

Pengaktifan Peroksimonosulfat secara Heterogen oleh MCM-41 Terdop Kobalt untuk Penyingkiran Fluorokuinolon

(Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate by Cobalt-Doped MCM-41 for Removal of Fluoroquinolones)

GANAPATY MANICKAVASAGAM, NURSYAZLIN SUDA & WEN-DA OH*

Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, 11800 Pulau Pinang, Malaysia

Diserahkan: 24 Julai 2025/Diterima: 11 Disember 2025

ABSTRAK

Abu sekam padi yang terhasil daripada sekam padi lazimnya mempunyai ketumpatan pukal yang rendah serta menimbulkan cabaran dari segi alam sekitar dan kesihatan manusia, khususnya disebabkan kesukaran untuk dilupuskan dengan selamat. Kandungan silika amorfus yang tinggi dalam abu ini menjadikannya bahan yang sangat sesuai untuk pelbagai kegunaan dalam bidang perindustrian seperti komposit polimer, pembuatan kaca, seramik dan cat serta dalam teknologi moden seperti sistem penghantaran ubat, penyerapan karbon dan penyimpanan tenaga. Dalam penyelidikan ini, bahan berstruktur mesopori yang dikenali sebagai *Mobil Composition of Matter No. 41* (MCM-41) telah disintesis dengan menggunakan sekam padi sebagai sumber utama silika untuk pengaktifan peroksimonosulfat (PMS) bagi penyingkiran gatifloksasin (GAT). Seterusnya, pendopan Co dalam struktur MCM-41 dilaksanakan melalui gabungan kaedah impregnasi dan kalsinasi. Pemangkin yang dihasilkan (MCM, Co-MCM-1, Co-MCM-2 dan Co-MCM-4) telah dikaji cirinya menggunakan mikroskopi elektron pengimbasan-pancaran resolusi tinggi (FESEM), transformasi Fourier inframerah spektroskopi (FTIR), difraktometer sinar-X (XRD) dan gravimetri termal (TGA). Kajian mendapati Co-MCM-4 menunjukkan keberkesanan tertinggi dalam penyingkiran GAT dengan kadar 0.0059 min^{-1} . Kecekapan penyingkiran ini meningkat pada keadaan optimum, iaitu pemuatan pemangkin sebanyak 0.25 g L^{-1} (0.0127 min^{-1}), dos PMS sebanyak 0.90 g L^{-1} (0.0207 min^{-1}), dan nilai pH 9 (0.0265 min^{-1}). Selain itu, Co-MCM-4 turut menunjukkan keupayaan guna semula yang baik dengan kecekapan penyingkiran GAT melebihi 60% selepas empat kitaran. Ujian perencat radikal menunjukkan $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dan $\cdot\text{OH}$ berperanan secara langsung dalam proses penyingkiran GAT. Secara keseluruhannya, kajian ini membuktikan potensi tinggi Co-MCM-4 yang dihasilkan daripada bahan buangan untuk digunakan sebagai pemangkin dalam pengaktifan PMS dan penyingkiran antibiotik secara mampan.

Kata kunci: Gatifloksasin; laluan radikal; MCM-41 terdop Co; pengaktifan peroksimonosulfat; sekam padi

ABSTRACT

Rice husk is an abundant agricultural by-product in major rice-producing countries. The resulting rice husk ash is characterized by low bulk density, presenting significant environmental and health concerns due to challenges associated with its disposal. The high content of amorphous silica in rice husk ash renders it a highly suitable material for a wide range of industrial applications (e.g., polymer composites, glassmaking, ceramics, and paints) and emerging technological fields (e.g., drug delivery systems, carbon capture, and energy storage). In this study, Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41) was synthesized from rice husk as a silica source and Co doping was achieved through a combination of impregnation and subsequent calcination techniques to activate peroxymonosulfate (PMS) for gatifloxacin (GAT) removal. The resultant catalysts (MCM, Co-MCM-1, Co-MCM-2, and Co-MCM-4) were characterized using a field emission scanning electron microscope (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometer (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). Co-MCM-4 exhibited the highest GAT removal rate of 0.0059 min^{-1} . The removal rate was further enhanced under optimized conditions, including a catalyst loading of 0.25 g L^{-1} (0.0127 min^{-1}), PMS dosage of 0.90 g L^{-1} (0.0207 min^{-1}), and initial pH of 9 (0.0265 min^{-1}). Co-MCM-4 demonstrated good reusability, maintaining >60% GAT removal efficiency even after four consecutive catalytic cycles. Scavenging experiments proved that both $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ play a crucial role in removing GAT efficiently. In short, waste-derived Co-doped MCM-41 demonstrated efficient activation of PMS, indicating significant potential for the sustainable removal of antibiotics. Future studies should explore the co-doping of metal and heteroatom to explore the possible promoted removal efficiency from metal-heteroatom bonding sites.

Keywords: Co-doped MCM-41; gatifloxacin; peroxymonosulfate activation; radical pathway; rice husk

PENGENALAN

Sekam padi merupakan hasil sampingan utama daripada proses pengilangan padi dan dihasilkan dalam kuantiti yang besar di negara pengeluar utama seperti China, India dan Indonesia (Mofijur et al. 2019). Dengan pengeluaran padi global yang melebihi 750 juta tan setahun, dianggarkan sekitar 150 juta tan sekam padi dihasilkan sebagai sisa buangan (Kordi et al. 2024). Pengumpulan sisa biojisim ini menimbulkan cabaran alam sekitar yang ketara, termasuk pencemaran udara, kemerosotan kualiti tanah dan penggunaan sumber semula jadi yang tidak mampan (Kumar Das et al. 2022). Sebagai respons terhadap kebimbangan ini, konsep bioekonomi kitaran telah diperkenalkan dengan matlamat menukar sisa pertanian kepada produk sampingan yang bernilai tinggi serta memperkukuh kelestarian alam sekitar. Pendekatan ini menyokong pembangunan bahan mesra alam dan mengurangkan kesan ekologi yang berpunca daripada amalan pertanian konvensional. Sepanjang beberapa dekad yang lalu, sekam padi telah menunjukkan potensi yang memberansangkan dalam pemulihan alam sekitar, terutamanya dalam penyingkiran pewarna, logam berat, fenol, racun perosak, serta pelbagai bahan pencemar organik dan bukan organik (Chen et al. 2011; Yang et al. 2022a).

Sekam padi telah digunakan secara meluas sebagai pemangkin dalam rawatan air. Namun begitu, ia kebiasaannya digunakan dalam bentuk bioarang melalui proses pirolisis pada suhu tinggi ($>450\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Huong et al. 2020). Kebanyakan penyelidikan sering mengabaikan potensi produk bernilai yang boleh diperoleh daripada sekam padi. Sekam padi terdiri daripada kandungan silika yang tinggi, menjadikannya bahan yang berpotensi untuk pelbagai aplikasi industri seperti bio-aplikasi, penyimpanan tenaga, bioremediasi dan bahan binaan (Nzereogu et al. 2023). Berdasarkan kandungan silika yang tinggi ini, salah satu produk bernilai yang terkenal dan boleh diperoleh daripada sekam padi ialah bahan berstruktur mesopori seperti *Mobil Composition of Matter No. 41* (MCM-41). MCM-41 menunjukkan potensi tinggi dalam aplikasi rawatan air disebabkan oleh saiz liang yang seragam, luas permukaan khusus yang besar serta keupayaan penjerapan yang lebih unggul berbanding bahan mesopori lain (Albayati, Alwan & Mahdy 2017).

Sejak kebelakangan ini, proses pengoksidaan lanjutan berasaskan peroksimonosulfat (PMS-AOPs) telah mendapat perhatian meluas sebagai teknologi berkesan untuk menyingkirkan antibiotik yang sukar diurai dan akhirnya memineralsasikan kepada CO_2 dan H_2O . Dalam PMS-AOPs, peroksimonosulfat (PMS) diaktifkan untuk menghasilkan spesies oksigen reaktif seperti radikal sulfat ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, 2.5 – 3.1 eV) dan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$, 1.89 – 2.72 eV) bagi memudahkan penyingkiran antibiotik (Olmez-Hanci & Arslan-Alaton 2013). Antara pelbagai kaedah pengaktifan, pengaktifan katalitik lebih digemari berbanding pengaktifan termal dan

ultralembayung (UV) kerana tidak memerlukan tenaga asing, sekali gus meningkatkan keberkesanan kos (Manickavasagam et al. 2024).

Walaupun bagaimanapun, keasidan yang rendah bagi MCM-41 berasaskan silikon tulen serta keteraturan tinggi struktur rangka silikanya secara signifikan mengehadkan penggunaannya dalam PMS-AOPs (Peng et al. 2023). Untuk meningkatkan potensi MCM-41 dalam AOPs, pemangkin heterogen seperti MCM-41 boleh didop dengan logam peralihan. Hal ini kerana, logam peralihan berupaya mengaktifkan PMS secara berkesan untuk menghasilkan spesies oksigen reaktif ROS melalui mekanisme pemindahan elektron (Sang et al. 2020). Dalam kalangan logam peralihan, Co lazimnya menjadi pilihan utama dalam pengaktifan PMS kerana (a) dapat menyertai AOPs dengan lebih berkesan berbanding logam lain, (b) berpotensi menjana dan menstabilkan kekosongan oksigen pada permukaan untuk mengatasi pengasifan permukaan, (c) dapat meningkatkan sifat piezoelektrik dan mempertingkat kecekapan rawatan air dan (d) dapat meningkatkan keluasan permukaan pemangkin yang berkesan bagi mendedahkan lebih banyak tapak aktif untuk pengaktifan PMS (Gupta et al. 2023; Yang et al. 2018). Walaupun logam peralihan boleh wujud dalam bentuk homogen atau heterogeny dalam sistem berasaskan PMS. Pengaktifan secara homogen (tanpa sebarang penyokong pemangkin) menimbulkan cabaran seperti kesukaran dalam pemulihan semula logam, risiko pencemaran sekunder dan ketergantungan kuat terhadap nilai pH, yang perlu diatasi bagi memastikan kesesuaian dalam aplikasi praktikal (Wu & Li 2023). Oleh itu, pengaktifan secara heterogen (MCM-41 sebagai penyokong pemangkin kepada Co) dianggap sebagai teknologi yang berpotensi untuk penyingkiran antibiotik yang mempunyai kelebihan seperti kecekapan pemangkinan yang tinggi, kebolehgunaan semula dan pengurangan pencemaran sekunder berbanding sistem homogen (Manickavasagam et al. 2025).

