Jurnal Kejuruteraan 38(7) 2026: 3505-3524
https://doi.org/10.17576/jkukm-2026-38(7)-28

# Pembangunan Biopenjerap Berasaskan Kulit Nenas Terubah Suai dengan Bunga Cengkih untuk Penyingkiran Logam Berat dan Patogen dalam Air Sungai

(Development of Biosorbent Based on Pineapple Peel Modified with Clove Flowers for Removal of Heavy Metals and Pathogens in River Water)

Noorashikin Md Saleh[a*], Nurul Syahirah Abdul Halim[a], Nurul Imanina Zameran[a], Nur Farahah Mohd Khairuddin[a] & Farhanini Yusoff[b]

[a]*Jabatan Kejuruteraan Kimia & Proses, Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina,*

*Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia.*

[b]*Fakulti Sains dan Sekitaran Marin, Universiti Malaysia Terengganu, 21030 Kuala Terengganu, Terengganu, Malaysia*

**Corresponding author: noorashikin@ukm.edu.my*

*Received 18 September 2025, Received in revised form 6 June 2025*
*Accepted 6 July 2026, Available online 30 October 2026*

ABSTRACT

*Water pollution due to rapid industrial growth poses a serious threat to human health and the environment. This study evaluated the potential of pineapple peel modified with clove flower extract as a sustainable and low-cost biosadsorbent for the removal of heavy metals ($Cu^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$ and $Zn^{2+}$) and Escherichia coli from river water. Chemical activation using $ZnCl_2$ successfully increased the surface area and number of active sites of the biosadsorbent, while modification with clove flower contributed to the antimicrobial properties through the presence of eugenol compounds. FTIR analysis confirmed the presence of major functional groups such as hydroxyl, ester and phenol, while FESEM showed a porous surface before adsorption and the formation of a precipitate layer after adsorption. EDX analysis showed changes in elemental composition after treatment, proving the binding of metal ions to the biosadsorbent surface. The optimum adsorption conditions were achieved at a dosage of 0.6 g, a contact time of 30 min and a pH of 4 with a removal efficiency of $Cu^{2+}$ (76.48–89.84%), $Mg^{2+}$ (70.35–79.88%), $Ni^{2+}$ (45.21–66.29%) and $Zn^{2+}$ (63.76–68.44%) using AAS. Antimicrobial tests showed a reduction in E. coli colonies from 390 × $10^3$ CFU/mL to 15 × $10^3$ CFU/mL at the optimum dosage. The adsorption mechanism involved electrostatic interactions, ion exchange and surface complexation between metal ions and the functional groups of the bioadsorbent. Tests of real samples from Sungai Gong, Sungai Kim Kim and Sungai Langat showed a recovery rate of 89.7–118.6%, proving the potential of biosadsorbents as an effective and environmentally friendly water treatment materials. Overall, this study shows that the pineapple peel bioadsorbent modified with cloves has great potential as an effective and environmentally friendly water treatment material and supports SDG 6 for access to clean water and sanitation.*

*Keywords: Modified pineapple peels; adsorption; antimicrobial; Atomic Absorption Spectrometer (AAS); river water*

ABSTRAK

*Pencemaran air akibat pertumbuhan industri yang pesat menimbulkan ancaman serius terhadap kesihatan manusia dan alam sekitar. Kajian ini menilai potensi kulit nanas terubah suai dengan ekstrak bunga cengkih sebagai biopenjerap mampan dan berkos rendah untuk menyingkirkan logam berat ($Cu^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$ and $Zn^{2+}$) serta Escherichia coli daripada air sungai. Pengaktifan kimia menggunakan $ZnCl_2$ berjaya meningkatkan luas permukaan dan bilangan tapak aktif biopenjerap, manakala pengubahsuaian dengan bunga cengkih menyumbang kepada sifat antimikrob melalui kehadiran sebatian eugenol. Analisis FTIR mengesahkan kewujudan kumpulan berfungsi utama seperti hidroksil, ester dan fenol, manakala FESEM menunjukkan permukaan berliang sebelum penjerapan dan pembentukan lapisan mendapan selepas penjerapan. Analisis EDX menunjukkan perubahan komposisi unsur selepas rawatan, membuktikan pengikatan ion logam pada permukaan biosorben. Keadaan optimum penjerapan dicapai pada dos 0.6 g, masa sentuhan*

*30 minit dan pH 4 dengan kecekapan penyingkiran $Cu^{2+}$ (76.48–89.84%), $Mg^{2+}$ (70.35–79.88%), $Ni^{2+}$ (45.21–66.29%) dan $Zn^{2+}$ (63.76–68.44%) menggunakan AAS. Ujian antimikrob menunjukkan pengurangan koloni E. coli daripada 390 × $10^3$ CFU/mL kepada 15 × $10^3$ CFU/mL pada dos optimum. Mekanisme penjerapan melibatkan interaksi elektrostatik, pertukaran ion dan pengkompleksan permukaan antara ion logam dan kumpulan berfungsi biosorben. Ujian sampel sebenar dari Sungai Gong, Sungai Kim Kim dan Sungai Langat menunjukkan kadar pemulihan 89.7–118.6%, membuktikan potensi biopenjerap sebagai bahan rawatan air yang efektif dan mesra alam. Secara keseluruhan, kajian ini menunjukkan bahawa biopenjerap kulit nanas terubah suai dengan bunga cengkih mempunyai potensi besar sebagai bahan rawatan air efektif dan mesra alam serta menyokong SDG 6 bagi akses kepada air bersih dan sanitasi.*

*Kata kunci: Kulit nanas yang diubah suai; penjerapan; antimikrob; Spektrometer Penyerapan Atom (AAS); air sungai*

## PENGENALAN

Perkembangan pesat aktiviti industri semasa secara tidak langsung mengeluarkan bahan pencemar ke dalam aliran air tempatan. Bukan itu sahaja, pertambahan penduduk berlebihan dan pengubahsuaian budaya manusia seiring dengan zaman telah membawa kepada kesan positif dan negatif seperti pembangunan ekonomi, cuaca yang tidak baik serta pencemaran air dan tanah. Pencemaran air telah menimbulkankebimbangan yang besar kerana kesan negatifnya terhadap organisma hidup akibat pengeluaran berskala besar (Ahmadi et al. 2020). Hal ini disebabkan, terdapat bahan organik dan bukan organik termasuk logam berat, metaloid, dilepaskan ke dalam tanah, air dan udara menyebabkan ketoksikan alam sekitar (Noorashikin et al. 2016). Terdapat tiga industri yang menyumbang kepada pencemaran sumber hidupan oleh logam berat, iaitu industri pembuatan bahan kimia, penyaduran elektrik, perlombongan dan metalurgi (penyelidikan logam).

Logam berat dilaporkan sebagai kategori utama bahan pencemar yang berskala besar dikesan dalam air sisa. Kerajaan Malaysia telah menguatkuasakan peraturan yang ketat melalui Peraturan-Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Efluen Perindustrian) 2009 [P.U.(A) 434/2009], yang menggariskan syarat yang boleh diterima untuk pembuangan efluen industri. Jadual Kelima menetapkan had yang dibenarkan untuk pelbagai parameter, memastikan pematuhan industri dengan norma keselamatan alam sekitar untuk meminimumkan kerosakan ekologi (Radzali et al. 2022). Jadual 1 meringkaskan had untuk logam berat tersebut.

JADUAL 1. Analisis had logam berat dalam air sisa berdasarkan piawaian kawal selia (Jabatan Alam Sekitar Malaysia, 2009)

| No | Logam Berat | Had Kepekatan (mg/L) | |
|---|---|---|---|
| | | Standard A | Standard B |
| 1 | Merkuri (Hg) | 0.005 | 0.05 |
| 2 | Kadmium (Cd) | 0.01 | 0.02 |
| 3 | Arsenik (As) | 0.05 | 0.10 |
| 4 | Plumbum (Pb) | 0.10 | 0.50 |
| 5 | Kromium Heksavalen | 0.05 | 0.05 |
| 6 | Kromium, Trivalen | 0.20 | 1.0 |
| 7 | Kuprum (Cu) | 0.20 | 1.0 |
| 8 | Mangan (Mn) | 0.20 | 1.0 |
| 9 | Nikel (Ni) | 0.2 | 2.0 |
| 10 | Zink (Zn) | 2.0 | 2.0 |
| 11 | Ferum (Fe) | 1.0 | 5.0 |
| 12 | Boron (Ba) | 1.0 | 4.0 |
| 13 | Fluorida (F) | 0.1 | 5.0 |
| 14 | Perak (Ag) | 1.0 | 1.0 |

Terdapat beberapa kaedah untuk rawatan air sisa industri termasuk kaedah fizikal, kimia, dan biologi. Kaedah-kaedah ini boleh digunakan terhadap air sisa bergantung kepada jenis logam berat yang ingin disingkirkan. Pengurusan pencemaran air kini sedang giat diterokai dengan tahap keberkesanan yang berbeza-beza. Sebahagian daripada usaha ini berlaku selepas logam berat disingkirkan daripada air sisa melalui kaedah konvensional seperti penapisan membran, pertukaran ion, dan pemendakan kimia (Ahluwalia & Goyal, 2005). Walau bagaimanapun, teknik yang paling popular dan berjaya untuk menyingkirkan logam berat daripada air sisa ialah kaedah penjerapan (Abdel-Ghani et al. 2015).

Banyak kajian telah menekankan kepentingan penjerapan dalam rawatan air sisa dengan menggunakan penjerap sintetik konvensional, dan pelbagai penjerap baharu telah dibangunkan untuk menyingkirkan bahan pencemar organik daripada air (Norseyrihan et al. 2016). Penjerap hijau, yang mudah diperoleh, murah, dan mesra alam, telah muncul sebagai alternatif yang berdaya maju menggantikan penjerap sintetik tradisional dalam industri penulenan air, selaras dengan matlamat pembangunan mampan (SDGs) (Noorashikin et al. 2013). Salah satu sumber penjerap hijau yang berpotensi ialah daripada sisa pertanian yang digunakan sebagai biopenjerap (Kainth et al. 2024).

Malaysia merupakan pengeluar nanas ke-18 terbesar di dunia pada tahun 2022, dengan jumlah pengeluaran sebanyak 334,400 metrik tan daripada kawasan tanaman seluas 13,733 hektar. Buah nanas (*Ananas comosus*) mengandungi kira-kira 60% isi yang boleh dimakan dan 35% kulit. Komponen utama yang menjadikan kulit nanas sesuai untuk aplikasi penjerapan ialah hemiselulosa, selulosa, pektin, dan lignin. Kulit ini sering dibuang sebagai sisa. Walaupun mempunyai potensi yang besar, kulit nanas masih banyak dibuang tanpa sebarang kajian lanjut mengenai kegunaannya yang mungkin bermanfaat.

Kajian ini memperkenalkan pendekatan baharu dalam rawatan air sisa dengan menggabungkan bahan buangan pertanian terubah suai secara semula jadi, iaitu kulit nenas dengan agen antimikrob semula jadi iaitu ekstrak bunga cengkih. Novelti kajian ini terletak pada pembangunan biopenjerap yang berupaya memberikan dwi fungsi penyingkiran, iaitu menyingkirkan logam berat (Cu, Mg, Ni dan Zn) serta bakteria patogen seperti *Escherichia coli* (*E. coli*) secara serentak daripada sampel air tercemar.

Kajian terdahulu menunjukkan bahawa kulit nenas berpotensi tinggi sebagai biosorben untuk penyingkiran logam berat seperti Pb(II) dan Cd(II) daripada air tercemar. Kajian oleh Saraswaty (2024) menunjukkan bahawa kulit nenas mampu menyingkirkan lebih 90% ion Pb(II) daripada larutan 100 ppm dalam masa 5 minit. Selain itu, Ahmad (2016) melaporkan bahawa kulit nenas yang dioksidakan secara kimia mempunyai kapasiti penjerapan maksimum sebanyak 42.10 mg $g^{-1}$ bagi Cd(II) dan 28.55 mg $g^{-1}$ bagi Pb(II), sekali gus membuktikan potensi tinggi kulit nenas sebagai biosorben untuk rawatan air tercemar. Kajian terbaharu juga telah dijalankan oleh Linh (2025) dengan membangunkan manik biosorben kitosan daripada kulit nanas untuk penyingkiran Cr(VI) daripada air, telah membuktikan potensi biosorben mampan dan kos rendah untuk rawatan air sisa dengan penyingkiran Cr(VI) optimum dicapai pada pH 3.0, dengan PPB menunjukkan kapasiti penjerapan yang lebih tinggi (21.01 mg/g) berbanding PPA (18.87 mg/g).

