarna dalam tempoh masa sehingga selama 120 minit pada suhu bilik dan pH asal larutan. Perbezaan keamatan serapan setiap pewarna sebelum dan selepas ujian penjerapan diukur menggunakan UV-Vis. Peratus penyahwarna dikira menggunakan persamaan di bawah:

$$\% \text{ Penyahwarna} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

dimana A_0 dan A_t masing-masingnya 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:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad (2)$$

dimana C_0 adalah kepekatan awal dan C_e adalah kepekatan keseimbangan (mg/L). V adalah isipadu pelarut (L) dan W adalah berat penjerap yang digunakan (g).

Isoterma penjerapan

Isoterma penjerapan dilakukan bagi mengkaji potensi penjerapan diantara penjerap dan bahan jerap. Mod isoterma penjerapan yang perlu dikenalpasti ialah Langmuir, Freundlich dan Temkin. Mod Langmuir menentukan hanya satu tapak aktif yang boleh memegang satu molekul bahan jerap, penjerapan berlaku pada tapak homogen penjerap dan interaksi di antara spesis terjerap tidak berlaku. Persamaan linear Langmuir adalah seperti berikut

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

dimana Q_e (mg/g) dan C_e (mg/L) masing-masingnya adalah kapasitas pewarna yang terjerap pada penjerap dan kepekatan pewarna pada keadaan keseimbangan. Manakala mod Freundlich pula menjangkakan penjerapan berlaku pada permukaan yang mempunyai tenaga penjerapan yang berbeza. Persamaan Freundlich adalah seperti berikut:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

dimana K_F ialah pemalar yang terlibat dengan kapasitas penjerapan dan $1/n$ ialah parameter empirik yang menerangkan keheterogenan permukaan atau intensiti penjerapan. Persamaan linear Freundlich adalah seperti berikut:

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n (\ln C_e) \quad (5)$$

Mod Temkin pula menjangkakan haba penjerapan semua molekul berkurang secara linear dengan liputan yang terhasil disebabkan oleh interaksi bahan jerap. Persamaan linear Temkin adalah seperti berikut:

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e, \quad B = RT/b_T \quad (6)$$

dimana B (J/mol) ialah pemalar yang berkait dengan haba penjerapan dan A (L/g) ialah pemalar pengikat keseimbangan yang merujuk kepada tenaga pengikatan maksimum. R dan T masing-masingnya 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 penjerap MnO₂ nanobunga dan eksperimen dilakukan pada suhu bilik pada pH asal larutan pewarna. Selepas tempoh masa tertentu (15, 30, 60, 90 dan 120 minit), 5 mL larutan dikeluarkan dengan menggunakan picagari yang hujungnya disambung dengan penapis membran nilon (0.45 µm). Larutan yang dikeluarkan diukur nilai serapannya pada $\lambda_{\max}$ setiap pewarna menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang ($\lambda_{\max}$ eriokrom hitam dan metilena biru masing-masingnya ialah 540 dan 664 nm).

Kinetik penjerapan

Terdapat dua model kinetik penjerapan yang biasa diaplikasi dalam ujian penjerapan pewarna iaitu model tertib pertama *pseudo* dan tertib kedua *pseudo*. Model tertib pertama *pseudo* diaplikasikan pada peringkat awal proses penjerapan. Persamaan model tertib pertama *pseudo* ialah:

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (7)$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

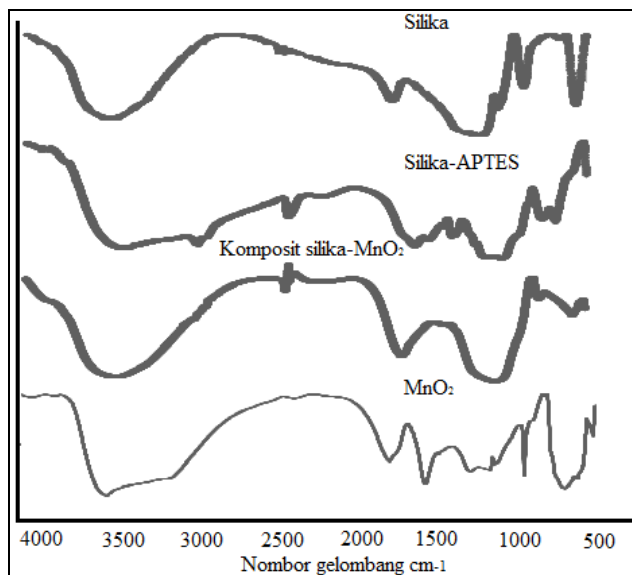
dimana K_2 (g/mg/min) ialah pemalar kadar keseimbangan tertib kedua *pseudo*, Q_e (mg/g) ialah kapasitas penjerapan maksimum, dan Q_t (mg/g) ialah kapasitas penjerapan pada masa tertentu, t (min).