Oleh itu, kajian ini bertujuan untuk mendop MCM-41 dengan Co bagi meningkatkan potensinya sebagai agen pengaktif PMS dan menstabilkan unsur Co bagi mengurangkan risiko pencemaran sekunder. Proses pendopan dilakukan melalui gabungan kaedah impregnasi dan kalsinasi. Seterusnya, kandungan Co telah divariasikan dan prestasi katalitik pemangkin dengan kandungan Co yang berbeza telah dinilai bagi mengenal pasti keberkesanannya dalam penyingkiran GAT. Seterusnya, pengaruh parameter operasi terhadap prestasi pemangkin dengan kandungan Co optimum telah dikaji. Parameter operasi yang dikaji merangkumi pemuatan pemangkin, dos PMS dan nilai pH. Kebolehgunaan semula dan kestabilan pemangkin telah dikaji melalui beberapa kitaran berturut-turut. Akhir sekali, perencat radikal telah digunakan untuk mengenal pasti spesies oksigen reaktif yang terhasil daripada proses pengaktifan PMS oleh MCM serta menentukan spesies mana yang mempunyai peranan dominan dalam penyingkiran GAT.

BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

BAHAN

Bahan kimia yang digunakan dalam penyelidikan ini ialah asid nitrik (HNO_3 , QR&C), asid asetik glasial (AcOH , QR&C), natrium hidroksida (NaOH , Fischer Chemical), heksadesiltrimetilamonium bromida (CTAB, R&M Chemicals), etanol (EtOH , Chemiz), kalium peroksimonosulfat (PMS, ACR&S), GAT (ACR&S), kobalt (II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, R&M Chemicals) dan tert-butanol (TBA, EMSURE®). Semua bahan digunakan seperti yang diterima.

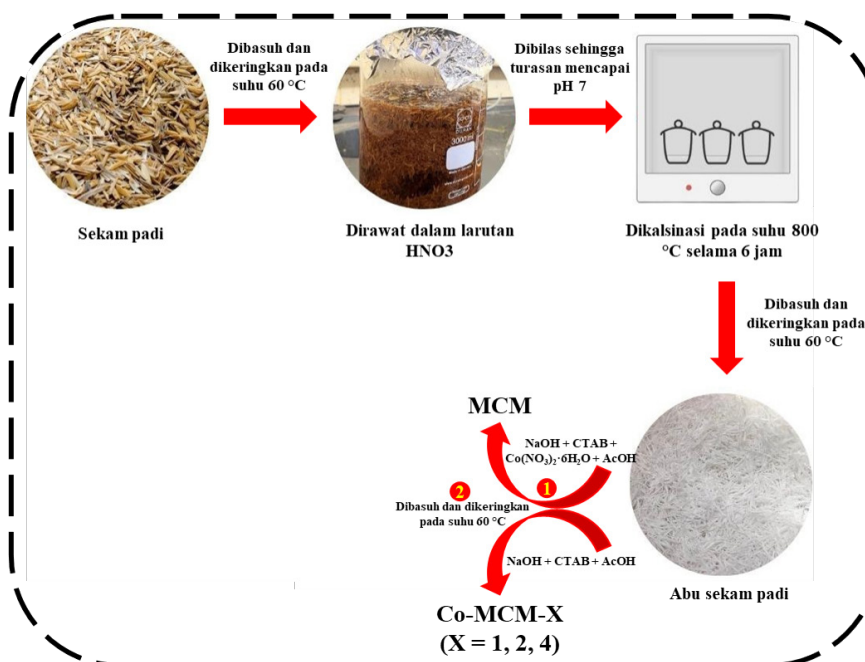
PEMROSESAN SEKAM PADI

Sekam padi diperoleh daripada sebuah kilang padi tempatan yang terletak di Simpang Empat, Perlis. Sekam padi tersebut dibasuh terlebih dahulu dengan air paip, diikuti dengan air suling (DW) bagi menyingkirkan kekotoran seperti habuk dan kotoran terampai. Sekam padi kemudiannya dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu 60°C selama 24 jam bagi memastikan kelembapan dikeluarkan sepenuhnya. Seterusnya, sekam padi dirawat menggunakan larutan HNO_3 1 M selama 24 jam untuk menyingkirkan kekotoran logam dan dibilas berulang kali dengan DW sehingga turasan mencapai pH neutral (pH 7). Sekam padi dikeringkan semula dalam ketuhar pada suhu 60°C selama 24 jam. Bahan kering ini dikalsinasi pada suhu 800°C selama 6 jam dalam relau muffle dengan kadar pemanasan sebanyak $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Proses ini menghasilkan abu berwarna putih yang dikenali sebagai abu sekam padi. Abu sekam padi dibasuh menggunakan air ternyahion (DI)

dan dikeringkan semula dalam ketuhar pada 60°C selama 24 jam sebelum digunakan untuk penyediaan MCM-41.

PENYEDIAAN MCM-41 TERDOP Co

Sebanyak 1.0 g abu sekam padi dicampurkan ke dalam 100 mL 2 M NaOH dan dipanaskan pada suhu 80°C . Campuran tersebut dikacau selama 24 jam bagi melarutkan kandungan silika daripada abu sekam padi ke dalam larutan NaOH (Choong et al. 2024). Seterusnya, campuran tersebut ditapis menggunakan corong Buchner dan turasan yang diperoleh dititis secara perlahan-lahan ke dalam larutan CTAB (1.15 g CTAB yang telah dilarutkan dalam 12.5 mL DI). $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditambah ke dalam campuran ini dalam pelbagai wt.% dan hasilnya dilabelkan sebagai Co-MCM-X (X = 1, 2 dan 4, X mewakili wt.% Co yang didopkan dalam MCM-41). Nilai pH campuran diselaraskan kepada pH 10 menggunakan 1 M AcOH . Larutan tersebut dipanaskan dalam ketuhar pada suhu 80°C selama 96 jam bagi memacu proses penghabluran. Selepas itu, campuran dibiarkan menyejuk dan diawet pada suhu bilik selama 24 jam. Endapan MCM-41 dituras daripada larutan dan dibasuh berulang kali menggunakan campuran DI dan EtOH . Pepejal yang diperoleh kemudiannya dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam. Akhir sekali, Co-MCM-X dikalsinasi pada suhu 600°C selama 4 jam untuk menyingkirkan CTAB. Bagi penyediaan sampel tanpa pengedopan Co, langkah pencampuran dengan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tidak dilaksanakan. Sampel ini dilabel sebagai MCM dan digunakan sebagai rujukan kawalan dalam kajian ini. Rajah 1 menunjukkan ilustrasi skematik bagi proses penyediaan MCM dan Co-MCM-X daripada sekam padi.



RAJAH 1. Proses penyediaan MCM dan Co-MCM-X daripada sekam padi

KAJIAN PENCIRIAN

Pencirian morfologi permukaan bagi semua sampel dan pencirian unsur bagi Co-MCM-4 telah dianalisis menggunakan mikroskopi elektron pengimbasan-pancaran resolusi tinggi (FESEM, FEI Quanta 650 FEG) yang dilengkapi dengan spektroskopi sinar-X penyebaran tenaga (EDS, Oxford Instrument). Transformasi Fourier inframerah spektroskopi (FTIR, Perkin Elmer System 2000 IR) telah digunakan untuk mengenal pasti kumpulan berfungsi pada sampel. Struktur hablur bagi sampel Co-MCM-4 telah dianalisis menggunakan difraktometer sinar-X (XRD, Bruker D8 Advance). Setiap sampel dianalisis pada resolusi 8 cm^{-1} , 32 imbasan dan nombor gelombang $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Analisis XRD diimbas dengan kadar imbasan 0.02° sesaat dan sudut imbasan 2θ (10° hingga 90°). Selain itu, sifat terma dan sifat fizikal bagi Co-MCM-4 telah dikaji melalui analisis gravimetri terma (TGA, Perkin Elmer SDTA-6000). Ujian ini dijalankan dengan kadar pemanasan $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ dalam julat suhu antara $30\text{ }^\circ\text{C}$ hingga $900\text{ }^\circ\text{C}$ dalam persekitaran N_2 .