Pengoptimuman parameter dilaksanakan bagi menentukan keadaan optimum untuk penjerapan logam berat. Parameter seperti dos biopenjerap, nilai pH masa sentuhan antara sampel dan lapisan penjerap telah dikaji untuk menilai hubungan antara parameter-parameter ini dengan peratusan penjerapan. Parameter yang telah dioptimumkan ini digunakan bagi menentukan gabungan terbaik bagi keadaan penjerapan menggunakan biopenjerap kulit nenas yang diubahsuai dengan bunga cengkih untuk diuji dengan sampel air sebenar dari Sungai Gong, Selangor, Sungai Kim Kim, Johor dan Sungai Langat, Selangor.

## BAHAN DAN KAEDAH

### BAHAN KIMIA DAN REAGEN

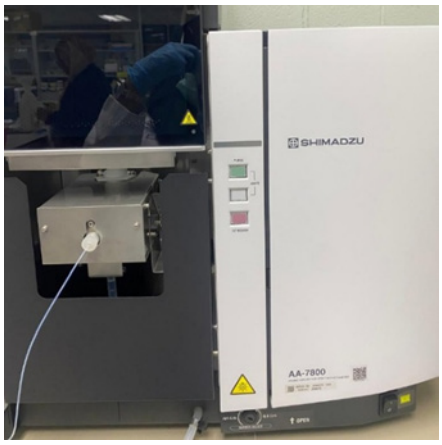
Larutan Zink Klorida ($ZnCl_2$) 0.1M telah digunakan untuk langkah pengaktifan kimia, manakala asid sulfurik ($H_2SO_4$) telah digunakan dalam penyediaan biopenjerap. Selain itu, larutan Natrium Hidroksida (NaOH) 1.0M dan Asid Hidroklorik (HCl) 1.0M telah digunakan untuk melaraskan nilai pH sampel larutan. Semua bahan kimia dan reagen ini diperoleh daripada Makmal Haba dan Jisim, Jabatan Kejuruteraan Kimia & Proses, UKM. Larutan piawai logam berat (Cu, Mg, Ni, Zn) 1000 mg $L^{-1}$ telah disediakan sebagai larutan stok dan dicairkan menjadi larutan piawaian dengan kepekatan 10 mg $L^{-1}$. Nilai pH sampel larutan telah dilaraskan menggunakan larutan asid hidroklorik cair atau larutan natrium hidroksida cair.

### INSTRUMENTASI

Dalam kajian ini, Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR) menggunakan model Nicolet 6700 telah dijalankan bagi mencirikan perubahan struktur sebelum dan selepas pengaktifan kimia biopenjerap, serta untuk mengesahkan kehadiran komponen aktif pada permukaan biopenjerap apabila ia diubah suai dengan bunga cengkih. Pengenalpastian kumpulan berfungsi dalam sampel biopenjerap adalah berdasarkan kepada penyerapan sinaran inframerah.

Selain itu, analisis Mikroskop Elektron Pengimbasan Pelepasan Medan (FESEM) menggunakan model Carl Zeiss Merlin buatan Jerman dengan pembesaran visual antara 12 hingga 2,000,000 kali telah dijalankan untuk memerhati morfologi permukaan biopenjerap sebelum dan selepas penjerapan. Bersama dengan itu, mikroskop imbasan padat yang mempunyai keupayaan pembelauan sinar-X tenaga serakan (EDX) juga digunakan.

Sebagai tambahan kepada FESEM, analisis EDX telah dijalankan ke atas sampel yang sama bagi mengenal pasti unsur logam berat yang telah terendap pada permukaan penjerap. Akhir sekali, penyerapan bagi empat logam berat dalam setiap larutan piawai dan kandungan dalam sampel air sungai telah dianalisis menggunakan spektrometer penyerapan atom (AAS) model Perkin Elmer/AAnalyst-800 SHIMADZU bagi menentukan kepekatan unsur logam dalam sampel seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1. Julat pengesanan adalah antara 2–10 ppm bagi larutan penentukuran piawai.




RAJAH 1. Spektrometer Penyerapan Atom (AAS)

## PENGAKTIFAN KIMIA KULIT NENAS MENGGUNAKAN $ZNCL_2$

Kulit nanas yang dikumpulkan daripada penjaja di Bandar Baru Bangi dan Kajang telah dibersihkan menggunakan air suling. Kulit tersebut dijemur di bawah matahari seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2, dan kemudiannya dikeringkan menggunakan ketuhar selama 48 jam pada suhu 80°C. Kulit yang telah kering kemudian dihancurkan dan diayak menjadi zarah bersaiz 1–2 mm. Biomass tersebut melalui proses pengaktifan kimia dengan dirawat menggunakan larutan 1.0M $ZnCl_2$ selama 24 jam, dibilas dengan air suling, dan dikeringkan di kawasan yang terlindung daripada cahaya matahari secara langsung.



(a) (b)

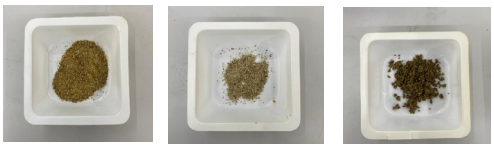
RAJAH 2. Kulit nenas yang telah (a) dijemur di bawah cahaya matahari (b) dikeringkan menggunakan ketuhar

## PENYEDIAAN BUNGA CENGKIH (SYZYGIUM AROMATICUM) SEBAGAI AGEN PENGUBAHSUAIAN

Bunga cengkih digunakan dalam kajian ini sebagai agen pengubahsuaian. Bunga cengkih direndam dalam air dinyahion selama satu hari, dibiarkan kering pada suhu bilik sehingga beratnya menjadi konsisten. Bunga cengkih tersebut kemudiannya dikeringkan sepenuhnya dan dikisar. Sebanyak tiga jumlah berbeza bunga cengkih dimasukkan ke dalam kelalang dasar bulat, dan 50 mL air dinyahion ditambah bagi tujuan penyejatan melalui proses penyulingan. Setelah penyulingan selesai, penyejat berputar digunakan untuk memekatkan ekstrak sampel.

## PENGUBAHSUAIAN KULIT NENAS DENGAN BUNGA CENGKIH

Ekstrak bunga cengkih yang telah dinyahion telah dipanaskan bersama kulit nanas yang telah dikeringkan. Kulit nanas yang telah disalut dengan ekstrak bunga cengkih ini kemudian dibiarkan kering pada suhu 80°C sebelum dikisar menjadi serbuk bersaiz 150µm menggunakan penghancur. Rajah 3 menunjukkan perbandingan tiga jenis serbuk biopenjerap yang telah disediakan menggunakan kulit nanas sebagai bahan asas dan mempunyai potensi berbeza sebagai biopenjerap.



(a) (b) (c)

RAJAH 3. Penyediaan pelbagai jenis biopenjerap:(a) serbuk kulit nanas tanpa sebarang rawatan (b) serbuk kulit nanas melalui proses pengaktifan kimia (c) serbuk kulit nanas yang diubah suai dengan penambahan bunga cengkih selepas melalui proses pengaktifan kimia

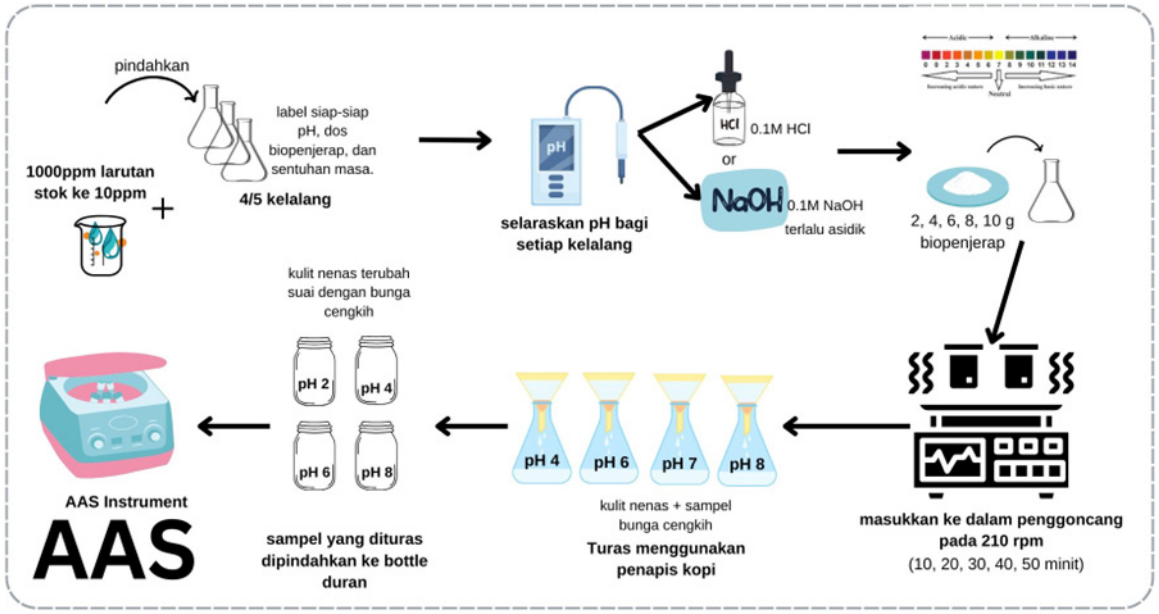
## PROSEDUR PENYINGKIRAN LOGAM BERAT

Berdasarkan kajian terdahulu, keberkesanan penjerapan dipengaruhi oleh faktor pH, kuantiti penjerap, dan masa sentuhan (Yusoff et al. 2020). Parameter yang dikaji dalam kajian ini diadaptasi dan diubah suai daripada kajian oleh Yusoff et al. (2020) iaitu dos penjerap (0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g dan 0.10 g), masa sentuhan (10, 20, 30, 40 dan 50 minit), serta pH (2, 4, 6 dan 8). Setiap eksperimen melibatkan bikar yang mengandungi isipadu larutan piawai bersama jumlah penjerap yang ditentukan.

Larutan penentukuran piawai disediakan daripada larutan stok logam berat berkepekatan 1000 mg/L untuk

memperoleh larutan piawai berkepekatan 10 mg/L. Sebanyak 10 mL campuran larutan piawai tersebut ditambah bersama penjerap dan digoncang pada kelajuan 210 rpm bagi setiap parameter yang diuji. Kepekatan logam dalam larutan dianalisis menggunakan Spektrometer Penyerapan Atom (AAS). Nilai pH larutan dikawal menggunakan larutan HCl 0.1 M dan NaOH 0.1 M.

Seterusnya, sebanyak 10 mL sampel air sungai telah digunakan bagi menjalankan ujian analisis sampel air sebenar. Sampel tersebut kemudiannya diuji untuk kandungan ion logam menggunakan parameter optimum iaitu 0.6 g penjerap, masa sentuhan 30 minit, dan pH 4. Selepas proses penggoncangan pada 210 rpm, kepekatan ion logam dalam sampel dianalisis menggunakan AAS. Rajah 4 menunjukkan prosedur umum penyingkiran logam berat menggunakan kaedah penjerapan.




RAJAH 4. Prosedur penyingkiran logam berat menggunakan kaedah penjerapan

## PENGOPTIMUMAN PARAMETER UNTUK PENJERAPAN LOGAM

Keberkesanan penjerapan (%) bagi setiap ion logam dianggarkan menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Penjerapan (\%)} = \frac{C_i - C_t}{C_t} \times 100\ \% \quad (1)$$

di mana $C_i$ dan $C_t$ masing-masing mewakili kepekatan awal dan kepekatan akhir (mg/L) bagi ion logam tersebut.

## DOS BIOPENJERAP

Dos biopenjerap yang berbeza telah ditambahkan ke dalam 5 bikar yang masing-masing mengandungi 10 mL larutan bagi mengkaji kesan dos penjerap selama 30 minit. Penjerapan bagi empat jenis logam berat telah dijalankan pada pelbagai dos biopenjerap iaitu 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, dan 1.0 g.

## MASA SENTUHAN

Kesan masa sentuhan telah dikaji dengan menambahkan jumlah optimum serbuk kulit nanas ke dalam 5 bikar yang masing-masing mengandungi 10 mL larutan air pada selang masa yang berbeza bermula 10 minit, 20 minit, 30 minit, 40 minit, dan 50 minit dengan mengekalkan dos penjerap yang tetap.

## PH

Dos biopenjerap dan tempoh sentuhan yang optimum telah diuji dalam 4 bikar dengan nilai pH yang berbeza bagi mengkaji kesan pH terhadap proses penjerapan. Larutan air telah dilaraskan kepada empat nilai pH berbeza (2, 4, 6, 8) menggunakan HCl dan NaOH, dan nilai pH tersebut telah disahkan semasa pensampelan.