Ujian kinetik penjerapan dilakukan dengan menggunakan 50 mL pewarna eriokrom hitam dan metilena biru yang berkepekatan 10 mg/L yang dicampurkan dengan 0.2 g penjerap MnO₂ nanobunga dan eksperimen dilakukan pada suhu bilik dan pH asal larutan pewarna. Selepas tempoh masa tertentu (15, 30, 60, 90 dan 120 minit), 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 $\lambda_{\max}$ setiap pewarna.

Keputusan dan Perbincangan

Keberhasilan pengubahsuaian permukaan templat silika dengan APTES dapat diperhatikan dalam spektrum FTIR seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2. Spektrum FTIR silika menunjukkan kehadiran jalur pada 3467 cm^{-1} , dimana ini merupakan getaran regangan kumpulan OH yang terikat kepada kumpulan silikon [25]. Manakala jalur pada 1650 cm^{-1} menunjukkan bengkokan kumpulan silanol [25]. 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 975 dan 800 cm^{-1} , dan getaran bengkokan wujud pada jalur 471 cm^{-1} [25, 26]. Selepas refluks dilakukan, spektrum silika-APTES menunjukkan kehadiran jalur baru di dalam kawasan $3290\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ dimana ini merujuk kepada kehadiran getaran regangan kumpulan NH_2 . Ini membuktikan berlakunya pengikatan antara kumpulan aminopropil dengan silika. Selain itu juga, mod getaran regangan dan bengkokan kumpulan alifatik CH_2 masing-masingnya wujud pada jalur 2936 dan 2832 cm^{-1} manakala getaran bengkokan NH_2 bagi $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ wujud pada jalur 1574 cm^{-1} [25]. Selepas tindak balas sonokimia, terdapat beberapa jalur baru yang wujud dalam spektrum FTIR komposit silika- MnO_2 . Jalur 463 cm^{-1} menunjukkan kehadiran getaran Mn-O dan Mn-O-Mn bagi unit MnO_6 oktahedron dan jalur pada 3445 dan 1653 cm^{-1} masing-masingnya menunjukkan getaran regangan dan bengkokan kumpulan OH daripada molekul air [27]. Jalur 1067 cm^{-1} menunjukkan kehadiran getaran bengkokan kumpulan OH pada permukaan logam [28].

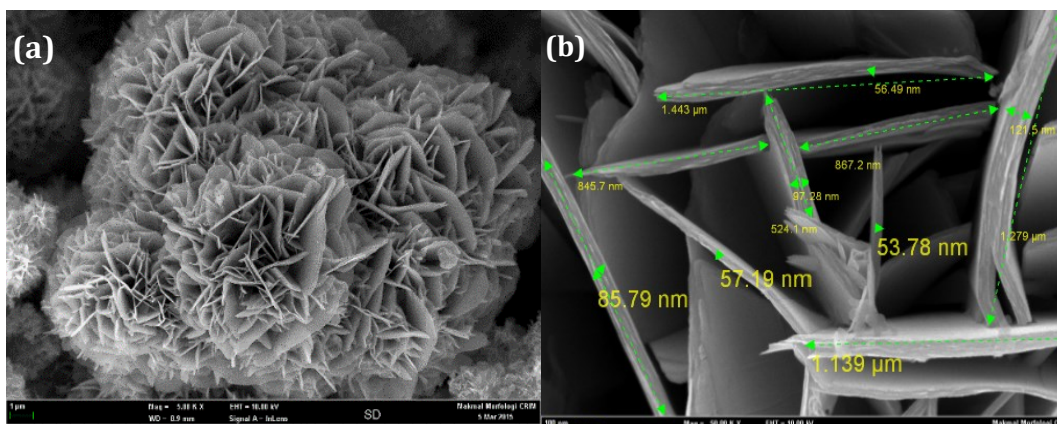
Selain itu juga, terdapat perbezaan antara spektrum FTIR dimana jalur getaran regangan dan bengkokan kumpulan alifatik CH_2 yang wujud pada jalur 2936 dan 2832 cm^{-1} serta getaran bengkokan NH_2 bagi $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ yang wujud pada jalur 1574 cm^{-1} sebelum tindak balas sonokimia dan tidak lagi kelihatan dalam spektrum selepas tindak balas. Ini membuktikan berlakunya pengikatan diantara mangan oksida dan atom nitrogen. Selepas penyingkiran templat dilakukan, spektrum FTIR MnO_2 menunjukkan kehadiran getaran Mn-O dan Mn-O-Mn bagi mangan oksida pada nombor gelombang $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ [29], dimana getaran Mn-O dan Mn-O-Mn bagi MnO_2 ialah 602 cm^{-1} . Jalur pada 1468 dan 1405 cm^{-1} wujud selepas proses penyingkiran templat dilakukan kerana spektrum FTIR komposit silika- MnO_2 tidak menunjukkan kehadiran jalur ini. Kehadiran jalur ini mungkin disebabkan oleh kumpulan getaran bengkokan OH daripada NaOH yang terikat pada permukaan mangan oksida selepas proses penyingkiran templat dilakukan. Selain itu juga, jalur pada $3467\text{--}3445\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan regangan OH bagi molekul air, jalur pada $1645\text{--}1695$ dan 850 cm^{-1} masing-masingnya menunjukkan getaran bengkokan OH dan getaran bengkokan luar satah OH daripada molekul air, manakala jalur pada 1021 , 1186 dan 1068 cm^{-1} merupakan getaran bengkokan OH yang terikat kepada atom Mn [28].



