

**PENCIRIAN FILEM NIPIS KALIKSARINA DIDOP DENGAN NANOTIUB  
KARBON UNTUK PENGESANAN ION Cd<sup>2+</sup>**

**AMIRA SHAKILA BINTI RAZALI**

**TESIS DIKEMUKAKAN BAGI MEMENUHI SYARAT UNTUK MEMPEROLEHI  
IJAZAH SARJANA SAINS (FIZIK BAHAN)  
(MOD PENYELIDIKAN)**

**FAKULTI SAINS DAN MATEMATIK  
UNIVERSITI PENDIDIKAN SULTAN IDRIS**

**2016**

## ABSTRAK

Tujuan utama kajian ini adalah mengkaji kesan pengaruh pendopan nanotub karbon (NTK) ke atas struktur dua jenis kaliks[8]arina dengan menggunakan kaedah salutan berputar. Sampel kaliks[8]arina + NTK dalam bentuk filem nipis disediakan melalui pencampuran kaliks[8]arina dengan NTK di mana kaliks[8]arina dilarutkan dalam kloroform terlebih dahulu dan memberi kepekatan 0.2 mg/ml. Pada permulaan kajian, sifat-sifat molekul kaliks[8]arina melalui penghasilan filem Langmuir telah dikaji dan dibincangkan dari segi tekanan permukaan-kawasan ( $\Pi$ -A) isoterma tanpa NTK. Seterusnya, filem nipis yang dihasilkan melalui kaliks[8]arina didopkan dengan NTK telah dianalisis dengan menggunakan mikroskop elektron pengimbas pancaran medan (FESEM), mikroskop elektron penghantar (STEM), spektroskopi Raman dan penduga empat titik dalam menentukan ciri-ciri arus-voltan dan kekonduksian sampel. Keupayaan permukaan ( $\Delta V$ ) juga turut dilakukan untuk menentukan keupayaan sampel dalam pengaliran elektron. Hasil kajian FESEM dan STEM menunjukkan kaliks[8]arina yang dikompositkan bersama NTK telah menambahkan diameter NTK dengan nilai 41.6 nm bagi kaliks[8]arina I dan 45.3 nm bagi kaliks[8]arina II. Hasil dapatan daripada analisis Raman juga menunjukkan nisbah keamatian semakin meningkat dengan sampel yang telah dikompositkan iaitu 0.93 (kaliks[8]arina I) dan 1.01 (kaliks[8]arina II) bagi sampel yang dihasilkan pada nisbah 2:1. Seterusnya, dengan pertambahan nisbah pendopan NTK pada kaliks[8]arina ini, keupayaan permukaan ( $\Delta V$ ) juga semakin bertambah. Justeru, kekonduksian sampel nanokomposit turut bertambah dengan bacaan  $3.0116 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$  (kaliks[8]arina I) dan  $9.3322 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$  (kaliks[8]arina II) berbanding sampel tanpa NTK. Sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK juga telah diuji keupayaannya dalam larutan ion Cd<sup>2+</sup>. Berdasarkan pengujian ini, pendopan NTK ke atas kaliks[8]arina telah meningkatkan kadar pengesanan ion Cd<sup>2+</sup> di mana kaliks[8]arina yang dikompositkan bersama NTK telah membuka lebih besar kawasan kaviti yang mendorong lebih banyak ion Cd<sup>2+</sup> dikesan. Kesimpulannya, pengesanan terhadap ion Cd<sup>2+</sup> oleh sampel nanokomposit ini memberi hasil kajian yang baik dan implikasi daripada kajian ini memberi peluang yang cerah dalam pembangunan penderia yang berkebolehan mengesan pencemaran logam berat dalam air.

## CHARACTERISATION OF CALIXARENE THIN FILMS DOPED WITH CARBON NANOTUBES FOR DETECTION OF Cd<sup>2+</sup> IONS

### ABSTRACT

The main objective of this study is to examine the influence of doping carbon nanotubes (CNTs) on two types of calix[8]arene using spin coating method. Samples of calix[8]arene + CNTs in the form of thin films were prepared from a mix of calix[8]arene with CNTs which the calix[8]arene has been dissolved in chloroform to give a concentration of 0.2 mg/ml. At the beginning of the study, the properties of calix[8]arene molecules have been studied and discussed in terms of surface pressure-area ( $\Pi$ -A) isotherm without CNTs through the production of Langmuir Films. Then, the thin film that developed from calix[8]arene that doped with CNTs were analyzed using field emission scanning electron microscope (FESEM), scanning transmission electron microscope (STEM), Raman spectroscopy and four point probe for current-voltage IV measurements. Besides that, the surface potential ( $\Delta V$ ) was also being determineds to study the ability of these samples in their electric current flow property. The FESEM and STEM results indicated that the composite of both calix[8]arene with CNTs has increased the diameters of CNTs with a value of 41.6 nm for calix[8]arene I and 45.3 nm for calix[8]arene II. From the Raman analyze also showed that the ratio intensity increased with the sample that have been composited, 0.93 (calix[8]arene I) and 1.01 (calix[8]arene II) in the ratio 2:1. The addition of CNTs in the sample of calix[8]arene has improved the surface potential property. It is also found that the electrical conductivity has been increased to  $3.0116 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$  for calix[8]arene I and  $9.3322 \times 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$  for calix[8]arene II as compared with their respective original compounds without CNTs. Calix[8]arene + CNTs sample were tested in the presence of Cd<sup>2+</sup> ions. Based on this test, doping of CNTs on calix[8]arene showed well-defined response towards the Cd<sup>2+</sup> ions. This is due to the cavity of calix[8]arene that opens up as more functionalities are attached to its lower rims, resulting in a large cavity that can accommodate more Cd<sup>2+</sup> ions. As a conclusion, the detections of Cd<sup>2+</sup> from calix[8]arene + CNTs gave good reviews and the implications of this study allows the development of the sensor for detections of heavy metal pollution in water.

## KANDUNGAN

### Muka Surat

PENGAKUAN	ii
PENGHARGAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KANDUNGAN	vi
SENARAI JADUAL	xi
SENARAI RAJAH	xiii
SENARAI SIMBOL	xvii
SENARAI SINGKATAN	xviii

### BAB 1 PENDAHULUAN

1.1	Pengenalan	1
1.2	Pernyataan Masalah	3
1.3	Kepentingan Kajian	7
1.4	Objektif Kajian	9
1.5	Skop Kajian	10
1.6	Organisasi Penulisan	11

## BAB 2 TINJAUAN LITERATUR

2.1 Pengenalan	12
2.2 Kimia Supramolekul	13
2.3 Bahan Organik Kaliksarina	15
2.3.1 Struktur Kaliksarina	16
2.3.2 Sifat Fizikal Kaliksarina	18
2.3.3 Pengkompleksan Perumah-Tetamu Kaliksarina	19
2.3.4 Aplikasi Kaliksarina sebagai Penderia	22
2.4 Penderia	24
2.4.1 Sistem Penderia	26
2.4.2 Ciri-Ciri Penderia	27
2.5 Penderia Berasaskan Bahan Nanokomposit	29
2.6 Nanokomposit Kaliksarina-NTK	30
2.7 Nanotub Karbon	32
2.8 Teknik Pencirian	35
2.8.1 Kaedah Filem Langmuir	35
2.8.1.1 Sejarah Filem Langmuir	36
2.8.1.2 Konsep Asas Kaedah Filem Langmuir	38
2.8.1.3 Tekanan Permukaan-Kawasan ( $\Pi$ -A)	40
Isoterma	
2.8.2 Kaedah Mikroskop Elektron Pengimbas Pancaran	42
Medan	
2.8.3 Kaedah Analisis Sebaran Tenaga Sinar-X	43

2.8.4	Kaedah Spektroskopi Raman	44
2.9	Penutup	46

### **BAB 3 METODOLOGI**

3.1	Pengenalan	48
3.2	Bahan	48
3.2.1	Kaliksarina	49
3.2.2	Kloroform	50
3.2.3	Nanotiub Karbon	51
3.2.4	Kadmium	51

3.3.1	Penyediaan Substrat	54
3.3.2	Penyediaan Filem Nipis	55
3.4	Carta Alir Penyediaan dan Pencirian Sampel	57
3.5	Kaedah Pencirian	59
3.5.1	Tekanan Permukaan-Kawasan ( $\Pi$ -A) Isoterma	60
3.5.2	Keupayaan Permukaan, $\Delta V$	65
3.5.3	Mikroskop Elektron Pengimbas Pancaran Medan Dan Sebaran Tenaga Sinar-X (EDX)	66
3.5.4	Mikroskop Elektron Penghantar (STEM)	68
3.5.5	Analisa Spektroskopi Raman	68
3.5.6	Pencirian Arus-Voltan (I-V)	70
3.5.7	Pencirian Kekonduksian Elektrik	73

3.6	Ujian Pengesanan Ion Cd <sup>2+</sup>	75
3.6.1	Penyediaan Larutan dan Sampel Kaliks[8]arina dalam Larutan Ion Cd <sup>2+</sup>	76
3.7	Penutup	77

#### **BAB 4 HASIL DAN PERBINCANGAN**

4.1	Pengenalan	78
4.2	Ringkasan hasil kajian	78
4.3	Pencirian Molekul Kaliks[8]arina	81
4.3.1	Tekanan Permukaan-Kawasan Isoterma	82
4.3.2	Perbandingan Saiz Molekul Kaliks[8]arina	85
4.4	Pencirian Filem Nipis Nanokomposit Kaliks[8]arina + NTK	90
4.4.1	Keupayaan Permukaan, $\Delta V$	90
4.4.2	Analisis Mikroskop Elektron Pengimbas Pancaran Medan (FESEM)	94
4.4.3	Analisis Mikroskop Elektron Penghantar (STEM)	98
4.4.4	Analisis Spektroskopi Raman	100
4.4.5	Analisis Arus-Voltan (I-V)	104
4.4.6	Analisis Kekonduksian Elektrik	107
4.5	Ujian Pengesanan Ion Cd <sup>2+</sup>	110
4.5.1	Keupayaan Permukaan, $\Delta V$	112
4.5.2	Morfologi Sampel	116

4.5.3 Analisis Sebaran Tenaga Sinar-X (EDX)	118
4.6 Penutup	120
<b>BAB 5 KESIMPULAN DAN CADANGAN</b>	
5.1 Pengenalan	121
5.2 Kesimpulan	121
5.3 Cadangan	126
<b>RUJUKAN</b>	130
<b>LAMPIRAN</b>	141

## SENARAI JADUAL

<b>No Jadual</b>		<b>Muka surat</b>
1.1	Bilangan batang sungai yang diawasi Jabatan Alam Sekitar	4
2.1	Pengkelasan Penderia	25
3.1	Struktur molekul, jisim molekul dan penamaan IUPAC bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II	50
3.2	Ringkasan penyediaan dan pencirian sampel kaliks[8]arina, kaliks[8]arina + NTK dan kaliks[8]arina +NTK + Cd <sup>2+</sup>	53
3.3	Pembolehubah ujikaji pencirian I-V pada suhu bilik	72
4.1	Nilai luas permukaan dan jejari molekul kaliks[8]arina I	86
4.2	Nilai luas permukaan dan jejari molekul kaliks[8]arina II	86
4.3	Nilai $\Delta V$ dan bilangan lapisan sampel kaliks[8]arina I + NTK	91
4.4	Nilai $\Delta V$ dan bilangan lapisan sampel kaliks[8]arina II + NTK	91
4.5	Ringkasan diameter bagi nanotub karbon dan kaliks[8]arina	96
4.6	Nilai puncak D, nilai puncak G dan nilai nisbah keamatan bagi sampel kaliks[8]arina I + NTK	102
4.7	Nilai puncak D, nilai puncak G dan nilai nisbah keamatan bagi sampel kaliks[8]arina II + NTK	103
4.8	Nilai kerintangan, kekonduksian dan ketebalan sampel kaliks[8]arina I + NTK	108
4.9	Nilai kerintangan, kekonduksian dan ketebalan sampel kaliks[8]arina II + NTK	108
4.10	Nilai $\Delta V$ sebelum dan selepas diuji dengan ion Cd <sup>2+</sup> bagi sampel kaliks[8]arina I + NTK	113



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

- 4.11 Nilai  $\Delta V$  sebelum dan selepas diuji dengan ion  $Cd^{2+}$  113  
bagi sampel kaliks[8]arina II + NTK
- 4.12 Peratusan berat unsur dalam sampel kaliks[8]arina + 118  
NTK dari analisis EDX



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

## SENARAI RAJAH

<b>No Rajah</b>	<b>Muka surat</b>
1.1 Antara masalah kesihatan yang akan dihadapi sekiranya minum air tercemar	6
2.1 Lakaran pembentukan pengkompleksan perumah-tetamu	14
2.2 Struktur molekul eter mahkota, siklodekterins dan kaliksarina	15
2.3 Struktur asas molekul kaliksarina	17
2.4 Pengkompleksan bersangkar antara p-tertbutilkaliks[4]arina dan n-butilamine	21
2.5 Carta alir sistem penderia	26
2.6 Interaksi antara sebatian kaliksarina dan NTK	31
2.7 Penghibridan ikatan $sp^3$ pada karbon	32
2.8 Struktur NTK (a) NTK dinding tunggal (b) NTK multi-dinding	34
2.9 Bahagian kepala dan bahagian ekor pada struktur sebuah molekul yang bersifat amfifilik	36
2.10 Lakaran kaedah Langmuir-Blodgett filem	38
2.11 Contoh molekul bahan yang disebarluaskan di atas subfasa air	39
2.12 Lakaran graf $\Pi$ -A isoterma	41
2.13 Prinsip kerja FESEM berfungsi	43
2.14 Teknik Spektroskopi Raman	45
3.1 Struktur kimia kloroform, $CHCl_3$	51
3.2 Mesin gelombang ultrasonik yang digunakan untuk mencuci substrat	54



3.3	Penghasilan filem nipis kaliks[8]arina+NTK menggunakan teknik salutan berputar	56
3.4	Carta alir penyediaan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK	58
3.5	Senarai teknik pencirian filem nipis kaliks[8]arina, kaliks[8]arina+NTK dan kaliks[8]arina+NTK+ $Cd^{2+}$	59
3.6	LB <i>trough</i> yang digunakan dalam pencirian isoterma $\Pi$ -A kaliks[8]arina	60
3.7	Proses pemampatan molekul kaliks[8]arina pada permukaan air	63
3.8	Graf isoterma $\Pi$ -A kaliks[8]arina yang telah diektrapolasikan bagi menentukan tekanan permukaan per luas molekul, $A_0$	64
3.9	KSV <i>Surface Potential Sensor</i> dalam pengukuran keupayaan permukaan	66
3.10	<b>Mikroskop elektron pengimbang pancaran medan (FESEM)</b>	67
3.11	Renishaw InVia Raman Sektroskopi Raman	69
3.12	<i>Thermal Evaporator</i> yang digunakan untuk pemendapan emas pada sampel kaliks[8]arina + NTK	70
3.13	Lakaran penyediaan sampel kaliks[8]arina + NTK untuk pencirian I-V	71
3.14	Sistem pencirian I-V yang digunakan untuk sampel kaliks[8]arina + NTK	73
3.15	Lakaran pengaliran arus dalam sampel kaliks[8]arina + NTK	74
3.16	Carta alir penyediaan sampel kaliks[8]arina + NTK dalam ujian pengesahan ion $Cd^{2+}$	77
4.1	Ringkasan hasil kajian	80
4.2	Lakaran pembentukan satu lapisan filem molekul kaliks[8]arina menggunakan kaedah filem Langmuir	81





4.3	Graf isoterma $\Pi$ -A bagi kaliks[8]arina I	83
4.4	Graf isoterma $\Pi$ -A bagi kaliks[8]arina II	83
4.5	Perbezaan isoterma $\Pi$ -A kaliks[8]arina I dan II	88
4.6	Graf $\Delta V$ melawan nisbah sampel kaliks[8]arina + NTK bagi ketebalan 10 dan 20 lapisan mendapan bagi kaliks[8]arina I	93
4.7	Graf $\Delta V$ melawan nisbah sampel kaliks[8]arina + NTK bagi ketebalan 10 dan 20 lapisan mendapan bagi kaliks[8]arina II	94
4.8	Gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina I (b) kaliks[8]arina II (c) NTK (d) kaliks[8]arina I + NTK (e) kaliks[8]arina II + NTK	97
4.9	Imej STEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina I (b) kaliks[8]arina II (c) NTK (d) kaliks[8]arina I + NTK (e) kaliks[8]arina II + CNT	99



4.11	Spektrum Raman bagi sampel kaliks[8]arina II + NTK	101
4.12	Graf I-V sampel nanokomposit kaliks[8]arina I, kaliks[8]arina I + NTK dan NTK	105
4.13	Graf I-V sampel nanokomposit kaliks[8]arina II, kaliks[8]arina II + NTK dan NTK	106
4.14	Graf kekonduksian elektrik sampel kaliks[8]arina + NTK pada nisbah tertentu	110
4.15	Mekanism tindak balas kimia sampel kaliks[8]arina + NTK dengan ion $Cd^{2+}$	111
4.16	Graf peratusan peningkatan $\Delta V$ melawan nisbah kaliks[8]arina I	115
4.17	Graf peratusan peningkatan $\Delta V$ melawan nisbah kaliks[8]arina II	116
4.18	Gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina I + NTK (b) kaliks[8]arina I + NTK dengan ion $Cd^{2+}$	117





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

- 4.19 Gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina II + NTK (b) kaliks[8]arina II + NTK dengan ion Cd<sup>2+</sup> 117
- 4.20 Corak sebaran tenaga sinar-X (EDX) bagi sampel kaliks[8]arina I 119
- 4.21 Corak sebaran tenaga sinar-X (EDX) bagi sampel kaliks[8]arina II 119



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

## SENARAI SIMBOL

$\Pi$	Tekanan Permukaan
A	Luas Molekul
$A_0$	Optimum luas per molekul
$\gamma$	Tekanan permukaan air dengan kehadiran sampel
$\gamma_0$	Tekanan permukaan air tanpa kehadiran sampel
$\text{\AA}$	Amstrong
D	Puncak kerosakan ( <i>Defects</i> )
G	Puncak Grafit ( <i>Graphite</i> )
$I_D$	Keamatan pada puncak D
$I_G$	Keamatan pada puncak G
$\Delta V$	Keupayaan permukaan
V	Voltan
I	Arus
$\sigma$	Kekonduksian
$\rho$	Kerintangan
$\mu$	Mikro
Cd	Kadmium
Pb	Plumbum
Cu	Kuprum
Zn	Zink
Cr	Kromium
As	Arsenik

## SENARAI SINGKATAN

ALD	Pemendapan Lapisan Atom
CCD	Pembawa Cas Pengesan
CNT	Nanotub Karbon
CSD	Pemendapan Larutan Kimia
CVD	Pemendapan Wap Kimia Haba
EDX	Sebaran Tenaga Sinar-X
FESEM	Mikroskop Elektron Pengimbas Pancaran Medan
ITO	Timah Oksida Terdop Indium
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JAS	Jabatan Alam Sekitar
LB	<i>Langmuir Blodgett</i>
NMR	Resonans Magnetik Nuklear
STEM	Mikroskop Elektron Penghantar
XRD	Pembelauan Sinar-X

## BAB 1

### PENDAHULUAN



1.1



Pengenalan

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Air merupakan satu keperluan asas yang sangat penting dalam kehidupan manusia serta semua makluk di muka bumi ini, termasuk haiwan dan tumbuh-tumbuhan. Tanpa air, manusia tidak dapat untuk meneruskan kehidupan dan menjalankan aktiviti harian seperti penyediaan makanan, tujuan pembersihan, pertanian, kegunaan industri dan sebagainya. Air merupakan unsur kimia yang terdiri daripada gabungan dua unsur hidrogen dan satu unsur oksigen (Azan, 2005). Namun, sejak akhir-akhir ini air semakin hari semakin tercemar dan diragui tentang keselamatan penggunaannya. Hal ini berlaku mungkin disebabkan keghairahan manusia untuk mengejar sebuah negara maju yang berteraskan perindustrian dan pembangunan sehingga secara langsung atau tidak langsung telah menyebabkan berlakunya pencemaran alam sekitar terutama pencemaran air (Nor Azman, 2006).



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Secara amnya, sumber utama untuk mendapat bekalan air bersih adalah daripada sungai. Namun, sejak akhir-akhir ini kualiti air sungai amat membimbangkan. Menurut Jabatan Alam Sekitar (JAS), sumber air bersih yang dikatakan telah tercemar apabila berlakunya sebarang perubahan sifat fizikalnya seperti bau, rasa dan kandungan air (Hasan & Ismail, 1997). Selain itu, sekiranya terdapat bahan-bahan kimia seperti kadmium, plumbum, arsenik dan zink dalam kandungan air ini, kualiti air tersebut boleh terjejas dan bahaya penggunaannya (Musharafi et al., 2014).

Menurut Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974, pencemaran air adalah perubahan yang berlaku secara langsung atau tidak langsung terhadap sifat-sifat fizikal, biologi atau kimia pada alam sekitar yang melepaskan atau mengeluarkan bahan buangan



atau bahan ~~toksik ini sehingga menjelaskan kegunaannya dan menyebabkan suatu keadaan dalam bahaya serta memudaratkan kesihatan, keselamatan dan kebajikan orang awam atau kehidupan lain seperti burung, kehidupan liar, ikan dan kehidupan akuatik serta tumbuh-tumbuhan dalam air (Shamsuddin, 2003). Pencemaran air juga boleh ditakrifkan sebagai perubahan yang berlaku dari segi kandungan, keadaan dan warna sehingga tidak sesuai dan akan memberi kesan terhadap manusia apabila menggunakaninya (Fakroul Ridzuan, 2007).~~

Lazimnya, pencemaran air ini berlaku disebabkan dari pembuangan sisa kumbahan dan sisa pepejal dari kilang-kilang industri, aktiviti pertanian, najis ternakan dan pembuangan sampah-sarap ke dalam sungai. Kajian melaporkan hampir satu juta kilogram buangan sisa dimasukkan ke dalam sungai setiap hari akibat aktiviti pertanian, perindustrian dan penternakan (Choy et al., 2009). Isu masalah air tercemar





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

bukanlah satu isu baru untuk diketengahkan malah isu masalah air tercemar ini sudah sampai tahap membimbangkan. Walaupun pelbagai kajian telah dilakukan untuk mengenalpasti punca pencemaran. Namun begitu, kajian mengenai punca pencemaran air dan tahap kualiti air masih giat dijalankan dan diteruskan sehingga sekarang masih belum menemui jalan penyelesaian yang efektif dan berkesan dalam mengurangkan kadar pencemaran air ini.

Penggunaan penderia dalam mengesan kualiti atau kandungan logam berat dalam sungai yang tercemar merupakan salah satu kaedah penyelesaian dalam menyelesaikan isu masalah pencemaran air ini. Kaliksarina merupakan bahan yang sesuai dalam pembangunan penderia ini di mana struktur molekulnya yang mempunyai kawasan berongga di bahagian tengah berupaya memerangkap unsur kimia lain seperti kadmium, plumbum dan zink (Owens, 2005).



05



Perpustakaan Tuanku Bainun

Kampus Sultan Abdul Jalil Shah



PustakaTBainun



ptbupsi

Keunikan sifat kaliksarina yang boleh memerangkap dan melakukan pengkompleksan dengan bahan yang lain telah menyebabkan kaliksarina dijadikan bahan utama dalam kajian ini. Oleh yang demikian, fokus utama dalam kajian ini adalah pencirian filem nipis kaliksarina didop nanotub karbon untuk pengesanan ion  $Cd^{2+}$ .

## 1.2 Pernyataan Masalah

Di Malaysia, sungai merupakan punca utama untuk mendapat bekalan air bersih kepada seluruh penduduk Malaysia untuk menjalankan aktiviti rutin harian mereka.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Hampir 97% sungai di Malaysia dijadikan punca utama untuk mendapat bekalan air bersih (Malaysia Environmental Quality Report, 2014). Tetapi sejak kebelakangan ini, di dapatkan sumber air bersih berada dalam tahap membimbangkan.

Berdasarkan laporan JAS pada tahun 2014 ke atas 473 batang sungai di seluruh Malaysia, didapati hanya 244 batang sungai yang dikategorikan bersih, yang selebihnya adalah pada tahap membimbangkan iaitu 186 batang sungai sederhana tercemar dan 43 batang sungai dikategorikan paling teruk atau tercemar (Malaysia Environmental Quality Report, 2014). Jadual 1.1 menunjukkan bilangan batang sungai yang diawasi oleh JAS dari tahun 2011 hingga 2014.