### PENGAMBILAN SAMPEL AIR SUNGAI

Sungai Gong, Sungai Kim Kim, dan Sungai Langat merupakan tiga sungai di Malaysia yang dipilih sebagai lokasi pengambilan sampel air bagi pengukuran kandungan logam berat ($Cu^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$). Tiga lokasi berbeza sepanjang setiap sungai telah dipilih untuk pengambilan sampel. Lokasi pengambilan sampel air sungai disenaraikan dalam Jadual 2. Sebanyak sembilan botol kaca amber yang mengandungi 100 mL sampel air telah dikumpulkan daripada tiga kawasan berikut: Kawasan Perindustrian Taman Gong, Kawasan Perindustrian Pasir Gudang, dan Kawasan Perindustrian Bangi. Sampel dikumpulkan dari bahagian utara, tengah, dan selatan di setiap lokasi pengambilan. Botol sampel diturunkan secara perlahan ke dalam air dan penutupnya dibuka secara manual. Setelah botol dipenuhi, ia dilabelkan, ditutup semula, dan diangkat sebelum disimpan dalam persekitaran sejuk di bawah 4°C (Nawaz et al., 2014). Langkah berjaga-jaga yang ketat diambil bagi mengelakkan pencemaran dan mengekalkan integriti komponen sampel. Rajah 5 menunjukkan peta lokasi pengambilan sampel di setiap kawasan sungai, iaitu Sungai Gong, Sungai Kim Kim, dan Sungai langat.

JADUAL 2. Sampel air Sungai

| Nama Sungai | Nama Sampel | Lokasi |
|---|---|---|
| Sungai Gong | SG1 | Kawasan Perindustrian Sungai Gong |
| | SG2 | |
| | SG3 | |
| Sungai Kim Kim | SK1 | Kawasan Perindustrian Pasir Gudang |
| | SK2 | |
| | SK3 | |
| Sungai Langat | SL1 | Kawasan Perindustrian Bangi |
| | SL2 | |
| | SL3 | |

*1: Bahagian utara Sungai, 2: Bahagian tengah Sungai, 3: Bahagian selatan sungai




(a) (b) (c)

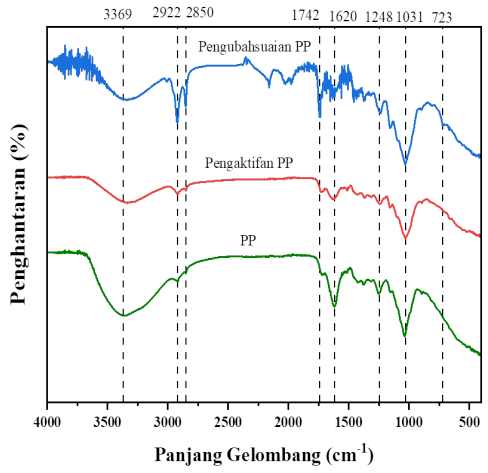
RAJAH 5. Peta lokasi pengambilan sampel (a) Sungai Gong, Selangor (b) Sungai Kim Kim, Johor (c) Sungai Langat, Selangor

## KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

### ANALISIS SPEKTROSKOPI INFRAMERAH TRANSFORMASI FOURIER (FTIR)

Sampel daripada kajian ini telah dianalisis menggunakan Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR) bagi menentukan kumpulan berfungsi yang terdapat dalam sampel. FTIR juga boleh digunakan untuk menganalisis bahan-bahan yang terdapat pada permukaan substrat (Nandiyanto et al. 2019). Melalui analisis FTIR, sampel akan didedahkan kepada sinaran inframerah (IR) yang akan mempengaruhi getaran atom dalam molekul sampel serta menyebabkan penyerapan atau penghantaran tenaga tertentu. Oleh itu, FTIR sangat berguna untuk mengenal pasti getaran molekul tertentu yang terdapat dalam sampel.

Rajah 6 menunjukkan perbandingan spektrum inframerah FTIR bagi mencirikan biopenjerap sebelum dan selepas pengaktifan kimia serta pengubahsuaian serbuk kulit nanas dengan bunga cengkih. Kumpulan berfungsi yang dikenal pasti berdasarkan puncak gelombang telah diringkaskan dalam Jadual 3. Penyerapan berintensiti tajam sekitar 3300 $cm^{-1}$ berkaitan dengan getaran -OH, yang menunjukkan kehadiran sejumlah besar kumpulan hidroksil pada ketiga-tiga jenis biopenjerap. Kumpulan ini berfungsi sebagai tapak aktif bagi proses penjerapan (Abd Ghapar et al. 2020).




RAJAH 6. Perbandingan spektrum inframerah FTIR bagi biopenjerap serbuk kulit nanas tanpa pengubahsuaian dan pengaktifan kimia (PP), serbuk kulit nanas dengan pengaktifan kimia (Pengaktifan PP), dan serbuk kulit nanas yang diubah suai dengan bunga cengkih (Pengubahsuaian PP).

Analisis FTIR menunjukkan perubahan ketara pada struktur permukaan serbuk kulit nanas sebelum dan selepas pengubahsuaian. Bagi sampel yang tidak diubah suai, puncak tajam pada 2922 $cm^{-1}$ menunjukkan getaran regangan C–H alifatik, manakala puncak pada 1031 $cm^{-1}$ mewakili kumpulan C–O dan metoksi ($-OCH_3$), yang berkait rapat dengan sifat antiseptik dan kebolehan kutub permukaan (Abd Ghapar et al. 2024). Kajian oleh Sukhikh et al. (2022) turut menyokong bahawa metabolit yang mengandungi kumpulan metoksi menunjukkan kesan antibakteria yang ketara.

Selepas proses pengaktifan kimia menggunakan $ZnCl_2$, kehilangan beberapa puncak C–H dan peningkatan intensiti pada 3369 $cm^{-1}$ menunjukkan penambahan kumpulan –OH, yang meningkatkan jumlah tapak aktif untuk penjerapan. Kehadiran puncak baharu atau peralihan dalam kawasan 1620–1248 $cm^{-1}$ menunjukkan kewujudan kumpulan karboksilik yang memainkan peranan penting dalam penyingkiran logam berat (Joga Rao, 2021). Perubahan ini mengesahkan penambahan dan pengubahsuaian kumpulan berfungsi hasil daripada proses pengaktifan kimia.

Bagi serbuk kulit nanas yang diubah suai dengan ekstrak bunga cengkih, puncak tambahan pada 1742 $cm^{-1}$ menunjukkan pembentukan kumpulan ester hasil tindak balas antara eugenol dan kulit nanas, yang menandakan pengubahsuaian permukaan telah berlaku. Puncak antara 1260–1220 $cm^{-1}$ mewakili kumpulan fenol, yang penting dalam pengkompleksan logam berat dan juga menunjukkan aktiviti antimikrob terhadap patogen dalam air sisa. Kehadiran puncak pada 723 $cm^{-1}$ membuktikan kewujudan struktur gelang aromatik eugenol, yang memperkukuh interaksi π–π antara biopenjerap dan bahan pengubahsuaian.

Analisis FTIR menunjukkan bahawa pengubahsuaian biopenjerap telah meningkatkan kehadiran kumpulan berfungsi aktif yang memainkan peranan penting dalam mekanisme penjerapan logam berat. Kumpulan hidroksil (-OH), karboksil (COOH), karbonil (C=O) dan fenol (C-O) yang dikenal pasti pada permukaan biopenjerap berpotensi bertindak sebagai tapak aktif bagi proses penjerapan melalui mekanisme pertukaran ion, pengompleksan dan tarikan elektrostatik. Kumpulan karboksil dan hidroksil dapat membentuk ikatan koordinat dengan ion logam melalui proses pengompleksan, manakala permukaan bercas negatif yang terhasil daripada penyahprotonan kumpulan berfungsi ini meningkatkan tarikan elektrostatik terhadap ion logam bercas positif. Selain itu, kehadiran kumpulan fenol dan struktur aromatik daripada ekstrak bunga cengkih, khususnya eugenol, turut menyumbang kepada kestabilan struktur permukaan dan meningkatkan interaksi antara ion logam dengan biopenjerap. Oleh itu, perubahan kumpulan berfungsi yang diperhatikan melalui spektrum FTIR membuktikan bahawa pengaktifan kimia dan pengubahsuaian menggunakan ekstrak bunga cengkih berjaya meningkatkan keupayaan penjerapan biopenjerap terhadap logam berat.

JADUAL 3. Kumpulan berfungsi bagi setiap puncak gelombang

| Jenis Penjerap | Nombor Gelombang ($cm^{-1}$) | Kumpulan Berfungsi | Tafsiran |
|---|---|---|---|
| Serbuk kulit nenas (tanpa pengubahsuaian) | 3369 | -OH | Kumpul karboksil menyumbang kepada penjerapan logam berat |
| | 2922 | C-H | Kehadiran rantai karbon alifatik |
| | 1031 | C-O | Menunjukkan sifat antiseptik permukaan dan kepolaran |
| Serbuk kulit nenas dengan pengaktifan kimia | 3369 | -OH | Menunjukkan kumpulan hidroksil, biasanya dari fenol dan alkohol |
| | 1031 | C-O | Menyumbang kepada sifat antiseptic dan kepolaran permukaan |
| | 1620-1248 | COOH | Bertindak sebagai tapak aktif untuk penjerapan logam berat |
| | 1624 | C=O | Kehadiran kumpulan karbonil |

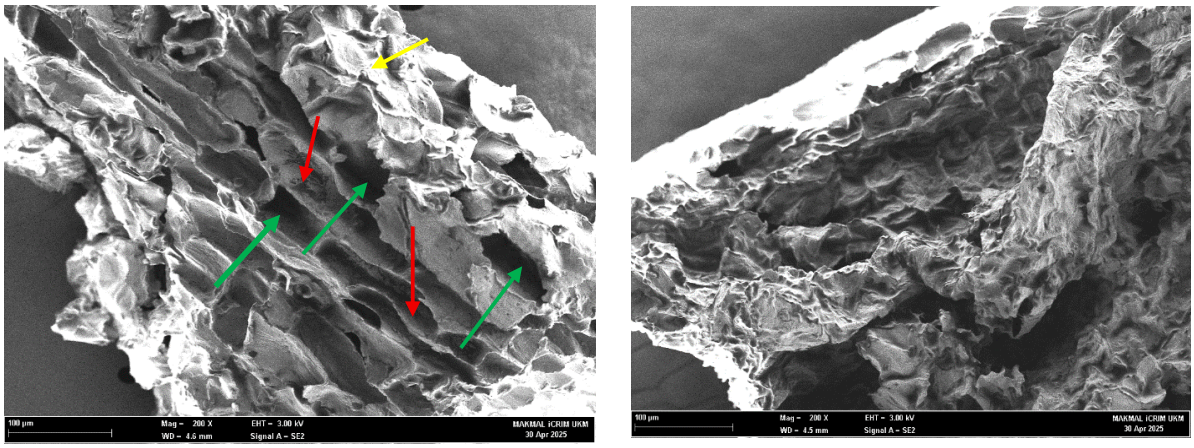
*bersambung...*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Serbuk kulit nenas dengan pengaktifan kimia terubah suai dengan ekstrak bunga cengkih | 3369 | O-H | Menunjukkan kehadiran kumpulan hidroksil, biasanya dari fenol atau alkohol |
| | 1742 | C=O | Mewakili kumpulan ester, hasil tindak balas antara eugenol penjerap |
| | 1248 – 1152 | C-O | Kehadiran kumpulan fenol; terlibat dalam pengikatan logam berat |
| | 740 | Aromatic | Menunjukkan gelang aromatik, berpotensi menyumbang kepada kestabilan struktur dan interaksi π–π |

## MIKROSKOPI IMBASAN ELEKTRON PANCARAN MEDAN (FESEM)

Morfologi biopenjerap kulit nanas yang diubah suai dengan bunga cengkih telah dikaji menggunakan FESEM. Rajah 7a dan Rajah 7b di bawah menunjukkan morfologi permukaan penjerap sebelum dan selepas penjerapan.

Rajah 7(a) menunjukkan morfologi permukaan biopenjerap sebelum proses penjerapan pada pembesaran 200×. Permukaan biopenjerap serbuk nenas yang diubah suai dengan bunga cengkih kelihatan tidak sekata, heterogen dan kasar, sekali gus menunjukkan kewujudan pelbagai tapak aktif untuk proses penjerapan ion logam. Struktur seperti kepingan yang ditunjukkan oleh anak panah merah dipercayai meningkatkan luas permukaan sentuhan antara biopenjerap dan larutan, membolehkan lebih banyak ion logam melekat pada permukaan bahan. Struktur retakan atau permukaan "patah-patah" yang ditunjukkan oleh anak panah kuning pula berfungsi sebagai laluan resapan ion logam ke bahagian dalam biopenjerap, sekali gus meningkatkan interaksi antara ion logam dan kumpulan fungsi aktif seperti hidroksil dan karboksil. Kehadiran liang-liang kecil yang ditunjukkan oleh anak panah hijau turut memainkan peranan penting sebagai ruang penjerapan, di mana ion logam dapat terperangkap dan melekat pada permukaan dalaman liang tersebut.