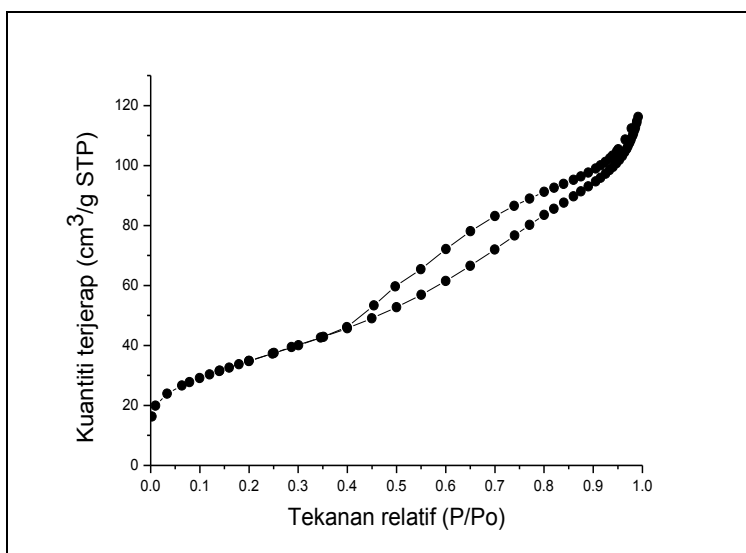
Rajah 2. Spektrum FTIR silika, silika-APTES, komposit silika- MnO_2 dan MnO_2 nanobunga

Imej SEM bagi penjerap MnO_2 adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 3 dimana ia menunjukkan morfologi nanobunga yang mempunyai panjang yang tidak sekata iaitu lebih daripada 100 nm dan mencapai $1.5\text{ }\mu\text{m}$, manakala

ketebalannya dalam julat 53 – 122 nm. Rajah 4 menunjukkan graf isoterma jerap-nyahjerap N_2 bagi MnO_2 yang menunjukkan ia memiliki isoterma jenis II dan IV. Menurut Asouhidou [30], isoterma jenis II merujuk kepada penjerap bukan poros atau makroporos, dimana penjerapan lapisan mono dan lapisan berganda berlaku tanpa had. Isoterma jenis IV pula merujuk kepada bahan mesoporos [31, 32]. Penjerap MnO_2 memiliki gelung histeresis jenis H_3 dimana pada tekanan relatif (P/Po) yang tinggi, ia tidak mempunyai had penjerapan dan mempunyai liang berbentuk celah. Penjerap ini menunjukkan sifat liang mesoporos dengan saiz liang ialah $51.9 \text{ \AA}$ (± 1.4). Tambahan lagi penjerap ini menunjukkan luas permukaan yang agak tinggi $123.6 \text{ m}^2/\text{g}$.