Jadual 1.1



05 Bilangan batang sungai yang diawasi Jabatan Alam Sekitar dari tahun 2011 hingga 2014. Dipetik daripada Malaysia Environmental Quality Report, 2014

Kategori	Bil sungai tercemar mengikut tahun			
	2011	2012	2013	2014
Jumlah sungai diawasi	473	473	473	473
Bersih	275	278	275	244
Sederhana tercemar	159	161	173	186
tercemar	39	34	25	43

Berdasarkan laporan yang diberikan bahawa kualiti sungai di Malaysia pada 2014 adalah semakin merosot apabila bilangan sungai yang tercemar semakin bertambah iaitu sebanyak 43 batang sungai yang tercemar dan kotor jika dibandingkan tahun 2013 yang hanya 25 batang sungai yang tercemar. Sekiranya



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

masalah pencemaran air ini tidak di bendung dari sekarang, ini akan menimbulkan lebih banyak masalah terhadap kehidupan di dunia ini termasuklah manusia itu sendiri pada masa kini dan akan datang. Manusia boleh mendapat penyakit atau masalah kesihatan yang teruk sekiranya meminum atau menggunakan air yang tercemar ini yang mengandungi bakteria, virus, parasit dan bahan kimia iaitu logam berat yang berbahaya kepada tubuh badan manusia.

Logam berat adalah merujuk kepada unsur-unsur kimia logam yang secara relatifnya mempunyai ketumpatan yang tinggi. Justeru, pada kepekatan tertentu logam berat tersebut boleh menjadi racun dan sangat bahaya kepada kesihatan manusia. Selain itu, logam berat juga boleh dikategorikan sebagai logam toksik di mana bahan atau sebatian ini boleh memberi kesan yang besar terhadap manusia, hidupan akuatik



05



dan alam sekitar (Aishah et al., 2014).

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

Logam berat seperti



plumbum (Pb), kromium (Cr) dan kadmium (Cd) dan unsur separa logam seperti arsenik (As) dan selenium (Se) adalah antara contoh logam berat yang mempunyai peratusan yang tinggi dalam kawasan sungai yang tercemar.

Hal ini menunjukkan bahawa tahap kualiti air di Malaysia sangat merosot. Justeru, pendedahan logam berat ini boleh mengakibatkan perencutan tumbesaran kanak-kanak terbantut, kerosakan buah pinggang dan pada tahap pendedahan logam berat yang tinggi boleh mengakibatkan maut. Rajah 1.1 menunjukkan masalah penyakit yang boleh dihadapi oleh manusia jika meminum air yang mengandungi unsur logam berat yang tinggi terutama kadmium.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



## KADMIUM

Kajian telah menunjukkan bahawa kadmium telah memberi kesan terhadap pertumbuhan otak kanak-kanak. Berikut adalah beberapa bahagian badan yang lain yang boleh memberi kesan:

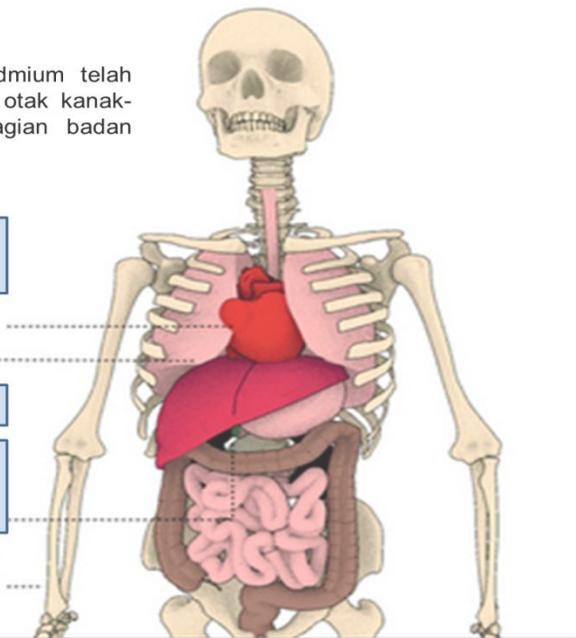
Satu kajian baru-baru ini dikaitkan dengan kanser payudara

Penyakit Kardiovaskular

Masalah Paru-paru

Masalah buah pinggang

Penyakit itai-itai: menyerang sendi & tulang belakang



AP

**SOURCE:** Dr. Aimin Chen & Casarett & Doull's Toxicology (Cutis D. Klaassen); Environmental Health Perspectives, Dec, 2009

*Rajah 1.1 Antara masalah kesihatan yang akan dihadapi sekiranya minum air tercemar dengan kadmium di adaptasi dari Kim et. al, 2013*



Kadmium merupakan salah satu unsur logam berat yang amat berbahaya pada tubuh badan manusia dan boleh membawa maut apabila sebanyak 100-200 mg kadmium hadir dan berkumpul dalam badan (Lim Boon Tik, 2002). Antara penyakit yang biasa di bawa oleh keracunan kadmium adalah tekanan darah tinggi, kerosakan ginjal, pemusnahan tisu testikular, kanser paru-paru dan payudara dan penyakit itai-itai. Penyakit itai-itai adalah sejenis penyakit yang menyebabkan badan menjadi lemah dan menyerang sendi-sendi dan tulang belakang pesakit (Lim Boon Tik, 2002).

Oleh itu, penggunaan penderia dalam mengesan kualiti atau kandungan logam berat dalam sungai tercemar adalah salah satu cara menyokong misi menyelesaikan masalah pencemaran air ini. Penggunaan penderia kimia adalah sesuai digunakan untuk mengukur tahap kualiti sesuatu kandungan air di Malaysia ini tetapi masih





kurang penggunaannya. Ini adalah kerana penderia kimia yang digunakan terlalu mahal pembuatannya, kurang efektif dalam pengesanan suatu bahan atau unsur logam dalam sungai malah sesetengah penggunaan penderia ini tidak mempunyai sifat kebolehpilihan yang tepat dalam mengesan unsur logam organik dan bukan organik dalam suatu masa yang sama (Makayonke, 2010).

Sebagai contoh kajian yang dijalankan oleh Mohammad Zamir yang mengkaji kepekatan logam berat di dalam sungai dengan menggunakan alat penganalisa kualiti air (*Water Quality Checker*) jenis model Horiba. Horiba terdiri daripada sebuah alat pengukur atau *chamber* yang perlu di rendam ke dalam air yang akan diukur dan perakam. Kelemahan penggunaan Horibo ini tidak dapat memberikan bacaan dengan cepat dan tepat di mana penggunaan penderia ini perlu di ulang beberapa kali



sehingga nilai bacaan pada alat Horibo ini stabil (Mohammad Zamir, 2006). Oleh itu, kajian ini lebih tertumpu untuk membangunkan suatu penderia yang murah, efektif dalam pengesanannya, boleh bawa ke mana-mana serta menggunakan konsep pakai dan buang untuk pemantauan kualiti air di mana sebelum ini kebanyakan kerja-kerja pengesan kualiti air menggunakan kaedah konvensional iaitu sampel harus di bawa balik ke makmal untuk uji kaji.

### 1.3 Kepentingan Kajian

Di Malaysia, penyelidikan dalam bidang pengesanan terutama mengesan ion logam berat terhadap sumber air masih pada tahap kurang memuaskan. Kebanyakan penyelidikan yang dijalankan gagal memberikan keputusan atau hasil kajian yang





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

bagus. Hal ini berlaku mungkin disebabkan alat pengesan yang tidak efektif dalam mengesan unsur atau kandungan yang terdapat dalam kawasan tercemar. Selain itu, alat pengesan yang digunakan tidak mematuhi ciri-ciri penderia yang bagus. Kebolehpilihan, kepekaan, kebolehulangan dan kestabilan adalah antara ciri-ciri penderia yang penting dalam pembangunan sesuatu alat pengesanan bagi menentukan kualiti air di sungai yang tercemar.

Walaupun pelbagai kaedah telah digunakan seperti kaedah pemendakan, pengekstrakan dan pengasingan (Baysal et al., 2013) dalam misi menyelesaikan masalah pencemaran air ini, namun kaedah ini masih gagal dalam proses pengesanan bahan toksik atau unsur logam dalam sungai dengan efektif. Kaedah penyerapan adalah merupakan salah satu kaedah atau proses yang berpotensi dalam pengesanan



05-

unsur logam ini dalam kawasan yang tercemar. Selain itu, proses penyerapan ini merupakan satu proses yang mudah dan murah pemprosesannya tanpa menelan belanja yang banyak.

Kajian dalam pengesanan ion logam berat menggunakan kaliksarina masih kurang diberi perhatian terutama di Malaysia. Kaliksarina merupakan sebatian kimia supramolekul yang berpotensi dalam mengesan ion logam berat seperti kadmium, zink, kuprum dan ferum di mana struktur rongganya berupaya membentuk pengkompleksan dengan tetamunya iaitu ion logam berat. Selain itu, kaliksarina juga berupaya melakukan pengkompleksan intermolekul dengan nanotub karbon.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Nanotub karbon (NTK) merupakan bahan yang sesuai melakukan pendopan dengan kaliksarina. Ini adalah kerana NTK mempunyai kekuatan mampatan yang bagus yang boleh memperkuuhkan lagi struktur molekulnya serta meningkatkan kekonduksian kaliksarina dalam pengaliran arus elektrik (Safenaz & Sheika, 2012). Di samping itu, NTK juga merupakan satu bahan yang mempunyai kebolehan dalam pengesanan unsur logam berat seperti Pb dan Cd (Xu et al., 2011).

Fokus kajian ini adalah menggunakan kaliksarina yang didop dengan nanotub karbon (NTK) untuk mengesan ion logam berat  $Cd^{2+}$ . Seperti mana diketahui, kadmium merupakan unsur logam berat yang berbahaya pada kesihatan manusia dan dengan itu pengesanan awal adalah amat penting. Penyelidikan dalam bidang pengesanan terhadap ion logam berat harus di beri lebih perhatian terutama di



Pengesanan pada peringkat awal ini bukan sahaja dapat menghalang penggunaan air yang tercemar malah dapat merawat terlebih dahulu sebelum di salurkan kepada pengguna dan ini dapat mengurangkan impak dari menggunakan air tercemar.

#### **1.4 Objektif Kajian**

- i. Mengkaji tekanan permukaan-kawasan ( $\Pi$ -A) isoterma bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II sahaja.
- ii. Menyediakan sampel filem nipis kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II dengan pendopan nanotub karbon, NTK.





- iii. Mengkaji ciri-ciri filem nipis kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II dengan pendopan NTK dengan menggunakan spektroskopi mikro Raman, mikroskop elektron pengimbas pancaran medan (FESEM), mikroskop elektron penghantar (STEM), sebaran tenaga sinar-X (EDX) dan penduga empat titik dalam menentukan kekonduksian sampel.
- iv. Menguji keupayaan permukaan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina I + NTK dan kaliks[8]arina II + NTK dengan kehadiran ion Cd<sup>2+</sup>.

## 1.5 Skop Kajian

Dalam kajian ini, dua jenis kaliks[8]arina telah dipilih iaitu kaliks[8]arina I dan



~~kaliks[8]arina yang berbeza struktur molekulnya.~~

~~Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah~~



Pemilihan kedua-dua



kaliks[8]arina ini adalah berdasarkan kumpulan hidroksil dan karboksil di bahagian struktur bawah molekul berkenaan di mana bahagian ini berupaya melakukan pengkompleksan dengan ion logam berat iaitu Cd<sup>2+</sup>.

Fokus utama kajian ini adalah mendopkan NTK dengan kaliks[8]arina. Sebelum memulakan pendopan NTK ke atas kalis[8]arina. Pencirian tekanan permukaan-kawasan ( $\Pi$ -A) terlebih dahulu dilakukan dengan menggunakan kaedah filem Langmuir dalam menentukan sifat fizikal iaitu saiz molekul bagi kedua-dua kaliks[8]arina. Seterusnya, mendopkan NTK dengan kaliks[8]arina dan menganalisis sampel nanokomposit ini dengan menggunakan spektroskopi Raman, FESEM, STEM dan EDX bagi mengkaji struktur dan morfologi sampel kaliks[8]arina selepas pendopan dengan NTK serta perubahan sifat fizikalnya.





Selain itu, pencirian I-V juga dijalankan ke atas sampel nanokomposit ini untuk mengkaji nilai kekonduksiannya selepas penambahan NTK pada sampel. Akhir sekali, sampel nanokomposit ini diuji dengan kehadiran ion kadmium ( $Cd^{2+}$ ) melalui proses rendaman pada kepekatan 12.50 mg/ml. Hasil daripada pendopan NTK ke atas kaliks[8]arina berkeupayaan menjadikan bahan ini lebih berpotensi sebagai penderia dalam pengesanian ion logam berat dalam air.

## 1.6 Organisasi Penulisan

Kajian ini disusun mengikut aturan serta turutan bab bagi memudahkan serta melancarkan penulisan tesis ini. Tesis ini mengandungi lima bab yang mempunyai



pencemaran air yang semakin membimbangkan, kepentingan, objektif, skop kajian dan organisasi penulisan. Bab 2 mengenai kajian latar belakang yang menjelaskan maklumat mengenai kaliksarina, penderia nanokomposit dan NTK serta teknik pencirian sampel nanokomposit kaliksarina + NTK berdasarkan kajian-kajian lepas.

Manakala Bab 3 membincangkan secara lebih mendalam tentang bahan dan langkah-langkah penyediaan sampel nanokomposit kaliksarina + NTK. Justeru, teknik pencirian sampel nanokomposit juga dibincangkan secara terperinci. Bab 4 mengenai hasil kajian dan perbincangan. Bab ini membincangkan data dan keputusan secara terperinci yang diperoleh daripada kajian ini. Dalam bab akhir iaitu bab 5 adalah kesimpulan dan cadangan. Bab ini menyimpulkan segala hasil yang diperoleh daripada ujikaji ini dan cadangan untuk kajian ini turut dikemukakan.



## BAB 2

### TINJAUAN LITERATUR

Latar belakang bahan, sejarah, ciri-ciri dan aplikasi bahan kaliksarina ini dibincangkan dalam Bab 2 iaitu tinjauan literatur. Selain itu, mekanisma penghibrid kaliksarina dan NTK serta aplikasinya dalam bidang penderiaan turut dibincangkan berdasarkan kajian-kajian lepas. Bab ini juga membincangkan beberapa teori teknik pencirian yang digunakan dalam menganalisis sampel kaliksarina + NTK seperti mikroskop elektron pengimbas pancaran medan, spektroskopi penyebaran tenaga sinar-X, spektroskopi Raman dan penduga empat titik.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

## 2.2 Kimia Supramolekul

Penyusunan atau penyatuan molekul-molekul dalam pembentukan molekul kompleks yang melibatkan daya intermolekul adalah merujuk kepada kimia supramolekul (Amirah, 2008). Istilah kimia supramolekul diterbitkan oleh Jean Marie Lehn pada tahun 1978 (Lehn, 2007) di mana beliau mentakrifkan kimia supramolekul sebagai penyatuan molekul oleh ikatan intermolekul. Secara teorinya, terdapat dua prinsip dalam kimia supramolekul iaitu penyatuan molekul dan pengenalpastian molekul. Penyatuan antara molekul-molekul kecil dalam pembentukan sebatian makromolekul (Zhang et al., 2002) adalah prinsip pertama dalam kimia supramolekul. Bagi prinsip kedua pula, penglibatan sebatian organik yang bertindak sebagai perumah yang direka dalam mengenalpasti molekul yang bersatu dengannya iaitu tetamu.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Lazimnya, pembentukan pengkompleksan perumah-tetamu terdiri daripada dua atau lebih molekul dalam pembentukan molekul kompleks yang terhasil daripada daya yang bertindak antara molekul-molekul. Interaksi antara perumah-tetamu melibatkan ikatan bukan kovalen (Mugridge et al., 2012) seperti ikatan hidrogen, daya van der Walls dan ikatan kation yang menyebabkan berlakunya penyatuan molekul dalam pembentukan pengkompleksan perumah-tetamu (Amirah, 2008). Rajah 2.1 menunjukkan lakaran pembentukan pengkompleksan perumah-tetamu.



05-4506832



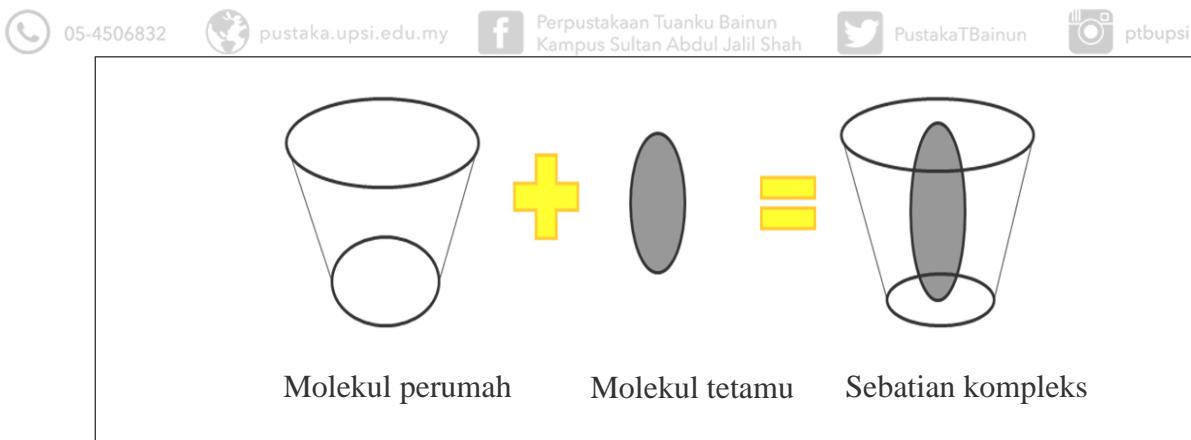
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



*Rajah 2.1 Lakaran pembentukan pengkompleksan perumah-tetamu*

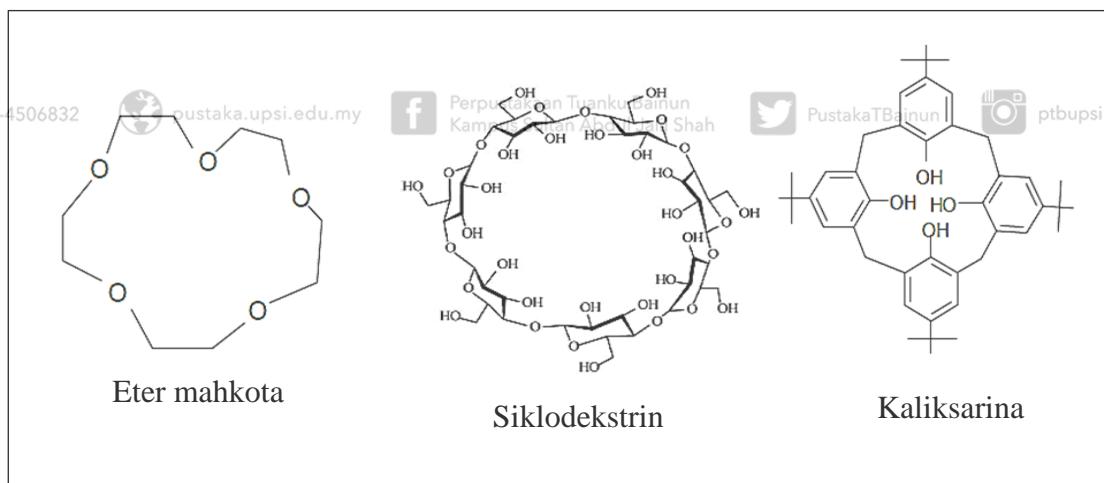
Donal James Cram, Jean Marie Lehn dan Charles John Pederson adalah antara penyelidik awal yang mengkaji bidang kimia supramolekul (Lehn, 2007). Mereka telah dianugerahkan Hadiah Nobel pada tahun 1987 sebagai penghargaan mereka yang giat menjalankan penyelidikan dalam bidang kimia supramolekul khususnya dalam pemilihan perumah-tetamu. Kini, kajian kimia supramolekul semakin meluas dan menarik lebih ramai penyelidik dari pelbagai bidang sains seperti biologi, fizik dan kimia dalam memperkembangkan ilmu kimia supramolekul ini.

Dalam kajian ini, sebatian kaliksarina adalah salah satu contoh sebatian kimia supramolekul telah dipilih sebagai molekul perumah kerana sebatian kaliksarina ini berpotensi membentuk pengkompleksan perumah-tetamu dengan pelbagai molekul tetamu termasuklah sebatian organik (Jose & Menon, 2007). Selain itu, kebanyakan penyelidik beranggapan bahawa kaliksarina merupakan sebatian yang mempunyai kebolehan yang paling tinggi dan terbaik bertindak sebagai perumah dalam pembentukan perumah-tetamu terutama dengan molekul kation (Sirit & Yilmaz, 2009).



## 2.3 Bahan organik Kaliksarina

Kaliksarina merupakan sebatian kimia supramolekul pada generasi ketiga selepas siklodekstrin dan eter mahkota pada era tahun 1980-an (Guo & Liu, 2014). Selain daripada sebatian siklodekstrin dan eter mahkota yang berupaya membentuk pengkompleksan perumah-tetamu, sebatian kaliksarina juga boleh berlaku pembentukan kompleks perumah-tetamu dengan pemilihan tetamu yang sesuai dengan perumah. Penghasilan sebatian kaliksarina adalah lanjutan daripada kajian siklodekstrin dan eter mahkota. Rajah 2.2 menunjukkan lakaran struktur molekul eter mahkota, siklodekstrin dan kaliksarina.



Rajah 2.2 Struktur molekul eter mahkota, siklodekstrin dan kaliksarina. Dipetik daripada “The use of carbon nanotubes co-polymerized with calixarenes for the removal of cadmium and organic contaminants from water” oleh Makayonke, 2010. Hakcipta 2010 oleh Universiti Johannesburg.

Adolph von Baeyer merupakan penyelidik pertama yang menemui sebatian kimia supramolekul ini pada tahun 1872 (Hamilton, 2003) apabila beliau menjalankan penyelidikan tindak balas antara kumpulan berfungsi fenol dan aldehid. Pada permulaan penemuan sebatian kaliksarina ini, Baeyer tidak dapat meramal struktur





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

produk ini kerana tidak mempunyai data analisis unsur untuk hasil kajiannya. Tiada sebarang pengenalpastian dilakukan terhadap hasil kajian ini sehingga pada tahun 1902. Pada tahun 1902, Leo Baekland telah menjalankan proses pencampuran antara fenol dan aldehid dan diberi nama “*Bakelit*” (Gutsche, 2007). Penemuan *bakelit* ini telah menarik minat ramai penyelidik dari bidang industri dan akademik untuk mengkaji tindak balas kimia antara fenol dan aldehid.

Penyelidikan diteruskan lagi sehingga pada tahun 1944, Alois Zinkle seorang penyelidik dari Universiti Graz di Austria telah menjalankan kajian mengenai tindak balas kekonduksian antara p-tert-butylfenol dan formaldehid dengan kehadiran natrium hidroksida, NaOH. Daripada kajian ini, beliau dapati bahan yang terhasil tidak berwarna, mempunyai takat lebur yang tinggi melebihi 250 °C, mudah larut,



05

berstruktur tetramer siklik dan menamakan “*mehrkernmethylenephenolverbindungen*”Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

(Wang, 2010). Pada tahun 1970-an, Gutsche dan rakan penyelidikannya begitu minat untuk mengkaji lebih mendalam struktur oligomer siklik ini (Gutsche, 2007). Beliau menamakan oligomer siklik ini sebagai kaliksarina di mana telah diadaptasikan dalam bahasa greek iaitu *calix* bermaksud bekas seperti bentuk pasu dan *arene* merujuk kepada gelang aromatik.