(a) (b)

RAJAH 7. Imej mikro FESEM bagi penjerap pada pembesaran 2000x dengan skala 10µm (a) sebelum digunakan (b) selepas digunakan

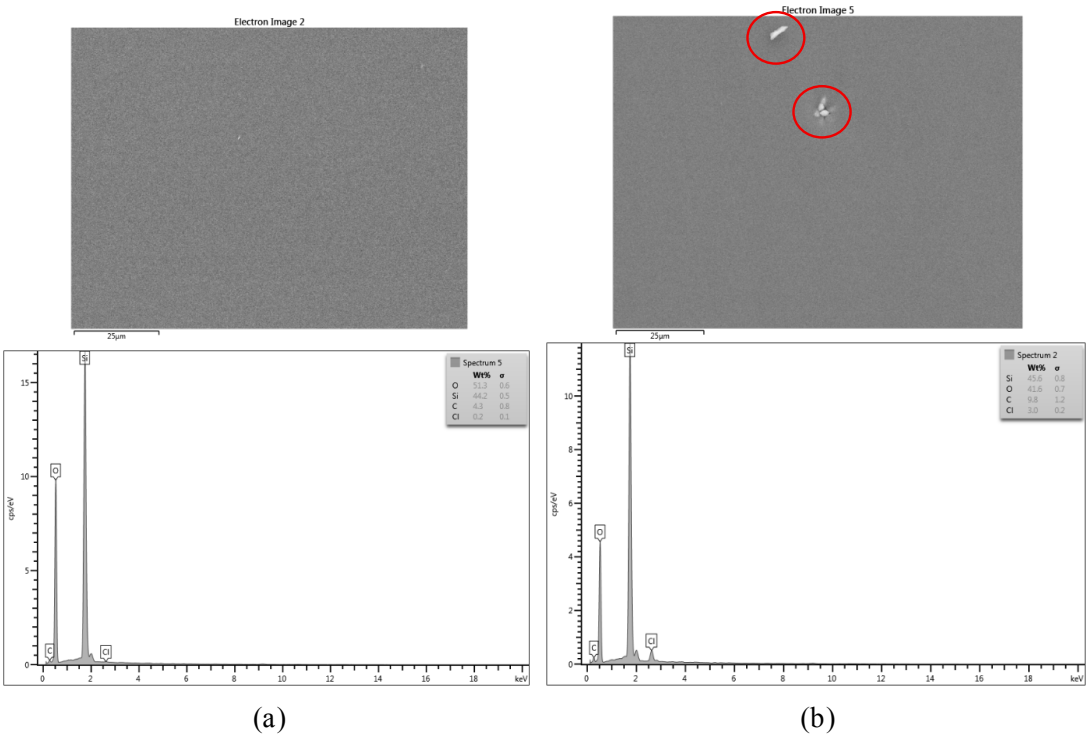
Oleh itu, setiap struktur permukaan mempunyai mekanisme penjerapan yang berbeza, iaitu struktur kepingan lebih menyumbang kepada penjerapan permukaan, retakan membantu proses resapan ion, manakala liang meningkatkan kapasiti penyimpanan ion logam dalam biopenjerap. Ciri-ciri morfologi ini menunjukkan potensi bahan untuk menyediakan kawasan permukaan yang luas dan meningkatkan kecekapan penjerapan, selaras dengan dapatan Saraswaty et al. (2024) serta kajian Acharya et al. (2018) yang melaporkan bahawa kapasiti penjerapan dipengaruhi oleh bentuk permukaan, kimia dan keliangan bahan penjerap.

Seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 7(b), perubahan ketara pada morfologi permukaan dapat diperhatikan selepas proses penjerapan. Permukaan biopenjerap kelihatan dilitupi oleh lapisan dan deposit yang dipercayai terdiri daripada ion logam yang telah berjaya diserap. Kehadiran lapisan ini menunjukkan bahawa ion logam telah melekat dan memenuhi sebahagian tapak aktif serta liang pada permukaan biopenjerap. Selain itu, beberapa liang dan retakan didapati menjadi kurang jelas selepas penjerapan akibat pengumpulan ion logam pada permukaan dan di dalam liang bahan. Perubahan morfologi ini membuktikan berlakunya interaksi antara ion logam

dengan tapak aktif biopenjerap melalui mekanisme seperti pertukaran ion, tarikan elektrostatik dan pembentukan ikatan dengan kumpulan fungsi permukaan. Pemerhatian ini selari dengan kajian Park et al. (2020) yang melaporkan bahawa perubahan permukaan dan pembentukan deposit selepas penjerapan merupakan petunjuk keberkesanan biopenjerap dalam menyingkirkan ion logam daripada larutan tercemar.

## SINAR-X PENYEBARAN TENAGA (EDX)

Dalam kajian ini, analisis EDX telah digunakan untuk mengesan komponen yang terdapat pada permukaan kulit nanas yang diubah suai. Rajah sebelumnya (Rajah 7a) menunjukkan bahawa permukaan kulit nanas mempunyai struktur berliang yang membolehkannya menyerap ion logam dengan berkesan. Imej permukaan EDX (Rajah 8) menggambarkan bahawa morfologi permukaan terbahagi kepada dua kawasan yang berbeza, iaitu bahagian lebih cerah dan lebih gelap. Endapan seperti gumpalan dan zarah berkilat menunjukkan kewujudan kepekatan ion logam, kerana tompok cerah ini mewakili kawasan di mana logam kemungkinan besar diserap atau tertumpu.




RAJAH 8. Spektrum EDX bagi biopenjerap yang diubah suai dengan bunga cegkih (a) sebelum proses penjerapan (b) selepas proses penjerapan

Sebelum prosedur penjerapan dijalankan, analisis komposisi unsur menunjukkan bahawa penjerap dalam sampel mengandungi: O (51.3%), Si (44.2%), C (4.3%), dan Cl (0.2%). Sebaliknya, komposisi unsur selepas proses penjerapan ialah: O (45.6%), Si (41.6%), C (9.8%), dan Cl (3.0%). Menurut kajian oleh Othman et al. (2018), kehadiran silika dalam spektrum seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 8(a) dan Rajah 8(b) menyumbang kepada keupayaan kulit nanas dalam menyingkirkan logam berat.

Namun begitu, tiada puncak ion logam seperti Cu, Mg, Ni dan Zn kelihatan dalam graf spektrum EDX dalam Rajah 8(b), yang menunjukkan bahawa ion logam mungkin telah terikat pada permukaan biopenjerap sepanjang proses penjerapan. Ketiadaan puncak ion logam dalam spektrum ini boleh disebabkan oleh beberapa faktor. Salah satu kemungkinan adalah bahawa langkah pembilasan selepas penjerapan mungkin telah membuang ion logam yang hanya terikat lemah atau terendap secara fizikal.

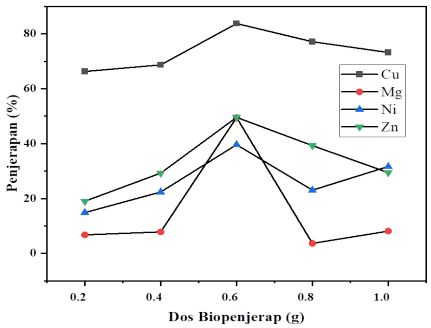
Selain itu, proses pengeringan, terutamanya jika dilakukan pada suhu tinggi, mungkin telah mengubah kimia permukaan atau menyebabkan desorpsi kompleks logam yang tidak stabil secara terma. Walaupun proses ini diperlukan semasa penyediaan sampel untuk analisis unsur permukaan seperti EDX, ia boleh mempengaruhi keputusan akhir. Oleh itu, ketiadaan puncak logam dalam spektrum EDX tidak semestinya bermakna tiada penjerapan berlaku,

sebaliknya ia mungkin disebabkan oleh langkah selepas penjerapan atau had sensitiviti EDX terhadap kepekatan logam yang sangat rendah pada permukaan.

## KUANTITATIF ANALISIS: PENGOPTIMUMAN PARAMETER BAGI PENJERAPAN LOGAM BERAT DALAM AIR

### KESAN DOS BIOPENJERAP

Kesan dos penjerap terhadap kecekapan penyingkiran setiap logam berat telah dikaji dengan mengubah jisim penjerap antara 0.2 hingga 1.0 g, manakala kepekatan ion logam berat dalam larutan ditetapkan pada 10 mg/L dan masa sentuhan selama 30 minit. Rajah 9 menunjukkan kesan dos penjerap pada pelbagai kuantiti bahan penjerap yang digunakan.




RAJAH 9. Kesan dos penjerap terhadap penjerapan ion logam (kepekatan awal = 10 mg/L, kelajuan pengacuan = 210 rpm)

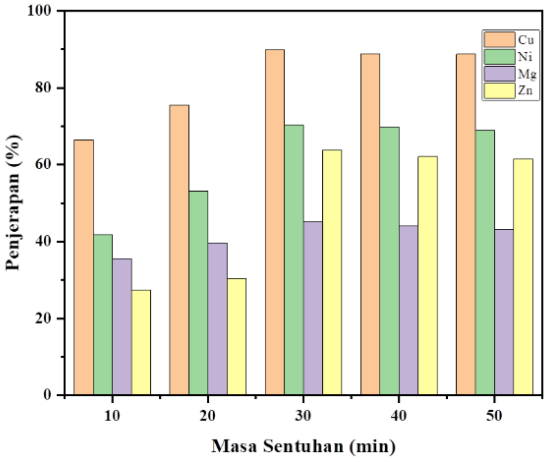
Penyingkiran logam berat Cu, Mg, Ni dan Zn menggunakan biopenjerap kulit nanas yang diubah suai adalah paling berkesan pada dos 0.6 g, di mana Cu mencatatkan kadar tertinggi (83.81%) dan Ni terendah (39.64%). Keberkesanan rendah bagi Ni disokong oleh kajian Gupta & Kumar (2019) yang menunjukkan keterikatan rendah ion Ni terhadap tapak aktif.

Peningkatan dos penjerap hingga 0.6 g telah meningkatkan penyingkiran logam berat, namun dos melebihi nilai ini tidak menunjukkan sebarang peningkatan ketara. Ini mungkin disebabkan oleh penggumpalan zarah dan pertindihan tapak aktif seperti dinyatakan oleh Macena et al. (2025). Ramesh (2020) turut menekankan bahawa selepas tapak aktif tepu, penambahan biopenjerap tidak lagi meningkatkan kecekapan penyingkiran. Sazali et al. (2020) menjelaskan bahawa pada dos yang rendah, kekurangan tapak pengikatan menjadi faktor kepada keberkesanan penyingkiran yang rendah.

Oleh itu, dos optimum ialah 0.6 g, manakala dos 0.8 g dan ke atas menunjukkan penurunan keberkesanan akibat had pemindahan jisim dan ketepuan tapak aktif. Peratusan penyingkiran logam berat oleh kulit nanas terhadap Cu, Mg, Ni dan Zn meningkat apabila digunakan biopenjerap sebanyak 0.6 g iaitu 83.81% (Cu), 49.53% (Mg), 39.64% (Ni) dan 49.60% (Zn), tetapi menurun apabila dos biopenjerap meningkat kepada 0.8 g dan 1.0 g.

### KESAN MASA SENTUHAN

Kesan masa sentuhan terhadap kecekapan penyingkiran logam berat telah dikaji dengan memvariasikan tempoh eksperimen antara 10 hingga 50 minit. Jumlah penjerap yang digunakan ialah 0.6 g, manakala kepekatan logam berat dalam larutan ditetapkan pada 10 mg/L. Rajah 10 menunjukkan kesan masa sentuhan terhadap penyingkiran empat jenis logam berat iaitu Cu, Mg, Ni dan Zn. Kecekapan penyingkiran yang lebih tinggi dicapai apabila penjerap diberikan lebih masa untuk berinteraksi dengan ion logam dalam larutan.




