

Penjerapan Serentak terhadap Logam Berat dan Pewarna Organik oleh Penjerap Berasaskan β -Siklodekstrin-Epiklorohidrin-Kitosan

(Simultaneous Adsorption of Heavy Metals and Organic Dyes by β -Cyclodextrin-Epichlorohydrin-Chitosan Based Adsorbent)

ZAINAB YUSOFF¹, NUR AIDA FATIMAH MASHRI¹, IZZAH MASITAH AZMI¹, FAROUK FIRDAUS² & NADHRATUN NAIIM MOBARAK¹

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

²*Australian Redclaw Breeding and Aquaculture Hatchery, Kampung Durian, 06700 Pendang, Kedah, Malaysia*

Diserahkan: 30 April 2025/Diterima: 30 Julai 2026

ABSTRAK

Penyelidikan ini mengkaji kesan taut silang β -siklodekstrin dalam struktur kitosan terhadap potensinya sebagai penjerap serentak bagi ion logam dan pewarna. β -siklodekstrin ditaut silang dengan kitosan menggunakan epiklorohidrin (ECH) menghasilkan β -CD-ECH-CS yang dicirikan menggunakan Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR), Analisis Termogavimetri (TGA), Kalorimetri Imbasan Pembeza (DSC) dan Pembelauan Sinar-X (XRD) untuk menilai struktur, sifat terma dan kehabluran. Analisis FTIR menunjukkan pembentukan ikatan kovalen antara ECH dengan kumpulan amina pada kitosan dan kumpulan hidroksil pada β -siklodekstrin. Keputusan TGA dan DSC menunjukkan β -CD-ECH-CS mempunyai ketahanan terma yang lebih rendah tetapi kestabilan terma yang lebih tinggi, manakala analisis XRD menunjukkan pengurangan tahap kehabluran selepas taut silang. Keupayaan penjerapan β -CD-ECH-CS turut dinilai terhadap Pb(II) dan metil jingga (MO) dalam sistem tunggal dan binari. Dalam sistem tunggal, peratus penjerapan β -CD-ECH-CS terhadap Pb(II) dan MO masing-masing adalah 99.91% dan 29.6% pada keadaan optimum. Walau bagaimanapun, dalam sistem binari, peratus penjerapan terhadap MO meningkat kepada 58.31%, manakala penjerapan Pb(II) kekal iaitu 99.53%. Peningkatan kecekapan penjerapan dalam sistem binari ini dikaitkan dengan kesan sinergistik antara β -CD dan kitosan dengan rongga hidrofobik β -CD memudahkan penginklusian molekul MO, manakala kumpulan amina kitosan kekal berfungsi sebagai tapak aktif bagi Pb(II). Keadaan ini mengurangkan persaingan antara kedua-dua bahan pencemar terhadap tapak penjerapan, sekali gus meningkatkan prestasi keseluruhan sistem binari berbanding sistem tunggal.

Kata kunci: Epiklorohidrin; ion plumbum(II); kitosan; metil jingga; β -siklodekstrin

ABSTRACT

This study investigated the effect of β -cyclodextrin crosslinking in the chitosan structure on its potential as a simultaneous adsorbent for metal ions and dyes. β -cyclodextrin was crosslinked with chitosan using epichlorohydrin (ECH) to produce β -CD-ECH-CS which was characterised using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and X-Ray Diffraction (XRD) to evaluate the structure, thermal properties, and crystallinity. FTIR analysis showed the formation of covalent bonds between ECH with the amine groups on chitosan and the hydroxyl groups on β -cyclodextrin. TGA and DSC results showed that β -CD-ECH-CS had lower thermal resistance but higher thermal stability, while XRD analysis showed a decrease in crystallinity after modification. The adsorption capacity of this material was evaluated against Pb(II) and methyl orange (MO) in single and binary systems. In the single system, the adsorption percentages of β -CD-ECH-CS for Pb(II) and MO were 99.91% and 29.6%, respectively, at the optimum conditions. However, in the binary system, the adsorption percentage for MO increased significantly to 58.31%, while the adsorption of Pb(II) remained at 99.53%. The increase in adsorption efficiency in the binary system was attributed to the synergistic effect between β -CD and chitosan, where the hydrophobic cavity of β -CD facilitated the inclusion of MO molecules, while the amine groups of chitosan remained functional as active sites for Pb(II). This reduced the competition between the two pollutants for the adsorption sites, thus improving the overall performance of the binary system compared to the single system.

Keywords: Chitosan; epichlorohydrin; lead(II) ion; methyl orange; β -cyclodextrin

PENGENALAN

Sisa toksik seperti ion logam berat, misalnya ion plumbum, Pb(II) dan pewarna organik seperti metil jingga (MO) daripada industri pembuatan kertas, tekstil, kulit dan kosmetik yang dibuang ke dalam sungai atau laut boleh menyebabkan kesan serius terhadap alam sekitar (Ling et al. 2014; Tang et al. 2019; Usman et al. 2021). Pendedahan kepada ion plumbum boleh mengakibatkan neuropati periferan serta kesan yang lebih teruk seperti sawan dan koma, manakala metil jingga sering dikaitkan dengan gangguan gastrousus, keradangan kulit, masalah pernafasan dan potensi mutasi genetik yang boleh membawa kepada kanser (Abdulsalam et al. 2022; Halmo & Nappe 2024). Oleh itu, kaedah penjerapan merupakan antara pendekatan yang berkesan, mudah dan mesra alam untuk menyingkirkan bahan pencemar ini daripada sumber air (Mitrogiannis et al. 2018). Dalam konteks ini, polimer semula jadi seperti kitosan telah digunakan secara meluas sebagai penjerap bagi menyingkirkan bahan toksik daripada air sungai, tasik dan laut (da Silva Alves et al. 2021).

Kitosan ialah polisakarida linear berasaskan unit glukosamina yang diperoleh melalui proses pendeasetilan separa kitin, iaitu biopolimer yang diekstrak daripada kulit udang atau cangkerang krustasea. Kitosan mempunyai kumpulan berfungsi utama iaitu amina ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) dalam jumlah yang tinggi yang menyumbang kepada sifat hidrofilik dan kereaktifan kimianya (Alemu, Getachew & Mondal 2023). Kumpulan berfungsi ini berperanan sebagai tapak aktif penjerapan melalui beberapa mekanisme seperti pengikatan koordinasi, interaksi elektrostatik dan pembentukan ikatan hidrogen (Mashri et al. 2025; Mokhtar et al. 2025). Oleh itu, kitosan berupaya menjerap pelbagai ion logam seperti arsenik [As(III) dan As(V)], merkuri [Hg(II)], uranium [U(VI)], kadmium [Cd(II)], kuprum [Cu(II)], zink [Zn(II)], kromium [Cr(III) dan Cr(VI)], plumbum [Pb(II)] dan antimoni [Sb(III) dan Sb(V)] serta pewarna organik seperti metilena biru (MB), merah congo (CR), hijau brilliant (BG) dan rodamina B (RhB) (Kaczorowska & Bozejewicz 2024; Zhao et al. 2017). Walau bagaimanapun, dalam sistem sebenar yang mengandungi lebih daripada satu jenis bahan pencemar, kebolehpilihan tapak penjerap menjadi faktor kritikal kerana persaingan antara molekul boleh mengurangkan kecekapan penjerapan (Kaczorowska & Bozejewicz 2024). Oleh itu, pengubahsuaian kimia kitosan melalui proses taut silang dengan polimer lain seperti β -siklodekstrin (β -CD) merupakan pendekatan yang berpotensi untuk meningkatkan kebolehpilihan dan kecekapan penjerapan.

β -siklodekstrin (β -CD) merupakan molekul yang amat penting dalam bidang farmasi, penjerapan dan kromatografi (Musuc 2024). Ia merupakan oligosakarida siklik yang diperoleh daripada kanji melalui degradasi enzimatik (Crini 2014). Struktur β -CD mempunyai permukaan luar yang hidrofilik disebabkan kehadiran

kumpulan hidroksil ($-OH$), manakala rongga dalamnya bersifat hidrofobik. Ciri dwi-sifat ini membolehkan β -CD membentuk kompleks inklusi 'tuan rumah-tetamu' dengan molekul organik, terutamanya sebatian aromatik seperti pewarna melalui interaksi hidrofobik dan daya Van der Waals. Selain itu, kehadiran kumpulan hidroksil pada permukaan β -CD juga menyumbang kepada pembentukan ikatan hidrogen dengan molekul pencemar, sekali gus meningkatkan keupayaan penjerapan.

Namun demikian, kelarutan β -CD yang tinggi dalam air mengehadkan penggunaannya sebagai penjerap dalam sistem akueus (Zhao et al. 2017). Bagi mengatasi kekangan ini, β -CD boleh dipegunkan ke dalam matriks polimer tidak larut seperti kitosan melalui proses taut silang (Zhao et al. 2017). Kitosan pula merupakan polisakarida yang mengandungi kumpulan berfungsi amina ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) yang berupaya berinteraksi dengan ion logam melalui pengikatan koordinasi, interaksi elektrostatik dan juga ikatan hidrogen (Mashri et al. 2025; Mokhtar et al. 2025). Dalam kajian ini, epiklorohidrin (ECH) digunakan sebagai agen taut silang yang bertindak balas dengan kumpulan hidroksil dan amina untuk membentuk rangkaian tiga dimensi melalui ikatan kovalen (eter), sekali gus meningkatkan kestabilan struktur dan mengurangkan kelarutan bahan. Gabungan β -CD dan kitosan melalui ECH menghasilkan bahan penjerap yang mempunyai tapak aktif pelbagai fungsi, iaitu rongga hidrofobik untuk penjerapan molekul organik serta kumpulan amina untuk penjerapan ion logam.