### 2.3.1 Struktur Kaliksarina

Struktur asas bagi sebatian kaliksarina ini terdiri daripada unit fenolik yang berulang-ulang dan dihubungkan oleh titian kumpulan metilena yang menghasilkan kawasan berongga dibahagian tengah-tengah struktur sebatian kaliksarina ini. Justeru, kawasan



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

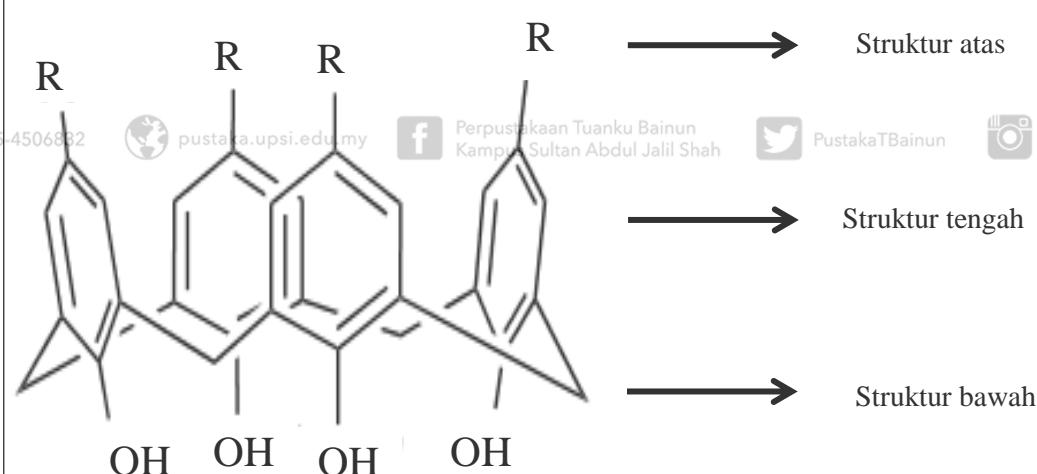
PustakaTBainun



ptbupsi



berongga ini juga dikenali sebagai kawasan kaviti di mana pada bahagian kaviti ini berupaya membentuk pengkompleksan perumah-tetamu dengan tetamunya. Secara amnya, struktur kaliksarina terbahagi kepada tiga bahagian iaitu struktur bahagian atas yang bersifat hidrofobik, struktur bahagian bawah bersifat hidrofilik yang lazimnya mempunyai kumpulan hidroksil atau karboksil yang mudah melakukan tindak balas kimia dalam larutan akues dan bahagian tengah iaitu bahagian di antara struktur bahagian atas dan bahagian bawah (Mahon et al., 2003). Perbezaan antara hidrofobik dan hidrofilik adalah dari segi sifat keterlarutannya dalam air di mana hidrofobik adalah bahagian yang tidak boleh bertindak balas dalam air dan sebaliknya bagi hidrofilik. Rajah 2.3 menunjukkan struktur asas molekul kaliksarina.



*Rajah 2.3 Struktur asas molekul kaliksarina. Dipetik daripada “Important calixarene derivatives – their synthesis and applications” oleh McMahon, 2003. Archive for Organic Chemistry,7,p.24. Hakcipta 2013 oleh McMahon.*

Sebatian kaliksarina boleh diterbitkan daripada 3 unit benzena sehingga 20 unit benzena (Hamilton, 2003). Lazimnya, penyelidik menggunakan kaliks[4]arina, kaliks[6]arina, dan kaliks[8]arina dalam penyelidikan mereka. Penamaan molekul kaliksarina bergantung kepada bilangan benzena yang wujud dalam gelang aromatik.

Setiap penamaan molekul sebatian kaliksarina jumlah benzena, n akan dikurangkan di





antara nama kaliks dan arina seperti kaliks[n]arina. Contohnya, molekul kaliksarina yang mempunyai empat jumlah gelang aromatik maka nama kaliksarina tersebut ialah kaliks[4]arina dan begitu juga bagi jumlah gelang aromatik yang lain.

### 2.3.2 Sifat fizikal kaliksarina

Secara teorinya, sifat keterlarutan sebatian kaliksarina yang tidak larut dalam air telah membataskan kajian penyelidikannya. Walau bagaimanapun, sebatian kaliksarina boleh larut dalam beberapa pelarut organik (Gutsche, 2008) seperti kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), toulena dan pridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). Pelbagai kajian telah dilakukan ke atas sebatian kaliksarina ini dengan modifikasi struktur bawah dan struktur atas yang



bahawa struktur bawah lebih mudah ditukar ganti dengan kumpulan berfungsi berbanding struktur atas sebatian kaliksarina ini (Furer et al., 2005).

Lazimnya, kumpulan berfungsi hidroksil dan karboksil digunakan dalam memodifikasi struktur bawah sebatian kaliksarina yang menjadikan sebatian ini mudah larut dalam air. Antara kumpulan berfungsi yang lazim digunakan untuk modifikasi struktur sebatian kimia supramolekul ini adalah kumpulan hidroksil, karboksil dan ester di mana kumpulan berfungsi tersebut mempunyai unsur –OH yang boleh melakukan tindak balas dalam larutan akues. Arduni merupakan kumpulan penyelidik pertama yang menghasilkan sebatian kaliksarina larut dalam air (Perret et al., 2006) di mana penyelidikan mereka telah memodifikasi struktur bawah sebatian kaliksarina ini dengan kumpulan karboksil. Selain itu, Gutsche melaporkan bahawa





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

kumpulan berfungsi amino dan karboksil yang telah melakukan penukar gantian pada struktur sebatian kaliksarina juga berupaya menjadikan sebatian kaliksarina ini larut dalam larutan akues (Gutsche & Bauer, 1985).

Di samping itu, takat lebur sebatian kaliksarina turut akan berubah selepas berlaku proses modifikasi pada strukturnya. Berdasarkan sejarah penemuan sebatian kaliksarina, Zinkle telah menjalankan proses penghabluran antara fenol dan aldehid dan daripada tindak balas ini, Zinkle dapati takat lebur semakin meningkat (Makayonke, 2010). Secara teorinya, sebatian kaliksarina mempunyai takat lebur 250 °C tetapi setelah melalui proses penghabluran takat lebur semakin bertambah. Sebagai contoh, p-tertbutilkaliks[4]arina telah meningkat sehingga (342-344) °C, p-tertbutilkaliks[6]arina (380-381) °C dan p-tertbutilkaliks[8]arina (411-412) °C (Makayonke, 2010). Kajian sebatian kaliksarina terus diperkembangkan lagi dan ini telah menarik lebih ramai minat penyelidik untuk menghasilkan terbitan sebatian kaliksarina yang baru dengan ciri-ciri tertentu.

### **2.3.3 Pengkompleksan perumah-tetamu bagi kaliksarina**

Berdasarkan struktur sebatian kaliksarina yang mempunyai unit aromatik yang berulang-ulang dan dihubungkan oleh titian kumpulan metilena ( $\text{CH}_2$ ) telah menghasilkan sebatian kaliksarina ini berongga di bahagian tengah molekulnya. Di kawasan ini juga boleh berlakunya pengkompleksan sebatian kaliksarina dengan unsur lain.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Secara teorinya, pengkompleksan perumah-tetamu berlaku apabila pengkompleksan antara molekul yang lebih besar (perumah) dengan molekul kecil (tetamu). Lazimnya, perumah terdiri daripada sebatian makrosilik manakala tetamu terdiri daripada sebatian ringkas seperti kation atau anion (Izatt et al., 1995). Sebagai contoh, kajian yang dilakukan oleh Budiana di mana penyelidikan beliau menggunakan p-tertbutilkaliks[6]arina dalam pengkompleksan dengan tetamunya ion  $Pb^{2+}$  (Budiana et al., 2005). Dibandingkan saiz kaviti p-tertbutilkaliks[6]arina iaitu  $7.6 \text{ \AA}$  yang lebih besar daripada ion  $Pb^{2+}$  ( $1.4 \text{ \AA}$ ) telah membolehkan dan memudahkan tetamunya  $Pb^{2+}$  memasuki kawasan berongga p-tertbutilkaliks[6]arina.

Selain itu, pengkompleksan antara sebatian kaliks[4]arina dengan ion  $Cu^{2+}$  dan  $Li^{2+}$  yang dilakukan oleh Faridah juga menunjukkan bahawa sebatian kaliksarina ini berjaya melakukan pengkompleksan dengan tetamunya iaitu kation (Faridah et al., 2010). Selain pengkompleksan dengan kation dan anion, kaliksarina juga boleh membentuk pengkompleksan perumah-tetamu dengan nanotub karbon, kloroform, toulena, xylena dan anisol (Dhotel et al., 2013).

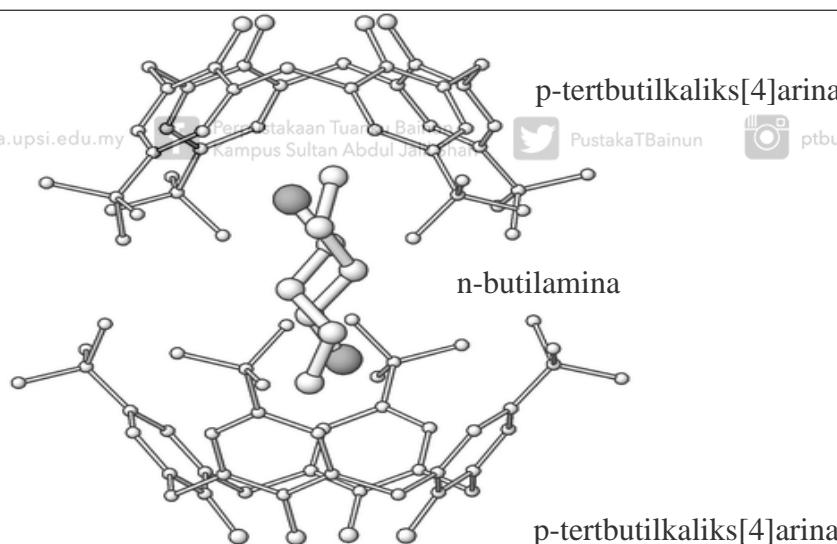
Terdapat tiga jenis pengkompleksan yang berlaku iaitu pengkompleksan intramolekul, intermolekul dan bersangkar (Amirah, 2008). Pengkompleksan bagi sebatian p-tertbutilkaliks[8]arina boleh berlaku dibahagian aromatik yang bersifat hidrofobik atau pada bahagian struktur atas sebatian ini. Manakala nanotub karbon boleh membentuk ikatan pada kedua-dua bahagian sebatian kimia supramolekul ini. Pengkompleksan intramolekul berlaku apabila NTK membentuk satu ikatan dengan struktur atas iaitu bahagian hidrofobik p-tertbutilkaliks[8]arina dan menyebabkan NTK ini berada dalam kawasan hidrofobik sebatian kaliksarina ini (Amirah, 2008).





Pengkompleksan intermolekul juga boleh berlaku antara sebatian kaliksarina

dan NTK. Seperti yang dijelaskan bahawa NTK boleh membentuk ikatan pada kedua-dua bahagian sebatian kaliksarina. Ikatan yang terbentuk di antara NTK dengan bahagian aromatik iaitu bahagian berongga sebatian kaliksarina ini menyebabkan berlakunya pengkompleksan intermolekul (Maggini et al., 2012). Justeru, pengkompleksan intermolekul ini juga boleh menghasilkan kepadatan molekul dalam bahagian berongga sebatian kaliksarina ini. Pengkompleksan p-(1,1,3,3)-tetrametilbutilkaliks[4]arina dengan sebatian toulena adalah contoh interaksi intermolekul yang menghasilkan pemanjangan molekul dalam kawasan hidrofobik kaliksarina (Amirah, 2008).



Rajah 2.4 Pengkompleksan bersangkar antara p-tertbutylkaliks[4]arina dan n-butylamina. Dipetik daripada Pseudopolymorphism in the p-tert-butylkaliks[4]arina-n-butylamine system:directing the structure motifs. *Chemical Communications*, 18, p. 2162. Hakcipta 2002 oleh Udachin.

Kebiasaannya, pengkompleksan perumah-tetamu berlaku pada nisbah 1:1 iaitu satu perumah dan satu tetamu. Sebagai contoh, p-tertbutylkaliks[4]arina juga boleh membentuk pengkompleksan pada nisbah 2:1 dengan tetamunya. Bagi





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

pengkompleksan ini, dua sebatian p-tertbutylkaliks[4]arina akan membentuk pengkompleksan dengan satu tetamu. Tetamu akan berada ditengah-tengah antara kedua sebatian p-tertbutylkaliks[4]arina ini disebabkan ikatan intramolekul yang wujud antara kaliksarina ini dengan tetamu. Pengkompleksan ini seakan-akan seperti sangkar dan menyebabkan nama diberi pengkompleksan bersangkar. Pengkompleksan antara p-tertbutylkaliks[4]arina dengan n-butilamina antara contoh pengkompleksan bersangkar seperti dalam Rajah 2.4. Kelebihan sebatian kaliksarina yang boleh mengikat dengan pelbagai unsur atau sebatian menyebabkan kajian pengkompleksan ini semakin meluas.

### 2.3.4 Aplikasi kaliksarina sebagai penderia



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Keunikan sebatian kaliksarina yang boleh membentuk pelbagai jenis pengkompleksan dengan unsur logam dan sebatian organik telah menarik minat ramai penyelidik dari pelbagai bidang seperti kimia, biologi dan sains bahan (Imdadullah, 2011). Justeru, sebatian ini telah membawa pelbagai aplikasi kepada semua sektor. Aplikasi tidak hanya tertumpu dalam bidang perubatan sahaja seperti bio-perubatan, bio-organik dan farmasi, malah kaliksarina juga boleh digunakan sebagai penderia elektrokimia (Perrin et al., 1993), penderia optik dan pengenalpastian sebatian kiral pada pengekstrakan fasa pepejal sebagai pengubah suai sebatian (Agrawal et al., 2009).

Walau bagaimanapun, aplikasinya dalam bidang penderia ion logam, membran dalam penderia dan bertindak sebagai enzim lebih banyak diberi perhatian meluas oleh penyelidik kerana strukturnya bersaiz nano, kebolehpilihan yang tinggi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



dan kadar penyerapan yang bagus (Shah & Agrawal, 2012). Kajian p-tertbutilkaliks[8]arina dalam mengesan unsur Cesium pada bahan nuklear adalah kajian pertama pada tahun 1984 (Makoyonke, 2010) yang dilakukan untuk melihat keupayaan sebatian kaliksarina ini sebagai penderia. Sejak dari itu, penyelidikan sebatian ini dalam bidang penderia tidak pernah berhenti.

Pembentukan ikatan bukan kovalen diantara cas negatif daripada kumpulan hidroksil dengan kation yang beras positif adalah hasil daripada pengkompleksan neutral sebatian kaliksarina dengan kation melalui kehilangan proton daripada kumpulan fenol. Ini menunjukkan bahawa sebatian kaliksarina adalah sesuai dijadikan sebagai penderia untuk mengesan ion logam berat dalam kawasan tercemar. Sebagai contoh kajian yang dilakukan oleh Toumi dan rakannya yang menggunakan tiga jenis



tertbutilkaliks[8]arina dalam mengesan ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  dalam larutan akues (Toumi et al., 2008). Selain itu, kajian yang sama juga dilakukan oleh Yang dan kumpulan penyelidiknya yang mengesan ion  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  dan  $Ni^{2+}$  dengan menggunakan kaliks[6]-1,4-mahkota dan kaliks[6]amida (Yang et al., 2005).

Sifat kebolehpilihan yang tinggi sebatian kaliksarina ini terhadap sesetengah unsur telah mendorong sebatian ini sebagai membran dalam penderia elektrokimia (Amirah, 2008). Hal ini kerana tiada sebarang gangguan daripada ion atau molekul penganggu apabila sebatian kaliksarina ini bertindak sebagai membran. Amida kaliksarina adalah antara contoh sebatian kaliksarina sebagai membran. Ini dibuktikan dengan kajian yang telah dijalankan oleh Gupta di mana penyelidikannya telah menghasilkan membran PVC yang mengandungi amida kaliksarina dan mendapati





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

kehadiran kumpulan berfungsi ini menyebabkan membran PVC mempunyai kebolehpilihan terhadap fosfat (Gupta et al., 2005). Manakala Sosovska dalam penyelidikannya mendapati sebatian kaliksarina dengan amida lebih memilih terhadap ion logam berat apabila sebatian kaliksarina ini bertindak sebagai membran (Sosovska et al., 2009). Di samping itu, sebatian kaliksarina juga didapati bersifat seperti enzim di mana bahagian aromatik iaitu kawasan kaviti yang mempunyai keupayaan untuk memerangkap ion atau molekul tertentu sahaja bergantung pada saiz sesuatu ion atau molekul tersebut.

## 2.4 Penderia



05-



Perkataan penderia berasal daripada bahasa Latin iaitu *"Sintire"* yang memberi maksud memerhati atau mengesan (Gonzalez et al., 2010). Penderia juga dianggap mempunyai perkaitan dengan sifat rangsangan manusia. Isyarat fizik dan kimia seperti tekanan, cahaya, haba atau bunyi tidak dapat diperhatikan secara langsung oleh deria manusia. Terdapat dua jenis penderia iaitu penderia aktif yang memerlukan penukaran isyarat analog kepada isyarat digital seperti termogandingan hanya menghasilkan output voltan atau elektrik lain yang perlu ditafsirkan oleh alat lain seperti komputer. Seterusnya, penderia pasif seperti termometer merkuri di mana nilai yang dikesan dapat dibaca dan direkodkan. Pelbagai jenis penderia digunakan termasuklah jenis mekanik, elektrik, optik, terma dan kimia. Antara penderia yang lebih meluas digunakan pada masa kini adalah seperti Jadual 2.1.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



## Jadual 2.1

*Pengelasan Penderia. Dipetik daripada “Thin Films for gas sensors” oleh Migual, 2003. Hakcpta 2003, Universiti Do Minho.*

Jenis Penderia	Contoh alatan penderia
Mekanik	Penderia tekanan, penderia kelikatan, penderia ketumpatan
Termal	Penderia suhu, penderia haba
Elektrik	Penderia rintangan, penderia arus, penderia voltan
Optik	Penderia cahaya, penderia gentian optik
Kimia	Penderia perkadaran, penderia oksigen, penderia pH

Penderia kimia juga boleh ditakrifkan sebagai pengesan yang memberi isyarat terhadap kehadiran unsur logam pada keadaan tertentu. Justeru, penderia kimia ini boleh mengesan kehadiran sesuatu unsur logam berdasarkan komposisi, kepekatan



dan jenis ikatan yang wujud (Hulanicki et al., 1991). Secara amnya, pengesan unsur logam dalam persekitaran terbuka adalah disebabkan oleh interaksi yang berlaku di antara unsur logam dengan permukaan penderia yang melibatkan perubahan sifat kimia dan fizik pada sistem penderiaan. Kemudiannya ditukar kepada isyarat yang mudah dibaca dan dianalisis.

Pelbagai parameter pada bahan yang boleh digunakan untuk fabrikasi penderia kimia seperti kebolehan menjerap, sifat fizik, sifat kimia, keaktifan mungkin, kestabilan termodinamik, kesesuaian dengan bahan lain, kebolehpercayaan dan sebagainya. Parameter ini perlu dipertimbangkan dengan teliti untuk menghasilkan penderia kimia yang baik (Kroteenkov, 2007). Penderia yang baik mempunyai kebolehan mengesan yang baik seperti kepekaan, kebolehpilihan, kadar respon dan kestabilan dalam tindak balas dengan bahan lain.





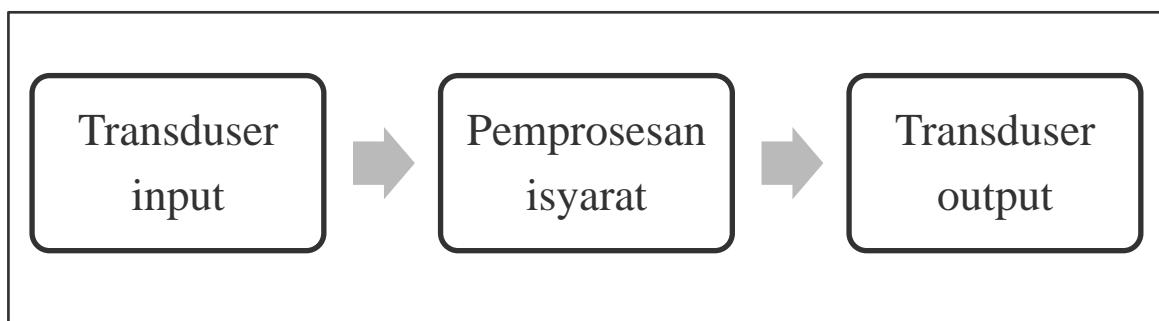
### 2.4.1 Sistem Penderia

Penderia juga boleh ditakrifkan sebagai suatu alat yang memberi ransangan terhadap isyarat fizik atau isyarat kimia dan mengirimkan impuls atau maklumat yang dihasilkan seperti menjalankan suatu sistem kawalan atau sistem pengukuran. Impuls yang dihasilkan akan diubah ke isyarat output dengan bantuan transduser. Transduser merupakan suatu alat yang berupaya menukar tenaga dari suatu sistem ke sistem yang lain (Gopel et al., 2008). Terdapat dua jenis transduser iaitu transduser input dan transduser output.

Dalam sistem kawalan atau pengukuran, isyarat input iaitu kuantiti fizik dan kimia diubah suai isyaratnya dalam bentuk isyarat elektrik dengan melalui transduser



input. Seterusnya, isyarat elektrik ini akan memproseskan maklumatnya dan mempamerkannya kepada operator atau pengendali tanpa menukar sebarang bentuk tenaga. Kemudian, isyarat elektrik ini akan mengubah bentuknya kepada kuantiti fizik dan kimia melalui transduser output (Migual, 2003). Rajah 2.5 menunjukkan carta alir bagi sistem sensor.



*Rajah 2.5 Carta alir Sistem Sensor. Dipetik daripada “Thin films for gas sensors” oleh Migual, 2003. Hakcipta 2003 Universiti Do Minho.*





## 2.4.2 Ciri-ciri Penderia

Antara ciri-ciri penderia yang baik mestilah mempunyai kepekaan yang tinggi, stabil, bersifat kebolehulangan, boleh mengesan pelbagai jenis unsur dan besifat kebolehpilihan dengan lebih spesifik (Bochenkov & Sergeev, 2010). Berikut adalah ringkasan tentang ciri-ciri penderia yang baik.

### i. Kepakaan

Kepekaan penderia diukur berasaskan kepada perubahan sifat fiziknya ketika berinteraksi dengan unsur-unsur kimia yang lain. Sifat fizik yang digunakan untuk menentukan kepekaan penderia adalah seperti sifat elektrik, sifat optik, tekanan dan beberapa parameter fizik yang lain. Kepekaan penderia ini boleh ditentukan dengan menguji keupayaannya dalam kawasan yang terdedah seperti air sungai yang tercemar dengan bahan toksik. Kepekaannya dapat ditunjukkan apabila berlakunya peningkatan pada perubahan sifat fiziknya setelah diuji dalam kawasan tersebut. Penderia yang sangat peka akan menunjukkan perubahan magnitud kepekaan yang sangat tinggi berbanding peranti penderia yang kurang peka.

### ii. Kebolehulangan

Sifat kebolehulangan penderia merujuk kepada kebolehan penderia tersebut untuk kembali kepada bacaan asal apabila dikeluarkan dari kawasan tercemar. Ini penting bagi membolehkan penderia tersebut digunakan secara berulang-ulang tanpa mengalami perubahan dan kekal pada sifat fizik penderia tersendiri.



### iii. Kebolehpilihan

Sifat kebolehpilihan adalah keupayaan penderia untuk membezakan setiap unsur kimia yang dikesan secara lebih spesifik. Kebanyakan penderia tunggal gagal untuk menunjukkan sifat ini. Ini adalah kerana hanya perbezaan pada magnitud sahaja yang dapat ditunjukkan dan ini menyukarkan proses perbandingan dilakukan. Sifat kebolehpilihan ini biasanya dapat ditunjukkan dengan jelas melalui gabungan pelbagai penderia. Reaksi kepekaan gabungan penderia ini boleh dipersembahkan dalam pelbagai bentuk seperti bentuk statistik dan proses pengecaman corak. Lebih banyak bilangan penderia yang digunakan, lebih baik sifat kebolehpilihan penderia tersebut.

### iv. Kestabilan

Penderia yang stabil dapat memastikan pengukuran yang dilakukan adalah sentiasa konsisten dan tepat pada setiap kali proses pengesan dijalankan. Terdapat pelbagai kemungkinan yang mengganggu kestabilan penderia tersebut. Antaranya adalah gangguan daripada binaan penderia yang kurang berkualiti. Bagi penderia yang berdasarkan kepada perubahan rintangan elektrik peranti, perubahan rintangan yang diukur adalah perubahan rintangan unsur pengesan. Bukannya rintangan yang hadir pada elektrod atau rintangan yang terdapat pada wayar penyambung yang menghubungkan di antara penderia dengan bekalan arus.