RAJAH 10. Kesan masa sentuhan terhadap penjerapan ion logam (kepekatan awal = 10 mg/L, dos penjerap = 0.6 g, kelajuan pengacuan = 210 rpm)

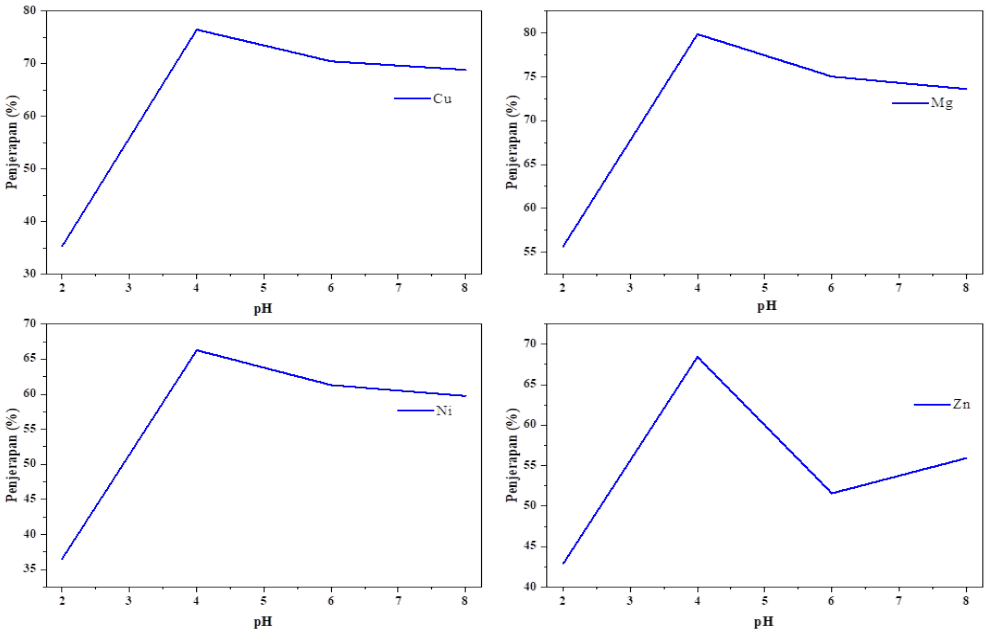
Berdasarkan Rajah 10, peratusan penyingkiran ion logam meningkat dengan peningkatan masa sentuhan dan mencapai keseimbangan selepas 30 minit, menunjukkan bahawa tapak aktif pada biopenjerap telah tepu disebabkan oleh persaingan antara ion logam. Fenomena ini adalah selari dengan kajian oleh Ahmad et al. (2016), yang membahagikan proses penjerapan kepada dua fasa: fasa pantas disebabkan oleh masih banyak tapak aktif yang tersedia, dan fasa perlahan apabila tapak mula dipenuhi, seperti yang turut dijelaskan oleh Idris et al. (2012).

Saraswaty et al. (2024) turut memerhatikan corak yang sama, dengan kadar penjerapan yang tinggi pada minit pertama, diikuti dengan graf mendatar sehingga minit kesepuluh.

Pada titik keseimbangan (30 minit), logam yang disingkirkan ialah 89.84% bagi Cu, 70.35% bagi Mg, 45.21% bagi Ni, dan 63.76% bagi Zn. Ini menunjukkan bahawa kadar penjerapan yang paling berkesan berlaku pada fasa awal, sehingga mencapai tempoh sentuhan ideal sekitar 30 minit.

KESAN SAMPEL PH

Dalam kajian ini, salah satu perkara paling kritikal yang dinilai ialah bagaimana pH mempengaruhi penyingkiran ion kuprum. Keberkesanan penjerap dalam menyingkirkan ion logam dari larutan sangat dipengaruhi oleh nilai pH larutan sampel. Dalam kajian ini, pH larutan sampel telah diubah dari pH 2 hingga pH 8. Rajah 11 menunjukkan bagaimana perubahan pH mempengaruhi penyingkiran empat jenis ion logam berat.




RAJAH 11. Kesan pH terhadap penjerapan ion logam (kepekatan awal = 10 mg/L, kelajuan pengacuan = 210 rpm, masa sentuhan = 30 minit, dan dos penjerap = 0.6 g)

Rajah 11 menunjukkan bahawa peningkatan nilai pH telah meningkatkan keupayaan biopenjerap kulit nanas yang diubah suai untuk menyingkirkan ion Cu, Mg, Ni dan Zn daripada larutan. Peratus penjerapan didapati meningkat secara beransur-ansur sehingga mencapai tahap optimum pada pH 4 sebelum menurun semula pada pH yang lebih tinggi. Keadaan ini menunjukkan bahawa pH memainkan peranan penting dalam mempengaruhi kedua-dua spesiasi ion logam dan cas permukaan biopenjerap.

Pada pH rendah, kepekatan ion $H^+$ yang tinggi menyebabkan kumpulan berfungsi seperti karboksil (-COOH) dan hidroksil (-OH) pada permukaan biopenjerap mengalami protonasi. Permukaan biopenjerap yang bercas positif ini akan menghasilkan tolakan elektrostatik terhadap ion logam bercas positif, sekali gus mengurangkan bilangan tapak aktif yang tersedia untuk proses penjerapan (Oo et al., 2009). Selain itu, ion $H^+$ turut bersaing dengan ion logam untuk menduduki tapak penjerapan pada permukaan biopenjerap, menyebabkan kecekapan penjerapan menjadi rendah pada keadaan berasid.

Apabila nilai pH meningkat sehingga pH 4, proses penyahprotonan berlaku pada kumpulan berfungsi biopenjerap, menghasilkan permukaan yang lebih bercas negatif. Keadaan ini meningkatkan daya tarikan elektrostatik antara permukaan biopenjerap dengan ion logam bercas positif, seterusnya meningkatkan kapasiti penjerapan (Tsezos et al., 2006). Pada julat pH ini, kebanyakan ion logam masih berada dalam bentuk ion bebas yang stabil di dalam larutan, sekali gus memudahkan interaksi dengan tapak aktif pada biopenjerap.

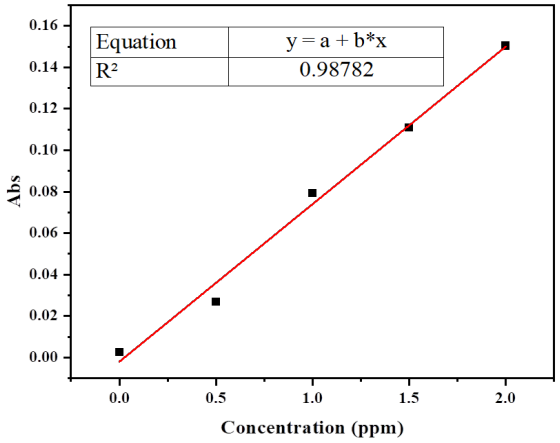
Walau bagaimanapun, pada pH melebihi 4, kecekapan penjerapan mula menurun, terutamanya bagi ion Ni. Fenomena ini berlaku kerana perubahan spesiasi ion logam kepada bentuk hidroksida seperti $Ni(OH)^+$ dan $Ni(OH)^+$ yang kurang stabil dalam larutan dan cenderung mengalami mikropemendakan (Rao & Khan, 2017). Pembentukan hidroksida logam ini mengurangkan jumlah ion logam

bebas yang tersedia untuk diserap oleh biopenjerap. Selain itu, lebihan ion $OH^-$ pada pH tinggi juga boleh mengganggu interaksi antara ion logam dan tapak aktif penjerap.

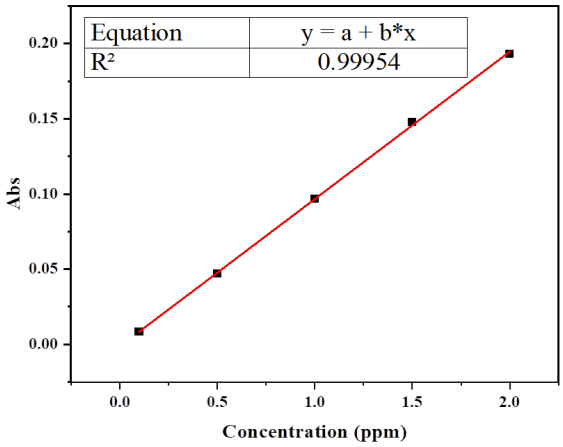
Hasil kajian ini selaras dengan laporan oleh Ahmad et al. (2016) dan Saraswaty et al. (2024), yang mendapati bahawa pH optimum bagi penjerapan logam berat menggunakan kulit nanas berada dalam julat pH 4 hingga 5. Oleh itu, dapat disimpulkan bahawa nilai pH merupakan parameter penting yang mempengaruhi cas permukaan biopenjerap, persaingan ion dalam larutan, serta spesiasi ion logam, menjadikan pH 4 sebagai keadaan optimum bagi proses penjerapan dalam kajian ini.

PENGESAHAN KAEDAH BAGI KAEDAH PENGESKTRAKAN LOGAM BERAT DALAM AIR SISA SEBENAR

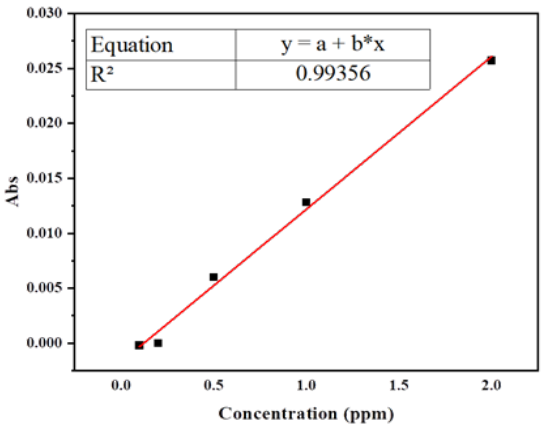
Tiga sampel air sungai telah dikumpul daripada tiga (3) lokasi berbeza, iaitu Sungai Gong, Sungai Kim Kim, dan Sungai Langat. Sampel-sampel ini telah dianalisis dengan teliti, dan hasil dapatan menunjukkan jumlah logam yang berjaya dikenal pasti dalam air sungai tersebut. Dengan menggunakan lengkung penentukuran yang ditunjukkan dalam Rajah 12, hubungan antara serapan (*absorbance*) dan kandungan logam berat dapat dikesan dan dikira dengan tepat.



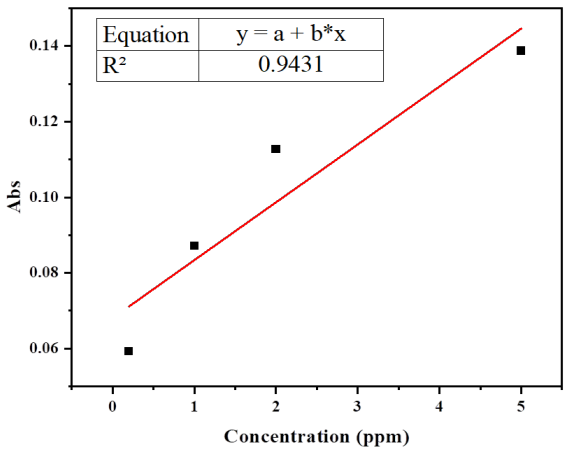

(a)




(b)




(c)




(d)

RAJAH 12. (a) Cu (b) Mg (c) Ni (d) Zn Hubungan antara serapan (Abs) dan kandungan kepekatan logam berat

JADUAL 4. Kepekatan logam berat dalam sampel air daripada tiga sungai berbeza dan kadar pemulihan berdasarkan sampel bertambah (*spiked*) dan tidak bertambah (*unspiked*) dengan kepekatan yang diketahui.

| Sampel Sungai | Logam Berat | Kepekatan (mg/L) ditambah (*spiked*) | Kepekatan (mg/L) tidak ditambah (*unspiked*) | Pemulihan (%) |
|---|---|---|---|---|
| Sungai Gong | $Cu^{2+}$ | 1.3567 | 0.3587 | 99.80 |
| | $Mg^{2+}$ | 1.5581 | 0.5218 | 103.63 |
| | $Ni^{2+}$ | 1.21 | 0.2197 | 99.03 |
| | $Zn^{2+}$ | 0.9425 | 0.0453 | 89.72 |
| Sungai Kim Kim | $Cu^{2+}$ | 1.231 | 0.2684 | 96.26 |
| | $Mg^{2+}$ | 1.624 | 0.4381 | 118.59 |
| | $Ni^{2+}$ | 0.9841 | 0.0152 | 96.89 |
| | $Zn^{2+}$ | 1.456 | 0.4587 | 99.73 |
| Sungai Langat | $Cu^{2+}$ | 1.2654 | 0.2584 | 100.7 |
| | $Mg^{2+}$ | 1.3289 | 0.3114 | 101.75 |
| | $Ni^{2+}$ | 1.0152 | 0.0352 | 98.00 |
| | $Zn^{2+}$ | 1.0997 | 0.1256 | 97.41 |

Jadual 4 menunjukkan keputusan pengesahan kaedah bagi penentuan kepekatan logam berat dalam tiga sampel air sungai, iaitu Sungai Gong, Sungai Kim Kim dan Sungai Langat melalui ujian *spiked* dan *unspiked recovery*. Kepekatan *spiked* merujuk kepada sampel yang telah ditambah dengan larutan standard logam untuk menilai ketepatan kaedah, manakala *unspiked* ialah kepekatan asal logam dalam sampel sebelum penambahan. Peratus pemulihan pula digunakan untuk menilai keberkesanan kaedah analisis dalam mengesan semula logam yang ditambah.