Rajah 3. Mikrograf FESEM MnO_2 nanobunga

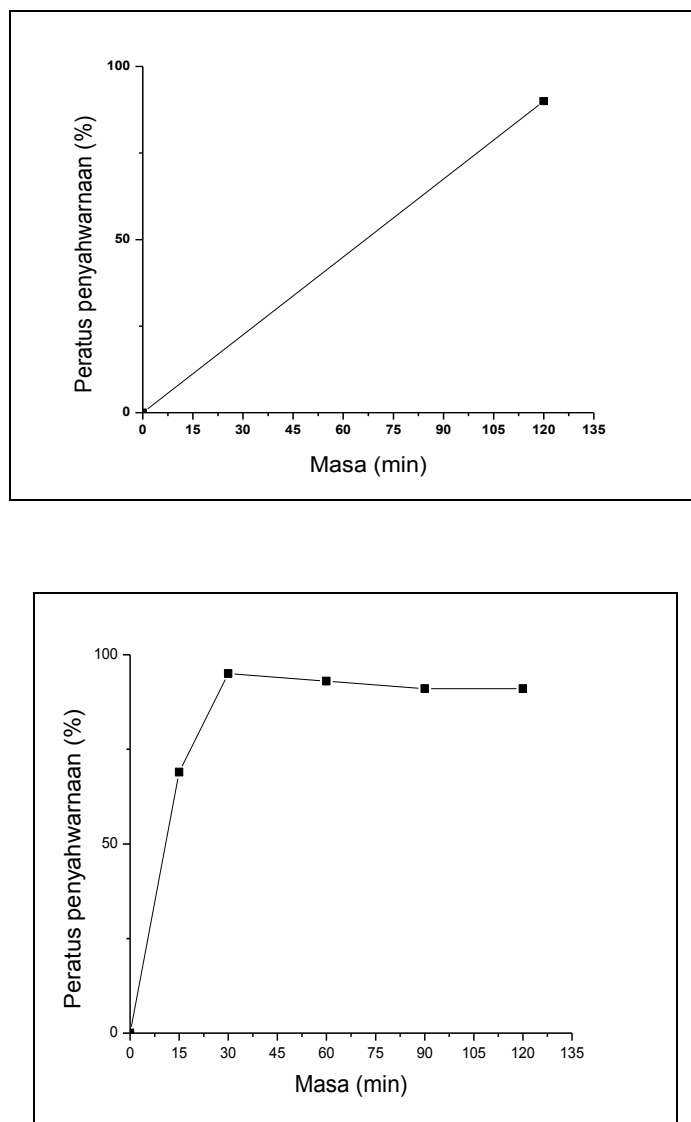


Rajah 4. Graf isoterma jerap-nyahjerap N_2 MnO_2

Rajah 5 menunjukkan peratus penyahwarnaannya pewarna remazol merah oleh penjerap silika-APTES dan komposit silika- MnO_2 . Tiada penjerapan yang berlaku pada penjerap silika dan MnO_2 . Perkara ini berlaku kerana silika adalah bersifat hidrofobik dan kumpulan OH yang terikat pada atom logam Mn bagi MnO_2 adalah sangat banyak menyebabkan berlakunya peningkatan persaingan antara kumpulan OH dan spesis sulfonat (SO_3^-). Ciri – ciri hidrofobik silika menunjukkan ia kalis air kerana struktur dan sifat kimia yang dimilikinya. Apabila air dicampurkan dengan silika, partikel ini menghalang air daripada meresap masuk ke dalam teksturnya. Air hanya

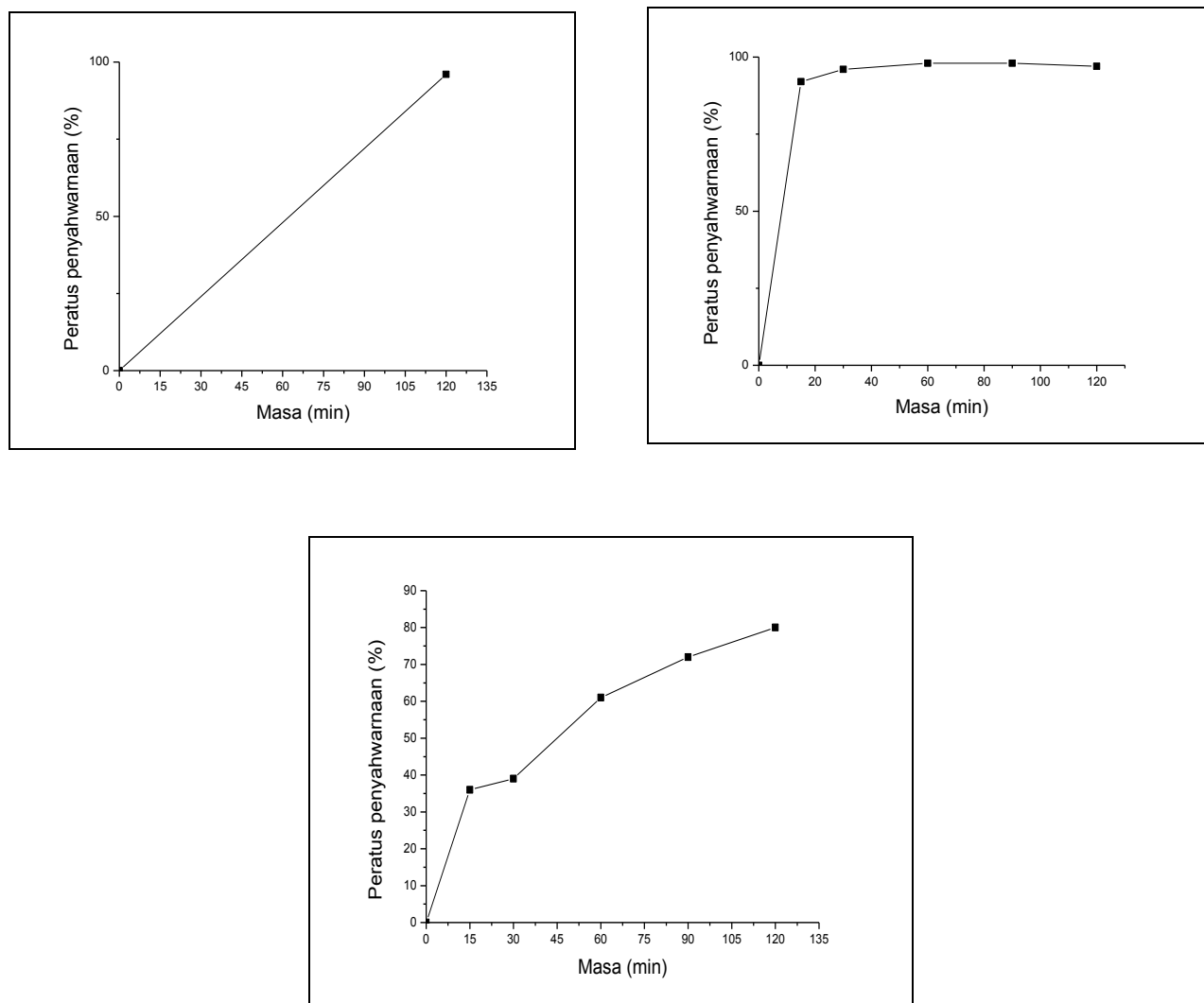
bersentuhan dengan hujung partikel lapisan luar bahan. Disebabkan kekurangan daya tarikan, silika menolak molekul air [27].