PENILAIAN KATALITIK PRESTASI

Penilaian katalitik prestasi dalam penyingkiran GAT telah dikaji menggunakan sistem kelompok. Secara ringkas, sebanyak 100 mL larutan yang mengandungi 5 mg L^{-1} GAT dan 0.30 g L^{-1} PMS telah disediakan dan dikacau sehingga campuran menjadi homogen. Nilai pH larutan kemudian diselaraskan kepada pH 7 menggunakan larutan NaOH. Sebanyak 0.10 g L^{-1} telah ditambah ke larutan bagi mengaktifkan aktiviti pemangkinan. Pada selang masa yang ditetapkan dalam tempoh 1 jam (5, 10, 20, 30, 45 dan 60 min), kira-kira 2.5 mL sampel telah diambil dan ditapis menggunakan penapis asetat selulosa bersaiz $0.45\text{ }\mu\text{m}$. Kepekatan GAT dalam larutan yang telah ditapis ditentukan secara langsung melalui lengkung penentuan yang diperolehi dengan mengukur serapan pada panjang gelombang maksimum ($\lambda_{\text{max}} = 287\text{ nm}$) menggunakan spektrofotometer ultralembayung-nampak (UV-Vis, Shimadzu UV-26000). Seterusnya, kadar penyingkiran GAT dianalisis berdasarkan model kinetik pseudo-tertib pertama dan dihitung menggunakan persamaan (1):

$$[GAT]_t = [GAT]_0 e^{-k_{\text{app}} t} \quad (1)$$

dengan $[GAT]_0$ dan $[GAT]_t$ adalah kepekatan asal dan kepekatan larutan GAT pada masa t dan k_{app} adalah pemalar kadar bagi kinetik pseudo-tertib pertama. Pada awalnya, kajian kelompok telah dijalankan menggunakan pemangkin yang terdop dengan kandungan Co berbeza ($= 0, 1, 2$ dan $4\text{ wt.}\%$) bagi menentukan kandungan Co yang optimum. Seterusnya, pengaruh parameter operasi terhadap prestasi pemangkin dengan kandungan Co optimum telah dikaji. Parameter operasi yang dikaji merangkumi pemuatan pemangkin ($0.10 - 1.00\text{ g L}^{-1}$), dos PMS ($0.15 - 0.90\text{ g L}^{-1}$) dan nilai pH (pH 3 – 9). Kebolegunaan semula dan kestabilan Co-MCM-4 telah dikaji melalui

beberapa kitaran berturut-turut. Akhir sekali, perencat radikal (EtOH dan TBA) telah digunakan untuk mengenal pasti spesies oksigen reaktif yang terhasil daripada proses pengaktifan PMS oleh MCM, serta menentukan spesies mana yang mempunyai peranan dominan dalam penyingkiran GAT.

HASIL KAJIAN DAN PERBINCANGAN

PENCIRIAN Co-MCM-X

Rajah 2(a)-2(b) menunjukkan morfologi permukaan bagi MCM dan Co-MCM-4. Rajah 2(a) bagi MCM memaparkan aglomerat zarah yang licin dan padat dengan permukaan yang seragam dan ia sejajar dengan ciri silika mesopori berstruktur teratur. Rajah 2(b) bagi Co-MCM-4 menunjukkan bahawa walaupun selepas pendopan dengan Co, morfologi sampel tidak menunjukkan perubahan yang ketara. Zarah masih mengekalkan keutuhan bentuk asalnya tanpa kehadiran keruntuhan struktur, rekahan permukaan atau ketidakseragaman morfologi. Keadaan ini mencadangkan interaksi yang stabil antara spesies Co dan struktur mesopori, serta menunjukkan bahawa rangka MCM mempunyai kestabilan morfologi yang tinggi terhadap pengubahsuaian logam. Justeru, dopan Co bukan sahaja berjaya diperkenalkan tanpa merosakkan struktur asal, tetapi juga mengekalkan kelebihan tekstur mesopori yang penting untuk aplikasi pemangkinan heterogen. Pemerhatian yang sama turut dilaporkan dalam kajian sebelum ini dengan tekstur mesopori kekal hampir tidak berubah selepas silika berserat terdop dengan Co (luas permukaan khusus = $306.24\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dan isi padu liang = $0.46\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$), menunjukkan bahawa ciri tekstur asal silika berserat tanpa Co (luas permukaan khusus = $311.02\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dan isi padu liang = $0.47\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) adalah terpelihara dan proses pendopan berlaku secara seragam tanpa menyekat liang mesopori (Afzal et al. 2021). Dalam kajian lain, MCM-41 terdop Co mempunyai luas permukaan khusus sebanyak $858\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dan isi padu liang $0.84\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, manakala MCM-41 tanpa Co menunjukkan $890\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dan $0.63\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (Sun et al. 2020). Ini menunjukkan bahawa tiada perbezaan yang signifikan antara pemangkin terdop Co dan tanpa Co. Rajah 2(c) menunjukkan pemetaan Co-MCM-4. Kehadiran unsur Co yang dikesan melalui analisis EDX mengesahkan kejayaan proses pendopan ke atas rangka MCM. Kepekatan unsur utama dalam sampel Co-MCM-4 masing-masing ialah Si sebanyak $68.55\text{ wt.}\%$, O sebanyak $30.41\text{ wt.}\%$ dan Co sebanyak $1.04\text{ wt.}\%$. Dominasi unsur Si adalah selaras dengan komposisi asas silika bagi MCM-41.

Spektrum FTIR bagi MCM dan Co-MCM-X ditunjukkan dalam Rajah 3(a). Terdapat puncak yang wujud pada nombor gelombang $\sim 3433\text{ cm}^{-1}$ dan ia boleh dikaitkan dengan regangan getaran kumpulan hidroksil ($-\text{OH}$) yang berasal kumpulan silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) (Abbas, Adam & Muniandy 2020). Puncak pada $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$ mungkin disebabkan oleh kesengangan antara

getaran regangan dan lenturan kumpulan –OH (Pradhan & Parida 2012). Puncak pada $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ boleh dikaitkan dengan getaran lentur molekul air (Adam & Batagarawa 2013). Puncak yang dilihat pada 1088 cm^{-1} disebabkan oleh getaran regangan tidak simetri bagi ikatan siloksana (Si–O–Si) dalam rangkaian silika (Sun et al. 2020). Puncak pada ~ 770 dan $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ mewakili mod regangan dan lenturan bagi Si–O–Si. Secara keseluruhannya, spektrum FTIR bagi MCM dan Co-MCM-4 menunjukkan kemunculan puncak utama yang hampir sama, khususnya bagi kumpulan Si–O–Si dan Si–OH, menandakan bahawa struktur mesopori rangka silika MCM-41 berjaya dikekalkan selepas proses pendopan dengan Co.

Corak difraktogram bagi Co-MCM-4 ditunjukkan dalam Rajah 3(b). Puncak belauan pada sudut 21.8° menunjukkan kehadiran silika amorfus (Ghadermazi, Molaei & Khorami 2023). Puncak belauan pada sudut 28.2° menunjukkan bahawa Co terdiri terutamanya daripada fasa monoklinik (Bai et al. 2013). Selain itu, puncak belauan pada sudut 31.2° dan 37.1° masing-masing mewakili satah (220) and (311) bagi Co_3O_4 (JCPDS card no. 75–2480) (Belles et al. 2021). Bagi MCM (Rajah S1(a)), hanya satu puncak belauan lebar pada sekitar 23° diperhatikan yang mewakili fasa silika amorfus. Tambahan pula, tiada puncak belauan yang berkaitan dengan Co atau Co_3O_4 dilaporkan bagi MCM. Oleh itu, kemunculan puncak belauan Co dan Co_3O_4 dalam sampel Co-MCM-4 adalah jelas menunjukkan bahawa puncak tersebut berpunca daripada proses pendopan Co.

Lengkung TGA bagi Co-MCM-4 ditunjukkan dalam Rajah 3(c). Lengkung pada graf TGA menunjukkan Co-MCM-4 mula mengurai pada suhu 43°C sehingga 134°C . Kehilangan berat sebanyak $\sim 2.5\%$ pada julat ini merujuk kepada berlakunya proses pembebasan sebatian mudah meruap, kehilangan kelembapan dan kehilangan air. Keadaan ini menunjukkan bahawa Co-MCM-4 mempunyai penyerapan air yang lebih rendah disebabkan tapak penyerapan (kumpulan silanol) yang diduduki oleh Co (Choong et al. 2024). Apabila suhu terus meningkat sehingga 800°C , hanya $\sim 3.3\%$ kehilangan berat dicatatkan dan kehilangan berat dipercayai disebabkan oleh penguraian sisa surfaktan CTAB (Nhavene et al. 2018). Kehilangan berat yang terhad ini mencadangkan bahawa Co-MCM-4 kebanyakannya terdiri daripada komponen tak organik dengan kandungan organik yang minimum. Secara keseluruhan, ini menunjukkan bahawa Co-MCM-4 memiliki kestabilan terma yang baik dan sangat sesuai untuk tujuan penjanaan semula secara terma pada suhu 500°C . Bagi MCM (Rajah S1(b)), sebanyak $\sim 13\%$ pada suhu $<130^\circ\text{C}$. Apabila suhu terus meningkat sehingga 830°C , tambahan $\sim 3.3\%$ kehilangan berat dicatatkan. Secara ringkasnya, MCM menunjukkan kehilangan berat berjumlah $\sim 16.0\%$, manakala Co-MCM-4 hanya $\sim 6\%$. Hal ini boleh disebabkan oleh pendopan Co yang mengurangkan bilangan kumpulan silanol dan tapak aktif yang mampu memerangkap air atau sisa organik, sekali gus menghasilkan struktur yang lebih stabil secara terma dan kurang mengandungi komponen mudah meruap.