Nilai pemulihan yang diperoleh adalah dalam julat 89.72% hingga 118.59%, iaitu masih dalam julat yang boleh diterima bagi analisis kimia kuantitatif (±80–120%), menunjukkan kaedah yang digunakan adalah tepat dan boleh dipercayai. Bagi Sungai Gong, nilai pemulihan adalah antara 89.72% hingga 103.63%, dengan Zn menunjukkan nilai sedikit rendah yang mungkin disebabkan oleh gangguan matriks sampel. Sementara itu, Sungai Kim Kim menunjukkan pemulihan yang baik tetapi Mg mencatatkan nilai tertinggi iaitu 118.59%, yang berkemungkinan disebabkan oleh kesan penguatan matriks (matrix enhancement). Bagi Sungai Langat pula, semua logam menunjukkan pemulihan yang hampir ideal iaitu antara 97% hingga 101.75%, menandakan kestabilan dan ketepatan kaedah yang sangat baik dalam sampel tersebut. Secara keseluruhannya, keputusan ini mengesahkan bahawa kaedah analisis yang digunakan adalah sesuai dan boleh dipercayai untuk penentuan logam berat dalam air sungai sebenar.

Nilai pemulihan melebihi 100% yang diperoleh bagi sesetengah sampel, khususnya $Mg^{2+}$ di Sungai Kim Kim, berkemungkinan disebabkan oleh kesan matriks, gangguan ion lain yang hadir dalam sampel, atau variasi kecil semasa proses analisis dan pengukuran instrumen. Kehadiran bahan terlarut semula jadi dalam air sungai juga boleh meningkatkan isyarat analit semasa analisis, sekali gus menyebabkan sedikit peningkatan dalam nilai pemulihan. Walau bagaimanapun, nilai yang diperoleh masih menunjukkan bahawa prosedur penjerapan dan kaedah analisis yang digunakan adalah memuaskan, boleh dipercayai dan sesuai untuk pengesanan logam dalam sampel air sungai sebenar.

## MEKANISMA BIOPENJERAP

Dalam proses biopenjerapan menggunakan kulit nanas yang diubah suai, interaksi antara logam berat dan kumpulan berfungsi seperti hidroksil (-OH), karboksil (-COOH), dan fenol berlaku melalui mekanisme seperti ikatan hidrogen, interaksi elektrostatik, pertukaran ion, pengkompleksan permukaan, dan pemendakan. Permukaan biopenjerap yang bercas negatif memainkan peranan penting dalam menarik ion logam bercas positif seperti Zn, Cu, Ni, dan Mg untuk terikat pada tapak aktif. Kehadiran lignoselulosa, pektin dan sebatian fenolik daripada ekstrak bunga cengkih turut meningkatkan bilangan tapak aktif serta memperkukuhkan interaksi antara ion logam dan permukaan biopenjerap. Selain itu, kumpulan fenolik dan eugenol daripada bunga cengkih berpotensi menyumbang kepada pembentukan ikatan kompleks dengan ion logam melalui pendermaan pasangan elektron bebas daripada atom oksigen.

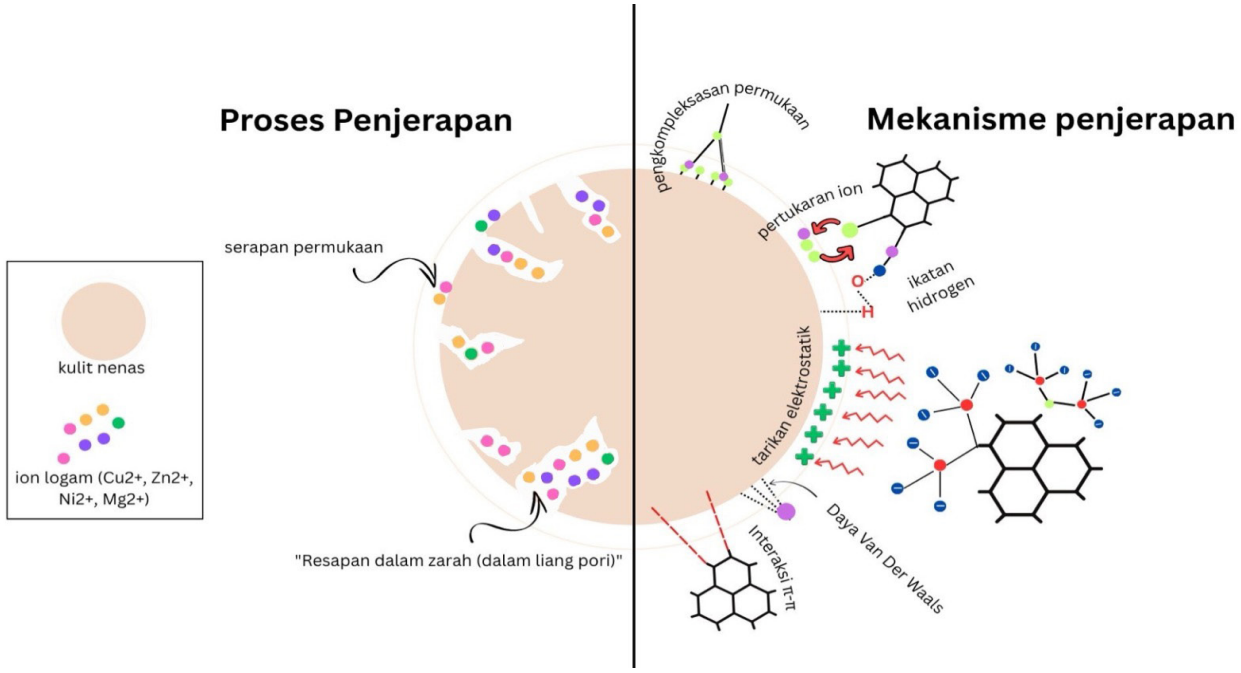
Dalam sistem berbilang logam, persaingan antara ion untuk menduduki tapak aktif pada permukaan biosorben menjadi faktor utama yang mempengaruhi kecekapan penjerapan. Gupta dan Kumar (2019) melaporkan bahawa ion Ni mempunyai afiniti yang lebih rendah terhadap

biosorben berbanding Cu dan Zn, menyebabkan kadar penjerapannya lebih rendah walaupun mempunyai jejari ionik kecil dan kekutuban yang tinggi. Selain itu, Demirbas (2008) turut menunjukkan bahawa biojisim berasaskan kulit buah-buahan lebih cenderung menjerap Cu kerana ion tersebut mampu membentuk interaksi kompleks yang lebih kuat dengan kumpulan berfungsi pada permukaan biosorben. Menurut Sud et al. (2008), keberkesanan penjerapan logam bukan sahaja dipengaruhi oleh saiz ion dan kekutuban, tetapi juga oleh kekuatan afiniti kimia terhadap kumpulan aktif seperti hidroksil dan karboksil. Dalam kajian ini, Cu menunjukkan interaksi yang lebih kuat dengan kumpulan berfungsi tersebut berbanding Ni, sekali gus menghasilkan kecekapan penyingkiran yang lebih tinggi. Di samping itu, ion Ni juga berpotensi membentuk spesies hidroksida dalam larutan, yang boleh mengurangkan jumlah ion bebas untuk diserap oleh biopenjerap.

Mekanisme penjerapan ini juga dipengaruhi oleh faktor seperti pH larutan, masa sentuhan dan kepekatan awal logam. Pada pH yang lebih tinggi, kumpulan berfungsi pada permukaan biopenjerap mengalami penyahprotonan dan menghasilkan lebih banyak cas negatif, sekali gus meningkatkan daya tarikan elektrostatik terhadap ion logam bercas positif. Sebaliknya, pada pH rendah, kehadiran ion $H^+$ yang tinggi menyebabkan persaingan dengan ion logam untuk tapak aktif dan mengurangkan kecekapan penjerapan.

Berbanding biosorben lain yang dilaporkan dalam literatur seperti kulit pisang, sekam padi dan sabut kelapa, biopenjerap berasaskan kulit nanas terubah suai menunjukkan potensi yang baik kerana kandungan selulosa dan hemiselulosa yang tinggi serta kewujudan kumpulan berfungsi aktif yang lebih pelbagai. Pengubahsuaian menggunakan ekstrak bunga cengkih juga meningkatkan kestabilan permukaan dan kapasiti penjerapan melalui penambahan sebatian bioaktif fenolik. Kajian terdahulu menunjukkan bahawa biosorben semula jadi tanpa pengubahsuaian lazimnya mempunyai kapasiti penjerapan yang lebih rendah disebabkan bilangan tapak aktif yang terhad dan struktur permukaan yang kurang stabil. Oleh itu, pengubahsuaian permukaan yang dilakukan dalam kajian ini berpotensi meningkatkan interaksi antara logam dan biosorben serta menyumbang kepada prestasi penyingkiran yang lebih tinggi.

Secara keseluruhannya, mekanisme penjerapan yang berlaku melibatkan gabungan interaksi fizikal dan kimia antara ion logam dan kumpulan berfungsi pada permukaan biopenjerap. Kehadiran pelbagai ion logam menyebabkan persaingan berlaku di tapak aktif, dan keutamaan penjerapan bergantung kepada sifat kimia logam tersebut serta interaksinya dengan permukaan biosorben. Rajah 13 menggambarkan keseluruhan mekanisme dalam proses penjerapan antara ion logam dan biopenjerap.

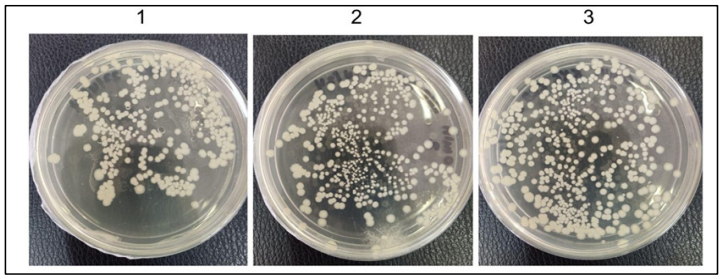



RAJAH 13. Mekanisma biopenjerap

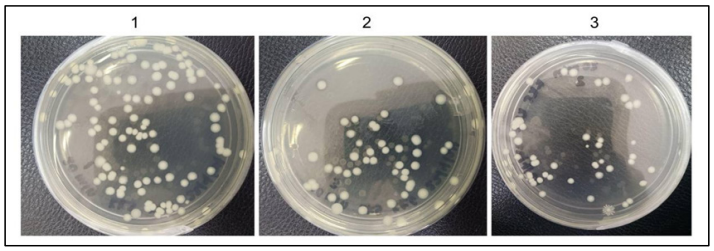
AKTIVITI MIKROB

Penghapusan bakteria *E. coli* dari air sisa adalah penting untuk mengelakkan pendedahan kepada bakteria ini yang boleh menyebabkan demam, cirit-birit, muntah dan sakit perut. Bakteria ini memberikan risiko yang lebih besar kepada warga emas dan kanak-kanak.

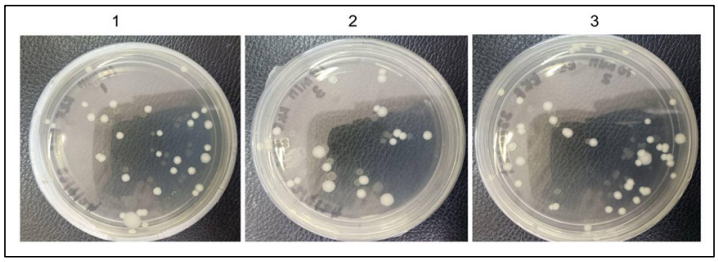
Pemerhatian telah dijalankan dengan menguji sampel air yang mengandungi *E. coli* sebelum dan selepas rawatan menggunakan biopenjerap pada dos berbeza iaitu 0.2 g, 0.4 g dan 0.6 g. Rajah berikut (Rajah 14) menunjukkan pemerhatian terhadap koloni bakteria pada agar kromokult sebelum dan selepas rawatan dengan dos biopenjerap yang berbeza.