## 2.5 Penderia berdasarkan bahan nanokomposit

Penderia berdasarkan bahan nanokomposit adalah penderia yang terdiri daripada satu atau lebih daripada dua bahan dalam pembuatannya di mana penderia jenis ini mempunyai struktur lebih kuat yang membolehkannya mengesan pelbagai persekitaran. Nanokomposit adalah gabungan antara dua atau lebih dari satu bahan lain yang berskala nanometer (Vaia, 2005). Hasil daripada gabungan ini telah memperlihatkan sifat fizikal dan kimianya menjadi lebih baik berbanding sebelum dikomposit dengan mana-mana unsur lain. Sebagai contoh, menambahkan unsur NTK berstruktur nano dalam sesuatu bahan polimer yang akan menambahkan kekonduksiannya (Aguilar et al., 2010). Seperti sedia maklum, kaliksarina adalah sejenis bahan rendah kekonduksiannya. Kini terdapat banyak kajian tentang



Terdapat pelbagai jenis bahan nanokomposit yang telah diperkembangkan dan dipasarkan termasuk penderia kelembapan, penderia cecair dan penderia gas. Seperti kajian yang dijalankan oleh Wang yang menggunakan bahan organik, thikaliksarina dikompositkan bersama bahan karbon dalam mengesan ion  $Pb^{2+}$  dalam larutan akues (Wang et al., 2012). Selain itu, Makayonke turut menjalankan kajian dalam mengesan ion  $Cd^{2+}$  dengan menggunakan bahan nanokomposit kaliksarina dan nanotub karbon (Makayonke, 2010). Berdasarkan kajian yang dijalankan oleh Makayonke didapati penggunaan penderia menggunakan bahan kaliksarina yang dikompositkan bersama NTK dapat meningkatkan keupayaan kaliksarina mengesan lebih banyak ion  $Cd^{2+}$  di mana penambahan NTK dalam kaliksarina telah membuka lebih besar kawasan kaviti. Salah satu pengembangan pembuatan penderia pada masa kini adalah nanokomposit





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

bahan organik-karbon. Bahan nanokomposit biasanya diperbuat daripada campuran antara dua unsur yang konduktif (NTK) dan kurang konduktif seperti bahan organik (kaliksarina).

Nanokomposit kaliksarina-NTK terbentuk dari gabungan kaliksarina dengan NTK yang akan membentuk nanokomposit ini bersifat konduktif dan membolehkannya diaplikasi dalam bidang sensor. Tidak semua bahan organik yang telah dikompositkan dengan NTK boleh menjadi konduktif. Hanya bahan organik yang membentuk ikatan tunggal atau ikatan yang berselang-seli yang boleh menjadikan bahan ini konduktif (Gunawan, 2012). Oleh itu, kekonduksian sesuatu bahan nanokomposit ini bergantung pada jenis bahan organik yang digunakan bagi memenuhi ciri-ciri sesuatu penderia. Sifat kekonduksian bahan nanokomposit inilah



05-

yang<sup>2</sup> akanmenentukan m<sub>2</sub> kepekaan<sub>m</sub>Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

sesuatu



penderia



ini dalam air pengesanannya

walaupun dalam kepekatan yang rendah serta sifat kebolehpilihan dalam mengesan sesuatu unsur pada persekitaran terbuka.

## 2.6 Nanokomposit Kaliksarina-NTK

Nanokomposit kaliksarina-NTK dihasilkan dengan menggabungkan NTK ke dalam sebatian kaliksarina melalui teknik pencampuran pelarut. Melalui teknik ini, kaliksarina dilarutkan dengan bahan pelarut organik seperti kloroform atau toulena dan dikuti dengan NTK. Dengan penambahan NTK ini dalam sebatian kaliksarina, kekuatan struktur nanokomposit dan peningkatan kekonduksian dapat dihasilkan.

Rajah 2.6 menunjukkan lakaran interaksi antara sebatian kaliksarina dan NTK.



05-4506832



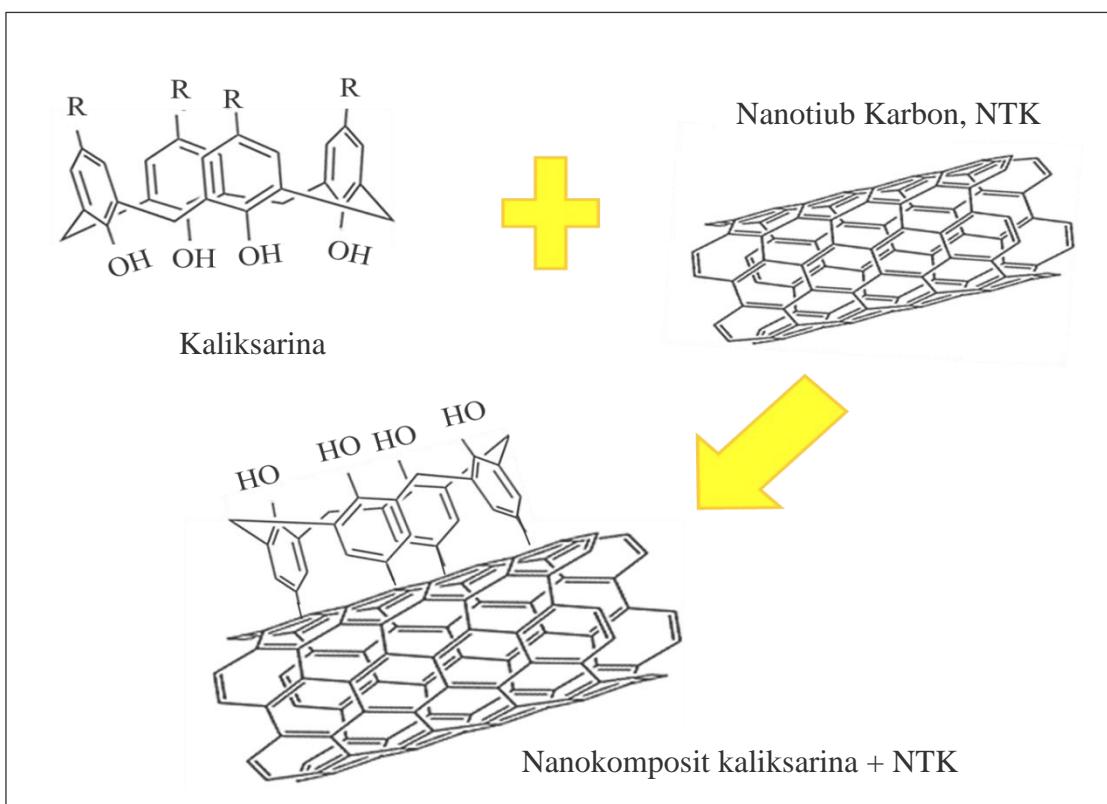
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



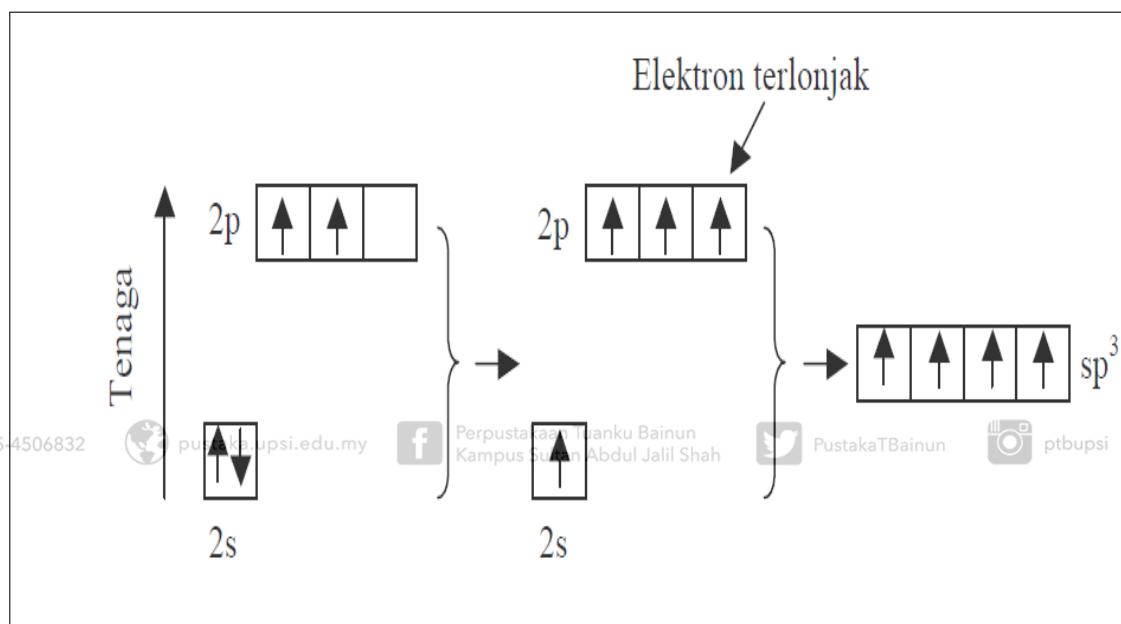
05. Rajah 2.6 Interaksi antara sebatian kaliksarina dan NTK. Perpustakaan Tuanku Bainun Kampus Sultan Abdul Jalil Shah PustakaTBainun ptbupsi

Terdapat dua jenis interaksi yang akan berlaku antara sebatian kaliksarina dan NTK ini iaitu interaksi fizikal dan interaksi kimia (Rosniza, 2007). Interaksi fizikal adalah pencampuran biasa atau pendopan tanpa melakukan sebarang ikatan kimia dengan NTK. Manakala interaksi kimia adalah ikatan kimia yang terbentuk antara NTK dengan sebatian kaliksarina seperti ikatan kovalen, ikatan bukan kovalen, daya van der walls dan lain-lain. Secara amnya, interaksi yang berlaku antara sebatian organik adalah ikatan jenis kovalen iaitu ikatan  $sp^3$  dengan atom karbon (Sagness, 1998).

Pada keadaan asas, karbon mempunyai konfigurasi elektron  $1s^22s^22p^2$  dengan empat elektron yang berada di dalam petala L iaitu dua elektron dalam orbital s dan



mengalami penghibridan iaitu  $sp^2$  dan  $sp^3$ . Secara amnya, karbon hanya boleh wujud dalam kedudukan  $sp^2$  dan  $sp^3$ . Orbital  $sp^3$  terbentuk apabila satu elektron daripada orbital 2s terlonjak ke orbital 2p yang kosong seperti dalam Rajah 2.7 (Sagness et. al., 1999). Empat orbital terhibrid  $sp^3$  dalam atom karbon membentuk empat ikatan sama ada dengan atom atau molekul jiran. Rajah 2.7 menunjukkan penghidbridan ikatan  $sp^3$  pada karbon.



Rajah 2.7 Penghibridan ikatan  $sp^3$  pada karbon. Dipetik daripada “Structure of hydrogenated amorphous carbon deposited using saddle-field glow discharge in methane” *Journal of Mon-Crystalline Solids*, 249, 69. Hakcipta 1999 oleh Sagness.

## 2.7 Nanotiub Karbon

Nanotiub karbon merupakan sebatian yang mempunyai ikatan karbon-karbon  $sp^2$  dan memiliki struktur grafin yang mana merupakan struktur paling kuat dan paling tegar (Rajashree et al., 2009). Nanotiub karbon atau lebih kenali sebagai NTK ditemui oleh





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Sumio Iijima sekitar tahun 1991. Sejak dari penemuan NTK, banyak kajian telah dijalankan dengan menggunakan bahan ini. Keunikan strukturnya yang tegar dan sifatnya yang boleh meningkatkan kekonduksian ini yang telah menarik ramai penyelidik membuat kajian ke atasnya (Rohman & Subagio, 2013).

NTK mempunyai diameter dalam julat (1-50) nm dan panjang dalam beberapa mikro (Niraj et al., 2006). NTK boleh memiliki satu atau lebih dari satu silinder grafit berpusat. NTK juga boleh dianggap sebagai fiber yang amat kecil atau molekul yang berat kerana diameternya menyamai kebanyakan polimer. NTK seringkali dilihat sebagai persilangan antara fiber karbon tradisional di mana rantaian atom karbon terikat di antara satu sama lain secara heksagonal berbentuk silinder. Selain itu, NTK juga sering dilihat sebagai kumpulan fullerene di mana terbentuk apabila lembaran



05



susunan grafin yang digulung hingga membentuk silinder.

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Secara teorinya, NTK terbahagi kepada dua jenis iaitu NTK dinding tunggal dan NTK muti-dinding (Rajashree et al., 2009). NTK berdinding tunggal biasanya terdiri daripada silinder tunggal yang berdiameter (1-2) nm manakala NTK multi-dinding pula terdiri daripada beberapa kumpulan silinder berpusat grafin yang diikat oleh daya ikatan yang lemah yang mempunyai diameter (10-20) nm (Tzounis, 2014). Rajah 2.8 menunjukkan struktur NTK dinding tunggal dan NTK multi-dinding.



05-4506832



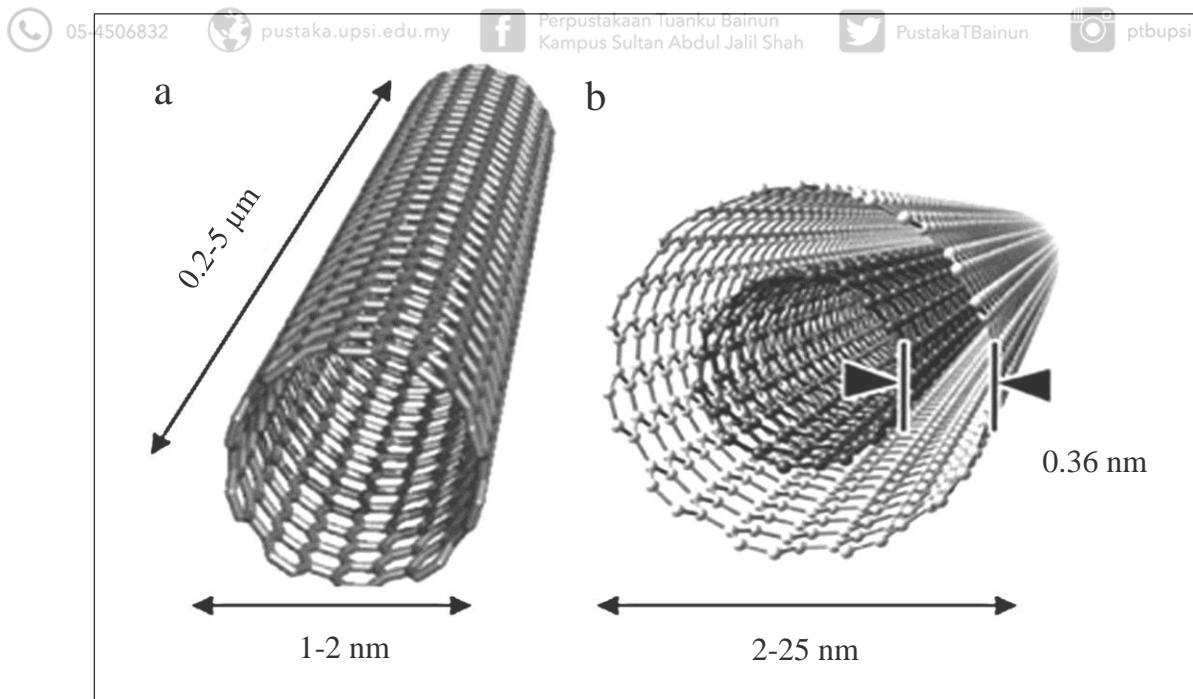
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Rajah 2.8 Struktur NTK (a) NTK dinding tunggal (b) NTK multi-dinding. Dipetik daripada “The use of carbon nanotubes co-polymerized with calixarenes for the removal of cadmium and organic contaminants from water” oleh Makayonke, 2010. Hakcipta 2010 oleh Universiti Johannesburg.

Kekuatan mampatan dan regangan bagi NTK yang individu menghampiri 100 GPa dan modulus elastiknya dalam julat TPa. Kebolehlunturan dan kebolehgunaan bergantung kepada parameter geometrinya yang boleh diubah-ubah mengikut kehendak (Mkhabela, 2010). Disebabkan kekuatan dan ketegaran yang amat tinggi dan kekonduksiannya, NTK kini lebih banyak dikaji sebagai bahan penambah dalam komposit bahan polimer atau organik. Aplikasi NTK tidak terhad sebagai pengisi dan pendop dalam bahan komposit. Sifat unggul yang dipunyai oleh NTK mampu diaplikasi dalam pelbagai bidang antaranya bidang elektronik dan bidang industri yang melibatkan penggunaan tenaga.



## 2.8 Teknik Pencirian

Pencirian sesuatu bahan adalah bertujuan untuk mengenal pasti sifat sesuatu bahan.

Kaedah pencirian yang dilakukan untuk melihat kesan penambahan NTK ke atas kaliksarina adalah melalui pencirian berikut:

- i. Kaedah Filem Langmuir
- ii. Kaedah Mikroskop Elektron Pengimbas Pancaran Medan
- iii. Kaedah Spektroskopi Penyebaran Tenaga Sinar-X
- iv. Kaedah Spektroskopi Raman

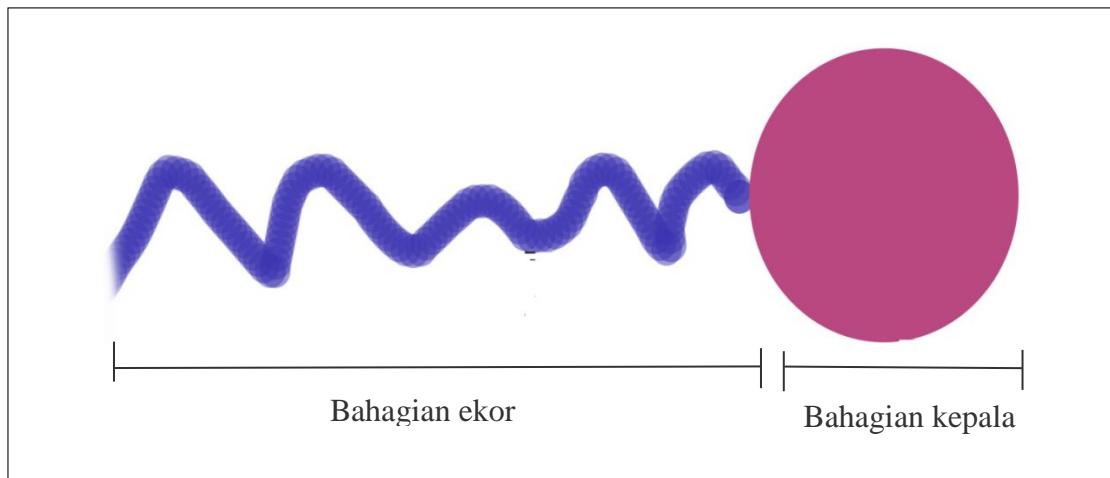


### 2.8.12 Kaedah Filem Langmuir



Kaedah filem Langmuir merupakan salah satu kaedah pencirian yang mengkaji struktur sesuatu molekul dalam larutan akues di mana molekul-molekul tersebut membentuk satu lapisan (monolapisan) di permukaan air. Pembentukan monolapisan ini adalah disebabkan berlakunya penyusunan molekul-molekul bersifat amfifilik yang terdiri daripada hidrofobik di bahagian ekornya dan hidrofilik di bahagian kepalanya seperti Rajah 2.9. Kaedah filem Langmuir merupakan sebahagian daripada kaedah Langmuir-Blodgett (LB) filem di mana kaedah LB ini adalah proses pemindahan monolapisan pada permukaan substrat, berbeza dengan kaedah filem Langmuir yang cenderung dalam pembentukan monolapisan dan ikatan yang berlaku antara molekul-molekul dalam larutan akues.





*Rajah 2.9 Bahagian kepala dan bahagian ekor pada struktur sebuah molekul yang bersifat amfifilik.*

### 2.8.1.1 Sejarah Filem Langmuir



Penemuan kaedah monolapisan ini bermula dengan Benjamin Franklin pada tahun 1774 (Scholtmeijer, 2005) di mana beliau menitiskan beberapa titisan minyak pada permukaan air dan beliau dapati terbentuk satu lapisan nipis pada permukaan air tersebut. Selain itu, beliau juga telah menitiskan minyak yang sama di atas permukaan gelas dan beliau dapati tiada pembentukan lapisan yang sama pada permukaan gelas tersebut. Kajian monolapisan diteruskan lagi sehingga tahun 1890, Lord Rayleigh melaporkan kewujudan tekanan permukaan minyak pada fasa air dan beliau telah menghitung ketebalan lapisan minyak iaitu beberapa julat nanometer iaitu (1-2) nm (Arshad, 2009).

Pada tahun 1891, Agnes Pockels telah menjalankan penyelidikan ringkas dengan menggunakan satu besen yang mengandungi air dan penghadang yang bertujuan mengkaji tekanan permukaan pada kepekatan minyak yang berbeza serta





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

mengukur ketebalan monolapisan ini. Laporan penyelidikan Angnes Pockels terhadap tekanan permukaan ( $\Pi$ -A) isotermal (Pockels, 1891) merupakan penulisan beliau yang pertama dan diterbitkan dalam jurnal “Nature”.

Kaedah monolapisan ini dipertingkatkan lagi oleh Irving Langmuir pada tahun 1917 di mana beliau mengkaji tekanan permukaan monolapisan dengan menggunakan peralatan yang lebih efektif seperti Rajah 2.10 dan mengkaji sifat bahan. Melalui kajian yang dilakukan oleh Langmuir juga, didapati saiz satu molekul adalah bersamaan dengan ketebalan satu lapisan pada permukaan air. Justeru, beliau juga mengkaji struktur dan orientasi molekul. Pada tahun 1932, beliau telah dianugerahkan Hadiah Nobel dalam bidang kimia.



05-4506832



Walau bagaimanapun, kajian monolapisan ini tidak berhenti begitu sahaja



diteruskan lagi dengan melakukan pemindahan monolapisan pada permukaan substrat oleh Katherine Blodgett. Kaedah Langmuir-Blodgett dinamakan sempena dua orang penyelidik ini yang banyak memberi sumbangan dalam penyelidikan LB ini. Seterusnya, pada tahun 1965 Hans Kuhn meneruskan lagi penyelidikan dalam kaedah LB ini di mana beliau mengkaji ciri-ciri spektrosopi LB. Kajian beliau ini telah mula menarik lebih ramai penyelidik luar untuk mengkaji kaedah LB. Masih banyak lagi ciri-ciri sesuatu molekul yang boleh diungkaikan lagi dengan menggunakan kaedah LB ini.