Berbeza dengan kajian oleh Zhao et al. (2017) yang menggunakan asid etilenadiaminatetraasetik (EDTA) sebagai agen taut silang dan menumpukan kepada pelbagai bahan pencemar, kajian ini menggunakan epiklorohidrin (ECH) sebagai agen taut silang dan memberi fokus kepada penjerapan ion Pb(II) dan metil jingga (MO). Dalam sistem ini, pada pH neutral, permukaan penjerap mempunyai cas separa yang membolehkan interaksi ion-dipol berlaku antara Pb(II) dan kumpulan amina kitosan, manakala MO berinteraksi melalui mekanisme inklusi dalam rongga β -CD serta interaksi dipol-dipol dan ikatan hidrogen dengan kumpulan berfungsi pada permukaan penjerap. Sinergi antara mekanisme ini menyumbang kepada peningkatan kecekapan penjerapan dalam sistem yang dikaji.

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN KIMIA

Bahan kimia yang digunakan adalah β -siklodekstrin ($\geq 97\%$), natrium hidroksida (NaOH, 98%) dan epiklorohidrin ($\geq 99\%$) yang diperoleh daripada Sigma-Aldrich. Asid asetik (99.8%) dan asid hidroklorik (37%) diperoleh daripada Chemiz. Etanol (95%)

dibekalkan oleh R&M Chemicals. Metil jingga diperoleh daripada Bendosen, manakala plumbum(II) nitrat (99%) dibekalkan oleh Systerm. Semua bahan kimia yang digunakan adalah daripada gred analitikal dan digunakan tanpa sebarang penulenan lanjut.

PENGKSTRAKAN KITOSAN DARIPADA CANGKERANG UDANG

Kaedah bagi pengekstrakan kitosan adalah berdasarkan kaedah yang dilaporkan oleh Nur Hidayah (2024). Cangkerang *Cherax quadricarinatus* yang telah dikisar dirawat terlebih dahulu melalui proses penyahmineralan menggunakan larutan asid hidroklorik (HCl) 3% selama 24 jam pada suhu bilik di bawah pengacauan berterusan. Sampel kemudiannya ditapis melalui penapisan vakum dan dibasuh dengan air suling sehingga mencapai pH neutral. Sampel seterusnya menjalani proses penyahproteinan dengan larutan natrium hidroksida (NaOH) 4% selama 24 jam pada suhu bilik di bawah pengacauan berterusan. Mendapan yang diperoleh ditapis, dibasuh sehingga neutral dan dikeringkan. Bagi proses penyahwarna, sampel dirawat dengan aseton selama 6 jam pada suhu bilik bagi menyingkirkan pigmen sisa, seterusnya menghasilkan kitin. Kitin yang diperoleh kemudiannya menjalani proses pendeasetilan menggunakan larutan NaOH pekat (70%) pada suhu 100-110 °C selama 6 jam untuk menghasilkan kitosan. Proses ini dijalankan menggunakan sistem kukusan minyak silikon bagi memastikan suhu yang stabil. Produk akhir ditapis, dibasuh dengan air suling sehingga pH neutral dan dikeringkan pada suhu bilik untuk menghasilkan kitosan.

PENTITRATAN POTENSIOMETRIK

Penentuan darjah pendeasetilan (DD) kitosan dijalankan menggunakan kaedah pentitratan potensiometrik seperti yang dilaporkan oleh Putri Amirah (2021). Sampel kitin yang terhasil selepas proses penyahproteinan dengan 4% NaOH dan kitosan yang terhasil daripada proses pendeasetilan dengan menggunakan 70% NaOH yang diekstrak daripada *C. quadricarinatus* dilarutkan dalam larutan akuus asid hidroklorik (HCl) 0.1 M dengan penambahan beberapa titis penunjuk metil jingga. Campuran dikacau pada suhu bilik sehingga sampel larut sepenuhnya.

Larutan yang terhasil kemudiannya dititratkan dengan larutan natrium hidroksida (NaOH) 0.1 M di bawah pengacauan berterusan dan perubahan pH direkodkan bagi menentukan titik infleksi. Darjah pendeasetilan (DD) dikira berdasarkan perbezaan isi padu NaOH antara dua titik infleksi menggunakan persamaan (1) berikut:

$$DD\% = \frac{203.19 \times \Delta V \times C_{NaOH}}{m + (42.03 \times \Delta V \times C_{NaOH})} \times 100\% \quad (1)$$

dengan 203.19 ialah berat molekul bagi monomer homopolimer N-asetil glukosamina (g mol^{-1}), ΔV adalah perbezaan isi padu NaOH antara dua titik infleksi (L), C_{NaOH} adalah kepekatan NaOH yang digunakan dalam pentitratan (mol L^{-1}), m adalah jisim sampel (g), manakala 42.03 adalah perbezaan berat molekul antara N-asetil glukosamina dan D-glukosamina (g mol^{-1}) (Amamou et al. 2024).

SEKTROSKOPI INFRAMERAH TRANSFORMASI FOURIER (FTIR)

Pengesahan pembentukan kitosan daripada kitin dilakukan menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) dengan instrumen Cary 630 (Agilent Technologies). Spektrum direkodkan dalam julat nombor gelombang 400-4000 cm^{-1} bagi mengenal pasti kumpulan berfungsi utama dalam struktur kitosan (Selvaraj, Periyannan & Balachandar 2023).

Selain itu, darjah pendeasetilan (DD) kitosan dianggarkan daripada spektrum FTIR menggunakan kaedah Domzy dan Roberts, berdasarkan nisbah keamatan penyerapan pada nombor gelombang 1655 cm^{-1} (kumpulan amida, N-asetil) dan 3450 cm^{-1} (kumpulan hidroksil), seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (2):

$$DD\% = 100 - \left[\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 100\% \div 1.3 \right] \quad (2)$$

dengan A_{1655} dan A_{3450} masing-masing mewakili keamatan penyerapan pada 1655 cm^{-1} dan 3450 cm^{-1} . Nilai 1.3 pula merujuk kepada nisbah $\frac{A_{1655}}{A_{3450}}$ jika semua monomer kitosan adalah N-asetil glukosamina (Khan, Peh & Ch'ng 2002).

Sebagai perbandingan, darjah pendeasetilan juga dikira menggunakan Persamaan Baxter, iaitu pengubahsuaian kepada kaedah Domzy dan Roberts, seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (3):

$$DD\% = 100 - \left[\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times 115 \right] \quad (3)$$

UJIAN KETERLARUTAN

Ujian keterlarutan dijalankan bagi menilai perbezaan sifat keterlarutan antara kitin dan kitosan. Sejumlah serbuk sampel dimasukkan ke dalam larutan asid asetik 1% (v/v) dan dikacau selama 1 jam pada suhu bilik, berdasarkan kaedah yang dilaporkan oleh Nur Hidayah (2024). Pemerhatian terhadap tahap pelarutan digunakan sebagai petunjuk kejayaan proses pendeasetilan kitin kepada kitosan.

SINTESIS PENJERAP β -CD-ECH-CS

Sintesis penjerap β -CD-ECH-CS dijalankan berdasarkan kaedah yang dilaporkan oleh Siti Humaira (2024). Kitosan (CS) terlebih dahulu dilarutkan dalam larutan

asid asetik 5% (v/v) dan dikacau selama 1 jam pada suhu 50 °C sehingga larut sepenuhnya. Seterusnya, β -siklodekstrin (β -CD) ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan campuran dikacau selama 20 minit pada suhu yang sama bagi membolehkan interaksi awal antara kedua-dua komponen.

pH campuran kemudian dilaraskan kepada pH10 menggunakan larutan natrium hidroksida (NaOH) 3 M bagi mewujudkan keadaan alkali yang sesuai untuk tindak balas taut silang. Epiklorohidrin (ECH) ditambahkan secara titisan dalam tempoh 1 minit, diikuti dengan pengacauan berterusan selama 4 jam pada suhu 50 °C untuk membentuk rangkaian polimer bertaut silang. Produk yang terhasil kemudiannya ditapis dan dibasuh menggunakan air suling dan etanol bagi menyingkirkan lebihan reagen serta menghentikan tindak balas.

PENCIRIAN β -CD-ECH-CS

Kumpulan berfungsi dalam kitosan (CS), β -siklodekstrin (β -CD) dan bahan bertaut silang β -CD-ECH-CS dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) dengan instrumen Cary 630 (Agilent Technologies). Spektrum direkodkan dalam julat nombor gelombang 400-4000 cm^{-1} bagi mengenal pasti perubahan kumpulan berfungsi selepas proses taut silang.

Kestabilan dan ketahanan terma sampel dianalisis menggunakan analisis termogravimetri (TGA) (model TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo) di bawah atmosfera nitrogen. Analisis dijalankan pada kadar pemanasan 10 °C min^{-1} bagi menilai profil degradasi terma bahan.

Sifat terma sampel dikaji menggunakan kalorimetri imbasan pembeza (DSC) (model DSC822e, Mettler Toledo) dalam atmosfera nitrogen. Sampel dimasukkan ke dalam kualiti aluminium tertutup dan dianalisis dalam dua kitaran pemanasan, iaitu 25-150 °C bagi kitaran pertama dan 25-400 °C bagi kitaran kedua dengan kadar pemanasan 10 °C min^{-1} . Parameter seperti suhu peralihan kaca (T_g), suhu lebur (T_m) dan tingkah laku penghabluran diperoleh daripada lengkung DSC.

Struktur kristalografi sampel ditentukan menggunakan pembelauan sinar-X (XRD) dengan instrumen D8 Advance (Bruker). Corak pembelauan direkodkan dalam julat sudut $2\theta = 2^\circ$ – 40° menggunakan panjang gelombang sinar-X 0.154 nm. Indeks kehabluran (CrI) dikira berdasarkan nisbah keamatan puncak kristal (I_{200}) kepada keamatan latar amorf (I_{110}) bagi menilai tahap perubahan kehabluran selepas pengubahsuaian.

PENENTUAN pH_{pzc} β -CD-ECH-CS

Larutan latar 0.1 M NaOH disediakan dan nilai pH awal (pH_i) dilaraskan kepada 2, 4, 6, 8 dan 10 menggunakan larutan asid hidroklorik (HCl) 0.1 M. Seterusnya, penjerap β -CD-ECH-CS dimasukkan ke dalam larutan NaOH dan campuran dikacau selama 30 minit pada suhu bilik bagi mencapai keseimbangan. Selepas itu, nilai pH akhir (pH_f) diukur dan direkodkan.