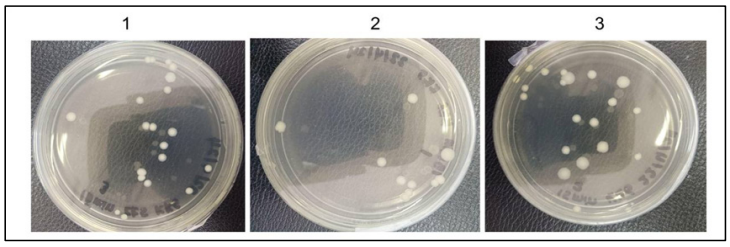

(a)




(b)




©




(d)

RAJAH 14. Pemerhatian terhadap koloni E. coli pada agar Chromocult sebelum dan selepas rawatan menggunakan dos biopenjerap yang berbeza:(a) sebelum rawatan (kawalan), (b) selepas rawatan dengan 0.2 g biopenjerap, (c) selepas rawatan dengan 0.4 g biopenjerap, dan (d) selepas rawatan dengan 0.6 g biopenjerap.

Rajah 14 menunjukkan pemerhatian terhadap pertumbuhan koloni *E. coli* pada medium agar Chromocult sebelum dan selepas rawatan menggunakan biopenjerap kulit nanas yang diubah suai dengan cengkih pada dos yang berbeza. Medium agar Chromocult digunakan kerana ia membolehkan pertumbuhan dan pengesanan bakteria *E.*

*coli* dilakukan dengan lebih jelas melalui pembentukan koloni yang mudah dikenal pasti. Setiap set gambar terdiri daripada tiga replikasi bagi memastikan kebolehpercayaan keputusan eksperimen.

Berdasarkan Rajah 14(a), iaitu sampel kawalan sebelum rawatan, bilangan koloni *E. coli* yang tumbuh adalah sangat tinggi dan padat pada keseluruhan permukaan agar. Keadaan ini menunjukkan bahawa sampel air asal mengandungi pencemaran bakteria yang tinggi tanpa sebarang proses rawatan dilakukan.

Selepas rawatan menggunakan 0.2 g biopenjerap seperti ditunjukkan dalam Rajah 14(b), bilangan koloni *E. coli* mula berkurang berbanding sampel kawalan. Walaupun masih terdapat pertumbuhan koloni yang agak ketara, pengurangan ini menunjukkan bahawa biopenjerap telah mula menunjukkan aktiviti antimikrob dan keupayaan untuk mengurangkan populasi bakteria dalam air.

Bagi rawatan menggunakan 0.4 g biopenjerap dalam Rajah 14(c), pengurangan koloni menjadi lebih jelas. Bilangan koloni yang tumbuh adalah jauh lebih sedikit dan tersebar secara tidak sekata pada permukaan agar. Keadaan ini menunjukkan bahawa peningkatan dos biopenjerap meningkatkan keberkesanan penyingkiran bakteria *E. coli.*

Seterusnya, Rajah 14(d) yang mewakili rawatan menggunakan 0.6 g biopenjerap menunjukkan bilangan koloni paling rendah antara semua sampel rawatan. Hanya beberapa koloni kecil dapat diperhatikan pada permukaan agar. Pemerhatian ini membuktikan bahawa dos biopenjerap yang lebih tinggi memberikan kesan antimikrob yang lebih berkesan terhadap bakteria E. coli.

Keberkesanan ini berkemungkinan disumbangkan oleh kehadiran sebatian bioaktif daripada bunga cengkih seperti eugenol, iaitu sebatian fenolik utama yang mempunyai sifat antimikrob yang tinggi (Tariq et al., 2025). Eugenol bertindak dengan merosakkan integriti dinding dan membran sel bakteria melalui sifat hidrofobiknya yang membolehkannya menembusi lapisan membran sel *E. coli* . Gangguan terhadap membran ini menyebabkan kebocoran komponen penting sel seperti ion, ATP dan protein, seterusnya membawa kepada kematian sel bakteria. Selain itu, eugenol juga dapat menghalang aktiviti enzim penting untuk metabolisme mikroorganisma serta mencetuskan penghasilan spesies oksigen reaktif (ROS) yang menyebabkan tekanan oksidatif dan kerosakan DNA bakteria (J. Xu et al., 2016). Eugenol turut berupaya menghalang pembentukan biofilem bakteria yang sering meningkatkan ketahanan mikroorganisma terhadap agen antimikrob (Bai et al. 2022). Oleh itu, kehadiran eugenol dalam ekstrak bunga cengkih dipercayai memainkan peranan penting dalam meningkatkan kadar penyingkiran *E. coli* daripada air.Peningkatan dos biopenjerap menyediakan lebih banyak tapak aktif untuk interaksi dengan bakteria, sekali gus meningkatkan kadar penyingkiran *E. coli* daripada air.

JADUAL 5. Bilangan koloni *E. coli* sebelum dan selepas rawatan menggunakan biopenjerap kulit nanas yang diubah suai dengan cengkih pada dos berbeza, dibandingkan dengan piawaian INQWS.

| Dos bioepenjerap (g) | Jumlah *E.coli* | | | INQWS piawaian |
|---|---|---|---|---|
| | Sebelum proses penjerapan ($\times 10^3$) | Selepas proses penjerapan ($\times 10^3$) | Peratusan penyingkiran (%) | |
| 0.2 | 390 | 72 | 81.54 | $5\times10^3$ |
| 0.4 | 390 | 30 | 92.31 | |
| 0.6 | 390 | 15 | 96.15 | |

Berdasarkan Jadual 5, jumlah awal *E. coli* sebelum proses penjerapan bagi semua sampel adalah $390 \times 10^3$ CFU/mL. Selepas rawatan menggunakan 0.2 g biopenjerap, jumlah *E. coli* menurun kepada $72 \times 10^3$ CFU/mL dengan peratus penyingkiran sebanyak 81.54%. Apabila dos biopenjerap ditingkatkan kepada 0.4 g, jumlah koloni berkurang kepada $30 \times 10^3$ CFU/mL, bersamaan 92.31% penyingkiran. Pengurangan paling ketara dicatatkan pada dos 0.6 g apabila jumlah *E. coli* selepas rawatan hanya 15 $\times 10^3$ CFU/mL dengan kecekapan penyingkiran mencapai 96.15%.

Hal ini menunjukkan hubungan langsung antara peningkatan dos biopenjerap dengan keberkesanan penyingkiran bakteria. Semakin tinggi dos biopenjerap digunakan, semakin besar luas permukaan dan bilangan tapak aktif yang tersedia untuk proses penjerapan serta interaksi antimikrob daripada ekstrak cengkih.

Walau bagaimanapun, keputusan selepas rawatan masih melebihi piawaian *Interim National Water Quality Standards* (INWQS) iaitu $5 \times 10^3$ CFU/mL. Ini menunjukkan bahawa walaupun biopenjerap kulit nanas terubah suai dengan cengkih berjaya mengurangkan pencemaran *E. coli* secara signifikan, pengoptimuman parameter seperti masa sentuhan, pH dan dos biopenjerap masih diperlukan untuk mencapai tahap piawaian yang ditetapkan. Secara keseluruhannya, keputusan ini membuktikan bahawa biopenjerap yang dibangunkan mempunyai potensi sebagai bahan rawatan air yang efektif melalui gabungan mekanisme penjerapan dan aktiviti antimikrob.

JADUAL 6. Perbandingan Penggunaan Penjerap daripada Sisa Pertanian dalam Kajian-Kajian Lain

| Analit | Biopenjerap | Matriks | Parameter | | | Penjerapan(%) | Teknik Analisis | Rujukan |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Dos Biopenjerap (g) | Masa Sentuhan (min) | pH | | | |
| $Cu^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ | Pengubahsuaian kulit nenas dengan bunga cengkih | Air sungai | 0.6 | 30 | 4 | $Cu^{2+}$ - 89.84% $Mg^{2+}$ - 79.88% $Ni^{2+}$ - 66.29% $Zn^{2+}$ - 68.44% | AAS | Kajian ini |
| $Pb^{2+}$ | Kulit nenas | Air sisa | 0.3 | 5 | 4 | > 95.6 | N/A | (Saraswaty et al. 2024) |
| $Fe^{2+}$ | Kulit nenas | N/A | 2 | 150 | N/A | 48.86 | ICP-MS | (Abd Ghapar et al. 2024) |
| $Fe^{2+,}$ $Zn^{2+}$ | Pengubahsuaian kulit tembikai dengan bunga cengkih | Air sungai | 7.0 | - | 6.5 | Zn (II) - 80 Fe (II) - 70 | XRF | (Othman et al. 2018) |
| $Cr^{4+}$ | Serbuk kayu pokok semambu | N/A | 4.0 | 60 | 2 | 90 | Spektroskopi Putaran Elektron (ESR) | (Vinodhini & Das, 2009) |
| $Cr^{3+}$ | Kulit oren terubahsuai | Ais sisa | 4.0 | 4 320 | 4 | 82 | N/A | (Marin et al. 2010) |
| $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ | Sekam padi | Air industri daripada penyaduran | 0.6 | 120 | 6-7 | $Cu^{2+}$- 98.17 $Ni^{2+}$ - 96.95 | N/A | (Hegazi, 2013) |
| $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ | Sekam padi | Air sisa makanan | 5 | 60 | $Zn^{2+}$ - 7 $Pb^{2+}$ - 9 | $Zn^{2+}$ - 70 $Pb^{2+}$ - 96.8 | AAS | (Elhan et al. 2011) |
| $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$ | Kulit nenas | Air sisa | N/A | 30 | 4 | $Cd^{2+}$ - 90 $Pb^{2+}$ - 87 | N/A | (Ahmad et al. 2016) |
| $Cd^{2+}$ | Kulit pisang | Air sisa | 0.4 | 20 | 9 | 71.2 | MP-AES | (Razak et al. 2019) |
| $Cd^{2+}$ | Kulit manggis | Air sisa | 0.4 | 20 | 9 | 75 | MP-AES | (Razak et al. 2019) |
| $Fe^{2+}$ | Tongkol jagung | Air sisa | 2.5 | 70 | 4 | 90-92 | AAS | (Olufemi, 2017) |
| $Cr^{2+}$ | Hampas tebu | Air sisa | 1.5 | 59 | 5 | 90-92 | AAS | (Olufemi, 2017) |
| $Cd^{2+}$, $Cr^{2+,}$ $Pb^{2+}$ | Kulit nenas | Air sisa | 12 | 90 | 9 | $Cd^{2+}$ - 98.44 $Cr^{2+}$ - 88.35 | AAS | (Yusoff et al. 2020) |

Berdasarkan Jadual 6, kajian ini menunjukkan bahawa biopenjerap kulit nanas yang diubah suai dengan bunga cengkih mempunyai potensi yang baik dan kompetitif berbanding biopenjerap berasaskan sisa pertanian lain yang telah dilaporkan dalam kajian terdahulu. Dalam kajian ini, penjerapan optimum dicapai pada dos biopenjerap yang rendah iaitu 0.6 g, masa sentuhan 30 minit dan pH 4 dengan kecekapan penyingkiran Cu, Mg, Ni dan Zn masing-masing mencapai 89.84%, 79.88%, 66.29% dan 68.44%.

Jika dibandingkan dengan kajian lain yang menggunakan kulit nanas sebagai biopenjerap, Ahmad et al. (2016) melaporkan penyingkiran Cd dan Pb masing-masing sebanyak 90% dan 87% pada pH 4 dan masa sentuhan 30 minit, manakala Saraswaty et al. (2024) memperoleh penyingkiran $Pb^{2+}$ melebihi 95.6% menggunakan hanya 0.3 g biopenjerap dalam tempoh 5 minit. Yusoff et al. (2020) pula melaporkan kecekapan penjerapan yang tinggi bagi Cd dan Cr, namun memerlukan dos biopenjerap yang jauh lebih tinggi iaitu 12 g serta masa sentuhan yang lebih lama iaitu 90 minit pada pH 9. Abd Ghapar et al. (2024) menunjukkan penyingkiran Fe yang lebih rendah iaitu 48.86% walaupun menggunakan 2 g kulit nanas dan masa sentuhan selama 150 minit.

Perbandingan ini menunjukkan bahawa pengubahsuaian kulit nanas dengan bunga cengkih dalam kajian ini berjaya meningkatkan prestasi penjerapan logam dengan penggunaan dos biopenjerap yang lebih rendah dan masa sentuhan yang lebih singkat berbanding beberapa kajian terdahulu. Kehadiran sebatian bioaktif seperti eugenol daripada bunga cengkih berkemungkinan menyumbang kepada peningkatan bilangan tapak aktif dan interaksi antara ion logam dengan permukaan biopenjerap. Oleh itu, biopenjerap yang dihasilkan dalam kajian ini berpotensi sebagai alternatif yang efektif, mesra alam dan kos rendah untuk rawatan air tercemar logam berat.