05-4506832



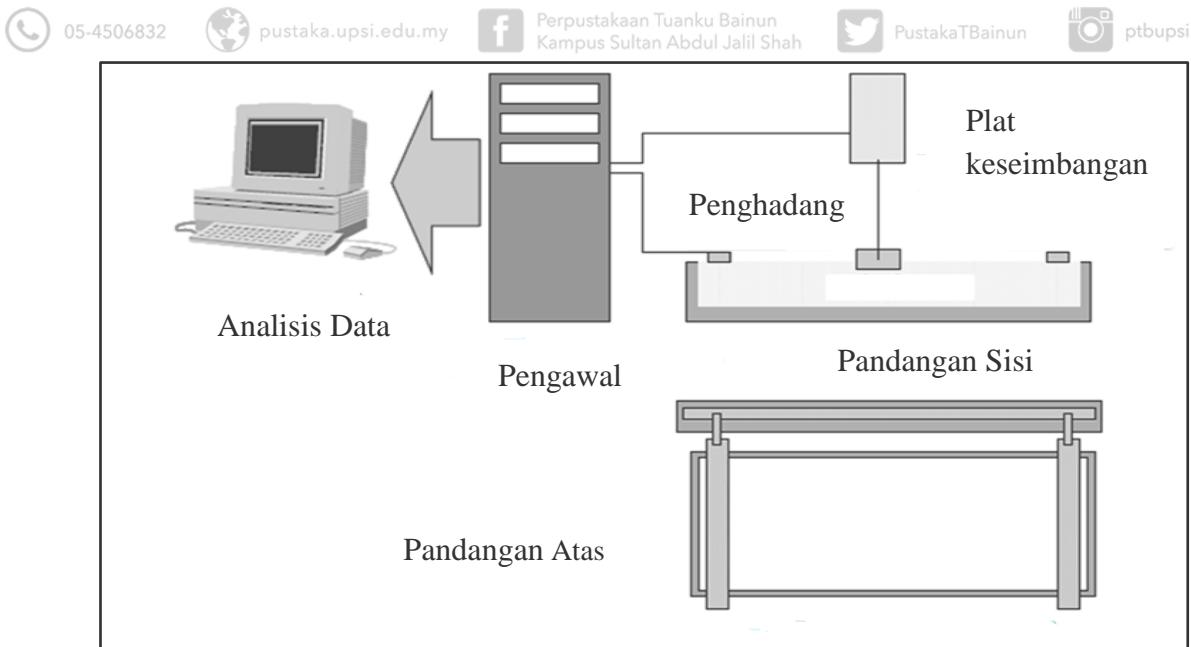
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



*Rajah 2.10 Skematik kaedah Langmuir-Blodgett filem. Dipetik daripada “Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)starts: surface films at the air/water interface” oleh Logan, 2005. Hakcipta 2005 oleh Universiti Florida.*

### 2.8.1.2 Konsep asas kaedah filem Langmuir

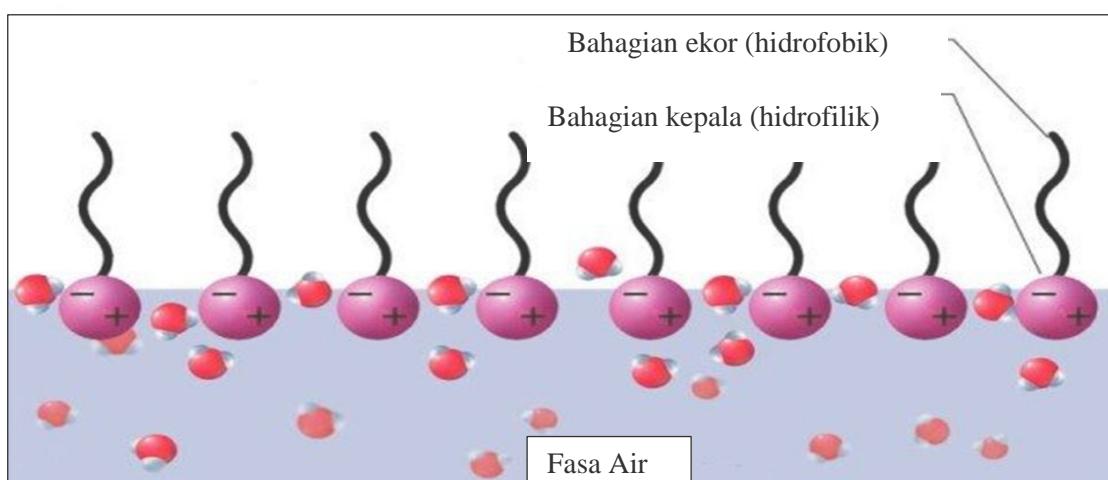
Terdapat beberapa faktor yang penting dalam pembentukan monolapisan filem Langmuir ini. Antaranya adalah jenis bahan yang digunakan dalam pencirian ini. Bahan atau sampel yang dikaji adalah bersifat amfifilik yang terdiri daripada dua bahagian iaitu bahagian kepala dan bahagian ekor. Bahagian kepala sampel adalah bersifat hidrofilik di mana bahagian ini boleh membentuk ikatan hidrogen seperti –OH, -COOH dan –NH<sub>2</sub> manakala bahagian ekornya bersifat hidrofobik yang merangkumi rantaian panjang kumpulan berfungsi seperti Rajah 2.9.

Seterusnya, subfasa yang digunakan dalam pembentukan monolapisan.

Sebagai contoh subfasa jenis air yang mempunyai ikatan intermolekul yang kuat dan tekanan permukaan yang tinggi. Selain itu, sampel yang mudah larut dalam pelarut



organik seperti kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), toulena, heksana atau benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) dan tidak bertindak balas dengan subfasa yang memudahkan pembentukan monolapisan pada subfasa ini (Arshad, 2009). Lazimnya,  $\text{CHCl}_3$  dipilih sebagai pelarut organik kerana sifatnya yang mudah larut dan meruap.



Rajah 2.11 Contoh skematic molekul bahan yang disebarluaskan di atas subfasa air. Dipetik daripada “Langmuir-Blodgett technique for synthesis of biomimetic lipid membranes” *Nanobiotechnology of biomimetic membranes*, 1, 23. Hakcipta 2007 oleh Girard.

Hasil daripada penyebaran molekul pada subfasa, pembentukan monolapisan mula terbentuk di mana bahagian hidrofilik akan tenggelam di dalam air dan hidrofobik akan terapung di atas permukaan air seperti dalam Rajah 2.11. Ikatan yang wujud antara molekul bergantung pada keluasan sebaran molekul pada permukaan air. Semakin besar luas sebaran molekul pada permukaan air semakin lemah ikatan molekul antara satu sama lain. Justeru, tekanan permukaan molekul juga berkurangan. Tekanan permukaan bagi sesuatu monolapisan boleh ditentukan daripada perbezaan antara tekanan permukaan pada monolapisan dengan tekanan permukaan pada subfasa seperti dalam persamaan (2.1). Secara teori, tekanan permukaan subfasa air boleh mencapai sehingga  $\sim 73 \text{ mN/m}$  di mana tekanan permukaan yang paling tinggi berbanding subfasa jenis cecair lain (KSV, 2001).



$$\Pi = \gamma - \gamma_0$$

Persamaan 2.1

$\Pi$  = Tekanan permukaan

$\gamma$  = Tekanan permukaan air dengan kehadiran sampel

$\gamma_0$  = Tekanan permukaan air tanpa kehadiran sampel

### 2.8.1.3 Tekanan permukaan-kawasan ( $\Pi$ -A) isoterma

Pengukuran tekanan permukaan ( $\Pi$ ) sebagai fungsi luas per molekul (A) dalam monolapisan filem Langmuir merupakan pencirian  $\Pi$ -A isoterma. Melalui pencirian  $\Pi$ -A isoterma ini, segala maklumat mengenai sifat molekul dan keadaan molekul

 05-4506832 pada subfasa dapat diperolehi. Secara asasnya, pencirian isoterma ini dilakukan pada keadaan suhu bilik iaitu  $27^{\circ}\text{C}$  dengan proses pemampatan molekul di atas permukaan subfasa. Apabila proses pemampatan molekul berlaku pada permukaan subfasa, susunan molekul pada permukaan menghasilkan perubahan fasa. Setiap perubahan fasa yang berlaku pada permukaan memberikan tafsiran luas dan tekanan permukaan bagi sesuatu molekul.

Pada permulaannya, molekul bahan yang bersifat amfifilik disebarluaskan di atas permukaan air dan membentuk satu lapisan (monolapisan) yang berketinggiان hampir sama dengan saiz satu molekul bahan. Pada keadaan ini, molekul-molekul ini bebas bergerak dan jarak antara satu molekul dengan molekul lain adalah jauh. Justeru, molekul-molekul ini berada dalam keadaan fasa gas di mana tekanan permukaan-kawasan pada fasa ini adalah rendah atau hampir sama dengan  $0\text{ mN/m}$ . Seterusnya,

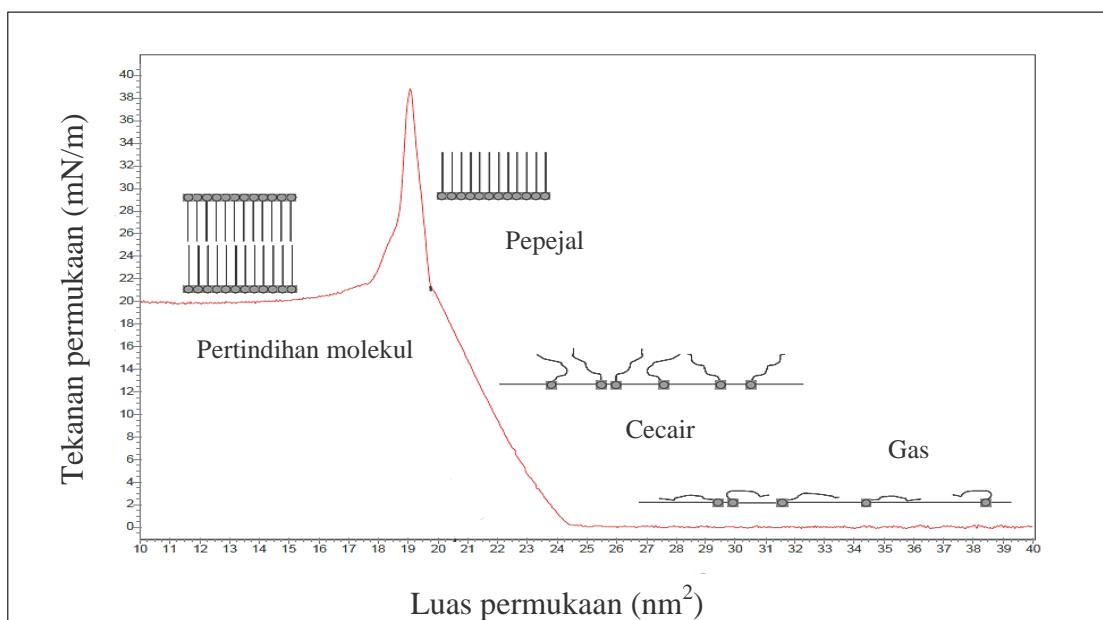


proses pemampatan dilakukan dengan menggunakan penghadang maka molekul-molekul bahan mula bergerak dan membentuk corak penyusunan tetapi susunan molekul tersebut tidak teratur dan padat.

Pada keadaan ini, molekul bahan mengalami perubahan fasa dari fasa gas ke fasa cecair dan tekanan permukaan-kawasan semakin meningkat. Kemudian, proses pemampatan diteruskan dengan kelajuan yang sama pada permukaan air dari fasa cecair ke fasa pepejal. Pada fasa pepejal ini, tekanan permukaan-kawasan semakin bertambah dan jarak antara molekul-molekul semakin rapat maka luas permukaan semakin rendah. Proses pemampatan dihentikan dengan segera bagi mengelakkan pertindihan molekul berlaku seperti dalam Rajah 2.12. Hal ini adalah kerana pada fasa pepejal, susunan molekul tersusun rapat dan membentuk satu lapisan filem. Rajah



2.12 menunjukkan skematik graf  $\Pi$ -A isoterma yang diringkaskan bagi membantu memahami berlakunya pencirian  $\Pi$ -A isoterma.



Rajah 2.12 Skematik graf  $\Pi$ -A isoterma. Dipetik daripada “The Langmuir-Blodgett behavior and film formation of methacrylate latex particle monolayers” oleh Scholtmeijer, 2005. Hakcipta 2005 Universiti Groningen, the Netherlands.





## 2.8.2 Kaedah Mikroskop Elektron Pengimbas Pancaran Medan (FESEM)

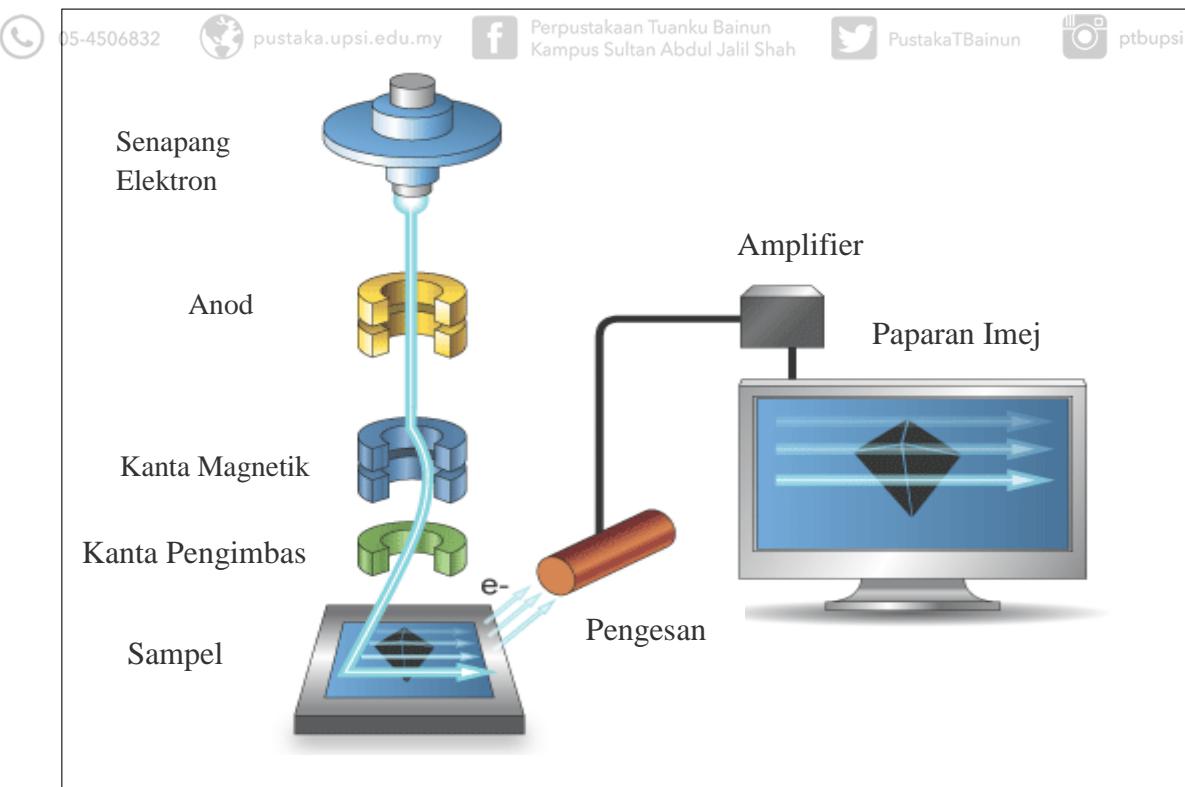
Mikroskop elektron pengimbas pancaran medan, FESEM merupakan satu alat yang mengkaji morfologi bagi sesuatu sampel dengan teliti dan menghasilkan imej yang lebih jelas tentang mikrostruktur bahan seperti kecacatan, bentuk dan saiz butiran komponen juga boleh diperolehi. FESEM mempunyai kuasa pembesaran dan peleraian yang tinggi serta mempunyai kedalaman medan lebih kurang 300 kali lebih besar jika dibandingkan dengan mikroskop optik yang lain. Kadar pembesaran alat ini adalah 3X sehingga 100 000X dengan peleraian 200 Å- 250 Å (Gauvin, 2010).

Prinsip operasi FESEM adalah berdasarkan saling tindak antara alur elektron dengan permukaan bahan atau sampel. Secara umumnya, alur elektron dengan tenaga



magnet pada permukaan sampel. Saling tindak elektron dengan sampel akan menghasilkan pelbagai isyarat seperti elektron pantulan-balik, elektron sekunder, sinar-X, elektron Auger dan lain-lain bergantung kepada jenis unsur sampel dan topografi sampel. Isyarat-isyarat ini kemudian akan dipungut oleh pengesan tertentu dan diperbesarkan bagi memaparkan imej sampel pada skrin komputer pada alatan FESEM (Nakra et al., 1985). Rajah 2.13 menunjukkan skematik prinsip kerja FESEM berfungsi.





*Rajah 2.13 Skematic prinsip kerja FESEM berfungsi. Dipetik daripada Myscope Traning for Advance Research, 2013. Hakcipta 2013 Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility*

### 2.8.3 Kaedah Analisis Sebaran Tenaga Sinar-X (EDX)

Kebiasaannya, analisis sebaran tenaga sinar-X (EDX) digunakan bersama dengan FESEM. Dalam proses ini, alur elektron akan menghentam permukaan sampel. Tenaga bagi alur ini biasanya dalam julat (10-20) keV. Ini menyebabkan sinar-X dipancarkan daripada titik pada permukaan sampel yang disinari oleh alur elektron utama. Tenaga bagi sinar-X yang dipancarkan bergantung kepada sampel yang hendak dikaji. Sinar-X dijana dari sampel dengan mengerakkan alur elektron pada sampel.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Spektrum bagi setiap unsur di dalam sampel boleh diketahui. Unsur dengan nombor atom yang rendah, sukar dikesan melalui pencirian ini. Alatan EDX biasanya menggunakan pengesan SiLi yang dilindungi oleh tingkap Berium. Penyerapan sinar-X oleh tingkap berium telah menghalang pengesanan elemen yang mempunyai nombor atom yang kurang daripada sebelas.

#### **2.8.4 Kaedah Spektroskopi Raman**

Spektroskopi Raman ialah teknik spektroskopi yang digunakan untuk mencerap getaran, putaran dan suatu sistem mod berfrekuensi rendah di mana spektroskopi ini bergantung kepada cahaya monokromatik serakan Raman atau serakan tak kenyal.



05 Cahaya monokromatik ini boleh didapati daripada cahaya laser boleh nampak atau berdekatan dengan julat cahaya merah dan cahaya ultra ungu.

Kesan Raman telah dijumpai pada tahun 1928 oleh CV Raman seorang ahli India dan telah mendapat anugerah Nobel dalam bidang fizik pada tahun 1930. Secara asasnya, kesan Raman merupakan serakan cahaya tak kenyal di mana foton daripada cahaya akan diserap oleh sampel dan di pancarkan semula. Medan elektrik daripada cahaya laser akan bertindak balas dengan satu kumpulan pengayun harmonik (molekul dwiatom) dalam sampel, menyesarkan elektron daripada nukleus dan mempertingkatkan momen dwikutub.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

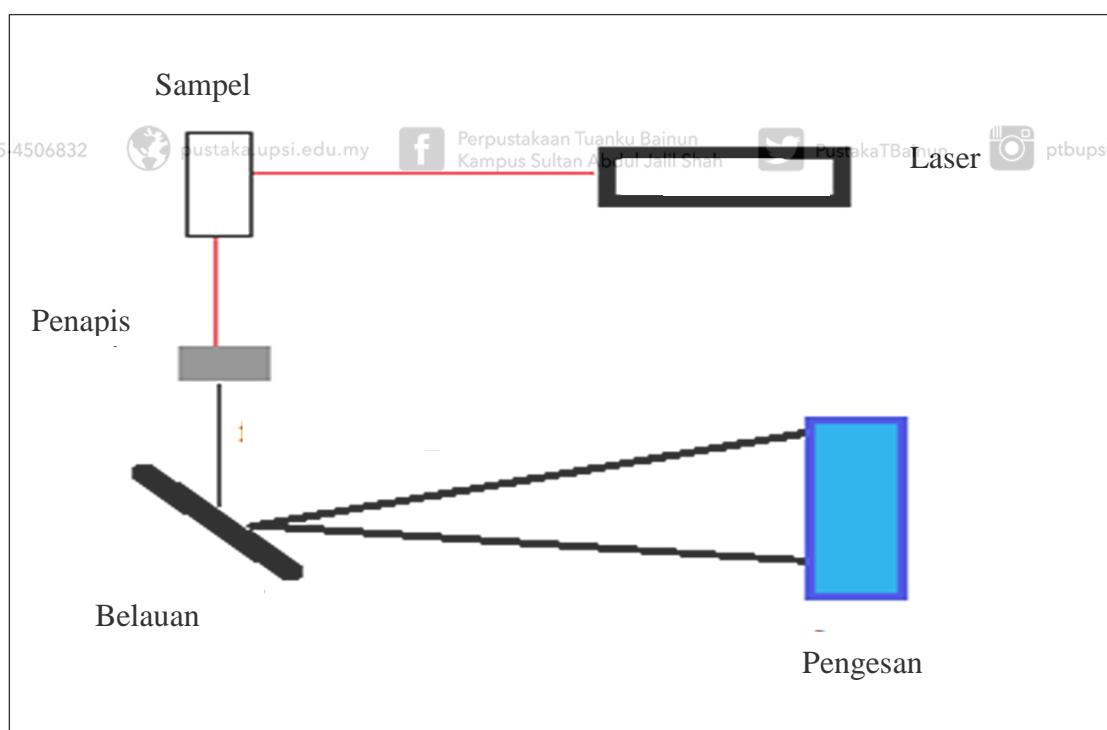
Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Apabila cahaya diserakkan daripada permukaan sampel, selain diperolehi cahaya terserak yang mengandungi panjang gelombang daripada sampel yang dikenali sebagai serakan Raleigh tetapi juga diperolehi cahaya dengan panjang gelombang yang berbeza pada keamatian yang rendah yang menunjukkan tindak balas cahaya laser dengan sampel. Tindak balas cahaya laser dengan fonon optik dipanggil serakan Raman manakala tindak balas dengan fonon akustik menghasilkan serakan Brillouin (Schoder,1990). Mekanisma serakan Raman boleh digambarkan sebagai tindak balas antara kuantum cahaya dan molekul sepetimana satu pelanggaran yang mematuhi hukum keabadian tenaga (Kitajima, 1997). Rajah 2.14 menunjukkan skematic teknik spektroskopi Raman menganalisa sampel.



Rajah 2.14 Skematic teknik Spektroskopi Raman. Dipetik daripada Chemwiki, 2014. Hakcipta 2014 UC Davis ChemWiki.. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Raman\\_Spectroscopy/Resonant\\_vs.\\_Nonresonant\\_Raman\\_Spectroscopy](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Resonant_vs._Nonresonant_Raman_Spectroscopy)



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Secara teorinya, cahaya laser akan menghentam pada sampel dan akan berinteraksi dengan molekul. Getaran fonon atau ujaan dalam sampel akan menyebabkan tenaga fonon laser ini akan beralih ke atas dan ke bawah. Kemudian, sinaran yang terserak ini akan dikumpulkan di spektrometer. Seterusnya, proses penapisan dilakukan dengan menghalang cahaya yang mempunyai warna yang sama dengan laser dan belauan akan mengasingkan cahaya berdasarkan panjang gelombang. Setiap panjang gelombang yang terhasil akan diserap oleh CCD dan menghasilkan isyarat yang akan dipaparkan di skrin komputer.

Serakan Raman telah digunakan secara meluas bagi penyelidikan struktur yang tidak teratur samada mikrohablur atau nanohablur, aloi atau sebatian, campuran oksida, semikonduktor terdop bendasing dan hablur terimplantasi ion (Kitajima,



05-1997). Menurut Kitajima, spektrum Raman boleh menyediakan pelbagai maklumat

seperti saiz hablur, ketumpatan bahan, kualiti bahan serta identiti bendasing. Spektroskopi Raman merupakan jalan terbaik untuk memperolehi struktur ikatan karbon terutama nanotuib karbon (Robertson, 2002).

## 2.9 Penutup

Secara ringkasnya, bab tinjauan literatur ini telah membincangkan dengan lebih terperinci mengenai bahan organik kaliksarina dari segi sejarah penemuannya, sifat fizikal dan aplikasinya sebagai penderia. Berdasarkan kajian-kajian lepas, modifikasi kaliksarina bersama NTK turut dibincangkan dalam bab ini. Seterusnya, prinsip kerja dan teknik pencirian seperti kaedah filem Langmuir, spektroskopi FESEM, RAMAN





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

dan EDX yang digunakan dalam kajian ini turut di terangkan dalam bab ini. Bab seterusnya iaitu bab metodologi yang akan membincangkan kaedah kajian untuk menjalankan penyelidikan ini bermula dari penyediaan sampel, pengujian pengesanan sampel dengan ion  $Cd^{2+}$  dan kaedah pencirian terdapa sampel yang dihasilkan berpandukan tinjauan literatur yang telah dibincangkan dalam Bab 2 ini.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

## BAB 3

### METODOLOGI

Bab ini membincangkan tentang kaedah kajian yang dijalankan bermula dari penyediaan bahan dan sampel sehingga kepada kaedah pencirian terhadap sampel yang dihasilkan. Sampel-sampel yang disediakan adalah berdasarkan filem nipis nanokomposit kaliksarina dengan NTK.

### 3.2 Bahana

Bahan yang digunakan dalam kajian ini untuk menyediakan sampel dalam bentuk filem nipis ialah kaliksarina, nanotub karbon (NTK) dan kloroform. Nanotub karbon, NTK (diameter: 10-20 nm, panjang:  $>1\mu\text{m}$ , Shezen Nanotech) sebagai bahan



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

pendopan dalam serbuk kaliksarina manakala kloroform,  $\text{CHCl}_3$  (>99.8%, Fisher Scientific) bertindak sebagai bahan pelarut dalam campuran kaliksarina dan NTK. Etanol (>99.4%, Fisher Scientific) dan aseton (>99.5%, Fisher Scientific) digunakan dalam pencucian substrat.