AKTIVITI KATALITIK Co-MCM-4

Peranan Co dan tahap pemuatannya

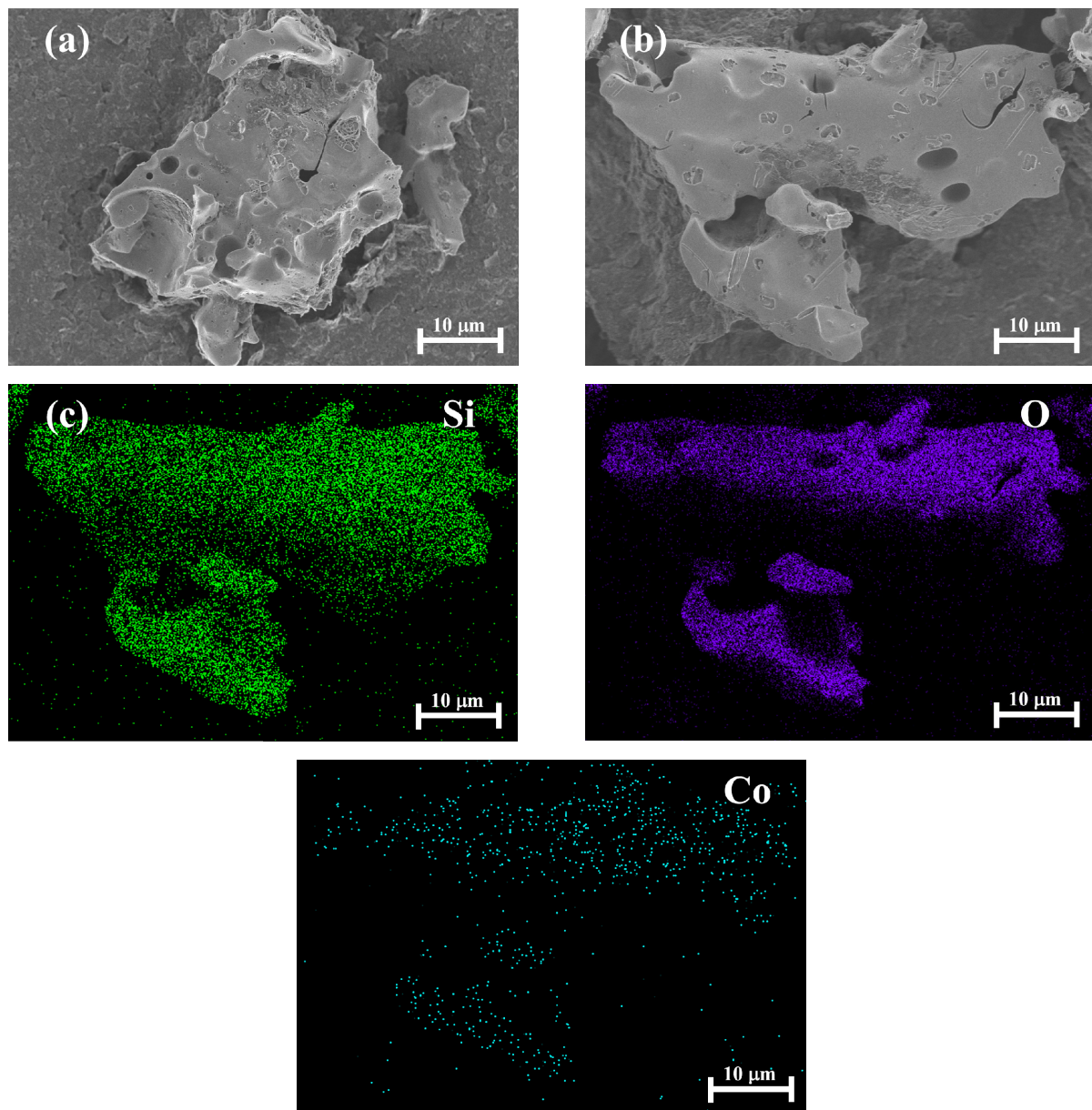
Peranan dan keupayaan katalitik Co dalam mengaktifkan PMS telah dikaji secara menyeluruh dengan menukar kadar pemuatan Co antara 0 hingga $4.0\text{ wt.}\%$ (Rajah 4(a)-4(b)). Hasil kajian menunjukkan bahawa penambahan unsur Co telah meningkatkan dengan ketara kecekapan penyingkiran GAT. Kadar penyingkiran meningkat daripada 0.0032 min^{-1} bagi pemangkin tanpa dopan kepada 0.0044 min^{-1} apabila Co dimuatkan sebanyak $1.0\text{ wt.}\%$. Apabila kadar pemuatan Co ditingkatkan hingga $4.0\text{ wt.}\%$, kadar penyingkiran tertinggi dicatatkan iaitu 0.0059 min^{-1} . Hal ini demikian kerana susunan satah hablur dalam struktur oksida logam peralihan memainkan peranan penting dalam proses pengoksidaan dan penurunan (redoks) (Rahman et al. 2021) dan secara langsung menyumbang kepada peningkatan kecekapan pemindahan elektron di permukaan pemangkin, seterusnya mempercepatkan pengaktifan PMS dan penjanaan spesies oksigen reaktif.

Pemuatan pemangkin

Pemuatan pemangkin merupakan parameter penting dalam AOPs kerana ia secara langsung mempengaruhi ketersediaan tapak aktif yang terlibat dalam penyerapan bahan pencemar dan pengaktifan agen pengoksida. Apabila jumlah pemuatan Co-MCM-4 ditambah dari 0.10 g L^{-1} kepada 0.50 g L^{-1} (Rajah 5(a)-5(b)), peningkatan ketara dalam kadar penyingkiran GAT telah diperhatikan, iaitu daripada 0.0059 min^{-1} kepada 0.0275 min^{-1} . Peningkatan ini boleh dikaitkan secara langsung dengan pertambahan bilangan tapak aktif pemangkin yang berfungsi sebagai lokasi penyerapan GAT dan juga pengaktifan PMS. Dengan adanya lebih banyak tapak aktif, lebih banyak interaksi antara pemangkin dengan GAT dan PMS boleh berlaku secara serentak, justeru, meningkatkan keberkesanan tindak balas penyingkiran. Walau bagaimanapun, apabila pemuatan pemangkin terus ditingkatkan melepasi paras optimum, ia boleh membawa kepada kesan negatif terhadap prestasi sistem. Dalam keadaan ini, lebih banyak tapak aktif tidak disertai dengan peningkatan yang sepadan dalam kepekatan PMS, menyebabkan ketidakseimbangan antara agen pengoksida dan tapak pemangkin. Akibatnya, berlaku persaingan dalam kalangan tapak aktif terhadap jumlah PMS yang terhad, yang akhirnya membawa kepada penggunaan PMS yang tidak cekap. Fenomena peningkatan kadar penyingkiran antibiotik yang diikuti dengan penurunan pada dos pemangkin yang lebih tinggi seperti ini pernah diperhatikan dalam kajian ke atas pemangkin $\text{Co-N-C@Co}_9\text{S}_8$ (Huang et al. 2025).

Dos PMS

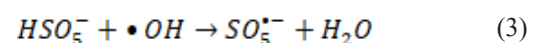
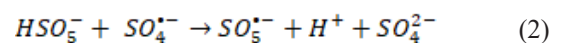
Dengan peningkatan dos PMS daripada 0.15 g L^{-1} kepada 0.9 g L^{-1} (Rajah 6(a)-6(b)), kadar penyingkiran GAT meningkat daripada 0.0050 min^{-1} kepada 0.0207 min^{-1} . Peningkatan ini dikaitkan dengan peningkatan penjanaan spesies oksigen reaktif melalui pengaktifan PMS, yang memudahkan penyingkiran GAT dengan



RAJAH 2. Morfologi permukaan (a) MCM, (b) Co-MCM-4 dan (c) Pemetaan Co-MCM-4

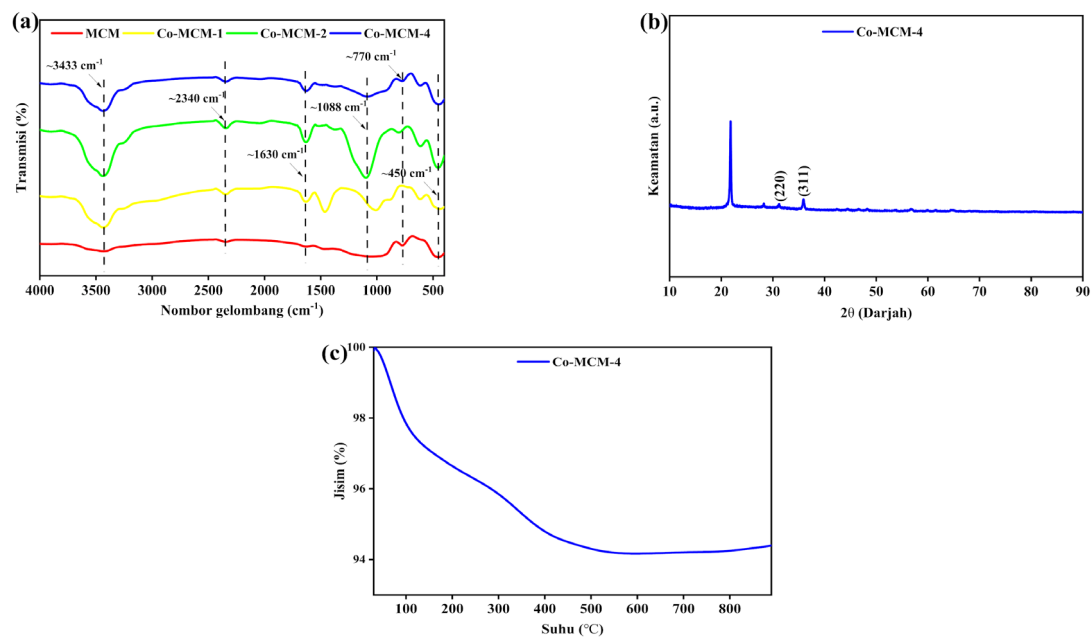
lebih berkesan. Namun begitu, penambahan dos PMS secara berterusan perlu dilaksanakan dengan berhati-hati. Apabila bilangan tapak aktif pada permukaan pemangkin adalah terhad, lebih PMS boleh menyebabkan fenomena pemusnahan sendiri dalam kalangan spesies oksigen reaktif yang berlebihan (persamaan (2) dan (3)), sekali gus mengurangkan keberkesanan proses penyingkiran (Shao et al. 2023). Selain itu, PMS kurang digemari dalam aplikasi rawatan air kerana penguraianya menghasilkan ion sulfat dalam jumlah yang tinggi (Luo et al. 2021). Kepekatan ion sulfat yang berlebihan berpotensi menyebabkan masalah kakisan pada peralatan serta meningkatkan kos operasi dan penyelenggaraan sistem rawatan. Justeru, mengambil kira faktor persekitaran dan ekonomi adalah penting untuk