ANALISIS PENJERAPAN ION Pb(II) PADA SISTEM TUNGGAL

Kajian penjerapan ion Pb(II) dalam sistem tunggal dijalankan bagi menilai kesan masa sentuhan, kepekatan awal serta perbandingan prestasi antara penjerap. Bagi kajian kesan masa sentuhan, larutan Pb(II) dengan kepekatan awal 200 mg L^{-1} disediakan dan pH larutan dilaraskan kepada 9. Penjerap β -CD-ECH-CS ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan campuran dikacau di bawah keadaan berterusan. Sampel diambil pada selang masa 30, 60, 90, 120 dan 150 minit. Selepas setiap tempoh masa, campuran dipisahkan melalui kaedah pengemparan bagi mendapatkan larutan jernih. Kepekatan baki Pb(II) dalam larutan ditentukan menggunakan spektroskopi pancaran atom plasma gelombang mikro (MP-AES, model 4200, Agilent Technologies).

Bagi kajian kesan kepekatan awal, larutan Pb(II) dengan kepekatan 40, 80, 120, 160 dan 200 mg L^{-1} disediakan. Penjerap β -CD-ECH-CS ditambahkan ke dalam setiap larutan dan dikacau selama masa sentuhan optimum yang diperoleh daripada kajian sebelumnya. Selepas pengemparan, kepekatan baki Pb(II) dianalisis menggunakan MP-AES.

Bagi tujuan perbandingan prestasi penjerap, kajian penjerapan dijalankan menggunakan kitosan (CS), β -siklodekstrin (β -CD) dan β -CD-ECH-CS pada keadaan optimum. Larutan Pb(II) dengan kepekatan 200 mg L^{-1} digunakan dan campuran dikacau selama 120 minit. Selepas pengasingan melalui pengemparan, kepekatan baki Pb(II) ditentukan menggunakan MP-AES dan peratus penjerapan bagi setiap penjerap dikira untuk perbandingan.

ANALISIS PENJERAPAN METIL JINGGA PADA SISTEM TUNGGAL

Kajian penjerapan metil jingga (MO) dalam sistem tunggal dijalankan bagi menilai kesan masa sentuhan, kepekatan awal serta perbandingan prestasi antara penjerap. Bagi kajian kesan masa sentuhan, larutan MO dengan kepekatan awal 25 mg L^{-1} disediakan dan pH larutan dilaraskan kepada 7. Penjerap β -CD-ECH-CS ditambahkan ke dalam larutan tersebut dan campuran dikacau secara berterusan. Sampel diambil pada selang masa 30, 60, 90, 120 dan 150 minit. Selepas setiap tempoh, campuran dipisahkan melalui pengemparan dan kepekatan baki MO ditentukan menggunakan spektroskopi UV-Vis (model UV-1800, Shimadzu).

Bagi kajian kesan kepekatan awal, larutan MO dengan kepekatan 5, 15, 25, 35 dan 45 mg L^{-1} disediakan. Penjerap β -CD-ECH-CS ditambahkan ke dalam setiap larutan dan dikacau selama masa sentuhan optimum yang diperoleh daripada kajian terdahulu. Selepas pengemparan, kepekatan baki MO dianalisis menggunakan spektroskopi UV-Vis.

Bagi tujuan perbandingan prestasi penjerap, uji kaji dijalankan menggunakan kitosan (CS), β -siklodekstrin (β -CD) dan β -CD-ECH-CS di bawah keadaan optimum.

Larutan MO dengan kepekatan 5 mg L^{-1} digunakan dan campuran dikacau selama 30 minit. Selepas pengasingan melalui pengemparan, kepekatan baki MO ditentukan menggunakan spektroskopi UV-Vis dan peratus penjerapan dikira untuk menilai kecekapan relatif setiap penjerap.

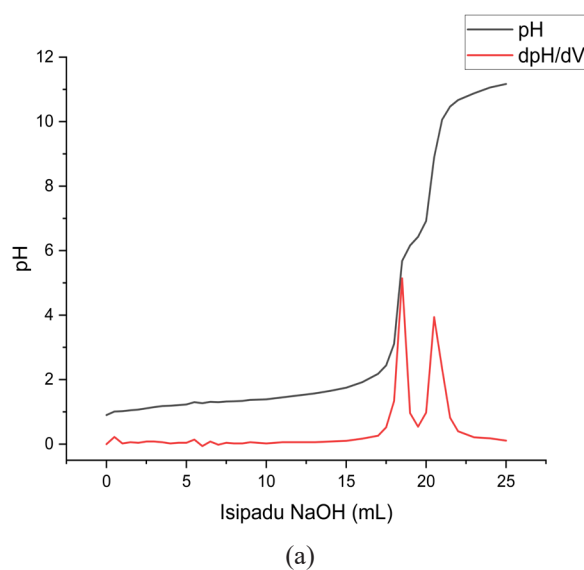
PENJERAPAN β -CD-ECH-CS PADA SISTEM BINARI

Kajian penjerapan dalam sistem binari dijalankan bagi menilai keupayaan β -CD-ECH-CS menjerap secara serentak ion Pb(II) dan metil jingga (MO) dalam satu larutan. Larutan campuran disediakan dengan kepekatan awal 5 mg L^{-1} bagi MO dan 200 mg L^{-1} bagi Pb(II) . Penjerap β -CD-ECH-CS ditambahkan ke dalam larutan campuran dan dikacau secara berterusan pada suhu bilik. Uji kaji dijalankan pada dua masa sentuhan berbeza, iaitu 30 minit dan 120 minit bagi menilai kesan masa terhadap kecekapan penjerapan dalam sistem binari. Selepas tempoh yang ditetapkan, campuran dipisahkan melalui kaedah pengemparan untuk mendapatkan larutan jernih. Kepekatan baki MO dan Pb(II) dalam larutan dianalisis masing-masing menggunakan spektroskopi UV-Vis (model UV-1800, Shimadzu) dan spektroskopi pancaran atom plasma gelombang mikro (MP-AES, model 4200, Agilent Technologies). Peratus penjerapan bagi setiap bahan pencemar dikira bagi menilai prestasi penjerapan dalam sistem binari.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PENTITRATAN POTENSIOMETRIK

Rajah 1(a) adalah graf pentitratan potensiometri bagi empingan kitin yang terhasil selepas proses

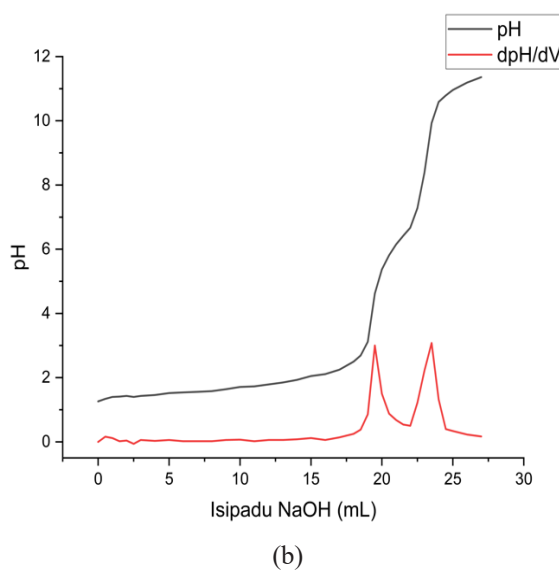


penyahproteinan dengan 4% NaOH manakala Rajah 1(b) menunjukkan graf pentitratan potensiometri bagi empingan kitosan yang terhasil daripada proses pendeasetilan dengan menggunakan 70% NaOH. Kedua-dua rajah graf pentitratan potensiometri mempunyai dua titik infleksi. Pada Rajah 1(a) dapat dilihat bahawa titik infleksi pertama berada pada pH 5.14, manakala titik infleksi kedua adalah pada pH 8.89. Sementara itu, pada Rajah 1(b) titik infleksi pertama ada pada pH 4.62 manakala titik infleksi kedua pada pH 9.5.

Darjah pendeasetilan (DD) boleh dikenal pasti daripada pentitratan potensiometri dengan menggunakan Persamaan 1 yang dicadangkan oleh Amamou et al. (2024). Daripada persamaan ini, peratusan DD bagi empingan yang terhasil selepas proses penyahproteinan dengan 4% NaOH adalah 30.46% manakala empingan yang terhasil daripada proses pendeasetilan dengan menggunakan 70% NaOH adalah 64.48%. Ini membuktikan bahawa empingan yang terhasil selepas proses penyahproteinan dengan 4% NaOH adalah kitin manakala empingan yang terhasil daripada proses pendeasetilan dengan menggunakan 70% NaOH adalah kitosan. Ini disokong berdasarkan kajian Hao et al. (2021) yang menyatakan bahawa kitosan mempunyai DD lebih daripada 50% bermaksud sekurang-kurangnya separuh daripada kumpulan asetil telah disingkirkan daripada kitin.

PERATUSAN DARJAH PENDEASETILAN KITOSAN DARIPADA FTIR

Darjah pendeasetilan kitosan juga boleh ditentukan menggunakan spektrum FTIR melalui Persamaan 2 dan 3 yang dicadangkan oleh Khan, Peh dan Ch'ng (2002).



RAJAH 1. Graf pentitratan potensiometri bagi (a) empingan kitin dan (b) empingan kitosan (70% NaOH)

Berdasarkan Rajah 2, DD kitosan masing-masing adalah 62.41% dan 71.25%. Keputusan ini sejajar dengan hasil pentitratan potensiometrik, yang turut menunjukkan julat DD yang serupa. Oleh itu, serbuk yang telah diekstrak daripada kulit *C. quadricarinatus* boleh disahkan sebagai kitosan kerana DD melebihi 50%, seperti yang dinyatakan oleh Hao et al. (2021).

UJIAN KETERLARUTAN KITIN DAN KITOSAN

Serbuk kitin didapati tidak larut di dalam larutan 1% asid asetik, manakala serbuk kitosan larut sepenuhnya. Ketidaklarutan kitin boleh dijelaskan oleh peratusan darjah deasetilasi (DD) yang rendah, yang menunjukkan kandungan kumpulan asetil dalam kitin adalah tinggi manakala kandungan kumpulan amina adalah rendah. Oleh sebab itu, kitin mempunyai kumpulan amina bebas yang terhad untuk berinteraksi dengan asid.