Peratus penyahwarnaan pewarna reaktif remazol merah adalah sangat tinggi apabila penjerap silika-APTES (90%) dan komposit silika-MnO₂ (95%) digunakan. Di sini dapat diperhatikan penjerapan pewarna reaktif remazol merah oleh penjerap komposit silika-MnO₂ adalah lebih cepat berlaku berbanding dengan silika-APTES. Penjerap silika-APTES mengambil masa selama 120 minit untuk penyahwarnaan sebanyak 90% tetapi komposit silika-MnO₂ mengambil masa 30-40 minit sahaja. Perkara ini berlaku disebabkan oleh perbezaan mekanisme penjerapan yang berlaku pada permukaan permukaan penjerap. Mekanisme penjerapan pewarna oleh silika-APTES adalah disebabkan oleh pembentukan ikatan hidrogen manakala penjerapan yang berlaku pada komposit silika-MnO₂ adalah disebabkan daya tarikan elektrostatik.



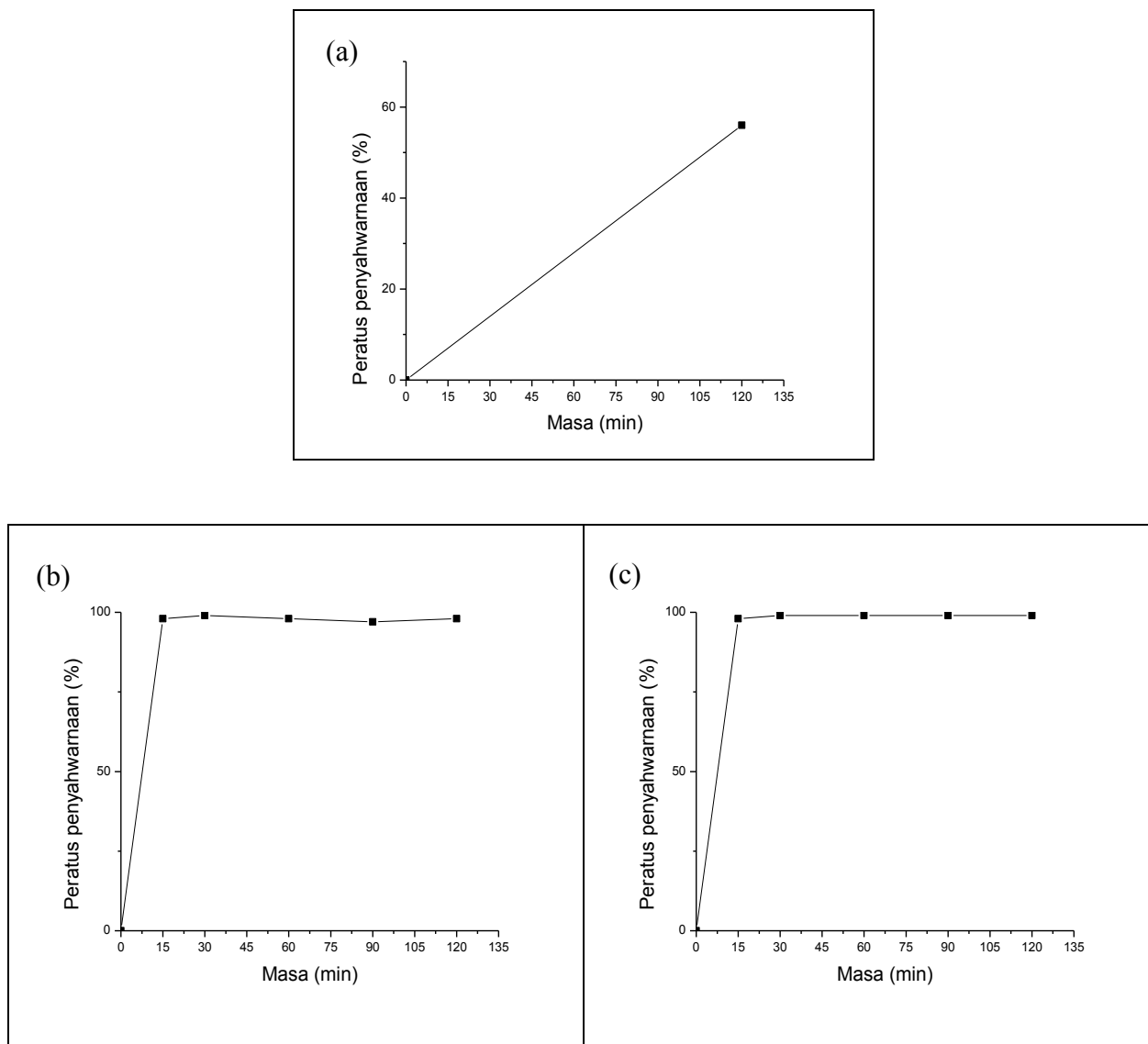
Rajah 5. Penjerapan pewarna reaktif remazol merah oleh (a) silika-APTES dan (b) komposit silika-MnO₂