### 3.2.1 Kaliksarina

Dalam kajian ini, kaliks[8]arina telah dipilih sebagai bahan utama dalam penghasilan filem nipis nanokomposit ini. Dua jenis kaliks[8]arina telah digunakan, kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Kaliks[8]arina I adalah kaliks[8]arina yang telah disintesiskan dan disumbangkan oleh Dr. Mary Deasy's daripada kumpulan penyelidikan di Institut



05-

Teknologi, Dublin, Ireland manakala kaliks[8]arina II diperolehi dari Sigma Aldrich.

Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

Struktur molekul, jisim molekul dan penamaan IUPAC bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II ditunjukkan dalam Jadual 3.1. Daripada jadual tersebut, didapati kedua-dua bahan ini mempunyai struktur molekul yang berbeza. Bagi kaliks[8]arina I, terdapat penambahan kumpulan berfungsi pada struktur bawah (kumpulan karboksil  $-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ) dan struktur atas (kumpulan metilena  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ) manakala kaliks[8]arina II berlaku penambahan pada struktur bawah sahaja iaitu kumpulan hidroksil  $-\text{OH}$ . Walau bagaimanapun, kedua-dua bahan ini mempunyai bilangan unit benzena yang sama iaitu 8 unit benzena.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



### Jadual 3.1

*Struktur molekul, jisim molekul dan penamaan IUPAC bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II.*

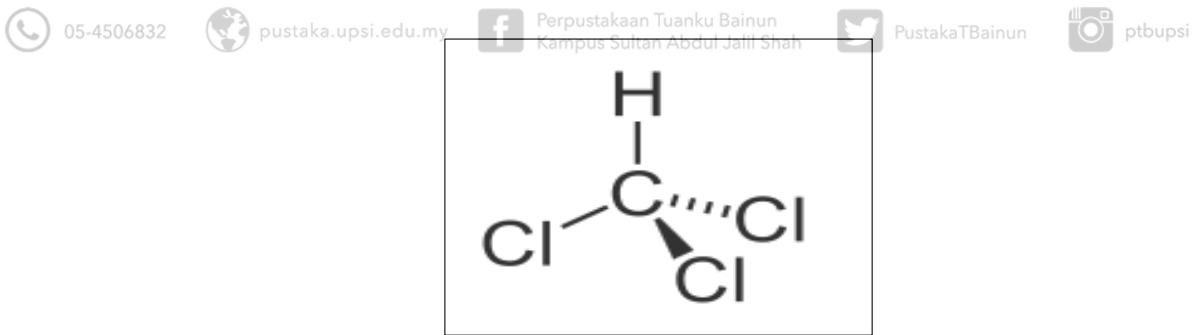
Bahan	Penamaan IUPAC	Jisim Molekul (g/mol)	Struktur Molekul
Kaliks[8]arina I	5,11,17,23,29,35,41,47-p-tert-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-Oktakis [Karboksil-Pentoksil]kaliks[8]arina	1762.11	
Kaliks[8]arina II	49,50,51,52,53,54,55,56-Oktahidroksil kaliks[8]arina	848.98	



### 3.2.2 Kloroform, $\text{CHCl}_3$

Kloroform merupakan sebatian kimia organik dengan formula  $\text{CHCl}_3$ . Bahan ini juga dikenali sebagai trikhlorometana (Watts, 2004) di mana bahan ini tidak berwarna, berbau wangi dan berbahaya.  $\text{CHCl}_3$  mempunyai jisim molar  $119.38 \text{ g mol}^{-1}$  dan ketumpatan  $1.483 \text{ g cm}^{-3}$ .  $\text{CHCl}_3$  ini digunakan sebagai bahan pelarut dalam larutan kaliks[8]arina + NTK kerana sifat yang tidak reaktif, boleh larut dalam kebanyakan cecair organik, tidak mudah terbakar dan mudah meruap. Rajah 3.1 menunjukkan struktur kimia  $\text{CHCl}_3$ .





Rajah 3.1 Struktur molekul kloroform, CHCl<sub>3</sub>.

### 3.2.3 Nanotub Karbon, NTK

NTK yang digunakan dalam kajian ini adalah sebagai bahan pendopan dalam larutan kaliks[8]arina. Tujuannya adalah untuk meningkatkan kekonduksian bahan organik kaliks[8]arina dan menjadi pengalir arus elektrik yang baik. NTK merupakan sebatian

kimia yang mempunyai struktur paling kuat dan tegar serta kekonduksian yang sangat tinggi (Mkhabela, 2010). NTK yang digunakan dalam kajian ini adalah NTK jenis multi-dinding yang mempunyai berdiameter (10-20) nm dan panjang strukturnya adalah >1µm yang diperolehi dari Shezen Nanotech, China.

### 3.2.4 Kadmium, Cd

Kadmium merupakan satu unsur logam berat dengan simbol kimia Cd. Cd mempunyai struktur yang berkilat, berwarna perak-putih, bersifat mulur serta sejenis logam yang mudah dibentuk (Chemicool, 2012). Ketumpatan Cd ialah 8.7 gcm<sup>-3</sup> dan berjisim molar 112.4 gmol<sup>-1</sup>. Dalam kajian ini, Cd digunakan adalah bertujuan untuk menguji keupayaan sampel kaliks[8]arina + NTK dalam pengesanan logam berat.



### 3.3 Penyediaan Sampel

Dalam kajian ini, sampel disediakan dalam bentuk filem nipis. Penyediaan sampel ini terdiri daripada dua peringkat iaitu penyediaan larutan kaliks[8]arina + NTK dan penyediaan filem nipis dengan menggunakan teknik salutan berputar. Penyediaan filem nipis kaliks[8]arina dengan kaedah salutan berputar ternyata lebih murah dan ringkas serta boleh didopkan dengan NTK. Penggunaan kaedah Langmuir-Blodgett tidak sesuai digunakan dalam penyediaan filem nipis ini di mana NTK terapung di permukaan air. Ini menunjukkan sampel kaliks[8]arina tidak bertindak balas dengan NTK.



Terdapat tiga jenis filem nipis yang dihasilkan iaitu filem nipis kaliks[8]arina tanpa didopkan dengan NTK, filem nipis didopkan NTK dan filem nipis kaliks[8]arina + NTK diuji dengan kehadiran ion  $Cd^{2+}$  yang telah diringkaskan dalam Jadual 3.2. Substrat yang digunakan terdiri daripada substrat silikon, Si dan indium timah oksida, ITO. Untuk mengkaji keupayaan permukaan, morfologi dan mikrostruktur, substrat silikon digunakan untuk menjalankan pencirian ke atas sampel kaliks[8]arina + NTK dan kaliks[8]arina + NTK +  $Cd^{2+}$ . Manakala substrat ITO digunakan bagi sampel yang menjalankan pencirian I-V dan kekonduksian. Bagi pencirian  $\Pi$ -A isoterma, kaedah filem Langmuir digunakan bagi menentukan jejari dan luas permukaan molekul.



### Jadual 3.2

Ringkasan penyediaan dan pencirian sampel kaliks[8]arina, kaliks[8]arina + NTK dan kaliks[8]arina +NTK + Cd<sup>2+</sup>

Sampel	Pencirian	Tujuan	Instrumen	Substrat
Kaliks[8]arina	Π-A isoterma	Penentuan jejari dan luas permukaan molekul	Lb <i>Trough</i>	—
Kaliks[8]arina + NTK	Keupayaan permukaan, ΔV	Penentuan keupayaan permukaan	KSV <i>Surface Potential</i>	Silikon
	 05-4506832  Morfologi   ptbupsi	Morfologi permukaan dan analisis unsur	FESEM	Silikon
			STEM	—
	Mikrostruktur	Kehabluran identiti unsur	Raman	Silikon
	I-V & kekonduksian	Lengkuk I-V, Kekonduksian	Penduga empat titik	Indium Timah Oksida, ITO
Kaliks[8]arina + NTK + Cd <sup>2+</sup>	Keupayaan permukaan, ΔV	Penentuan keupayaan permukaan ion Cd <sup>2+</sup>	KSV <i>Surface Potential</i>	Silikon
	Morfologi & komposisi	Morfologi permukaan sampel dan analisis unsur	FESEM & EDX	Silikon



### 3.3.1 Penyediaan substrat

Substrat silikon, Si bersaiz (10x10) mm dan timah oksida terdop indium, ITO yang bersaiz (25x25) mm perlu melalui proses pencucian untuk menyingkirkan segala kotoran yang melekat pada permukaan substrat. Proses pencucian ini dilakukan dengan menggunakan mesin gelombang ultrasonik model PowerSonic 410 yang mempunyai kuasa 350 W seperti dalam Rajah 3.2 yang berupaya menyingkirkan zarah dan bendasing yang melekat pada dinding substrat berkenaan. Cecair aseton dan etanol digunakan dalam proses ini.



*Rajah 3.2 Mesin gelombang ultrasonik yang digunakan untuk mencuci substrat.*

Pada permulaannya, substrat berkenaan direndam dalam bikar yang diisi dengan cecair etanol dan melalui proses pencucian dalam mesin gelombang ultrasonik selama 5 minit. Kemudian cecair etanol tersebut digantikan dengan cecair aseton dan melalui proses yang sama. Pada akhir pencucian ini, substrat dibilas dengan air teryyah ion dan dikeringkan dengan menggunakan gas nitrogen pada tekanan 30 Pa bagi membuang segala kotoran pada permukaan substrat ini.





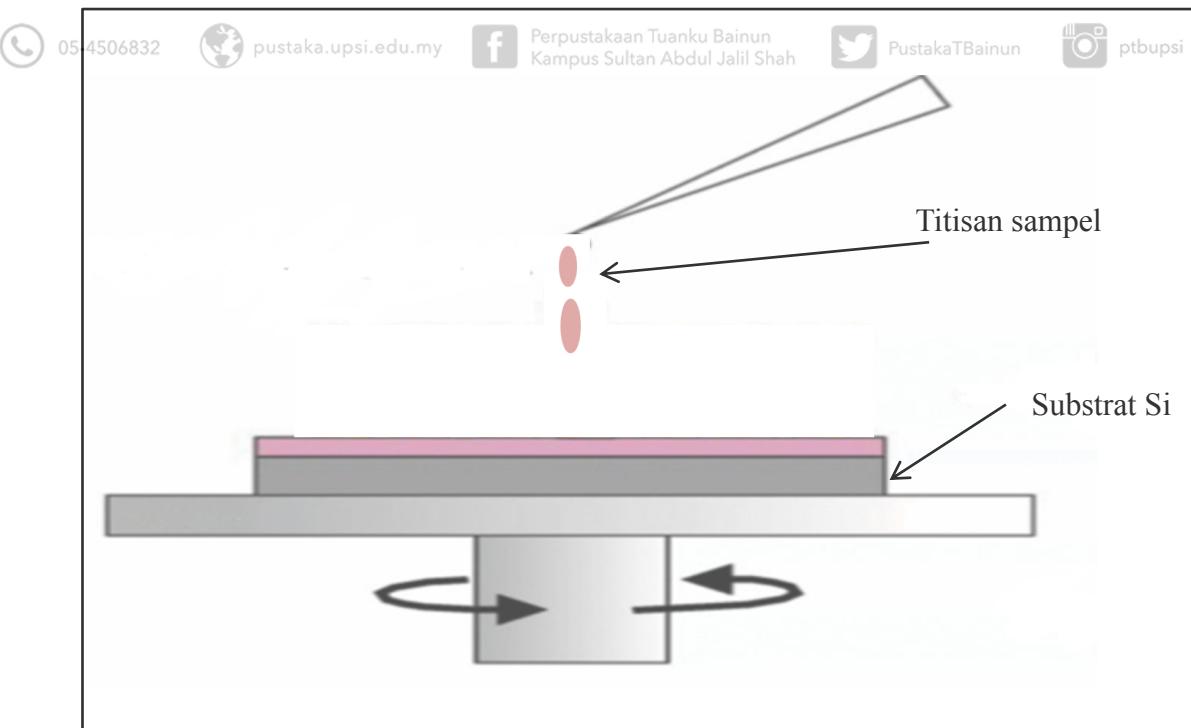
### 3.3.2 Penyediaan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK

Beberapa jenis sampel telah disediakan dalam bentuk larutan dengan campuran serbuk kaliks[8]arina dan serbuk NTK mengikut nisbah tertentu iaitu 1:0, 1:1, 1:2 dan 2:1. Pada permulaannya, 2 mg serbuk kaliks[8]arina ditimbang dengan menggunakan penimbang elektronik dan dilarutkan dalam 10 ml CHCl<sub>3</sub> dengan memberi kepekatan 0.2 mg/ml. Kesemua larutan tadi dikacau dengan menggunakan mesin gelombang ultrasonik dengan frekuensi 40 kHz selama 10 minit untuk memastikan serbuk kaliks[8]arina terlarut dalam CHCl<sub>3</sub>. Seterusnya, sebanyak 2 mg serbuk NTK dimasukkan ke dalam botol kecil yang mengandungi larutan kaliks[8]arina dan dikacau selama 3 jam dengan frekuensi yang sama iaitu 40 kHz. Melalui proses ini, penambahan NTK dalam larutan kaliks[8]arina lebih homogen dapat dihasilkan



Kemudian, proses salutan berputar dijalankan untuk menghasilkan sampel dalam bentuk filem nipis dengan menggunakan mesin salutan berputar model WS-400BZ-6NPP/A1/AR1 dari Laurell Technologies. Substrat diletakkan di atas plat mesin salutan berputar dengan memastikan bahagian substrat yang berkilat menghadap ke atas. Larutan kaliks[8]arina dengan bahan NTK yang telah disediakan dititiskan ke atas permukaan substrat dan diputar dengan kelajuan 3000 rpm selama 15 saat. Rajah 3.3 menunjukkan bagaimana penghasilan filem nipis menggunakan proses salutan berputar.





*Rajah 3.3 Penghasilan filem nipis kaliks[8]arina + NTK menggunakan teknik salutan berputar. Dipetik daripada “Electrochemically grown ZnO nanorod arrays decorated with Cds quantum dots by using spin coating assisted succesive ionic layer adsorption and reaction method for solar cell applications” oleh Lucia, C., Carlos, J. P., Lucia, A., Fernando, E., Ricardo, E. M., Fransico, M., Jose, R. R. B., & Enrique A. D. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2, Q151. Hakcipta 2013 oleh Lucia.*

Kemudian, substrat diangkat dan dipanaskan ke dalam ketuhar selama 20 minit pada suhu 80 °C. Tujuan pemanasan sampel kaliks[8]arina + NTK adalah untuk menyingkirkan CHCl<sub>3</sub> pada sampel. Kaedah yang sama dilakukan untuk sampel seterusnya. Rajah 3.4 adalah carta alir penyediaan filem nipis kaliks[8]arina + NTK. Bermula daripada pencucian substrat sehingga terhasilnya sampel filem nipis kaliks[8]arina + NTK. Carta alir berikut adalah ringkasan daripada penyediaan filem nipis kaliks [8]arina + NTK.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

### 3.4 Carta alir penyediaan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK

Berikut adalah carta alir penyediaan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK.

Bermula daripada pencucian subsrat Si dan ITO dengan menggunakan cecair etanol, aseton dan air ternyah ion. Kemudian, penyediaan larutan kaliks[8]arina dan larutan kaliks[8]arina dengan pendopan NTK pada nisbah berbeza. Larutan tersebut dikacau menggunakan mesin gelombang ultrasonik pada kelajuan yang seragam 40 kHz. Seterusnya, larutan kaliks[8]arina + NTK dimendapkan di atas substrat Si dan ITO dengan menggunakan kaedah salutan berputar pada kelajuan 3000 rpm selama 15 saat. Langkah seterusnya, sampel kaliks[8]arina + NTK di panaskan dalam ketuhar selama 20 minit. Sampel kaliks[8]arina + NTK bersedia untuk dianalisis.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



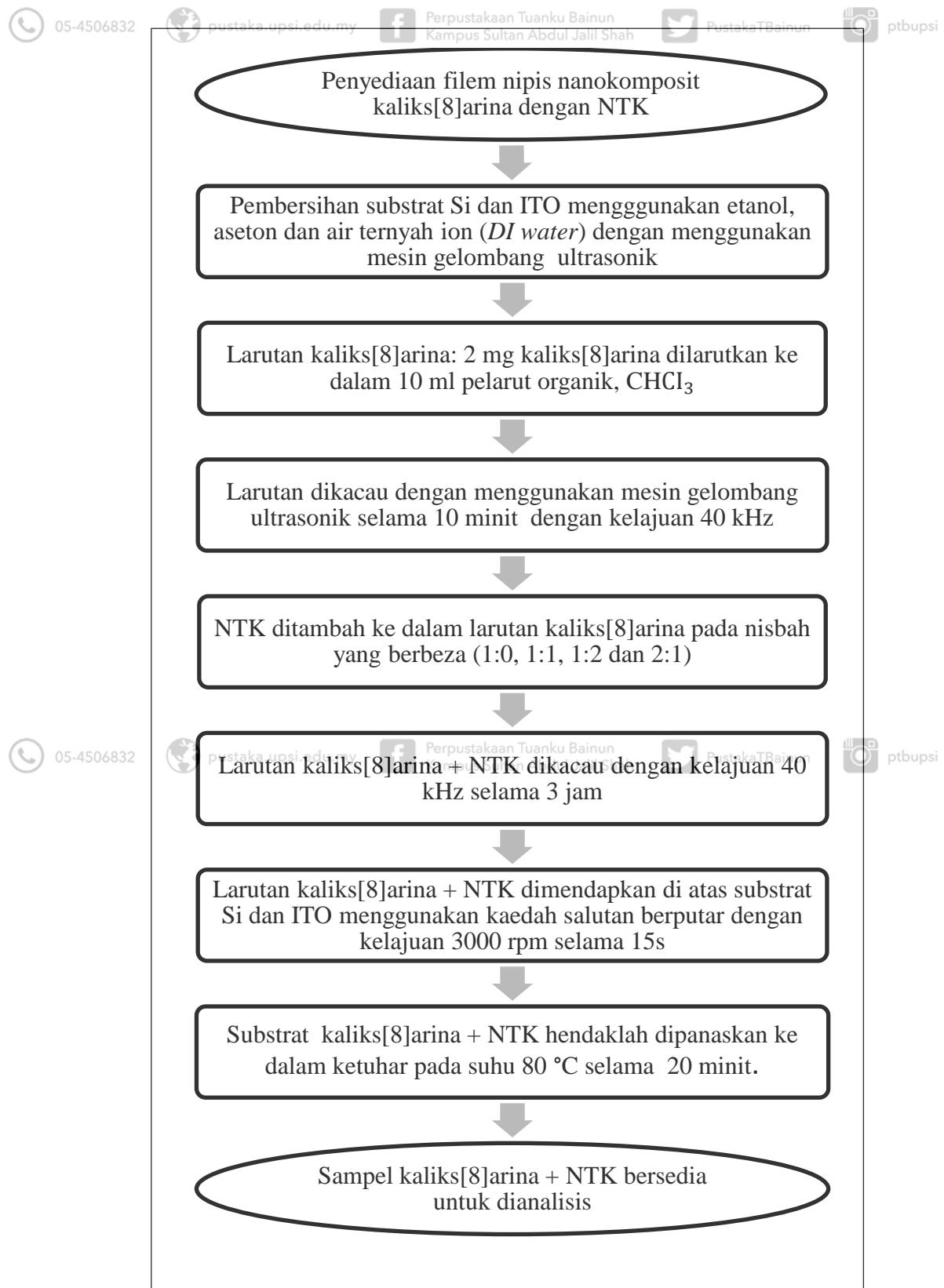
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

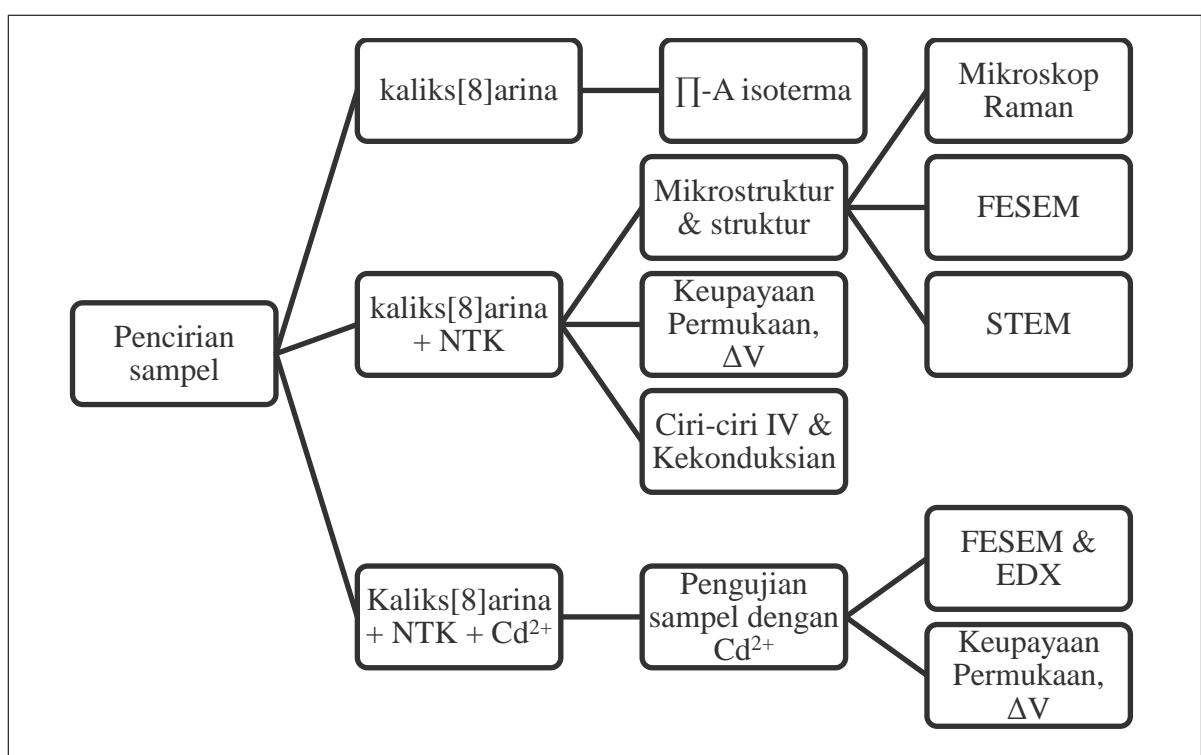


Rajah 3.4 Carta alir penyediaan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK.