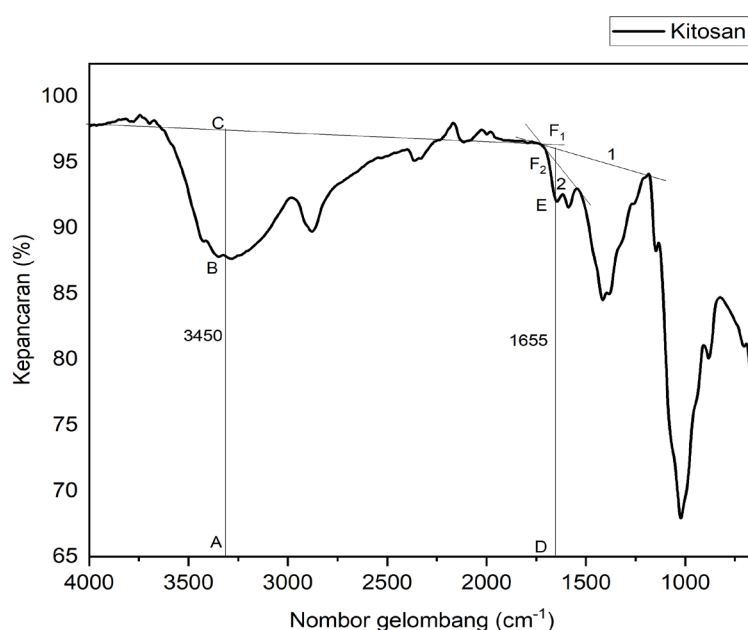
Sebaliknya, kitosan menunjukkan keterlarutan yang lebih tinggi kerana peratusan DD yang tinggi, yang menunjukkan bahawa kumpulan asetil dalam kitosan adalah rendah manakala kandungan kumpulan amina adalah tinggi. Kehadiran lebih banyak kumpulan amina bebas membolehkan kitosan berinteraksi dengan asid melalui protonasi, seterusnya meningkatkan keterlarutannya. Oleh itu, berdasarkan sifat keterlarutannya, empingan yang dihasilkan dapat disahkan sebagai kitosan.

ANALISIS FTIR BAGI CS, β -CD DAN β -CD-ECH-CS

Rajah 3 menunjukkan spektrum FTIR bagi (a) kitosan (CS), (b) β -siklodekstrin β -CD) dan (c) β -siklodekstrin-epiklorohidrin-kitosan (β -CD-ECH-CS). Spektrum CS

dan β -CD digunakan bagi mengenalpastian perbezaan kumpulan berfungsi yang ada pada β -CD-ECH-CS. Rajah 3(a) menunjukkan puncak yang lebar pada nombor gelombang 3279 cm^{-1} , mewakili regangan kumpulan hidroksil dan kumpulan amina yang bergabung (Drabczyk et al. 2020). Puncak pada 2875 cm^{-1} mewakili regangan C-H (ikatan C-H alifatik pada kitosan) (Drabczyk et al. 2020). Puncak pada 1637 cm^{-1} mewakili regangan karbonil pada amida primer (Kumar, Pillay & Choonara 2021). Kehadiran kumpulan amida dalam kitosan diperkukuhkan lagi oleh puncak pada 1582 cm^{-1} , yang mewakili bengkokan N-H pada amida sekunder (Kumar, Pillay & Choonara 2021). Puncak pada 1417 cm^{-1} mewakili bengkokan C-H, menunjukkan kehadiran kumpulan metilena di dalam struktur kitosan. Puncak pada 1378 cm^{-1} pula mewakili bengkokan N-H pada kumpulan amina. Seterusnya, puncak pada 1120 cm^{-1} mewakili regangan C-O-C iaitu ikatan glikosidik di antara monomer kitosan dan puncak pada 1019 cm^{-1} mewakili regangan C-C (Dara et al. 2020).

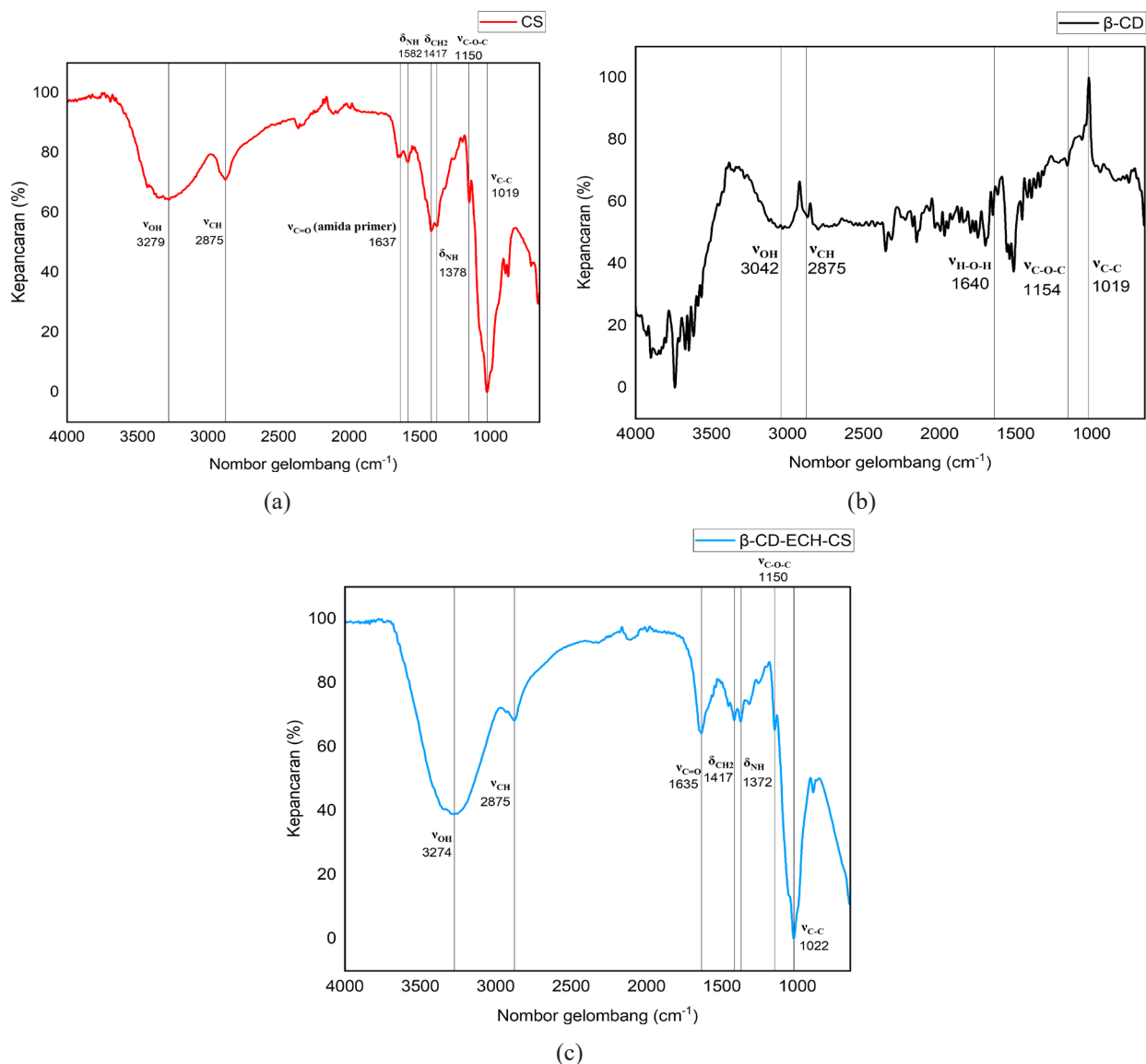
Spektrum β -CD, seperti dalam Rajah 3(b), menunjukkan puncak regangan kumpulan hidroksil pada nombor gelombang 3042 cm^{-1} dan puncak regangan C-H pada 2875 cm^{-1} (Skiba et al. 2005). Puncak pada 1640 cm^{-1} pula mewakili kelembapan air pada β -CD, manakala regangan C-O-C, iaitu ikatan glikosidik pada β -CD diperlihatkan pada puncak 1154 cm^{-1} (Skiba et al. 2005). Puncak pada 1019 cm^{-1} pula mewakili regangan C-C. Dari Rajah 3(c), puncak yang diperhatikan sangat serupa dengan puncak pada CS, seperti dalam Rajah 3(a). Namun begitu, puncak yang mewakili regangan OH dan NH kelihatan lebih tajam, manakala puncak yang mewakili bengkokan N-H pada amida sekunder dan regangan kumpulan



RAJAH 2. Spektrum FTIR kitosan

karbonil pada amida primer bertindih. Kumar, Pillay dan Choonara (2021) menyatakan bahawa peningkatan ketajaman puncak OH dan NH yang telah bergabung selepas tindak balas kitosan dengan ECH, menunjukkan getaran regangan NH berkurang. Selain itu, puncak pada nombor gelombang 1635 cm^{-1} menjadi lebih lebar dan tajam akibat perubahan struktur molekul yang disebabkan oleh taut silang, yang membawa kepada perubahan konformasi dan interaksi elektrostatik antara taut silang dengan kumpulan amina dalam kitosan (Staroszczyk et al. 2014). Tambahan lagi, terdapat peralihan puncak bengkokan amina (1378 cm^{-1}) ke nombor gelombang yang lebih rendah iaitu

1372 cm^{-1} . Peralihan ini disebabkan oleh kumpulan penarik elektron iaitu kumpulan hidroksil pada agen taut silang semasa proses pengubahsuaian boleh mengurangkan ketumpatan elektron di sekitar atom nitrogen dalam amina (Fatoni et al. 2018). Perubahan ini boleh menurunkan frekuensi getaran ikatan N-H, menyebabkan peralihan kepada nombor gelombang yang lebih rendah. Selain itu, terdapat puncak baharu pada nombor gelombang 1327 cm^{-1} dan 1259 cm^{-1} dengan masing-masing mewakili regangan C-N dan C-O-C (Salehuddin et al. 2021). Ini membuktikan bahawa ECH bertindak balas dengan atom N pada kumpulan amina kitosan dan kumpulan hidroksil pada β -CD.