Secara umum, kebanyakan kajian terdahulu turut menunjukkan bahawa bahan buangan pertanian seperti kulit nanas, sekam padi, kulit oren, kulit pisang, hampas tebu dan tongkol jagung berupaya bertindak sebagai penjerap logam berat yang efektif. Walau bagaimanapun, sesetengah kajian memerlukan dos biopenjerap yang lebih tinggi atau masa sentuhan yang lebih lama untuk mencapai kecekapan penyingkiran yang tinggi.

Berbanding kajian lain, biopenjerap dalam kajian ini menunjukkan kelebihan dari segi penggunaan dos yang rendah, masa rawatan yang lebih singkat serta keupayaan menyingkirkan beberapa jenis logam berat secara serentak. Selain itu, kajian ini telah membuktikan noveltinya dengan turut menilai kesan penggunaan biopenjerap untuk aktiviti antimikrob terhadap E. coli, yang kurang diberi perhatian dalam kebanyakan kajian terdahulu.

Keputusan kajian membuktikan bahawa pengubahsuaian kulit nanas dengan bunga cengkih dan pengaktifan $ZnCl_2$ berjaya meningkatkan prestasi biopenjerap, sekali gus menjadikannya bahan penjerap yang berpotensi untuk aplikasi rawatan air yang mampan, mesra alam dan berkos rendah. Keberkesanan ini dikaitkan dengan kehadiran sebatian aktif dalam kumpulan alkohol yang diketahui mempunyai sifat antimikrob, yang berfungsi melalui perosakan dinding sel atau gangguan membran sitoplasma, seperti yang dilaporkan oleh S. Singh et al. (2022).

## KESIMPULAN

Kajian ini menunjukkan bahawa kulit nanas yang diubah suai dengan ekstrak bunga cengkih berpotensi tinggi sebagai biopenjerap mesra alam, berkos rendah dan efektif bagi penyingkiran logam berat seperti Cu, Ni, Mg dan Zn serta patogen seperti *Escherichia coli* daripada air sisa. Pendekatan ini bukan sahaja memanfaatkan sisa pertanian secara lestari, malah menyumbang kepada pembangunan bahan rawatan air yang lebih mampan dan selamat untuk alam sekitar. Proses pengaktifan kimia menggunakan $ZnCl_2$ telah berjaya meningkatkan bilangan tapak aktif serta luas permukaan biopenjerap, sekali gus mempertingkatkan kecekapan penjerapan logam berat. Di samping itu, pengubahsuaian menggunakan ekstrak bunga cengkih memberikan nilai tambah melalui kehadiran sebatian bioaktif seperti eugenol yang menyumbang kepada sifat antimikrob.

Walau bagaimanapun, kajian ini masih mempunyai beberapa keterbatasan yang perlu diberi perhatian. Dari segi pencirian, analisis FESEM dan EDX telah membuktikan pengubahsuaian permukaan biopenjerap, namun penambahan analisis kuantitatif seperti luas permukaan spesifik dan saiz pori menggunakan kaedah Brunauer–Emmett–Teller (BET) akan memperkukuh lagi penilaian sifat fizikal bahan. Keupayaan regenerasi dan kebolehgunaan semula biopenjerap terutamanya dalam aspek kestabilan jangka panjang biopenjerap terhadap variasi pH, suhu dan kewujudan ion atau bahan pencemar lain belum dikaji secara mendalam bagiaplikasi rawatan air berterusan.. Bagi kajian masa hadapan, penyelidikan dicadangkan untuk diperluaskan dengan kajian isoterma penjerapan (*Langmuir dan Freundlich*), dan pemodelan kinetik penjerapan. Pendekatan ini akan memberikan pemahaman yang lebih menyeluruh terhadap mekanisme penjerapan serta meningkatkan potensi aplikasi sebenar bahan ini dalam sistem rawatan air berskala industri.

## PENGHARGAAN

Setinggi-tinggi penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia dan Universiti Kebangsaan Malaysia atas sokongan yang diberikan dalam menjayakan kajian ini melalui Geran Universiti Penyelidikan (GUP-2024-094 Noorashikin Md Saleh).

## PENGISYTIHARAN KEPENTINGAN BERSAING

Tiada.

## RUJUKAN

Abd Ghapar, N.F., Abu Samah, R. & Abd Rahman, S. 2020. Pineapple peel waste adsorbent for adsorption of Fe(III). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 991(1): 012093. https://doi.org/10.1088/1757-899X/991/1/012093

Abd Ghapar, N.F., Abu Samah, R., Abdul Wahab, M.S., Abd Rahman, S. & Othman, M.H.D. 2024. An insight into pineapple peel waste adsorbent for iron contaminated water through kinetic and isotherm study. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 28(2): 397–411.

Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A. & Zahran, E.M. 2015. Cost effective adsorption of aluminium and iron from synthetic and real wastewater by rice hull activated carbon (RHAC). *American Journal of Analytical Chemistry* 6(1): 71–83. https://doi.org/10.4236/ajac.2015.61007

Acharya, J., Kumar, U. & Rafi, P.M. 2018. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent: A review. *International Journal of Current Engineering and Technology* 8(3).

Ahluwalia, S.S. & Goyal, D. 2005. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in Life Sciences* 5(2): 158–162.

Ahmad, A., Khatoon, A., Mohd-Setapar, S.H., Kumar, R. & Rafatullah, M. 2016. Chemically oxidized pineapple fruit peel for the biosorption of heavy metals from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 57(14): 6432–6442. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1005150

Ahmadi, A., Foroutan, R., Esmaeili, H. & Tamjidi, S. 2020. The role of bentonite clay and bentonite clay@ $MnFe_2O_4$ composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research* 27(12): 14044–14057.

Bai, J., Li, J., Chen, Z., Bai, X., Yang, Z., Wang, Z. & Yang, Y. 2022. Antibacterial activity and mechanism of clove essential oil against foodborne pathogens. *LWT* 173: 114249.

Demirbas, A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157(2–3): 220–229.

Asrari, E., Hossein, T. & Haghshenas, M. 2010. Removal of Zn(II) and Pb(II) ions using rice husk in food industrial wastewater. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 14(4): 159–162. https://doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63306

Gupta, S. & Kumar, A. 2019. Removal of nickel(II) from aqueous solution by biosorption on *Aloe barbadensis* Miller waste leaves powder. *Applied Water Science* 9: 96. https://doi.org/10.1007/s13201-019-0973-1

Hegazi, H.A. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* 9(3): 276–282.

Idris, A., Ismail, N.S.M., Hassan, N., Misran, E. & Ngomsik, A.F. 2012. Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(5): 1582–1589.

Ishak, A.R., Razak, A.H., Sapuan, M.A., Bahrum, M.A., Ismail, R. & Mohd Tahir, M.P. 2020. Removal of cadmium from aqueous solution using agriculture waste as biosorbent. *Healthscope: The Official Research Book of Faculty of Health Sciences, UiTM* 1: 165–168.

Jabatan Alam Sekitar Malaysia. 2009. *Peraturan-Peraturan Kualiti Alam Sekeliling (Efluen Perindustrian) 2009 [P.U.(A) 434/2009]*. Malaysia: Jabatan Alam Sekitar.

Joga Rao, H. 2021. Characterization studies on adsorption of lead and cadmium using activated carbon prepared from waste tyres. *Nature Environment and Pollution Technology* 20(2): 561–568. https://doi.org/10.46488/NEPT.2021.v20i02.012

Kainth, S., Sharma, P. & Pandey, O.P. 2024. Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials. *Applied Surface Science Advances* 19: 100562.

Linh, N.M. 2025. Utilizing pineapple peel crosslinked chitosan as an eco-friendly biosorbent for heavy metal removal: A circular economy perspective. *Science & Technology Development Journal – Science of the Earth & Environment* 9(1): 1076–1085. https://doi.org/10.32508/stdjsee.v9i1.815

Macena, M., Pereira, H., Cruz-Lopes, L., Grosche, L. & Esteves, B. 2025. Competitive adsorption of metal ions by lignocellulosic materials: A review of applications, mechanisms and influencing factors. *Separations* 12(3): 70. https://doi.org/10.3390/separations12030070

Marín, A.B.P., Ortuño, J.F., Aguilar, M.I., Meseguer, V.F., Sáez, J. & Lloréns, M. 2010. Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste. *Biochemical Engineering Journal* 53(1): 2–6.

Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R. & Ragadhita, R. 2019. How to read and interpret FTIR spectroscope of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology* 4(1): 97–118. https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806

Noorashikin, M.S., Mohamad, S. & Abas, M.R. 2013. Cloud point extraction (CPE) of parabens using nonionic surfactant phase separation. *Separation Science and Technology* 48(11): 1675–1681. https://doi.org/10.1080/01496395.2012.756034

Noorashikin, M.S., Mohamad, S. & Abas, M.R. 2016. Determination of parabens in water samples by cloud point extraction and aqueous two-phase extraction using high-performance liquid chromatography. *Desalination and Water Treatment* 57(47): 22353–22361. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1131749

Norseyrihan, M.S., Noorashikin, M.S., Adibah, M.S.N. & Yusoff, F. 2016. Cloud point extraction of methylphenol in water samples with low viscosity of non-ionic surfactant Sylgard 309 coupled with high-performance liquid chromatography. *Separation Science and Technology* 51(14): 2386–2393. https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1207666

Olufemi, A.S. 2017. Agricultural waste adsorbents for heavy metals removal from wastewater. *Physical Chemistry Science Journal* 5(2).

Oo, C.W., Kassim, M.J. & Pizzi, A. 2009. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper(II) and lead(II). *Industrial Crops and Products* 30(1): 152–161.

Othman, N., Azhar, N., Megat Abdul Rani, P.S. & Mohamed Zaini, H. 2016. Metal removal and antimicrobial properties of watermelon rind modified with clove. *MATEC Web of Conferences* 78: 01028. https://doi.org/10.1051/matecconf/20167801028

Park, R., Kim, G., Shen, L., Hong, M. & Navarro, A.E. 2020. Batch adsorption of heavy metals onto chai tea residues for the bioremediation of contaminated solutions. *Sains Malaysiana*.

Radzali, S.A., Markom, M. & Md Saleh, N. 2022. Parameter effects and optimisation in supercritical fluid extraction of phenolic compounds from *Labisia pumila*. *Separations* 9(12).

Rao, R.A.K. & Khan, U. 2017. Adsorption of Ni(II) on alkali treated pineapple residue (*Ananas comosus* L.): Batch and column studies. *Groundwater for Sustainable Development* 5: 244–252.

Saraswaty, V., Aji, E.S., Hanifah, A., Ratnaningrum, D., Ardiansyah, A. & Setiyanto, H. 2024. Adsorption of Pb(II) ions using a biosorbent derived from pineapple peel. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 1388(1): 012032. https://doi.org/10.1088/1755-1315/1388/1/012032

Sazali, N., Harun, Z. & Sazali, N. 2020. A review on batch and column adsorption of various adsorbent towards the removal of heavy metal. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 67(2): 66–88.

Singh, S., Datta, R., Johri, P. & Trivedi, M. eds. 2022. *Phytopharmaceuticals and Biotechnology of Herbal Plants*. Boca Raton, FL: CRC Press. https://doi.org/10.1201/b22917

Sukhikh, S., Prosekov, A., Ivanova, S., Maslennikov, P., Andreeva, A., Budenkova, E., Kashirskikh, E., Tcibulnikova, A., Zemliakova, E., Samusev, I. & Babich, O. 2022. Identification of metabolites with antibacterial activities by analyzing the FTIR spectra of microalgae. *Life* 12(9): 1395.

Tariq, H., Alhudhaibi, A.M. & Abdallah, E.M. 2025. *Syzygium aromaticum* (clove buds) as a natural antibacterial agent: A promising alternative to combat multidrug-resistant bacteria. *Frontiers in Microbiology* 16: 1674590. https://doi.org/10.3389/fmicb.2025.1674590

Tsezos, M., Remoundaki, E. & Hatzikioseyian, A. 2006. Biosorption: Principles and applications for metal immobilization from wastewater streams. In *Clean Production and Nanotechnologies*, 23–33.

Vinodhini, V. & Das, N. 2009. Mechanism of Cr(VI) biosorption by neem sawdust. *American-Eurasian Journal of Scientific Research* 4(4): 324–329.

Xu, J., Liu, T., Hu, Q. & Cao, X. 2016. Chemical composition, antibacterial properties and mechanism of action of essential oil from clove buds against *Staphylococcus aureus*. *Molecules* 21(9): 1194. https://doi.org/10.3390/molecules21091194

Yusoff, A.H., Mohammad, R., Mohamad, M., Sulaiman, A.Z., Che Zaudin, N.A., Rosmadi, N., Aqsa, F., Yusoff, M. & Teo, P.T. 2020. Potential of agricultural waste material (*Ananas cosmos*) as biosorbent for heavy metal removal in polluted water. *Materials Science Forum* 1010: 489–494. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1010.489