Rajah 6 menunjukkan peratus penyahwarna pewarna eriokrom hitam oleh penjerap silika-APTES, komposit silika- MnO_2 dan MnO_2 . Peratus penyahwarna pewarna eriokrom hitam oleh silika-APTES, komposit silika- MnO_2 dan MnO_2 pada minit ke 120 masing-masingnya ialah 96, 97 dan 80%. Perbezaan peratus penjerapan disebabkan oleh mekanisme penjerapan yang berlaku. Mekanisme penjerapan yang berlaku antara eriokrom hitam dengan penjerap silika-APTES ialah ikatan hidrogen manakala penjerapan antara eriokrom hitam dengan penjerap komposit silika- MnO_2 adalah disebabkan luas permukaan mangan dioksida yang menyediakan tapak penjerapan dan daya tarikan elektrostatik yang terbentuk antara permukaan penjerap yang bercas negatif dan molekul pewarna yang bercas positif. Penjerapan semakin berkurang apabila penjerap MnO_2 digunakan. Hal ini sedemikian kerana permukaan penjerap MnO_2 dipenuhi oleh kumpulan OH yang hadir semasa proses penyingkiran templat silika, oleh itu berlaku persaingan antara kumpulan sulfonat daripada eriokrom hitam dan kumpulan OH pada permukaan penjerap MnO_2 yang menghadkan bilangan molekul bahan jerap terjerap.



Rajah 6. Penjerapan pewarna anionik eriokrom hitam oleh (a) silika-APTES, (b) komposit silika- MnO_2 serta (c) MnO_2

Rajah 7 menunjukkan peratus penyahwarnaan pewarna metilena biru oleh penjerap silika-APTES, komposit silika-MnO₂ dan MnO₂. Peratus penyahwarnaan bagi silika-APTES, komposit silika-MnO₂ dan MnO₂ pada minit ke 120 masing-masingnya ialah 56, 98 dan 99%. Perbezaan peratus penyahwarnaan adalah disebabkan oleh mekanisme penjerapan yang berbeza. Mekanisme penjerapan pewarna metilena biru oleh penjerap silika-APTES adalah ikatan hidrogen, manakala mekanisme penjerapan metilena biru oleh penjerap komposit silika-MnO₂ dan MnO₂ adalah disebabkan oleh daya tarikan elektrostatik yang terbentuk antara permukaan penjerap yang bercas negatif dan sebatian pewarna yang bercas positif [33].



Rajah 7. Penjerapan pewarna kationik metilena biru oleh (a) silika-APTES, (b) komposit silika-MnO₂ dan (c) MnO₂

Secara kesimpulannya, penjerapan oleh penjerap MnO₂ hanya berlaku terhadap pewarna eriokrom hitam (anionik) dan metilena biru (kationik) sahaja. Tiada penjerapan berlaku terhadap remazol merah (anionik). Perkara ini berlaku disebabkan kehadiran banyak kumpulan OH pada permukaan penjerap MnO₂ yang menghalang penjerapan kumpulan SO₃⁻ sebatian pewarna pada permukaan penjerap. Sebaliknya pula berlaku terhadap pewarna eriokrom hitam. Walaupun eriokrom hitam terdiri daripada pewarna anionik, namun penjerapan pada permukaan penjerap boleh berlaku. Hal ini sedemikian kerana penjerapan eriokrom hitam pada permukaan penjerap MnO₂ 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 disebabkan oleh daya tarikan elektrostatik antara kumpulan ⁻OH dan S⁺ sebatian pewarna.