RAJAH 3. Spektrum FTIR bagi (a) CS, (b) β -CD dan (c) β -CD-ECH-CS

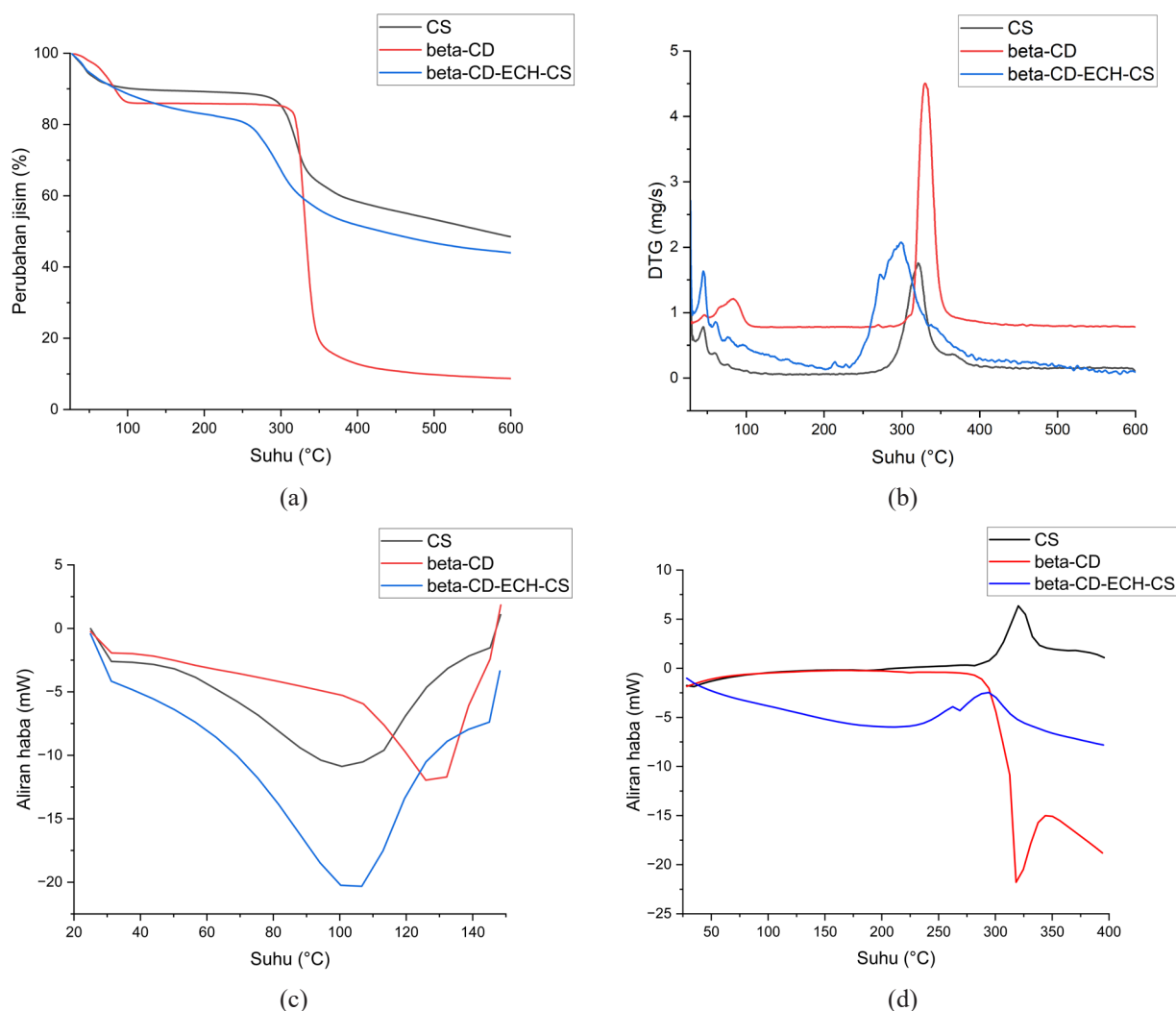
ANALISIS SIFAT TERMA

Analisis Termogravimetri (TGA) terhadap CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS dijalankan bagi mengkaji kestabilan terma bagi bahan tersebut. Rajah 4(a) menunjukkan termogram TGA bagi CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS, manakala Rajah 4(b) pula menunjukkan lengkung DTG bagi ketiga-tiga bahan tersebut. Berdasarkan termogram DTG pada Rajah 4(b), β -CD mengalami dua tahap penguraian. Tahap penguraian pertama berlaku pada suhu 81.79 °C, yang mewakili kehilangan air, diikuti tahap penguraian kedua pada suhu 331.69 °C yang menunjukkan penguraian β -CD akibat penguraian unit. Puncak degradasi utama bagi β -CD jatuh pada suhu yang lebih tinggi berbanding CS dan β -CD-ECH-CS yang disebabkan struktur molekul yang lebih seragam dan susunan unit glukopiranososa yang lebih stabil (Sifaoui et al. 2016). Bagi CS, tahap penguraian pertama akibat kehilangan air dikesan pada suhu 39.92 °C sama seperti yang ditunjukkan β -CD manakala tahap penguraian kedua pada suhu 322.32 °C yang menunjukkan degradasi terma rantai polimer. Pemutusan rantai polisakarida bermula dengan pemutusan rawak ikatan glikosidik sebelum diikuti dengan proses penguraian lanjutan (Georgieva, Zvezdova & Vlaev 2012). Apabila β -CD ditaut silangkan dengan CS, perubahan suhu degradasi dapat diperhatikan. Sampel β -CD-ECH-CS menunjukkan tahap penguraian pertama pada suhu 36.81 °C dan tahap penguraian kedua pada 298.77 °C. Kedua-dua nilai ini adalah lebih rendah jika dibandingkan dengan β -CD dan CS, menandakan proses taut silang telah mengubah struktur asal polimer. Penguraian pertama terjadi pada suhu yang lebih rendah mungkin disebabkan oleh interaksi bersama ECH yang menghasilkan ikatan eter seterusnya mengurangkan keupayaan mengikat air (Campos, Oliveira & Fraceto 2017). Selain itu, puncak degradasi yang lebih lebar bagi β -CD-ECH-CS menunjukkan kewujudan persekitaran ikatan yang lebih heterogen dan rangkaian struktur yang lebih kompleks (Netto et al. 2005). Berdasarkan termogram TGA, dapat dilihat juga bahawa peratus penurunan jisim bagi β -CD pada suhu 320.48 °C sehingga 347.59 °C adalah sebanyak 76.99%, manakala CS pada suhu 302.21 °C sehingga 349.94 °C adalah sebanyak 40.68%. Sebaliknya, β -CD-ECH-CS mencatatkan penurunan jisim sebanyak 38.80% pada julat suhu 265.95 °C sehingga 352.83 °C dengan peratusan penurunan jisim paling rendah manakala β -CD adalah yang paling tinggi. Peratus penurunan jisim menjadi rendah menunjukkan kestabilan terma yang lebih tinggi (Sahin et al. 2011; Wang et al. 2017). Berdasarkan keputusan, ini menunjukkan bahawa β -CD-ECH-CS mengalami perubahan struktur molekul ketika proses taut silang yang boleh menyebabkan ketahanan terma menjadi lebih lemah, tetapi memberikan kestabilan terma yang lebih tinggi.

Rajah 4(c) dan 4(d) menunjukkan termogram Analisis Kalorimetri Imbasan Pembeza (DSC) bagi CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS masing-masing pada pemanasan pertama dan kedua. Berdasarkan Rajah 4(c), dapat dilihat bahawa terdapat puncak endotermik bagi ketiga-tiga CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS pada julat suhu 75 °C sehingga 145 °C. Puncak endotermik pada julat suhu tersebut mewakili suhu dengan kehilangan molekul air yang terikat pada sampel (Corazzari et al. 2015). Ini menyokong keputusan pada termogram TGA yang menunjukkan kehilangan air pada suhu di bawah 135 °C. Berdasarkan Rajah 4(d), tiada suhu peralihan kaca (T_g) dikenal pasti bagi ketiga-tiga sampel. Rahman, Goswami dan Choudhury (2022) menyatakan bahawa ketiadaan T_g adalah disebabkan oleh struktur yang padat pada sampel. Termogram CS menunjukkan satu puncak eksotermik pada suhu 321.62 °C, yang mewakili suhu penguraian (T_d) bagi CS (Corazzari et al. 2015).

Termogram β -CD pula menunjukkan puncak endotermik pada suhu 318 °C, yang disokong oleh Musuc et al. (2020) yang menyatakan bahawa puncak endotermik pada suhu sekitar 300 °C merupakan puncak yang mewakili suhu lebur (T_m) bagi β -CD. Termogram β -CD-ECH-CS pula menunjukkan puncak eksotermik pada suhu 292.51 °C, iaitu lebih rendah berbanding CS. Suhu penguraian β -CD-ECH-CS menjadi lebih rendah kerana pembentukan ikatan antara CS dengan ECH- β -CD yang menyebabkan T_d menjadi lebih rendah. Selain itu, dapat diperhatikan bahawa terdapat dua puncak eksotermik pada termogram β -CD-ECH-CS sekitar suhu 292 °C. Keadaan ini menunjukkan bahawa taut silang antara β -CD dengan CS telah berhasil. Penambahan molekul hidrofobik dan hidrofilik boleh menyebabkan sifat terma kitosan berubah. Pernyataan ini disokong oleh penemuan dalam kajian de Oliveira Pedro et al. (2017) dengan penambahan molekul hidrofobik boleh mempengaruhi proses penguraian dan menghasilkan beberapa puncak eksotermik. Penambahan ini juga boleh menyebabkan pemisahan puncak T_d (de Oliveira Pedro et al. 2017). Tambahan pula, kesan taut silang yang dihasilkan oleh ECH terhadap β -CD dengan CS turut menyumbang kepada fenomena ini. Proses pengerasan akibat taut silang boleh menyebabkan pembentukan puncak eksotermik tambahan (Kumari, Raina & Kundu 2009). Oleh sebab itu, penambahan agen taut silang terhadap CS boleh mempengaruhi struktur dan seterusnya, sifat terma (Kumari, Raina & Kundu 2009).