meminimumkan penggunaan PMS tanpa menjejaskan keberkesanan pemangkinan dan penyingkiran bahan pencemar secara keseluruhan.

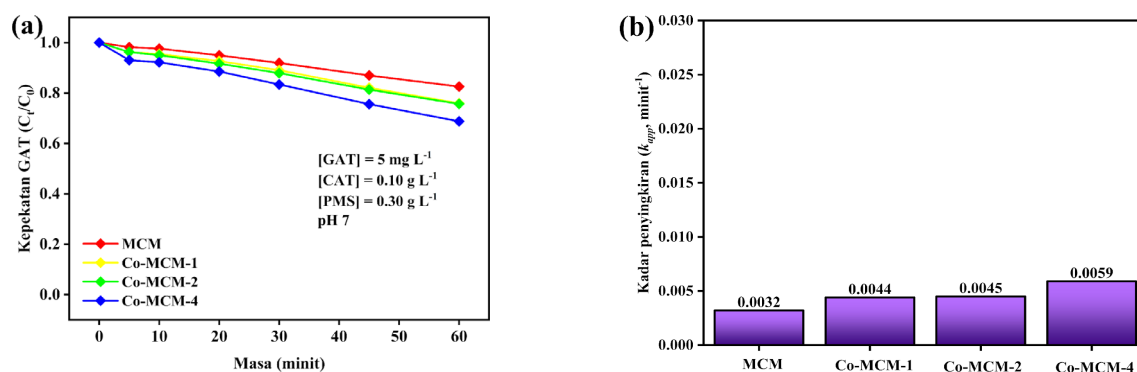


Nilai pH

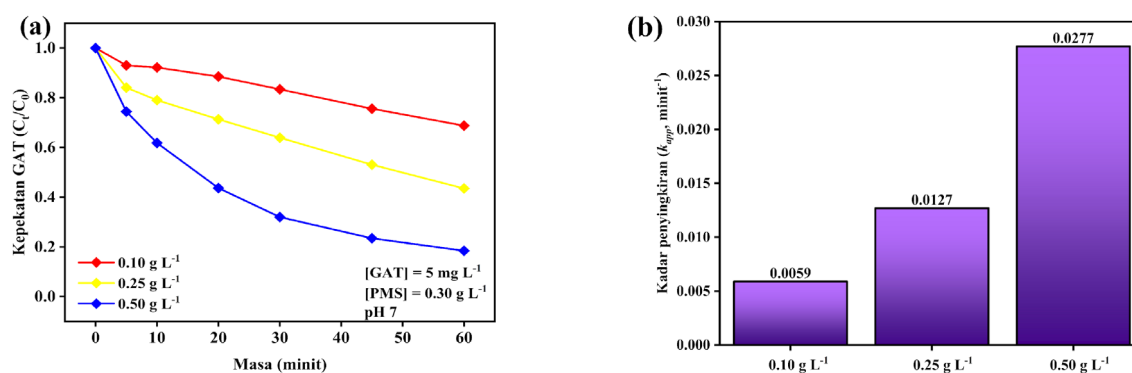
Rajah 7(a)-7(b) menunjukkan prestasi penyingkiran GAT yang dipengaruhi oleh nilai pH. Prestasi penyingkiran mengikut urutan pH 9 (0.0265 min⁻¹) > pH 7 (0.0207 min⁻¹) > pH 5 (0.0175 min⁻¹) > pH 3 (0.0154 min⁻¹).



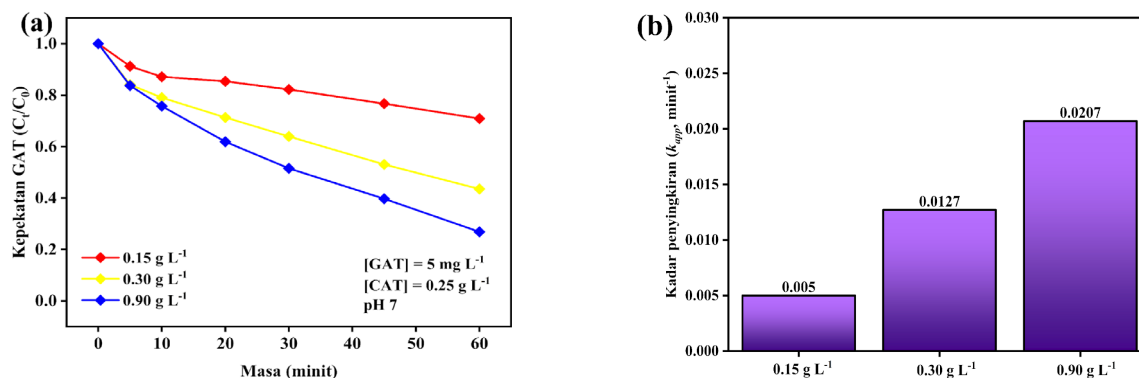
RAJAH 3. (a) Spektrum FTIR bagi MCM dan Co-MCM-X, (b) Difraktogram XRD bagi Co-MCM-4 dan (c) Lengkung TGA bagi Co-MCM-4



RAJAH 4. Kesan pemuatan Co terhadap (a) penyingkiran GAT dan (b) kadar penyingkiran



RAJAH 5. Kesan pemuatan pemangkin terhadap (a) penyingkiran GAT dan (b) kadar penyingkiran



RAJAH 6. Kesan dos PMS terhadap (a) penyingkiran GAT dan (b) kadar penyingkiran

Perbezaan dalam prestasi katalitik ini terutama dipengaruhi oleh interaksi elektrostatis yang wujud antara PMS, GAT dan Co-MCM-4. Nilai pK_{a1} dan pK_{a2} bagi PMS masing-masing ialah 0 dan 9.4, manakala nilai pK_{a1} dan pK_{a2} bagi GAT masing-masing pada 5.94 dan 9.21 (Ng et al. 2022). Kadar penyingkiran adalah paling rendah pada pH 3 dan fenomena ini disebabkan oleh PMS dan GAT yang masing-masing membawa cas positif pada pH ini, manakala permukaan Co-MCM-4 juga dijangka bercas positif. Oleh itu, kesamaan cas ini menyebabkan penolakan elektrostatis antara PMS dan permukaan Co-MCM-4, sekali gus mengurangkan kebarangkalian PMS mendekati tapak aktif. Sebaliknya, kadar penyingkiran adalah paling tinggi pada pH 9 kerana permukaan Co-MCM-4 dijangka bercas negatif pada pH ini, manakala PMS kekal bercas positif. Perbezaan cas ini mewujudkan daya tarikan elektrostatis yang menggalakkan antara PMS dan permukaan pemangkin, sekali gus meningkatkan penjerapan PMS dan pengaktifan seterusnya. Interaksi yang lebih kuat antara PMS dan pemangkin memudahkan pembentukan spesies oksigen reaktif untuk penyingkiran GAT yang lebih cekap. Dalam kajian ini, keadaan optimum dirumuskan dengan prestasi terbaik dicapai pada dos pemangkin sebanyak 0.25 g L⁻¹, pH 9 dan dos PMS sebanyak 0.90 g L⁻¹. Jadual 1 merumuskan prestasi pemangkin yang diperbuat daripada sekam padi dalam degradasi bahan pencemar organik dan membandingkannya dengan kajian ini.