Mod isoterma penjerapan

Mod isoterma penjerapan dipilih berdasarkan nilai pekali korelasi, R². Nilai R² merupakan kuantiti yang memberikan kualiti bagi kuasa dua terkecil kepada data asal dimana nilai R² adalah 1 atau menghampiri 1. Penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh MnO₂ menepati mod Langmuir dimana masing-masingnya mempunyai nilai R² = 0.9788 dan 0.9147. Parameter setiap model penjerapan isoterma ditunjukkan dalam Jadual 1.

Model kinetik penjerapan

Model kinetik yang dikaji ialah tertib pertama *pseudo*, tertib kedua *pseudo*, tertib kedua dan resapan intrazarah model Weber-Morris. Model kinetik penjerapan dipilih berdasarkan nilai pekali korelasi, R². Penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap MnO₂ masing-masingnya menepati model tertib pertama *pseudo* dan Weber-Morris dengan R² = 0.7482 dan 0.9902. Parameter model kinetik penjerapan ditunjukkan seperti yang diringkaskan dalam Jadual 2.

Jadual 1. Parameter mod isoterma penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap MnO₂

Model Isoterma	Pembolehubah	Bahan Jerap	
		Eriokrom Hitam	Metilena Biru
Langmuir	Q _{max} (mgg ⁻¹)	0.7564	3.5804
	Q _{max} b (Lg ⁻¹)	-0.7268	54.3478
	R ²	0.9788	0.9147
Freundlich	K _F (mgg ⁻¹)	0.4862	1.7462
	1/n	-0.3045	0.4299
	R ²	0.7365	0.7761
Temkin	B (Jmol ⁻¹)	-0.3187	0.8646
	b _T	-7773.9943	2865.5702
	R ²	0.7303	0.8350

Jadual 2. Parameter model kinetik penjerapan pewarna eriokrom hitam dan metilena biru oleh penjerap MnO₂

Model Kinetik	Eriokrom Hitam	Metilena Biru
Eksperimen		
R ²	0.6892	0.9902
<i>Pseudo</i> tertib pertama		Tiada data
K (min ⁻¹)	0.0129	
R ²	0.7482	
<i>Pseudo</i> tertib kedua		
K (L/mg.min)	-0.0762	-0.0011
R ²	0.0207	0.0010
Tertib kedua		
K (L/mg.min)	-0.0762	-0.0011
R ²	0.0207	0.0010
Model Weber-Morris		
K _{int}	-0.0072	0.0178
R ²	0.6892	0.9902

Kesimpulan

Dalam kajian ini, MnO₂ nanobunga berjaya disintesis menggunakan kaedah mudah sonokimia dengan mencampurkan templat silika-APTES dan larutan KMnO₄. Produk yang diperolehi mempunyai luas permukaan yang agak tinggi iaitu 123.4 m²/g dan memiliki sifat liang mesoporos dimana saiz liangnya ialah 51.9 (±1.4) Å. Ujian penjerapan pewarna sintetik organik oleh penjerap MnO₂ menunjukkan penjerapan hanya berlaku terhadap eriokrom hitam dan metilena biru sahaja. Penjerapan pewarna oleh MnO₂ disebabkan oleh daya tarikan elektrostatik. Isoterma penjerapan menunjukkan penjerapan eriokrom hitam dan metilena biru oleh MnO₂ menepati mod Langmuir. Kinetik penjerapan menunjukkan penjerapan eriokrom hitam oleh MnO₂ menepati model tertib pertama *pseudo* manakala penjerapan metilena biru oleh MnO₂ menepati resapan intrazarah model Weber-Morris.

Penghargaan

Pengarang menghargai sumbangan yang diberikan oleh 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

- Henglein, A. (1989). Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*, 89(8): 1861 – 1873.
- Suslick, K. S., Choe, S. B., Cichowlas, A. A. and Grinstaff, M. W. 1991. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature*, 353(6343): 414 – 416.
- Emsley, J. (2014). In your element: manganese the protector. *Nature Chemistry*, 6(11): 1026 – 1026.
- Therese, G. H. A. and Kamath, P. V. (2000). Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides. *Chemistry of Materials*, 12(5): 1195 – 1204.
- Titirici, M. M., Antonietti, M. and Thomas, A. (2006). A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chemistry of Materials*, 18(16): 3808 – 3812.
- Patil, S. A., Shinde, D. V., Ahn, D. Y., Patil, D. V., Tehare, K. K., Jadhav, V. V., Lee, J. K., Mane, R. S., Shrestha, N. K. and Han, S. H. (2014). A simple, room temperature, solid-state synthesis route for metal oxide nanostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33): 13519 – 13526.