Oleh itu, daripada keputusan DSC, dapat dirumuskan bahawa ketahanan terma β -CD-ECH-CS adalah lebih rendah berbanding CS dan β -CD. Sintesis penjerap berasaskan CS dan β -CD melalui ECH sebagai taut silang telah pun berjaya.



RAJAH 4. Termogram (a) TGA, (b) DTG dan DSC pada (a) pemanasan yang pertama dan (b) pemanasan yang kedua bagi CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS

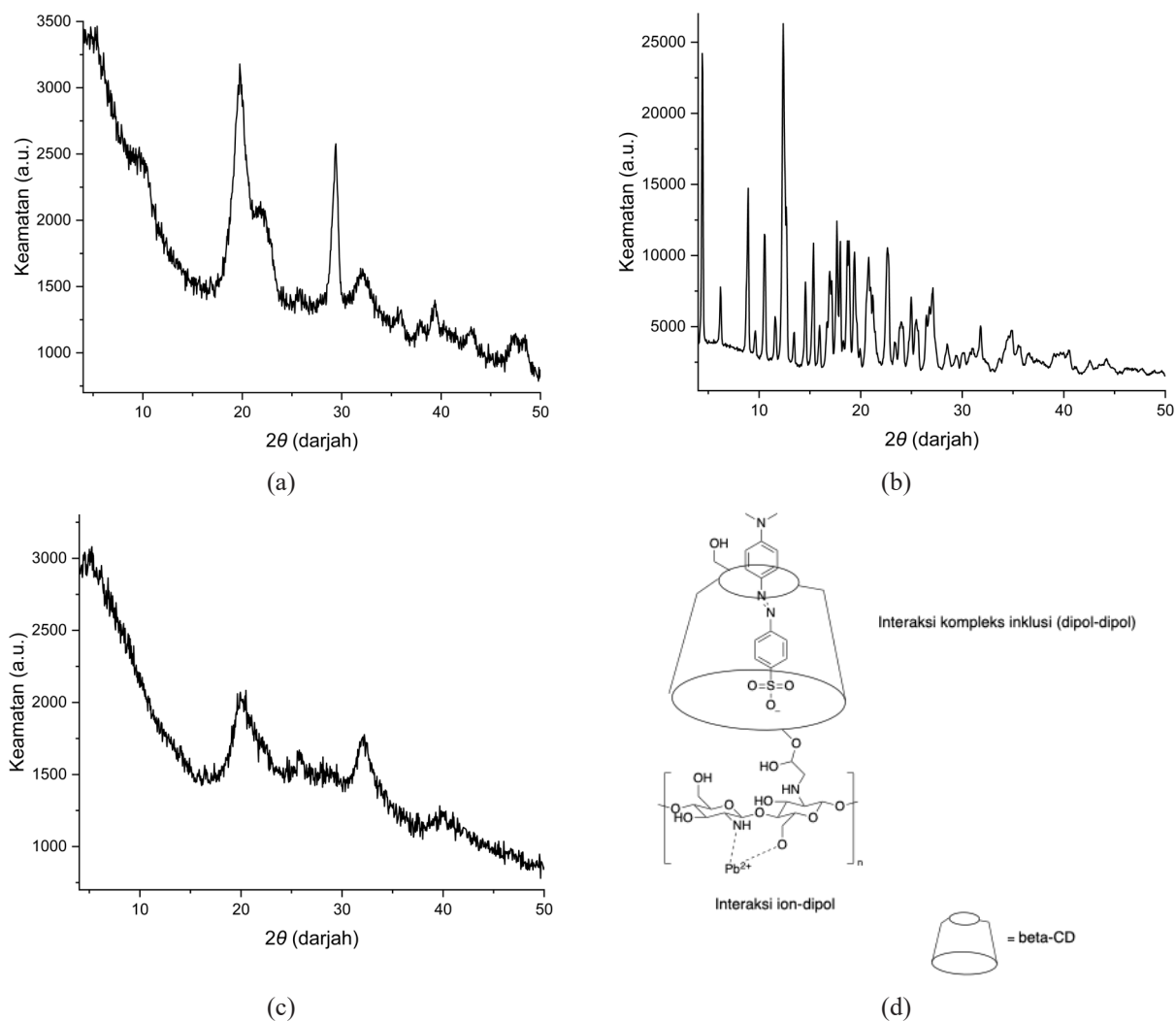
ANALISIS PEMBELAUAN SINAR-X (XRD)

Rajah 5 menunjukkan difraktogram XRD bagi (a) CS, (b) β -CD dan (c) β -CD-ECH-CS. Daripada Rajah 5(a)-5(c), dapat dilihat bahawa sifat kehabluran bagi β -CD-ECH-CS adalah paling rendah berbanding CS dan β -CD. Indeks kehabluran bagi β -CD-ECH-CS adalah 0.29 manakala CS mencatatkan nilai yang lebih tinggi, iaitu 0.57. Indeks kehabluran β -CD-ECH-CS yang lebih rendah menunjukkan bahawa penjerap yang dihasilkan adalah lebih amorfus dan ia lebih fleksibel berbanding CS tetapi ketahanan terma menjadi lebih rendah. Hemmami et al. (2024) menyatakan bahawa bahan yang lebih amorfus mempunyai kefleksibelan yang lebih tinggi. Oleh yang demikian, berdasarkan keputusan XRD, penjerap β -CD-ECH-CS mempunyai kefleksibelan yang tinggi. Rajah 5(d) menunjukkan cadangan struktur molekul penjerap β -CD-ECH-CS.

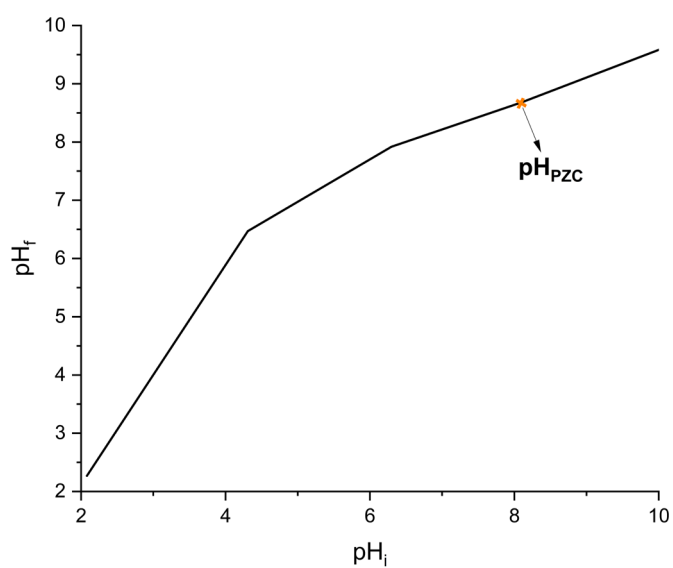
PENENTUAN pH_{PZC} BAGI β -CD-ECH-CS

Rajah 6 menunjukkan graf bagi penentuan pH_{PZC} bagi penjerap β -CD-ECH-CS. Berdasarkan Rajah 6, dapat dilihat bahawa nilai pH_{PZC} β -CD-ECH-CS adalah pada pH 8.1 kerana pH awal adalah sama dengan pH akhir. Pada nilai pH 7, bahan penjerap memperoleh cas positif dan boleh didapati dari NH_3^+ (Mancilla et al. 2022). Sebaliknya, pada pH yang lebih tinggi daripada 8.1, bahan penjerap memperoleh cas negatif iaitu dari OH^- (Mancilla et al. 2022). Oleh itu, pada pH yang kurang daripada 8.1, penjerapan metil jingga (spesies anion) akan menjadi lebih baik, manakala pada pH yang lebih daripada 8.1, penjerapan ion Pb^{2+} (kation) akan menjadi lebih tinggi. Hal ini disebabkan oleh daya elektrostatik masing-masing (Mancilla et al. 2022).

Oleh yang demikian, bagi uji kaji penjerapan MO, pH larutan adalah 7, manakala bagi uji kaji penjerapan



RAJAH 5. Difraktogram XRD bagi (a) CS, (b) β -CD, (c) β -CD-ECH-CS dan (d) cadangan mekanisme penjerapan β -CD-ECH-CS



RAJAH 6. Graf penentuan pH_{PZC} bagi penjerap β -CD-ECH-CS

Pb^{2+} adalah 9. Bagi sistem binari pula, pH larutan dipastikan berada pada pH sekitar 6 ke 7. pH larutan masing-masing dikawal agar proses penjerapan adalah pada keadaan optimum.

ANALISIS PENJERAPAN ION $Pb(II)$ PADA SISTEM TUNGGAL

Jadual 1 menunjukkan peratus penjerapan β -CD-ECH-CS pada masa dan kepekatan berbeza terhadap ion $Pb(II)$. Berdasarkan Jadual 2, dapat dilihat bahawa peratus penjerapan semakin meningkat sehingga masa yang berdurasi 120 minit kemudian menurun. Hal ini terjadi kerana setelah tapak ini terisi, kadar penjerapan turun dengan ketara, menyebabkan penurunan kapasiti. Fenomena ini sering dijelaskan dengan isoterma penjerapan dengan keseimbangan dicapai selepas tempoh tertentu (Khamseh et al. 2023). Oleh itu, masa yang optimum bagi penjerap untuk menjerap ion $Pb(II)$ adalah pada masa yang berdurasi 120 minit.