### 3.5 Kaedah Pencirian

Kaedah pencirian yang dilakukan ke atas filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK adalah seperti dalam Rajah 3.5. Antara penciriannya ialah mengkaji mikrostruktur dan struktur sampel dengan menggunakan spektroskopi Raman, mikroskop elektron pengimbas pancaran medan dan mikroskop elektron penghantar. Pencirian seterusnya sampel kaliks[8]arina + NTK adalah menggunakan penduga empat titik dalam menentukan ciri-ciri I-V dan kekonduksian sampel kaliks[8]arina + NTK. Seterusnya, sampel kaliks[8]arina + NTK diuji pengesanannya dalam mengesan ion  $Cd^{2+}$  dan melalui beberapa analisis seperti keupayaan permukaan, sebaran tenaga sinar-X dan mikroskop elektron pengimbas pancaran medan. Pencirian tekanan permukaan-kawasan juga dikaji dengan menggunakan kaedah filem



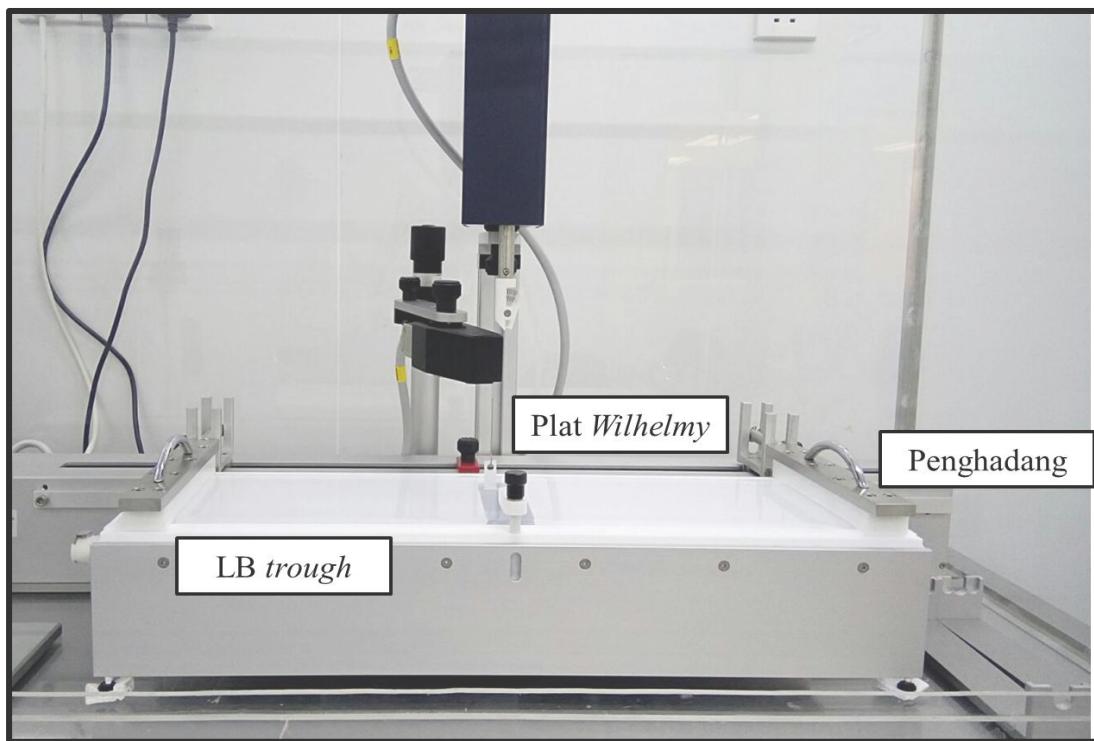
Rajah 3.5 Senarai teknik pencirian bagi sampel kaliks[8]arina, kaliks[8]arina+NTK dan kaliks[8]arina+NTK+Cd<sup>2+</sup>





### 3.5.1 Pencirian isoterma tekanan permukaan-kawasan $\Pi$ -A isoterma

Isoterma  $\Pi$ -A ditentukan dengan menggunakan kaedah Langmuir lapisan tunggal atau filem Langmuir. Tujuan menjalankan pencirian ini adalah untuk mengkaji isoterma  $\Pi$ -A sampel kaliks[8]arina pada permukaan air. Selain itu, luas molekul kaliks[8]arina juga dapat ditentukan daripada perubahan fasa akibat proses pemampatan molekul berlaku. Justeru, saiz suatu molekul juga dapat ditentukan. Dalam menentukan isoterma  $\Pi$ -A ini, *Langmuir Blodgett (LB) trough* digunakan iaitu model Sistem KSV 2000 di mana LB *trough* ini dilengkapi dengan satu bekas takungan air atau *trough*, dua penghadang digunakan untuk proses pemampatan molekul serta *wilhelmy plate* untuk keseimbangan tekanan air. Rajah 3.6 menunjukkan LB *trough* yang digunakan dalam pencirian isoterma  $\Pi$ -A ini.



Rajah 3.6 LB *trough* yang digunakan dalam pencirian isoterma  $\Pi$ -A kaliks[8]arina.





Pencirian isoterma  $\Pi$ -A ini terhad digunakan kepada bahan yang bersifat amfifilik sahaja iaitu mempunyai sifat hidrofobik dan hidrofilik dalam satu molekul seperti kaliks[8]arina. Dengan pendopan NTK pada sampel kaliks[8]arina ini, pencirian isoterma  $\Pi$ -A tidak berjaya dijalankan (Zhang et al., 2006) di mana bahan pendopan iaitu NTK akan tenggelam dalam air. Hal ini berlaku disebabkan bahan penambah tersebut tidak larut dalam air.

Sebelum dan selepas menjalankan kajian isoterma  $\Pi$ -A, proses pencucian perlu dilakukan sehingga bersih bagi mengelakkan sebarang kekotoran melekat dan bertindak balas dengan bahan yang diuji. Pada permulaannya, LB trough dan penghadang perlu dibersihkan dengan cecair etanol menggunakan kertas tisu Kim Wipe. Kemudian, LB trough di bilas beberapa kali dengan air ternyah ion (MILI-Q)



dengan kerintangan  $18.2\text{ M}\Omega$ . Seterusnya, air ternyah ion hendaklah memenuhi (1400 ml) di dalam LB trough iaitu paras air yang sesuai untuk melakukan kajian isoterma  $\Pi$ -A ini.

Sebelum penyebaran sampel kaliks[8]arina pada permukaan air, ujian kebersihan air perlu dilakukan bagi memastikan kualiti air yang digunakan adalah sangat bersih iaitu kurang daripada  $0.2\text{ mN/m}$  di mana berdasarkan kajian lepas (Azzyati, 2014). Apabila penghadang ditutup, segala kekotoran yang terkumpul diantara dua penghadang hendaklah disedut dengan penyedut vakum. Selepas itu, penghadang dibuka semula dan pastikan dalam keadaan sifar. Penghadang ditutup semula dan jika terdapat perubahan pada tekanan permukaan-kawasan iaitu kurang  $0.2\text{ mN/m}$  (Elliott, 2008), air di dalam LB trough adalah bersih.



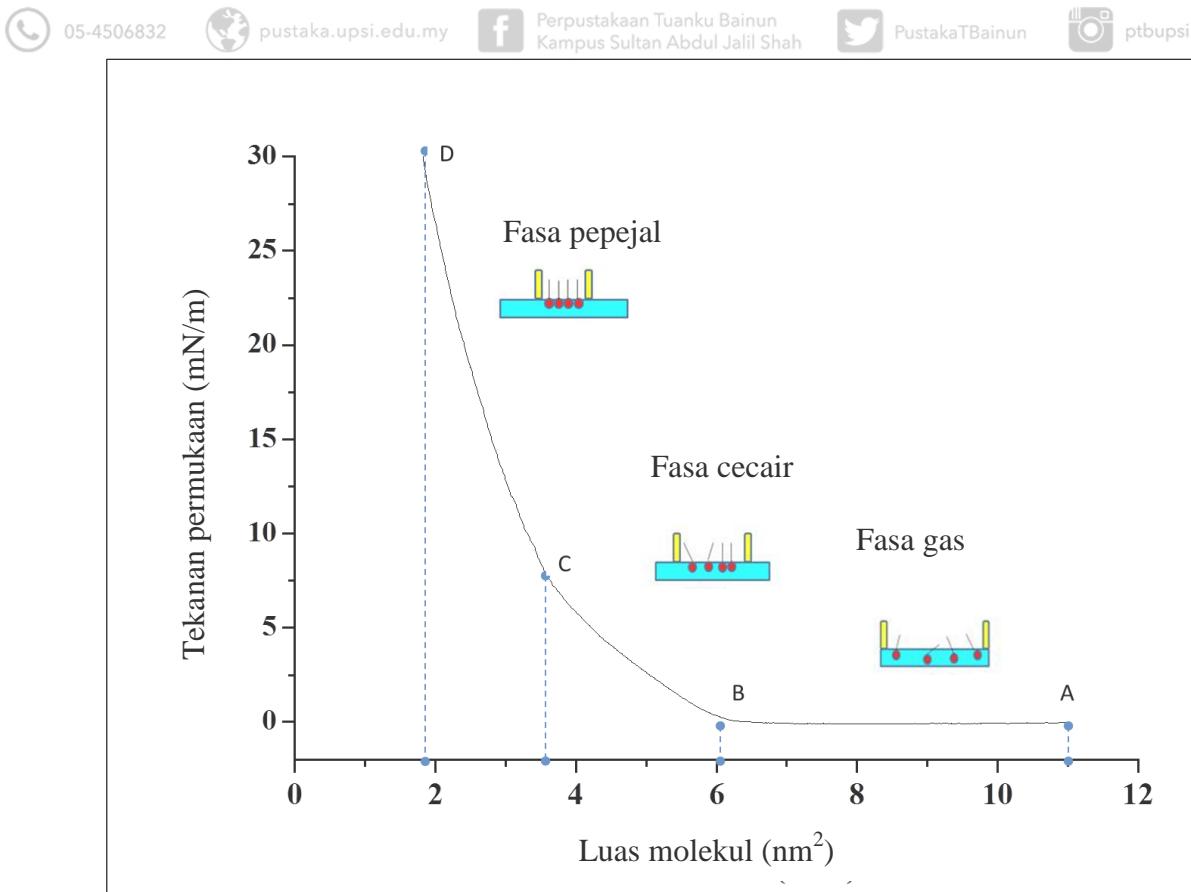


Selepas melepas tahap ujian kebersihan air, penyebaran molekul atau sampel kaliks[8]arina pada permukaan air dilakukan dengan menggunakan picagari mikroliter sebanyak 50  $\mu\text{L}$  daripada larutan kaliks[8]arina dengan kepekatan 0.2 mg/ml dan dibiarkan seketika selama 10 minit untuk memastikan bahan pelarut organik iaitu  $\text{CHCl}_3$  meruap sepenuhnya sebelum memulakan pencirian. Kawasan yang telah disebarluaskan dimampatkan dengan pergerakan dua penghadang atas LB *trough* yang telah dikawal oleh sistem komputer. Pergerakan penghadang telah dipantau dengan kelajuan yang seragam, 12 mm/min pada suhu bilik. Isoterma  $\Pi$ -A ditentukan dengan pemampatan molekul dengan keadaan suhu dan kelajuan penghadang seragam. Isoterma  $\Pi$ -A diukur beberapa kali untuk memastikan bacaan yang diperolehi adalah tepat.



kaliks[8]arina pada permukaan air. Molekul kaliks[8]arina mempunyai sifat bahan yang sangat unik di mana strukturnya bersifat amfifilik iaitu hidrofobik dibahagian atas struktur molekulnya yang akan terapung di permukaan air dan membentuk satu lapisan yang berketebalan hampir sama dengan diameter satu molekul kaliks[8]arina. Pada permukaan air yang luas, molekul kaliks[8]arina bergerak bebas dan rawak. Justeru, jarak antara satu molekul dengan molekul yang lain adalah jauh. Pada keadaan itu, molekul berada dalam keadaan fasa gas iaitu titik A ke titik B (Rajah 3.7) di mana tekanan permukaan-kawasan pada fasa ini adalah sifar ( $0 \text{ mN/m}$ ).

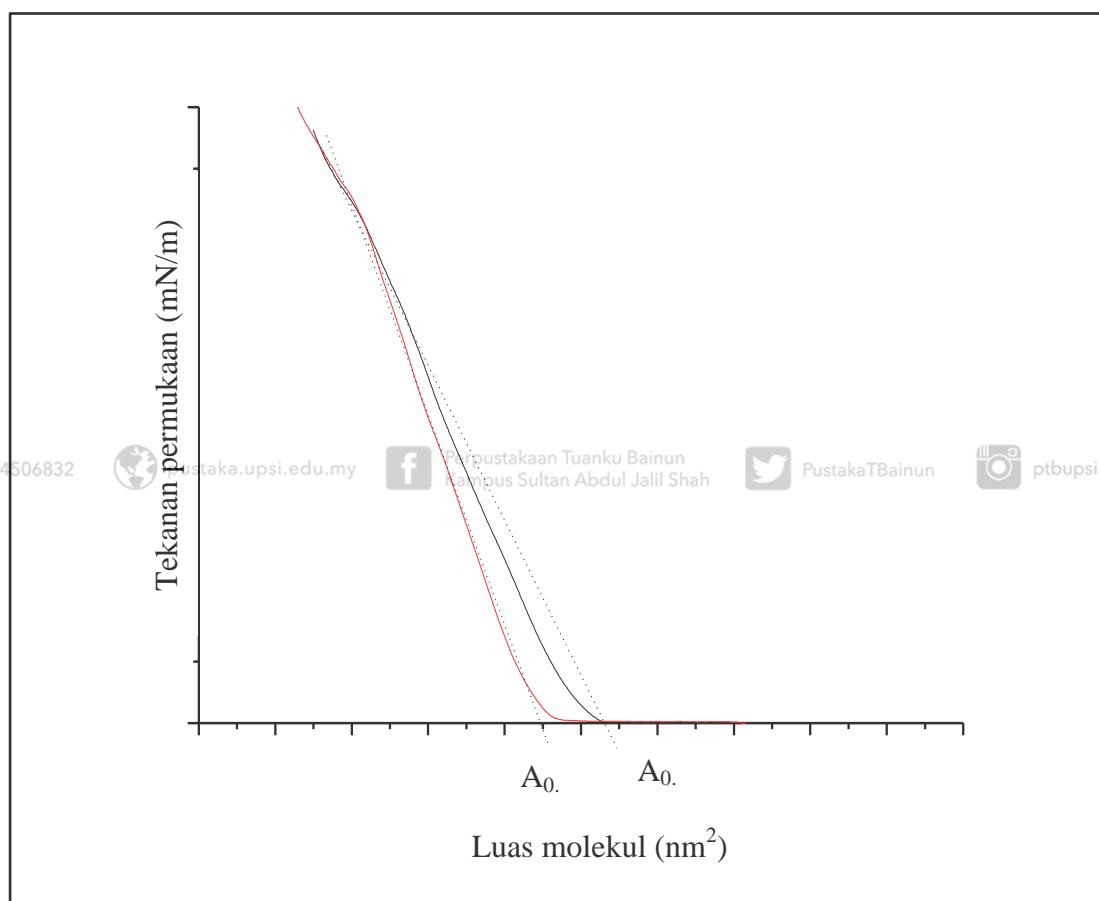




Rajah 3.7 Proses pemampatan molekul bagi molekul kaliks[8]arina I pada permukaan air.

Kemudian, proses pemampatan molekul dilakukan dengan menggunakan penghadang pada kelajuan yang seragam 12 mm/min (Azzyati et al., 2014) maka berlaku pergerakan dalam molekul kaliks[8]arina pada permukaan air. Molekul kaliks[8]arina mengalami perubahan fasa dari fasa gas, titik B ke fasa cecair, titik C. Pada fasa ini, molekul kaliks[8]arina sudah mula membentuk corak penyusunan molekul tetapi susunan molekul dan jarak antara molekul tidak teratur dan padat. Seterusnya, proses pemampatan dijalankan dengan kelajuan yang sama pada permukaan air, bermula dari titik C ke titik D iaitu fasa cecair ke fasa pepejal. Pada fasa pepejal ini, penyusunan molekul kaliks[8]arina tersusun rapat antara satu sama lain dan padat. Proses pemampatan molekul dihentikan bagi mengelakkan pertindihan molekul berlaku pada permukaan air (Aneliya, 2007).

Pada keadaan fasa pepejal ini, luas permukaan satu molekul dapat ditentukan di mana nilai paksi mendatar atau paksi-X pada graf ini adalah bersamaan dengan keluasan luas sesuatu molekul apabila tekanan permukaan (paksi-Y) adalah sifar (0 mN/m). Dengan memilih fasa pepejal dalam graf isoterma  $\Pi$ -A Rajah 3.8, satu garisan linear dilukis dan diekstrapolasikan sehingga tekanan permukaan sifar (0 mN/m) dan dikenali sebagai luas optimum per molekul,  $A_0$  (Somasundaran, 2004).



Rajah 3.8 Graf isoterma  $\Pi$ -A kaliks[8]arina I yang telah diektrapolasikan bagi menentukan luas optimum per molekul,  $A_0$ .

Secara umumnya, luas optimum per molekul,  $A_0$  adalah nilai maksimum yang diperolehi bagi luas sesuatu molekul apabila molekul berada dalam keadaan fasa pepejal. Ketika ini susunan molekul adalah teratur dan padat serta tekanan antara molekul-molekul kaliks[8]arina pada tahap maksimum. Oleh itu, pengukuran luas



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

molekul dapat diambil. Dengan menganggap permukaan sesebuah molekul kaliks[8]arina berbentuk bulat, maka persamaan (3.1) digunakan untuk mencari jejari molekul kaliks[8]arina.

$$A = \pi j^2$$

Persamaan 3.1

$$A = \text{Luas Bulatan (nm}^2\text{)}$$

$$\pi = 3.142$$

$$j = \text{jejari bulatan (nm)}$$

### 3.5.2 Keupayaan permukaan, $\Delta V$



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Pencirian keupayaan permukaan,  $\Delta V$  dilakukan untuk menentukan beza keupayaan pada permukaan substrat yang tanpa sampel dengan substrat yang mengandungi sampel kaliks[8]arina. Justeru, permukaan substrat kaliks[8]arina yang telah didop NTK pada komposisi yang berbeza juga turut diukur.  $\Delta V$  ini telah diuji dengan menggunakan *KSV Surface Potential Sensor* (SPOT) seperti Rajah 3.9 di mana wayar klip buaya disambungkan pada kaunter elektrod yang diletakkan di atas permukaan LB trough. Jarak di antara plat sampel dan KSV Spot hendaklah seragam iaitu 1-2 nm pada suhu bilik. Tiga bacaan diambil untuk setiap pengukuran bagi mendapatkan bacaan yang lebih jitu. Sensitiviti alat KSV Spot adalah  $\pm 1\text{mV}$ .



05-4506832



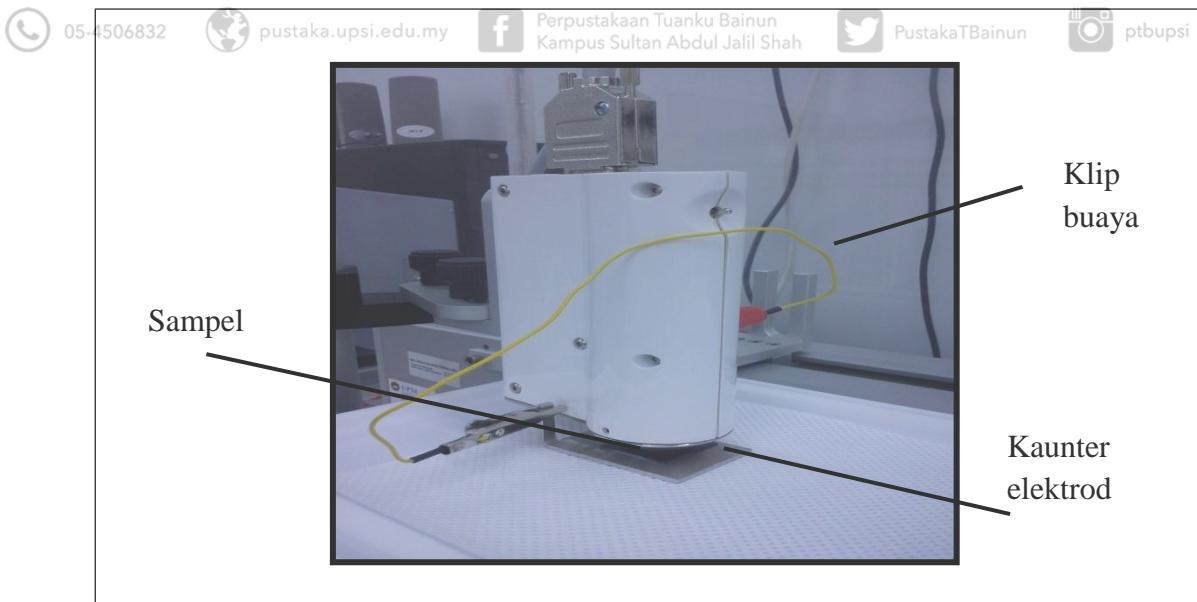
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Rajah 3.9 KSV Surface Potential Sensor dalam pengukuran keupayaan permukaan.

### 3.5.3 Mikroskop elektron pengimbasan pancaran medan dan sebaran tenaga sinar-X



Dalam teknik mikroskop elektron pengimbas pancaran medan, elektron yang keluar lebih tertumpu pada permukaan sampel dan diimbas secara selari. Interaksi di antara elektron dan permukaan sampel memberikan maklumat terperinci mengenai morfologi, komposisi dan topografi di atas permukaan sampel. Dengan menggunakan alat ini, imej yang terhasil adalah lebih jelas kerana kuasa pembesaran alat ini boleh mencapai sehingga 100000 kali pembesarannya.

Sebelum sampel diperiksa menggunakan FESEM, sampel terlebih dahulu dilekatkan diatas aluminium stubs dengan pelekat hitam bagi menyokong sampel tidak jatuh. Sampel yang diuji hendaklah bersifat konduktif supaya elektron boleh mengalir. Sekiranya, sampel yang disediakan adalah sejenis penebat (kaliks[8]arina



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

tanpa NTK), sampel terlebih dahulu dimendapkan dengan lapisan emas setebal 25 nm dengan menggunakan mesin penyalut. Ini bertujuan untuk meminimumkan kesan pengecasan pada imej sampel. Selepas itu, sampel dimasukkan ke dalam kebuk pemegang sampel dalam FESEM sebelum FESEM divakumkan.

Analisis sebaran tenaga sinar-X juga dapat ditentukan kerana alat ini digunakan bersama dengan FESEM. Secara keseluruhan, maklumat mengenai morfologi permukaan sampel dapat diperolehi dengan FESEM dan jenis unsur dalam sampel yang digunakan dapat diperolehi dengan menggunakan EDX. Bagi sampel kaliks[8]arina yang diuji dengan kehadiran ion  $Cd^{2+}$  boleh diperiksa kewujudannya dalam sampel dengan menggunakan EDX. Dalam kajian ini, FESEM yang digunakan Hitachi SU 8020 UHR dan EDX yang digunakan adalah jenama yang sama dalam



05 Rajah 3.10.



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



*Rajah 3.10 Mikroskop elektron pengimbas pancaran medan yang berada di Jabatan Kimia, UPSI.*



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



### 3.5.4 Mikroskop elektron penghantaran (STEM)

Mikroskop elektron penghantaran model yang sama dengan FESEM dalam Rajah 3.10 iaitu Hitachi SU 8020 UHR yang terdapat di Unit Instrumentasi UPSI digunakan untuk mengkaji morfologi permukaan sampel sebelum dan selepas dikomposit dengan NTK. Dalam kaedah ini, interaksi diantara elektron dan sampel telah menghasilkan imej berbentuk dua dimensi. STEM ini digunakan adalah untuk melihat resolusi atom bagi hablur dalam sampel yang nipis.

Penyediaan sampel bagi analisis STEM ini disediakan dalam bentuk cecair di mana sampel haruslah dilarutkan dalam larutan  $\text{CHCl}_3$  iaitu bahan pelarut yang mudah meruap. Kemudian, sampel ini hendaklah dititiskan di atas mikrogrid berskala



05 400K. Seterusnya, mikrogrid yang mengandungi sampel ini dimasukan dalam kebuk dan proses menganalisis dijalankan. Hasil pencirian ini akan memberikan maklumat berkenaan imej permukaan sampel. Imej yang terhasil mengikut skala pembesaran yang digunakan.

### 3.5.5 Analisa spektroskopi Raman

Spektroskopi Raman adalah kaedah yang digunakan untuk mengkaji mod getaran, putaran dalam suatu sistem yang berfrekuensi rendah. Spektroskopi Raman ini juga hanya bergantung pada cahaya monokromatik serakan Raman iaitu cahaya dari sumber laser.





Kaedah spektroskopi Raman dalam kajian ini dijalankan dengan menggunakan

alat spektrometer jenis Renishaw InVia Raman dalam Rajah 3.11. Sampel telah diuji menggunakan cahaya laser argon yang mempunyai panjang gelombang 514.5 nm dan dilakukan pada suhu bilik 25°C. Antara maklumat yang diperolehi daripada spektroskopi ini ialah keamatan relatif puncak dan frekuensi bagi sesuatu sampel. Setiap puncak pada spektrum ini memberikan maklumat pada sesuatu sampel. Secara umumnya dengan kaedah spektroskopi ini, struktur sesuatu bahan dan identiti bahan dapat ditentukan.



*Rajah 3.11 Renishaw InVia Raman Sektroskopi Raman.*





### 3.5.6 Pencirian arus-voltan (I-V)

Pencirian I-V ini dilakukan terhadap filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK dalam persekitaran udara biasa iaitu pada suhu bilik 27 °C. Pencirian I-V ini sangat penting dijalankan bagi menentukan kekonduksian elektrik terhadap sampel nanokomposit ini. Bahan yang digunakan dalam kajian ini merupakan sejenis bahan organik di mana bahan ini mempunyai kekonduksian yang sangat rendah. Dengan pendopan NTK pada nisbah tertentu dalam sampel kaliks[8]arina dapat meningkatkan kekonduksian bahan ini. Pencirian ini dilakukan pada julat voltan di antara -5 V hingga 5 V dengan peningkatan 0.5 V dan bacaan arus diambil pada setiap perubahan voltan.