Kebolehgunaan semula serta kestabilan dan keberkesanan kos

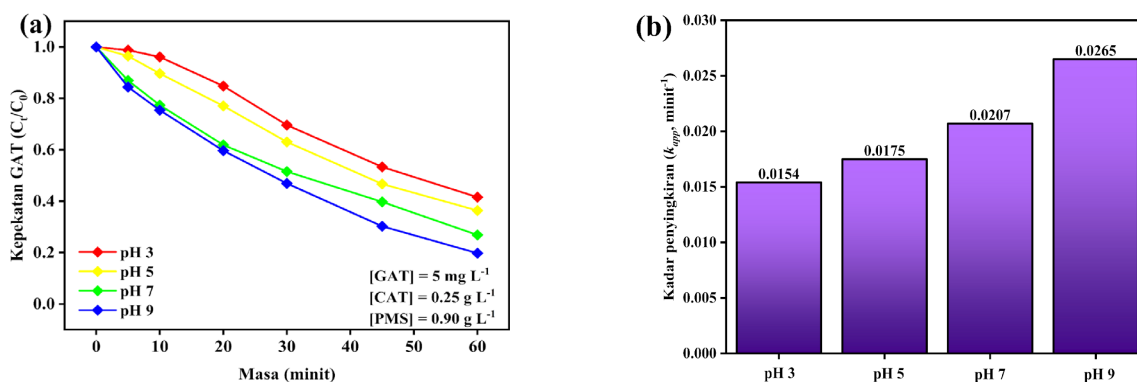
Kebolehgunaan Co-MCM-4 dalam aplikasi dunia sebenar dinilai melalui (a) kebolehgunaan semula serta kestabilan dan (b) keberkesanan kos. Kebolehgunaan semula Co-MCM-4 telah dinilai melalui empat kitaran penggunaan berulang (Rajah 8(a)-8(b)). Kadar penyingkiran GAT menurun daripada 0.0265 min⁻¹ pada kitaran pertama kepada 0.0200, 0.0179 dan 0.0166 min⁻¹ masing-masing pada kitaran kedua, ketiga dan keempat. Walaupun kadar penyingkiran menurun, penyingkiran GAT tetap mencapai >60% selepas 60 min pada kitaran keempat. Penurunan

kadar penyingkiran boleh disebabkan oleh (a) pengoksidaan pemangkin, (b) fenomena larut lesap pendapan Co dan (c) penyumbatan tapak aktif di permukaan pemangkin (Chin et al. 2025). Walau bagaimanapun, kadar penyingkiran boleh dibaik pulih melalui penjanaan semula secara terma. Secara terperinci, kaedah penjanaan semula ini berpotensi untuk mengaktifkan semula tapak aktif di permukaan pemangkin yang telah dinyahaktif akibat penjerapan serta penyumbatan liang mesopori pemangkin oleh sisa organik (Zhu et al. 2024). Secara ringkasnya, Co-MCM-4 menunjukkan kebolehgunaan semula dan kestabilan yang berpotensi.

Anggaran kos bagi sintesis Co-MCM-4 dikira berdasarkan (a) pemprosesan sekam padi dan (b) penyediaan MCM-4 terdop Co. Untuk pengiraan kos, bahan kimia yang digunakan serta penggunaan tenaga elektrik bagi proses pengeringan, penglarutan dan kalsinasi telah diambil kira (Maran et al. 2025). Jadual 2 merumuskan anggaran kos yang terlibat dalam sintesis Co-MCM-4. Secara keseluruhan, sebanyak RM72.60 telah dianggarkan untuk menghasilkan 1 g Co-MCM-4. Kesimpulannya, analisis kos ini menunjukkan bahawa sintesis Co-MCM-4 mempunyai kos pengeluaran yang munasabah dan proses sintesis ini berpotensi untuk diperluaskan ke skala industri, menjadikannya pilihan yang mampan untuk aplikasi rawatan air pada kapasiti yang lebih besar.

Pengenalpastian spesies oksigen reaktif

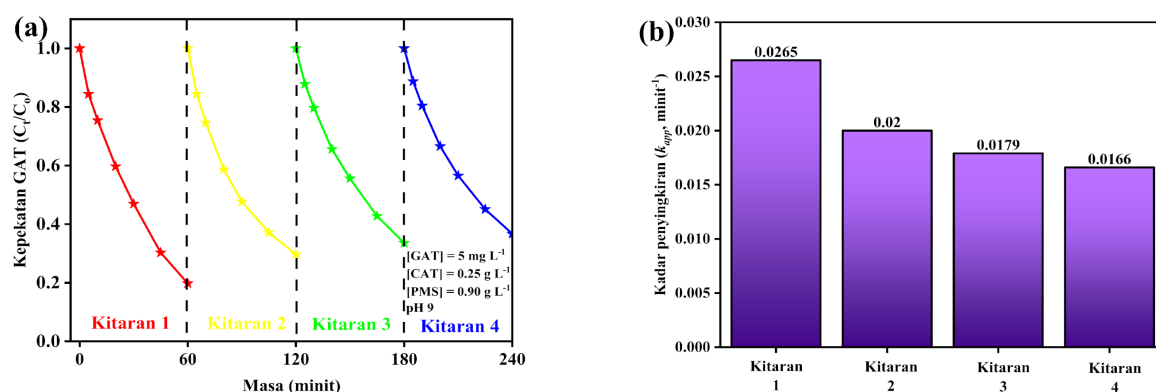
Spesies oksigen reaktif utama yang terlibat dalam penyingkiran GAT melalui pengaktifan PMS telah dikenal pasti melalui perbandingan keberkesanan bahan perencat radikal. EtOH digunakan untuk merencat $SO_4^{\cdot-}$ ($k_{SO_4^{\cdot-}+EtOH} = 1.2 - 2.8 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (Xu et al. 2020)) dan $\cdot OH$ ($k_{HO^{\cdot}+EtOH} = 1.2 - 2.8 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ (Yang et al. 2022b)), manakala TBA digunakan khusus untuk merencat $\cdot OH$ ($k_{HO^{\cdot}+TBA} = 3.8 - 7.6 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ (Lu et al. 2022)). Kesan kehadiran perencat radikal terhadap penyingkiran GAT ditunjukkan dalam Rajah 6(a)-6(b). Kehadiran EtOH menyebabkan penurunan ketara (~39.6%) dalam kadar penyingkiran GAT dari 0.0265 min⁻¹ kepada



RAJAH 7. Kesan nilai pH terhadap (a) penyingkiran GAT dan (b) kadar penyingkiran

JADUAL 1. Rumusan prestasi pemangkin yang diperbuat daripada sekam padi dalam degradasi bahan pencemar organik

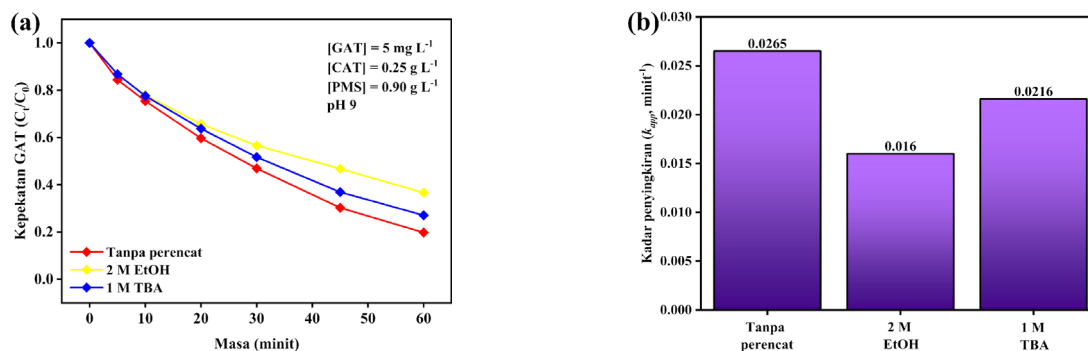
Pemangkin	Dopan	Pencemar organik	Keadaan uji kaji	Prestasi penyingkiran (%)	Kadar penyingkiran (k_{app} , min^{-1})	Rujukan
Bioarang (Dinamakan sebagai RBC)	Tiada	Tetrasiklin	$[Pemangkin]_0 = 0.2 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 20 \text{ mM}$ $[Pencemar]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ pH 6	90.3	Tiada data	(Huong et al. 2020)
Bioarang (Dinamakan sebagai RBC)	Tiada	Sulfametoksazol	$[Pemangkin]_0 = 0.4 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 0.6 \text{ mM}$ $[Pencemar]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ pH 7	92.0	0.026	(Liu et al. 2024a)
Bioarang (Dinamakan sebagai RHBC- CuCo_2O_4)	Cu dan Co	Asid oren G	$[Pemangkin]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 1 \text{ mM}$ $[Pencemar]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ pH 3.4	100	0.095	(Xie et al. 2021)
Bioarang (Dinamakan sebagai Co_3O_4 -0.5 RHA)	Co	Rhodamin B	$[Pemangkin]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 0.5 \text{ g L}^{-1}$ $[Pencemar]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ pH 6	96.3	0.15	(Di et al. 2021)
Silika (Dinamakan sebagai Co/ SiO_2)	Co	Reaktif itam 5	$[Pemangkin]_0 = 0.05 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 0.48 \text{ g L}^{-1}$ $[Pencemar]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$	100	0.55	(Panawong et al. 2024)
Biorang (Dinamakan sebagai MgFeO@BC)	Mg dan Fe	Sulfametoksazol	$[Pemangkin]_0 = 0.4 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 0.6 \text{ mM}$ $[Pencemar]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ pH 7	99	0.103	(Liu et al. 2024b)
MCM-41 (Dinamakan sebagai Co-MCM-4)	Co	Gatifloksasin	$[Pemangkin]_0 = 0.25 \text{ g L}^{-1}$ $[PMS]_0 = 0.90 \text{ g L}^{-1}$ $[Pencemar]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ pH 9	80.3	0.0265	Kajian ini



RAJAH 8. (a) Kebolehgunaan semula Co-MCM-4 dan (b) Kadar penyingkiran untuk setiap kitaran