Berdasarkan Jadual 2, apabila kepekatan ion $Pb(II)$ meningkat, maka peratus penjerapan ion $Pb(II)$ meningkat secara berperingkat kemudian mula menjadi malar. Badran et al. (2023) menyatakan bahawa kepekatan yang lebih tinggi menyebabkan peningkatan persaingan untuk tapak pengikatan tetapi juga menyebabkan bahan penjerap tepu dengan lebih cepat. Namun begitu, dengan pengubahsuaian kitosan, kapasiti penjerapan penjerap meningkat selaras dengan kepekatan bahan jerapan (Wahyunirahma & Siti Aida 2021). Oleh itu, berdasarkan Jadual 2, kepekatan optimum adalah pada 200 ppm.

Jadual 2 menunjukkan perbandingan peratus penjerapan bagi CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS terhadap ion $Pb(II)$ pada masa dan kepekatan optimum. Berdasarkan Jadual 3, dapat dilihat bahawa peratus penjerapan β -CD-ECH-CS adalah lebih tinggi berbanding CS mahupun β -CD. Keputusan ini juga menunjukkan CS menjerap ion $Pb(II)$ lebih tinggi berbanding β -CD. Ini menunjukkan bahawa dengan pertambahan tapak penjerap dan taut silang, kapasiti penjerapan penjerap menjadi lebih tinggi (Zhao et al. 2015).

ANALISIS PENJERAPAN METIL JINGGA PADA SISTEM TUNGGAL

Jadual 3 menunjukkan peratus penjerapan β -CD-ECH-CS pada masa berbeza dan kepekatan berbeza terhadap MO. Peratus penjerapan MO pada masa yang berdurasi 30 minit adalah penjerapan yang paling tinggi iaitu 24% dan kemudian peratus penjerapan menurun. Ini menunjukkan bahawa peratus penjerapan β -CD-ECH-CS yang optimum adalah pada masa yang berdurasi 30 minit. Perkara ini boleh terjadi kerana fenomena isoterma penjerapan iaitu sama seperti yang terjadi dengan proses penjerapan ion $Pb(II)$ pada penjerap (Khamseh et al. 2023).

Peratus penjerapan pada kepekatan 5 ppm adalah yang paling tinggi, iaitu 29.6%. Apabila kepekatan MO ditingkatkan, kapasiti penjerapan semakin berkurang. Khamseh et al. (2023) menyatakan bahawa pada kepekatan yang lebih tinggi, tapak aktif pada permukaan bahan penjerap menjadi tepu dan bahan jerapan yang dapat terikat dengan berkesan semakin berkurang. Hal ini boleh menyebabkan kapasiti penjerapan menjadi semakin berkurang. Oleh yang demikian, kepekatan optimum bagi penjerap β -CD-ECH-CS adalah 5 ppm.

Jadual 4 menunjukkan perbandingan peratus penjerapan bagi CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS terhadap MO pada masa dan kepekatan optimum. Berdasarkan Jadual 5, dapat dilihat bahawa kapasiti penjerapan β -CD-ECH-CS adalah lebih tinggi berbanding β -CD mahupun CS. Hal ini menunjukkan kehadiran β -CD pada struktur kitosan membantu dalam meningkatkan penjerapan molekul organik seperti MO. Hal ini kerana penambahan satu lagi tapak aktif dan taut silang meningkatkan lagi kebolehpilihan penjerap dan seterusnya, peratus kapasiti penjerapan penjerap (Usman et al. 2021).

PERATUS PENJERAPAN β -CD-ECH-CS DALAM SISTEM BINARI

Jadual 5 menunjukkan peratus penjerapan β -CD-ECH-CS terhadap ion $Pb(II)$ dan MO dalam sistem binari masing-masing pada masa dan kepekatan optimum. Berdasarkan Jadual 5, dapat dilihat bahawa peratus penjerapan MO pada minit ke-30 dan 120 masing-masing adalah 56.34% dan 58.31% manakala ion $Pb(II)$ masing-masing adalah 99.62% dan 99.53%.

Peratus penjerapan MO dalam sistem binari adalah lebih tinggi berbanding sistem tunggal kerana kehadiran ion tertentu boleh meningkatkan penjerapan ion lain disebabkan oleh kesan sinergistik atau interaksi khusus yang berlaku dalam sistem binari (Aziam et al. 2024). Dalam erti kata lain, kehadiran satu ion boleh menggalakkan penjerapan ion lain yang membawa kepada peningkatan kapasiti keseluruhan (Aziam et al. 2024). Oleh itu, penjerapan kompetitif antara MO dan $Pb(II)$ dapat dikurangkan. Antara kesan sinergistik atau interaksi khusus yang berlaku adalah interaksi dipol-dipol antara tapak β -CD pada gabungan penjerap dengan MO dan juga interaksi ion-dipol antara tapak CS pada gabungan dan $Pb(II)$ seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 5(d). Selain itu, ciri ion seperti saiz, cas dan keelektronegatifan juga boleh mempengaruhi keupayaan persaingan antara ion tersebut dan seterusnya memberi kesan kepada kapasiti penjerapan keseluruhan (Lavado-Meza et al. 2023). Sebagai rumusan, penjerap β -CD-ECH-CS sangat efektif di dalam sistem binari bagi penjerapan kedua-dua ion $Pb(II)$ dan MO. Gabungan penjerap yang berasaskan β -CD-ECH-CS juga memberikan peratus penjerapan yang lebih tinggi berbanding CS dan β -CD.

JADUAL 1. Peratus penjerapan β -CD-ECH-CS pada masa berbeza dan kepekatan berbeza terhadap ion Pb(II)

Masa (minit)	Peratus penjerapan (%)	Kepekatan (ppm)	Peratus penjerapan (%)
30	99.80	40	93.13
60	99.88	80	98.30
90	99.96	120	99.2
120	99.99	160	99.88
150	99.89	200	99.91

JADUAL 2. Perbandingan peratus penjerapan bagi CS, β -CD, dan β -CD-ECH-CS terhadap ion Pb(II) pada masa dan kepekatan optimum

Jenis penjerap	Peratus penjerapan (%)
CS	99.70
β -CD	89.41
β -CD-ECH-CS	99.91

JADUAL 3. Peratus penjerapan β -CD-ECH-CS pada masa dan kepekatan berbeza terhadap MO

Masa (minit)	Peratus penjerapan (%)	Kepekatan (ppm)	Peratus penjerapan (%)
30	24.00	5	29.60
60	20.00	15	22.13
90	20.04	25	20.92
120	20.80	35	18.46
150	20.20	45	15.24

JADUAL 4. Perbandingan peratus penjerapan bagi CS, β -CD dan β -CD-ECH-CS terhadap MO pada masa dan kepekatan optimum

Jenis penjerap	Peratus penjerapan (%)
CS	7.4
β -CD	14.4
β -CD-ECH-CS	29.6

JADUAL 5. Peratus penjerapan β -CD-ECH-CS terhadap ion Pb(II) dan MO dalam sistem tunggal dan binari

Masa (min)	Peratus penjerapan (%)	
	MO	Pb(II)
30	56.34	99.62
120	58.31	99.53

KESIMPULAN

Secara kesimpulannya, dalam kajian ini, penghasilan kitosan dengan nilai darjah pendeasetilan 64.48% daripada kulit *C. quadricarinatus* telah berjaya dijalankan. Keberhasilan ini dibuktikan juga dengan keterlarutan kitosan yang dihasilkan di dalam 1% asid asetik. Kemudian, kaedah taut silang antara CS dan β -CD dengan menggunakan ECH sebagai ejen taut silang untuk menghasilkan penjerap β -CD-ECH-CS telah berjaya dihasilkan. Ini dibuktikan dengan pengenalpastian ciri fizikokimia penjerap yang terhasil dengan menggunakan FTIR, TGA, DSC dan XRD. FTIR digunakan bagi menganalisis pencirian struktur penjerap. Selain itu, analisis TGA dan DSC menunjukkan bahawa β -CD-ECH-CS mempunyai kestabilan terma yang lebih tinggi berbanding CS dan β -CD tetapi mempunyai ketahanan terma yang lebih rendah berbanding CS dan β -CD. Seterusnya, analisis XRD menunjukkan bahawa indeks kehabluran β -CD-ECH-CS adalah lebih rendah berbanding β -CD dan CS. Di samping itu, penjerapan optimum terhadap MO adalah pada durasi selama 30 minit dan kepekatan 5 ppm manakala penjerapan optimum terhadap ion Pb(II) pula pada durasi 120 minit dan kepekatan 200 ppm. Sistem binari pula menunjukkan bahawa penjerapan terhadap kedua-dua bahan jerapan, MO dan ion Pb(II) adalah tinggi. Oleh yang demikian, penjerap β -CD-ECH-CS yang telah dihasilkan ini berpotensi dalam merawat air yang telah tercemar dengan ion Pb(II) dan MO.