7. Lagashetty, A., Havanoor, V., Basavaraja, S., Balaji, S. D and Venkataraman, A. (2007). Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(6): 484 – 493.
8. Kumar, R. V., Diamant, Y. and Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chemistry of Materials*, 12(8): 2301 – 2305.
9. Suslick, K. S., Hyeon, T., Fang, M. and Cichowlas, A. A. (1995). Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts. *Materials Science and Engineering A*, 204(1): 186 – 192.
10. Dupont, M., Hollenkamp, A. F. and Donne S. W. (2013). Electrochemically active surface area effects on the performance of manganese dioxide for electrochemical capacitor applications. *Electrochimica Acta*, 104: 140 – 147.
11. Ge, J. and 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(1–3): 197 – 207.
12. Ilyas, M. and Saeed, M. (2011). Synthesis and characterization of manganese oxide and investigation of its catalytic activities for oxidation of benzyl alcohol in liquid phase. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9(1): A75.
13. Ren, Y., Chen, Z., Cai, Y. and Lin, J. (2011). Electrosynthesis of glyceraldehyde by cyclic nano-MnO₂/Mn²⁺ in bipolar membrane-equipped electrolytic cell. *Electrochemistry Communications*, 13(12): 1317 – 1319.
14. Kyzas, G. Z., Fu, J. and Matis, K. A. (2013). The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, 6(11): 5131 – 5158.
15. Pang, Y. L. and Abdullah, A. Z. (2013). Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: A review. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 41(8): 751 – 764.
16. Manning, B. W., Cerniglia, C. E. and Federle, T. W. (1985). Metabolism of the benzidine-based azo dye direct black 38 by human intestinal microbiota. *Applied and Environmental Microbiology*, 50(1): 10 – 15.
17. Nony, C. R. and 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(2): 64 – 74.
18. Abdullah, A. H. and Wong, W. Y. (2010). Decolorization of reactive orange 16 dye by copper oxide system. *Sains Malaysiana*, 39(4): 587 – 591.
19. Cui, H. J., Huang, H. Z., Yuan, B. and Fu, M. L. (2015). Decolorization of RhB dye by manganese oxides: effect of crystal type and solution pH. *Geochemical Transactions*, 16(1): 10.
20. Chen, R., Yu, J. and Xiao, W. (2013). Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38): 11682 – 11690.
21. Cao, J., Mao, Q., Shi, L. and Qian, Y. (2011). Fabrication of γ -MnO₂/ α -MnO₂ hollow core/shell structures and their application to water treatment. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40): 16210 – 16215.
22. Fei, J., Cui, Y., Yan, X. H., Qi, W., Yang, Y., Wang, K. W., He, Q. and Li, J. B. (2008). Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, 20(3): 452 – 456.
23. Chen, H. and He, J. (2008). Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(45): 17540 – 17545.
24. Hasan, S. Z., Yusop, M. R. and Othman, M. R. (2015). Sintesis amorfus mangan dioksida (MnO₂) nano-poros menggunakan proses sonokimia dan bukan sonokimia. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(2): 388 – 396.
25. Antony, R., David Manickam, S. T., Kollu, P., Chandrasekar, P. V., Karuppasamy, K. and 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(47): 24820 – 24830.
26. Ryu, S. H., Hwang, S. G., Yun, S. R., Cho, K. K., Kim, K. W. and 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(8): 2683 – 2688.
27. Zhao, Y., Li, J., Hu, J., Shu, L. and Shi, X. (2011). Fabrication of super-hydrophobic surfaces with long-term stability. *Journal of Dispersion Science Technology*, 32(7): 969 – 974.
28. Huang, M., Zhang, Y., Li, F. Zhang, L., Ruoff, R. S., Wen, Z. and Liu, Q. (2014). Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from interwoven ultrathin birnessite-type MnO₂ nanosheets for asymmetric supercapacitors. *Scientific Reports*, 4: 3878.

29. Ding, K. Q. (2010). Cyclic voltammetrically prepared copper-decorated MnO_2 and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction (ORR). *International Journal of Electrochemical Science*, 5: 72 – 87.
30. Asouhidou, D. D., Triantafyllidis, K. S., Lazaridis, N. K. and Matis, K. A. (2012). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(4): 575 – 582.
31. Asouhidou, D. D., Triantafyllidis, K. S., Lazaridis, N. K. and Matis, K. A. (2009). Adsorption of remazol merah from aqueous solutions using APTES and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 346(1–3): 83 – 90.
32. Santos, D., de Lourdes N. S. M., Costa, J., de Jesus, R., Navickiene, S., Sussuchi, E. and de Mesquita, M. (2013). Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of remazol red dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7): 5028 – 5035.
33. Nassar, N. N. and Ringsred, A. (2012). Rapid adsorption of metilena biru from aqueous solutions by goethite nanoadsorbents. *Environmental Engineering Science*, 29(8): 790 – 797.