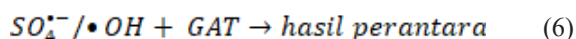
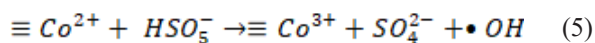
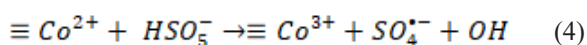
JADUAL 2. Anggaran kos yang terlibat dalam sintesis Co-MCM-4

Butiran	Kuantiti	Kos (RM)	Jumlah kos (RM)	Nota
<i>Pemprosesan sekam padi</i>				
Sekam padi	100 g	Percuma	Percuma	
Air paip	1 L atau 0.001 m ³	1.57/m ³	1.57 × 10 ⁻³	Rujuk kepada caj bukan domestik bagi Perbadanan Bekalan Air Pulau Pinang
DW	1000 mL	8/L	8.00	
HNO ₃	150 mL	62/2.5 L	3.72	
DI	100 mL	20/4 L	0.50	
Pengeringan	48 h × 1.5 kWh	0.27/kWh	19.44	Rujuk kepada caj bukan domestik bagi Tenaga Nasional
Kalsinasi	6 h × 3.0 kWh	0.27/kWh	4.86	
Jumlah A			36.52	
<i>Penyediaan MCM-4I terdop Co</i>				
NaOH	8 g	200/500 g	3.20	
CTAB	1.15 g	276/500 g	0.63	
DI	200 mL	20/4 L	1.00	
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.042 g	158/100 g	0.07	
AcOH	25 mL	57.50/L	1.44	
EtOH	20 mL	98/2.5 L	0.78	
Penglarutan	120 h × 0.5 kWh	0.27/kWh	16.20	Rujuk kepada caj bukan domestik bagi Tenaga Nasional
Pengeringan	24 h × 1.5 kWh	0.27/kWh	9.72	Rujuk kepada caj bukan domestik bagi Tenaga Nasional
Kalsinasi	4 h × 3.0 kWh	0.27/kWh	3.24	Rujuk kepada caj bukan domestik bagi Tenaga Nasional
Jumlah B			36.28	
Jumlah keseluruhan (A+B)			72.80	



RAJAH 9. Kesan penggunaan perencat radikal terhadap (a) penyingkiran GAT dan (b) kadar penyingkiran

0.0160 min^{-1} . Penurunan yang ketara ini menunjukkan bahawa kedua-dua $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dan $\cdot\text{OH}$ memainkan peranan penting dalam proses penyingkiran GAT. Di samping itu, kehadiran TBA menyebabkan penurunan $\sim 18.5\%$ dalam kadar penyingkiran GAT dari 0.0265 min^{-1} kepada 0.0216 min^{-1} . Berdasarkan peratus penurunan, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dan $\cdot\text{OH}$ radikal mempunyai peranan yang amat penting dalam penyingkiran GAT dan reaksi untuk menghasilkan mereka untuk penyingkiran GAT ditunjukkan dalam persamaan (4) – (6).



KESIMPULAN

Secara keseluruhan, MCM-41 yang disediakan daripada bahan buangan berjaya terdop dengan Co melalui gabungan kaedah impregnasi dan kalsinasi. Pencirian FESEM terhadap Co-MCM-4 menunjukkan bahawa pendopan logam Co tidak menjejaskan struktur mesopori asal MCM-4. Spektrum FTIR menunjukkan pengekal kumpulan Si–O–Si dan Si–OH di Co-MCM-4 selepas proses pendopan dengan Co. Pada masa yang sama, analisis XRD dan EDX mengesahkan kejayaan proses Co ke dalam rangka MCM-41 tanpa menjejaskan keutuhan struktur silika. Manakala, TGA menunjukkan kestabilan terma yang tinggi dengan kehilangan berat yang minimum, menjadikan Co-MCM-4 sesuai untuk aplikasi suhu tinggi seperti pemangkinan heterogen. Co-MCM-4 telah menunjukkan prestasi katalitik yang tinggi dalam pengaktifan PMS untuk penyingkiran GAT. Pemuatan optimum kobalt (4.0 wt.%) berjaya meningkatkan kadar penyingkiran dengan ketara melalui peningkatan tapak aktif dan pemindahan elektron. Keberkesanan pemangkin turut dipengaruhi oleh dos pemangkin, dos PMS dan nilai pH dengan prestasi terbaik dicapai pada dos pemangkin

sebanyak 0.25 g L^{-1} , pH 9 dan dos PMS sebanyak 0.90 g L^{-1} . Walaupun terdapat sedikit penurunan dalam kecekapan selepas beberapa kitaran penggunaan, pemangkin masih mengekalkan prestasi penyingkiran yang baik ($>60\%$) dan boleh dijana semula secara terma. Ujian perencat radikal menunjukkan bahawa kedua-dua $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dan $\cdot\text{OH}$ merupakan spesies oksigen reaktif utama dalam sistem Co-MCM-4/PMS untuk penyingkiran GAT. Kajian ini membuktikan potensi pemangkin berasaskan sisa seperti Co-MCM-4 sebagai bahan mampan dan cekap untuk rawatan air tercemar. Penemuan ini membuka peluang bagi pembangunan teknologi AOPs mesra alam berasaskan pemangkin mesopori yang diperoleh daripada bahan buangan.

PENGHARGAAN

Kami ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT), Malaysia atas dana penyelidikan yang diberikan melalui Skim Geran Penyelidikan Fundamental (FRGS) dengan nombor rujukan (FRGS/1/2023/STG04/USM/02/5).

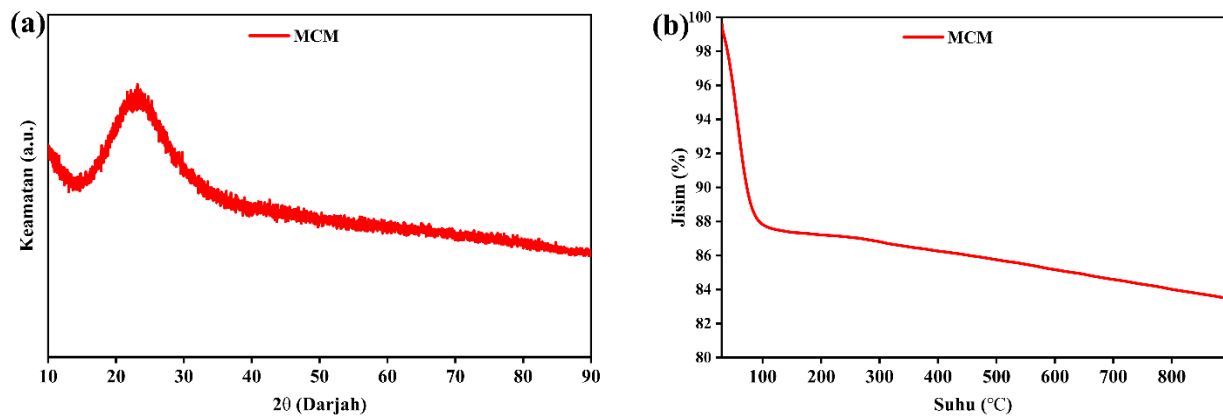
RUJUKAN

- Abbas, S.H., Adam, F. & Muniandy, L. 2020. Green synthesis of MCM-41 from rice husk and its functionalization with nickel(II) salen complex for the rapid catalytic oxidation of benzyl alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials* 305: 110192.
- Adam, F. & Batagarawa, M.S. 2013. Tetramethylguanidine–silica nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of cyclic propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide. *Applied Catalysis A: General* 454: 164-171.
- Afzal, S., Pan, K., Duan, D., Wei, Y. & Chen, L. 2021. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with cobalt incorporated fibrous silica nanospheres for the degradation of organic pollutants in water. *Applied Surface Science* 542: 148674.