RUJUKAN

- Abdulsalam, K., Olagoke, H., Oladosu, I., Olawoye, B., Amodu, B., Fakorede, O., Tiamiyu, A. & Owolabi, S. 2022. Methyl orange, an organic dye: Its health impact and sorptive removal from waste water. *International Journal of Progressive Sciences and Technologies* 33(1): 150-160.
- Alemu, D., Getachew, E. & Mondal, A.K. 2023. Study on the physicochemical properties of chitosan and their applications in the biomedical sector. *International Journal of Polymer Science* 2023: 5025341.
- Amamou, O., Kefil, S., Denis, J-P., Boubaker, T. & Cardinal, S. 2024. Revisiting the determination of the degree of deacetylation using potentiometric titration: A new equation for modified chitosan. *Molecules* 29(13): 2962.
- Aziam, R., Stefan, D.S., Nouaa, S., Chiban, M. & Boşomoiu, M. 2024. Adsorption of metal ions from single and binary aqueous systems on bio-nanocomposite, alginate-clay. *Nanomaterials* 14(4): 362.
- Badran, A.M., Utra, U., Yussof, N.S. & Bashir, M.J.K. 2023. Advancements in adsorption techniques for sustainable water purification: A focus on lead removal. *Separations* 10(11): 565.
- Campos, E., Oliveira, J. & Fraceto, L. 2017. Poly(ethylene glycol) and cyclodextrin-grafted chitosan: From methodologies to preparation and potential biotechnological applications. *Frontiers in Chemistry* 5: 93.
- Corazzari, I., Nisticò, R., Turci, F., Faga, M.G., Franzoso, F., Tabasso, S. & Magnacca, G. 2015. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. *Polymer Degradation and Stability* 112: 1-9.
- Crini, G. 2014. Review: A history of cyclodextrins. *Chemical Reviews* 114(21): 10940-10975.
- Dara, P.K., Mahadevan, R., Digita, P.A., Visnuvinayagam, S., Kumar, L.R.G., Mathew, S., Ravishankar, C.N. & Anandan, R. 2020. Synthesis and biochemical characterization of silver nanoparticles grafted chitosan (Chi-Ag-NPs): *in vitro* studies on antioxidant and antibacterial applications. *SN Applied Sciences* 2(4): 665.
- da Silva Alves, D.C., Healy, B., de Almeida Pinto, L.A., Sant'Anna Cadaval Jr., T.R. & Breslin, C.B. 2021. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments. *Molecules* 26(3): 594.
- de Oliveira Pedro, R., Schmitt, C.C., Cavalheiro, É.T.G. & Neumann, M.G. 2017. Thermal analysis of amphiphilic quaternary ammonium chitosan derivatives. *Brazilian Journal of Thermal Analysis* 6: 4.
- Drabczyk, A., Kudłacik-Kramarczyk, S., Głąb, M., Kędzierska, M., Jaromin, A., Mierzwiński, D. & Tyliczszak, B. 2020. Physicochemical investigations of chitosan-based hydrogels containing aloe vera designed for biomedical use. *Materials* 13(14): 3073.
- Fatoni, A., Hariani, P.L., Hermansyah, H. & Lesbani, A. 2018. Synthesis and characterization of chitosan linked by methylene bridge and schiff base of 4,4-diaminodiphenyl ether-vanillin. *Indonesian Journal of Chemistry* 18(1): 92.
- Georgieva, V., Zvezdova, D. & Vlaev, L. 2012. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. *Chemistry Central Journal* 6: 81.
- Halmó, L. & Nappe, T. 2024. *Lead Toxicity*. StatPearls.
- Hao, G., Hu, Y., Shi, L., Chen, J., Cui, A., Weng, W. & Osako, K. 2021. Physicochemical characteristics of chitosan from swimming crab (*Portunus trituberculatus*) shells prepared by subcritical water pretreatment. *Scientific Reports* 11: 1646.
- Hemmami, H., Ben Amor, I., Ben Amor, A., Zeghoud, S., Ahmed, S. & Alhamad, A.A. 2024. Chitosan, its derivatives, sources, preparation methods, and applications: A review. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry* 11(1): 341-364.

- Kaczorowska, M.A. & Bożejewicz, D. 2024. The application of chitosan-based adsorbents for the removal of hazardous pollutants from aqueous solutions - A review. *Sustainability* 16(7): 2615.
- Khamseh, A.A.G., Ghorbanian, S.A., Amini, Y. & Shadman, M.M. 2023. Investigation of kinetic, isotherm and adsorption efficacy of thorium by orange peel immobilized on calcium alginate. *Scientific Reports* 13: 8393.
- Khan, T.A., Peh, K.K. & Ch'ng, H.S. 2002. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences* 5(3): 205-212.
- Kumar, P., Pillay, V. & Choonara, Y.E. 2021. Macroporous chitosan/methoxypoly(ethylene glycol) based cryosponges with unique morphology for tissue engineering applications. *Scientific Reports* 11(1): 3104.
- Kumari, K., Raina, K.K. & Kundu, P.P. 2009. DSC studies on the curing kinetics of chitosan-alanine using glutaraldehyde as crosslinker. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98(2): 469-476.
- Lavado-Meza, C., Fernandez-Pezua, M.C., Gamarra-Gómez, F., Sacari-Sacari, E., Angeles-Suazo, J. & Dávalos-Prado, J.Z. 2023. Single and binary removals of Pb(II) and Cd(II) with chemically modified *Opuntia ficus indica* cladodes. *Molecules* 28(11): 4451.
- Ling, C., Liu, F., Long, C., Chen, T., Wu, Q. & Li, A. 2014. Synergic removal and sequential recovery of acid black 1 and copper (II) with hyper-crosslinked resin and inside mechanisms. *Chemical Engineering Journal* 236: 323-331.
- Mancilla, H.B., Cerrón, M.R., Aroni, P.G., Paucar, J.E.P., Tovar, C.T., Jindal, M.K. & Gowrisankar, G. 2022. Effective removal of Cr (VI) ions using low-cost biomass leaves (*Sambucus nigra* L.) in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* 30(49): 106982-106995.
- Mashri, N.A.F., Sulizi, P.A.S., Azeman, N.H., Abidin, N.A.Z. & Mobarak, N.N. 2025. Recent advances in functionalized chitosan for water purification: From adsorption to antifouling membrane coating. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 29(6): 1633.
- Mitrogiannis, D., Psychoyou, M., Koukoulas, N., Tsoukalas, N., Palles, D., Kamitsos, E., Pantazidis, A., Oikonomou, G. & Baziotis, I. 2018. Phosphate recovery from real fresh urine by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural zeolite. *Chemical Engineering Journal* 347: 618-630.
- Mokhtar, N.A., Mashri, N.A.F., Rosli, N.A., Mustaffa, N., Sapari, S., Razak, F.I.A., Saputro, A.G. & Mobarak, N.N. 2025. Chitosan-microcrystalline cellulose aerogel films for methylene blue adsorption: A combined experimental and density functional theory study. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 29(3): 1508.
- Musuc, A.M. 2024. Cyclodextrins: Advances in chemistry, toxicology, and multifaceted applications. *Molecules* 29(22): 5319.
- Musuc, A.M., Anuta, V., Atkinson, I., Popa, V.T., Sarbu, I., Mircioiu, C., Abdalrb, G.A., Mitu, M.A. & Ozon, E.A. 2020. Development and characterization of orally disintegrating tablets containing a captopril-cyclodextrin complex. *Pharmaceutics* 12(8): 744.
- Netto, C., Giacometti, J., Job, A., Ferreira, F., Fonseca, J. & Pereira, M. 2005. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers* 62(2): 97-103.
- Nur Hidayah Ahmad Kamarudin. 2024. Pengekstrakan dan pencirian kitin daripada udang krai merah. Tesis, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia (tidak diterbitkan).
- Putri Amirah Solehin Sulizi. 2021. Kesan Masa Pendeasetilan dalam Keadaan Heterogen terhadap Sifat Kitosan bagi Aplikasi Elektrolit Biopolimer. Tesis, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia (tidak diterbitkan).
- Rahman, L., Goswami, J. & Choudhury, D. 2022. Assessment of physical and thermal behaviour of chitosan-based biocomposites reinforced with leaf and stem extract of *Tectona grandis*. *Polymers and Polymer Composites* 30: 1-12.
- Sahin, M., Kocak, N., Arslan, G. & Ucan, H. 2011. Synthesis of crosslinked chitosan with epichlorohydrin possessing two novel polymeric ligands and its use in metal removal. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 21(1): 69-80.
- Salehuddin, N.E.A., Rodzali, N.A., Bulat, K.H.K. & Mobarak, N.N. 2021. Site-selective carboxymethylation of chitosan under heterogeneous condition. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 25(3): 376-387.
- Selvaraj, H., Periyannan, K. & Balachandar, S. 2023. Extraction and characterization of chitosan from the shell wastes of indian shrimp using different methods of deacetylation. *Indian Journal of Science and Technology* 16(15): 1118-1125.
- Sifaoui, H., Modarressi, A., Magri, P., Stachowicz-Kuśnierz, A., Korchowiec, J. & Rogalski, M. 2016. Formation of β -cyclodextrin complexes in an anhydrous environment. *Journal of Molecular Modeling* 22(9): 207.
- Siti Humaira Ariffin. 2024. Penyediaan dan pencirian penjerap berasakan taut silang kitosan-selulosa untuk penjerapan ion plumbum. Tesis, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia (tidak diterbitkan).
- Skiba, M., Bounoure, F., Barbot, C., Arnaud, P. & Skiba, M. 2005. Development of cyclodextrin microspheres for pulmonary drug delivery. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences* 8(3): 409-418.

- Staroszczyk, H., Sztuka, K., Wolska, J., Wojtasz-Pająk, A. & Kołodziejaska, I. 2014. Interactions of fish gelatin and chitosan in uncrosslinked and crosslinked with EDC films: FT-IR study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117: 707-712.
- Tang, P., Sun, Q., Zhao, L., Tang, Y., Liu, Y., Pu, H., Gan, N., Liu, Y. & Li, H. 2019. A simple and green method to construct cyclodextrin polymer for the effective and simultaneous estrogen pollutant and metal removal. *Chemical Engineering Journal* 366: 598-607.
- Usman, M., Ahmed, A., Yu, B., Wang, S., Shen, Y. & Cong, H. 2021. Simultaneous adsorption of heavy metals and organic dyes by β -cyclodextrin-chitosan based cross-linked adsorbent. *Carbohydrate Polymers* 255: 117486.
- Wahyunirahma, O. & Siti Aida, I. 2021. A review: The effect of initial dye concentration and contact time on the process of dye adsorption using agricultural wastes adsorbent. *Progress in Engineering Application and Technology* 2(2): 1051-1059.
- Wang, D., Jia, M., Wang, L., Song, S., Feng, J. & Zhang, X. 2017. Chitosan and β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymer composite film as a plant healthcare material for carbendazim-controlled release to protect rape against *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) de Bary. *Materials* 10(4): 343.
- Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Chen, L., Kalliola, S., Tang, J., Iakovleva, E., Tam, K.C. & Sillanpää, M. 2017. One-pot synthesis of trifunctional chitosan-EDTA- β -cyclodextrin polymer for simultaneous removal of metals and organic micropollutants. *Scientific Reports* 7(1): 15811.
- Zhao, F., Repo, E., Sillanpää, M., Meng, Y., Yin, D. & Tang, W.Z. 2015. Green synthesis of magnetic EDTA-and/or DTPA-cross-linked chitosan adsorbents for highly efficient removal of metals. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(4): 1271-1281.

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