- Albayati, T.M., Alwan, G.M. & Mahdy, O.S. 2017. High performance methyl orange capture on magnetic nanoporous MCM-41 prepared by incipient wetness impregnation method. *Korean Journal of Chemical Engineering* 34(1): 259-265.
- Bai, L., Wyrwalski, F., Lamonier, J.F., Khodakov, A.Y., Monflier, E. & Ponchel, A. 2013. Effects of β -cyclodextrin introduction to zirconia supported-cobalt oxide catalysts: From molecule-ion associations to complete oxidation of formaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139: 381-390.
- Belles, L., Moularas, C., Smykała, S. & Deligiannakis, Y. 2021. Flame spray pyrolysis $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ as highly-efficient nanocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nanomaterials* 11(4): 925.
- Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y. & Guo, Y. 2011. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 163(1): 39-52.
- Chin, Y.T., Manickavasagam, G., Lim, X.X., Khoerunnisa, F. & Oh, W.D. 2025. Cobalt-nitrogen co-doped carbon nanotubes derived from biomass and plastic wastes as peroxymonosulfate activator for tetracycline removal. *Journal of Water Process Engineering* 72: 107635.
- Choong, Z.Y., Subramaniam, N., Gasim, M.F., Mohamed Iqbal, M.A., He, C., Lin, K.Y.A. & Oh, W.D. 2024. Waste-derived MCM-41 as dual-functional support for cobalt ferrite: Performance as peroxymonosulfate activator for ciprofloxacin decontamination. *Applied Surface Science* 645: 158861.
- Di, J., Jamakanga, R., Chen, Q., Li, J., Gai, X., Li, Y., Yang, R. & Ma, Q. 2021. Degradation of Rhodamine B by activation of peroxymonosulfate using Co_3O_4 -rice husk ash composites. *Science of The Total Environment* 784: 147258.
- Ghadermazi, M., Molaei, S. & Khorami, S. 2023. Synthesis, characterization and catalytic activity of copper deposited on MCM-41 in the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles. *Journal of Porous Materials* 30(3): 949-963.
- Gupta, S., Fernandes, R., Patel, R., Spreitzer, M. & Patel, N. 2023. A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. *Applied Catalysis A: General* 661: 119254.
- Huang, X., Li, G., Liu, L., He, Y., Su, X., Pan, Y., Xing, W., Wu, G. & Zhang, M. 2025. Boosting peroxymonosulfate activation over $\text{Co-N-C@Co}_9\text{S}_8$ double-shelled nanocages for ciprofloxacin degradation: Insights into catalytic performance, degradation mechanism and routes. *Separation and Purification Technology* 359: 130662.
- Huong, P.T., Jitae, K., Al Tahtamouni, T.M., Le Minh Tri, N., Kim, H.H., Cho, K.H. & Lee, C. 2020. Novel activation of peroxymonosulfate by biochar derived from rice husk toward oxidation of organic contaminants in wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 33: 101037.
- Kordi, M., Farrokhi, N., Pech-Canul, M.I. & Ahmadikhah, A. 2024. Rice husk at a glance: From agro-industrial to modern applications. *Rice Science* 31(1): 14-32.
- Kumar Das, S., Adediran, A., Rodrigue Kaze, C., Mohammed Mustakim, S. & Leklou, N. 2022. Production, characteristics, and utilization of rice husk ash in alkali activated materials: An overview of fresh and hardened state properties. *Construction and Building Materials* 345: 128341.
- Liu, T., Li, C.X., Chen, X., Chen, Y., Cui, K. & Wei, Q. 2024a. Peroxymonosulfate activation by rice-husk-derived biochar (RBC) for the degradation of sulfamethoxazole: The key role of hydroxyl groups. *International Journal of Molecular Sciences* 25(21): 11582.
- Liu, T., Li, C.X., Chen, X., Chen, Y., Cui, K. & Wei, Q. 2024b. Magnetic MgFeO@BC derived from rice husk as peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole degradation: Performance and reaction mechanism. *International Journal of Molecular Sciences* 25(21): 11768.
- Lu, C.S., Tsai, H.Y., Shaya, J., Golovko, V.B., Wang, S.Y., Liu, W.J. & Chen, C.C. 2022. Degradation of sulfamethoxazole in water by AgNbO_3 photocatalyst mediated by persulfate. *RSC Advances* 12(46): 29709-29718.
- Luo, J., Gao, Y., Song, T. & Chen, Y. 2021. Activation of peroxymonosulfate by biochar and biochar-based materials for degrading refractory organics in water: a review. *Water Science and Technology* 83(10): 2327-2344.
- Manickavasagam, G., He, C., Zhou, T., Hamidon, T.S., Hussin, M.H.H., Saaid, M. & Oh, W.D. 2025. Stimulating the catalytic activity of chars for norfloxacin removal through surface functionalization with nitrogen and manganese: The combined role of dopants. *Separation and Purification Technology* 369: 133161.
- Manickavasagam, G., He, C., Zhou, T., Lin, K.Y.A., Hamidon, T.S., Hussin, M.H., Saaid, M. & Oh, W.D. 2024. Insights into the sustainable design of engineered hydrochar co-doped with cobalt and nitrogen as peroxymonosulfate activator for fluoroquinolones removal. *Chemical Engineering Journal* 502: 157976.

- Maran, M.A., Zheng, A.L.T., Tan, H.Y., Sarbini, S.R., Tan, K.B., Boonyuen, S., Wong, K.K.S., Chung, E.L.T., Lease, J. & Andou, Y. 2025. Assessing the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized Fe-doped BiVO₄ under low-intensity UV irradiation. *Arabian Journal for Science and Engineering* <https://doi.org/10.1007/s13369-025-10278-8>
- Mofijur, M., Mahlia, T.M.I., Logeswaran, J., Anwar, M., Silitonga, A.S., Rahman, S.M.A. & Shamsuddin, A.H. 2019. Potential of rice industry biomass as a renewable energy source. *Energies* 12(21): 4116.
- Ng, W.Y., Choong, Z.Y., Gasim, M.F., Khoerunnisa, F., Lin, K.Y.A. & Oh, W.D. 2022. Insights into the performance and kinetics of face mask-derived nitrogen-doped porous carbon as peroxymonosulfate activator for gatifloxacin removal. *Journal of Water Process Engineering* 50: 103239.
- Nhavene, E.P.F., Andrade, G.F., Faria, J.A.Q.A., Gomes, D.A. & de Sousa, E.M.B. 2018. Biodegradable polymers grafted onto multifunctional mesoporous silica nanoparticles for gene delivery. *ChemEngineering* 2(2): 24.
- Nzereogu, P.U., Omah, A.D., Ezema, F.I., Iwuoha, E.I. & Nwanya, A.C. 2023. Silica extraction from rice husk: Comprehensive review and applications. *Hybrid Advances* 4: 100111.
- Olmez-Hanci, T. & Arslan-Alaton, I. 2013. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* 224: 10-16.
- Panawong, C., Chatsri, A., Nachaichot, A., Nanmong, T., Loiha, S., Pornsuwan, S., Nijpanich, S., Mukdasai, S. & Budsombat, S. 2024. Rice husk-derived cobalt silica as effective peroxymonosulfate activator for degradation of organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids* 407: 125230.
- Peng, W., Cai, L., Lu, Y. & Zhang, Y. 2023. Preparation of Mn-Co-MCM-41 molecular sieve with thermosensitive template and its degradation performance for rhodamine B. *Catalysts* 13(6): 991.
- Pradhan, A.C. & Parida, K.M. 2012. Facile synthesis of mesoporous composite Fe/Al₂O₃-MCM-41: An efficient adsorbent/catalyst for swift removal of methylene blue and mixed dyes. *Journal of Materials Chemistry* 22(15): 7567.
- Rahman, M.M., McGuigan, S., Li, S., Gao, L., Hou, D., Yang, Z., Xu, Z., Lee, S.J., Sun, C.J., Liu, J., Huang, X., Xiao, X., Chu, Y., Sainio, S., Nordlund, D., Kong, X., Liu, Y. & Lin, F. 2021. Chemical modulation of local transition metal environment enables reversible oxygen redox in Mn-based layered cathodes. *ACS Energy Letters* 6(8): 2882-2890.
- Sang, W., Li, Z., Huang, M., Wu, X., Li, D., Mei, L. & Cui, J. 2020. Enhanced transition metal oxide based peroxymonosulfate activation by hydroxylamine for the degradation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal* 383: 123057.
- Shao, P., Yin, X., Yu, C., Han, S., Zhao, B., Li, K., Li, X., Yang, Z., Yuan, Z., Shi, Q., Ren, J., Hu, H., Cui, K., Li, T. & Jiang, J. 2023. Enhanced activation of peroxymonosulfate via sulfate radicals and singlet oxygen by SrCo_xMn_{1-x}O₃ perovskites for the degradation of Rhodamine B. *Processes* 11(4): 1279.
- Sun, X., Xu, D., Dai, P., Liu, X., Tan, F. & Guo, Q. 2020. Efficient degradation of methyl orange in water via both radical and non-radical pathways using Fe-Co bimetal-doped MCM-41 as peroxymonosulfate activator. *Chemical Engineering Journal* 402: 125881.
- Wu, D. & Li, X. 2023. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by recyclable magnetic CuO/Fe₃O₄ nanosheets for efficient degradation of organic pollutants. *Arabian Journal of Chemistry* 16(11): 105285.
- Xie, K., Han, R., Sun, P., Wang, H., Fang, Y., Zhai, Z., Ma, D. & Liu, H. 2021. Rice husk biochar modified-CuCo₂O₄ as an efficient peroxymonosulfate activator for non-radical degradation of organic pollutants from aqueous environment. *RSC Advances* 11(62): 39467-39475.
- Xu, L., Fu, B., Sun, Y., Jin, P., Bai, X., Jin, X., Shi, X., Wang, Y. & Nie, S. 2020. Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: Synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application. *Chemical Engineering Journal* 400: 125870.
- Yang, B., Dai, J., Zhao, Y., Wu, J., Ji, C. & Zhang, Y. 2022a. Advances in preparation, application in contaminant removal, and environmental risks of biochar-based catalysts: A review. *Biochar* 4(1): 51.
- Yang, S., Hu, X., You, X., Zhang, W., Liu, Y. & Liang, W. 2022b. Removal of ammonia using persulfate during the nitrate electro-reduction process. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19(6): 3270.
- Yang, Y., Kao, L.C., Liu, Y., Sun, K., Yu, H., Guo, J., Liou, S.Y.H. & Hoffmann, M.R. 2018. Cobalt-doped black TiO₂ nanotube array as a stable anode for oxygen evolution and electrochemical wastewater treatment. *ACS Catalysis* 8(5): 4278-4287.
- Zhu, Z., Yang, X., Ye, X., Li, Q., Wang, J., Wu, L., Huang, Z.H. & Wang, M.X. 2024. Activating peroxymonosulfate by high nitrogen-doped biochar from lotus pollen for efficient degradation of organic pollutants from water: Performance, kinetics and mechanism investigation. *Separation and Purification Technology* 346: 127456.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: ohwenda@usm.my



RAJAH S1. (a) Difraktogram XRD dan (b) Lengkung TGA bagi MCM. MCM yang disintesis dalam kajian ini adalah sama dengan MCM-41 yang digunakan dalam kajian kami sebelum ini, seperti yang diterbitkan dalam Choong et al. (2024)