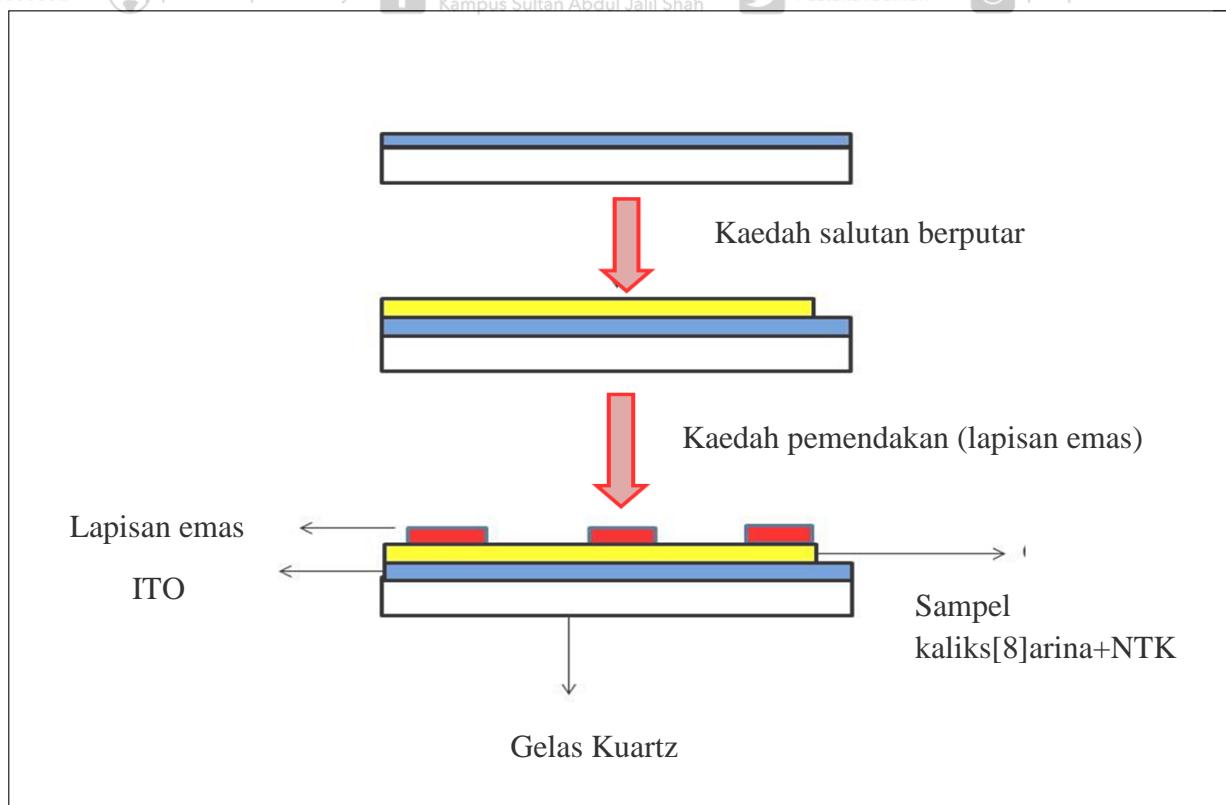


Rajah 3.12 Thermal Evaporator yang digunakan untuk pemendapan emas pada sampel kaliks[8]arina + NTK.





Sebelum menjalankan pencirian I-V ini, penyediaan sampel perlu dilakukan dengan rapi. Sampel disediakan dengan menggunakan kaedah salutan berputar di atas substrat ITO dengan jumlah kerintangan kurang dari 8 ohm ( $\leq 8\Omega$ ) mengikut nisbah tertentu. Kemudian, sampel dipanaskan dalam ketuhar selama 20 minit. Selepas itu, sampel terlebih dahulu dimendapkan dengan selapis emas setebal 60 nm di atas subsrat yang mengandungi sampel kaliks[8]arina + NTK dengan menggunakan *Thermal Evaporator* seperti dalam Rajah 3.12. Ini bertujuan untuk memudahkan pengaliran arus dalam sampel kaliks[8]arina + NTK di mana emas merupakan konduktor yang baik dalam pengaliran arus elektrik. Proses pemendapan lapisan emas pada sampel ini dijalankan di Fakulti Kejuruteraan Elektrik, Universiti Teknologi Mara, Shah Alam. Rajah 3.13 menunjukkan skematik penyediaan sampel sebelum pencirian I-V dijalankan.



Rajah 3.13 Skematik penyediaan sampel kaliks[8]arina + NTK untuk pencirian I-V.





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Seterusnya, pencirian I-V dijalankan dengan sampel diletakkan di atas plat putih dengan menghubungkan jarum-jarum pada sampel. Fungsi jarum-jarum tersebut adalah sebagai anod dan katod pada sampel. Pengukuran I-V ini dilakukan dengan menggunakan penduga empat titik model Keithley 2636A dan perisian Leios TMXpert yang digunakan merekod nilai-nilai arus dan graf arus melawan voltan. Rajah 3.14 menunjukkan sistem pencirian I-V yang digunakan. Sepanjang ujikaji pencirian I-V, pembolehubah-pembolehubah adalah seperti ditunjukkan dalam Jadual 3.3.

### Jadual 3.3

#### *Pembolehubah ujikaji pencirian I-V pada suhu bilik*

<b>Jenis Pembolehubah</b>	<b>Pembolehubah Ujikaji</b>
Pembolehubah dimanipulasi	Voltan yang dikenakan pada sampel
Pembolehubah bergerak balas	Arus dan rintangan pada sampel
Pembolehubah dimalarkan	Suhu bilik (27°C)



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



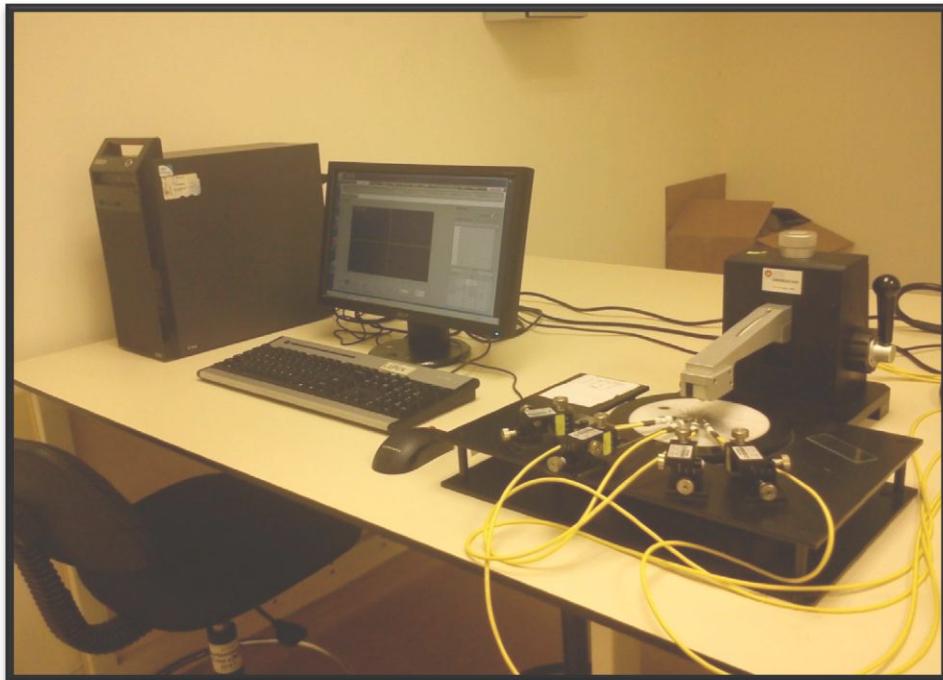
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Rajah 3.14 Sistem pencirian I-V yang digunakan untuk sampel kaliks[8]arina + NTK.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

### 3.5.7 Pencirian kekonduksian sampel

Berdasarkan pencirian I-V yang telah dijalankan, nilai rintangan, R pada sampel filem nipis dapat ditentukan. Saiz sampel yang digunakan dalam kajian ini ialah bersaiz segi empat sama (25x25) mm maka panjang dan lebar adalah sama. Manakala ketebalan bagi setiap sampel pula ditentukan dengan menggunakan *surface profiler* yang dilakukan di Nanoscience, UiTM dan terangkan lebih terperinci dalam bab 4. Rajah 3.15 menunjukkan skematic bagaimana pengaliran arus dalam sampel kaliks[8]arina + NTK.



05-4506832



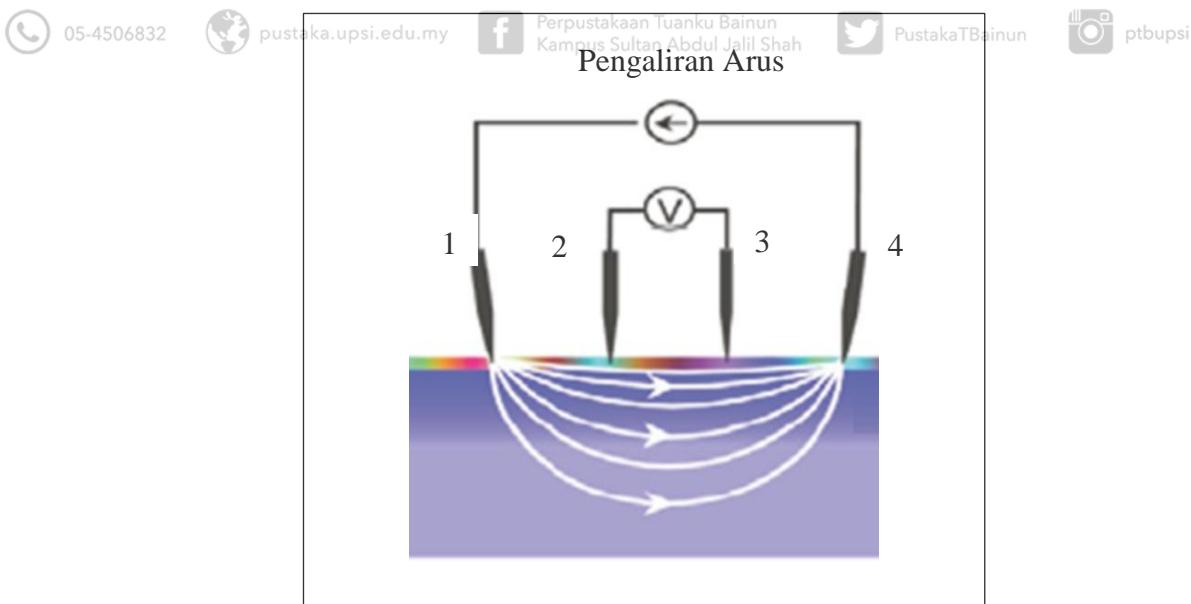
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Rajah 3.15 Skematic pengaliran arus dalam sampel kaliks[8]arina + NTK. Dipetik daripada “Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four point probe technique”. *Physic Procedia*, 32, 347. Hakcipta 2012 oleh Li Li, J. C., Wang, Y. & Ba, D. C.

Bagi menentukan kekonduksian sampel kaliks[8]arina + NTK, penduga empat titik digunakan. Penduga empat titik ini terdiri daripada empat tips yang dihubungkan pada ketebalan tertentu seperti dalam Rajah 3.15. Pengaliran arus yang seragam mengalir pada permukaan sampel melalui dua jarum terluar iaitu jarum 1 dan jarum 4. Sekiranya berlaku sebarang gangguan (rintangan) semasa pengaliran arus dipermukaan sampel maka perubahan aliran arus ini dapat dikenalpasti melalui dua jarum di bahagian dalam iaitu jarum 2 dan jarum 3 (Hasiah et al., 2008). Maka, nilai rintangan,  $R_s$  dan kekonduksian,  $\sigma$  filem nipis nanokomposit ditentukan dengan persamaan (3.2) dan persamaan (3.3).

$$R_s = 4.532 \left( \frac{V}{I} \right) \times t \times k$$

Persamaan 3.2

$R_s$  = Rintangan elektrik

$V$  = voltan diantara dua jarum dalaman (v)

$I$  = Arus diantara dua jarum luar (A)

$t$  = Ketebalan sampel

$k$  = faktor pembetulan

Nilai 4.532 adalah pemalar yang digunakan dalam menentukan rintangan filem nipis (Michael, 2000). Kekonduksian elektrik juga boleh ditentukan dengan salingan rintangan elektrik seperti persamaan 3.3 berikut

Persamaan 3.3

$\sigma$  = Kekonduksian elektrik

$R_s$  = Rintangan elektrik

### 3.6 Ujian pengesanan ion Cd<sup>2+</sup> dengan kaliks[8]arina + NTK

Dalam kajian ini, sampel kaliks[8]arina + NTK telah diuji keupayaannya dengan kehadiran ion Cd<sup>2+</sup>. Melalui pengujian ini, beberapa pencirian telah dilakukan seperti keupayaan permukaan ( $\Delta V$ ), FESEM dan EDX.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

### **3.6.1 Penyediaan larutan ion Cd<sup>2+</sup> dan penyediaan sampel kaliks[8]arina + NTK dalam larutan ion Cd<sup>2+</sup>**

Penyediaan larutan ion Cd<sup>2+</sup> untuk ujian pengesahan bagi sampel kaliks[8]arina + NTK dilakukan menggunakan serbuk CdCl<sub>2</sub> dan air ternyah ion. Pada permulaannya, 0.125 g serbuk CdCl<sub>2</sub> dilarutkan dalam 10 ml air ternyah ion. Pemilihan kepekatan larutan kadmium adalah berdasarkan kajian lepas yang dilakukan oleh Hidayah yang menggunakan kepekatan yang sama dalam penyelidikannya kadar penyerapan logam berat (Hidayah, 2012). Kemudian, larutan tadi dikacau menggunakan mesin gelombang ultasonik selama 5 minit. Melalui proses ini, larutan ion Cd<sup>2+</sup> yang jernih dan homogen dapat dihasilkan. Seterusnya, substrat silikon yang mengandungi sampel kaliks[8]arina + NTK direndam dalam larutan ion Cd<sup>2+</sup> selama 10 minit.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Akhir sekali, sampel kaliks[8]arina + NTK yang telah direndam dalam larutan ion Cd<sup>2+</sup>, dipanaskan pada suhu 80 °C selama 30 minit menggunakan ketuhar. Kemudian substrat dikeluarkan dan menjalankan pencirian. Langkah yang sama diulang untuk sampel kaliks[8]arina + NTK seterusnya. Rajah 3.16 adalah carta alir penyediaan sampel kaliks[8]arina + NTK dalam ujian pengesahan ion Cd<sup>2+</sup>.



05-4506832



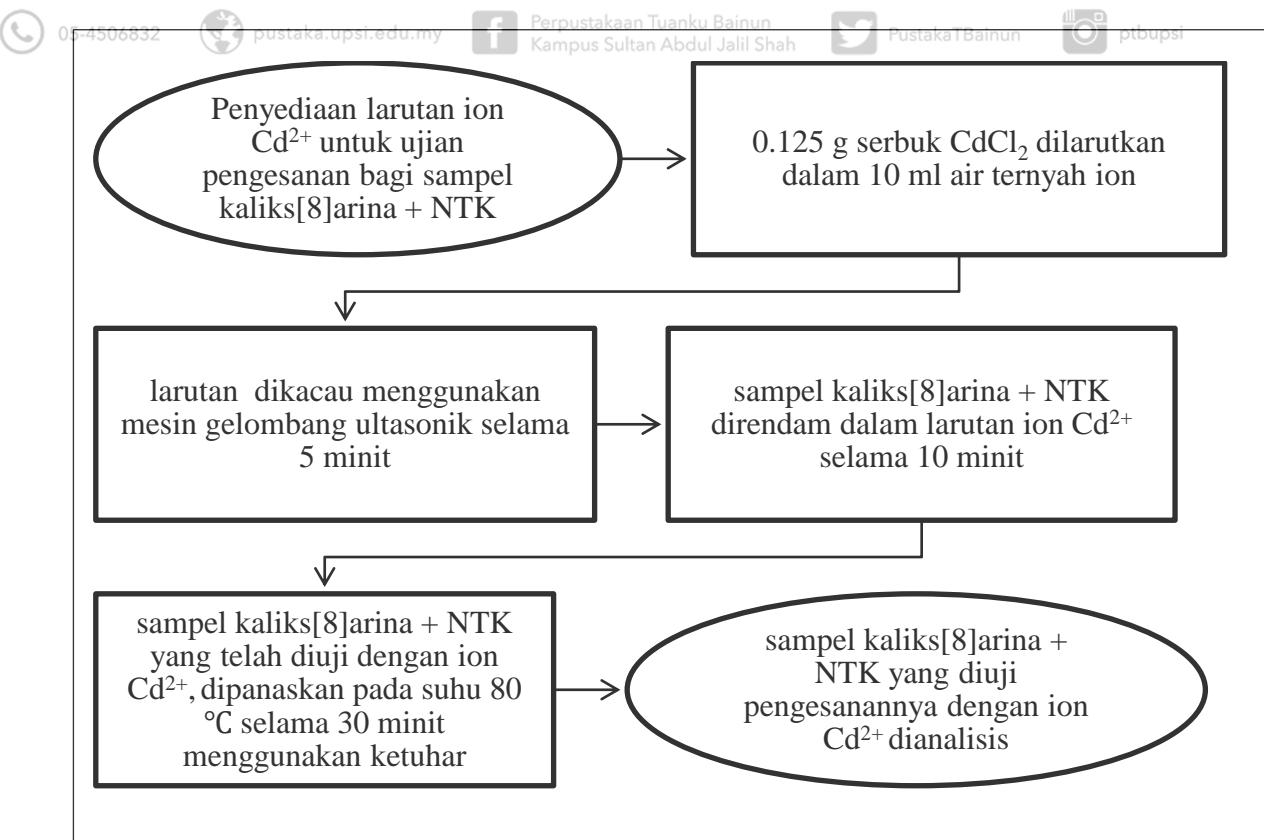
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Rajah 3.16 Carta alir penyediaan sampel kaliks[8]arina + NTK dalam ujian pengesanannya dengan ion Cd<sup>2+</sup>.

### 3.7 Penutup

Secara kesimpulan, bab 3 ini menerangkan secara terperinci mengenai bahan dan kaedah yang digunakan. Terdapat dua peringkat dalam penghasilan filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK, penyediaan larutan kaliks[8]arina + NTK dan penghasilan filem nipis di atas substrat dengan menggunakan teknik salutan berputar. Di samping itu, teknik pencirian yang digunakan untuk menganalisis sampel filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK turut dibincangkan seperti FESEM, EDX, spektroskopi Raman dan pencirian I-V. Bab seterusnya adalah bab 4 iaitu bab ha kajian dan perbincangan yang akan diulas sedalamnya dalam bab tersebut.

## BAB 4

### HASIL KAJIAN DAN PERBINCANGAN

Bab 4 adalah mengenai hasil kajian dan perbincangan yang membincangkan data dan keputusan secara terperinci yang diperolehi daripada analisis kajian ini. Ini termasuk data-data yang diperoleh daripada hasil pencirian sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK seperti yang diterangkan dalam bab sebelum ini. Selain itu, ujian pengesahan ion Cd<sup>2+</sup> oleh sampel kaliks[8]arina + NTK turut dibincangkan.

#### 4.2 Ringkasan hasil kajian

Bagi mencapai objektif kajian yang dinyatakan dalam bab 1, kajian ini telah dibahagikan kepada tiga bahagian seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4.1 iaitu



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

ringkasan hasil kajian. Pencirian tekanan permukaan-kawasan terlebih dahulu dilakukan sebelum bahan kaliks[8]arina ini dikompositkan dengan NTK. Kaedah filem Langmuir digunakan bagi menentukan sifat fizikal molekul kaliks[8]arina seperti tekanan permukaan dan luas molekul bagi kedua-dua kaliks[8]arina ini.

Seterusnya, kaliks[8]arina dikompositkan bersama NTK dan menganalisis sampel nanokomposit ini dengan menggunakan mikroskop elektron pengimbas pancaran medan, mikroskop elektron penghantar dan spektroskopi Raman bagi mengkaji struktur dan mikrostruktur sampel kaliks[8]arina selepas penambahan NTK. Pencirian I-V juga dijalankan ke atas sampel nanokomposit ini dengan menggunakan penduga empat titik dalam menentukan ciri I-V dan kekonduksian sampel kaliks[8]arina + NTK.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Akhir sekali, sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK diuji keupayaannya dalam mengesan ion  $Cd^{2+}$ . Melalui pengujian ini beberapa analisis telah dilakukan bagi menyokong keupayaannya dalam mengesan kation. Antara analisis yang dilakukan adalah keupayaan permukaan, mikroskop elektron pengimbas pancaran medan dan sebaran tenaga sinar-X. Hasil daripada kajian ini membuktikan bahawa sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK berpotensi menjadi penderia dalam pengesan ion logam berat terutama dalam kawasan tadahan air dan sungai.



05-4506832



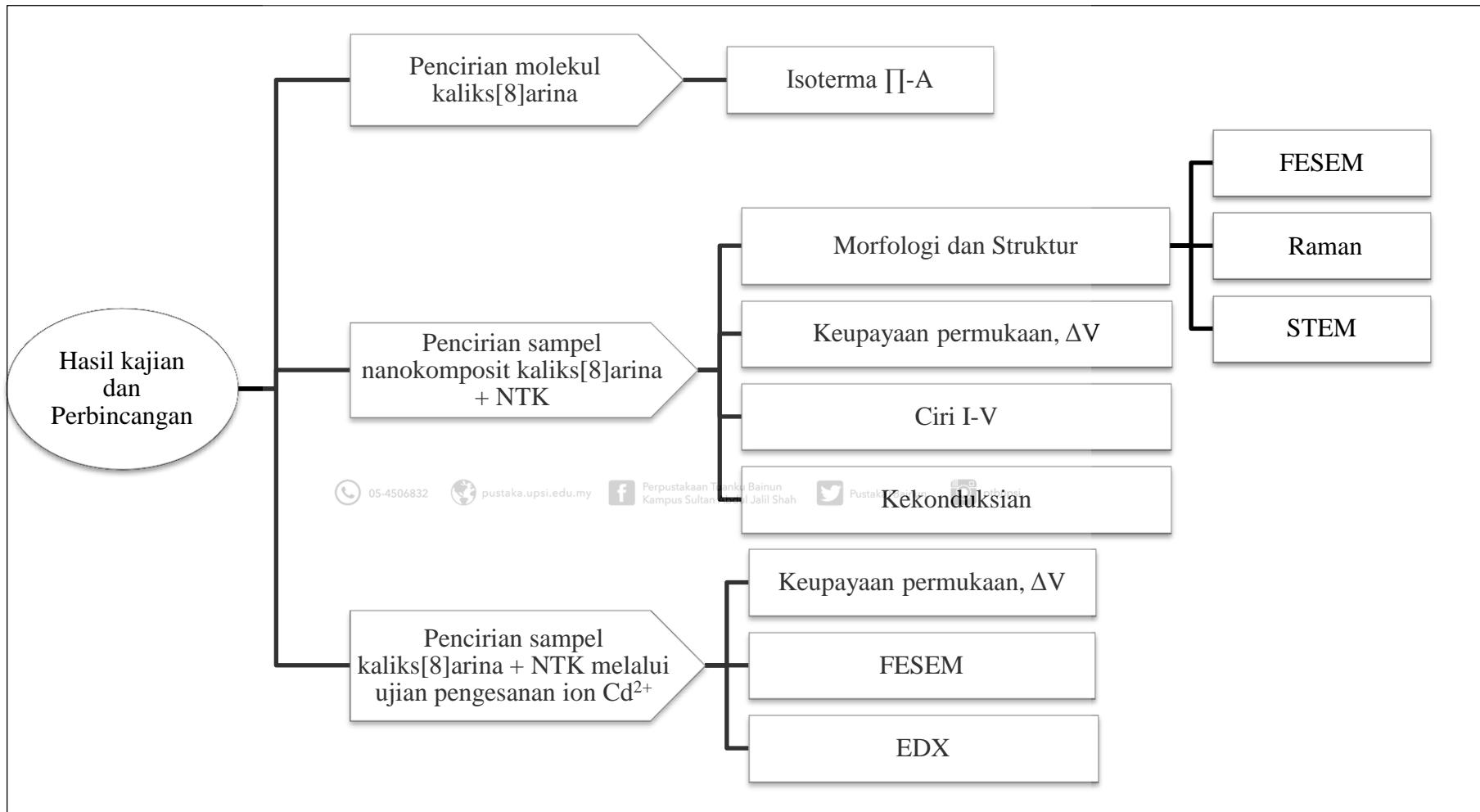
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

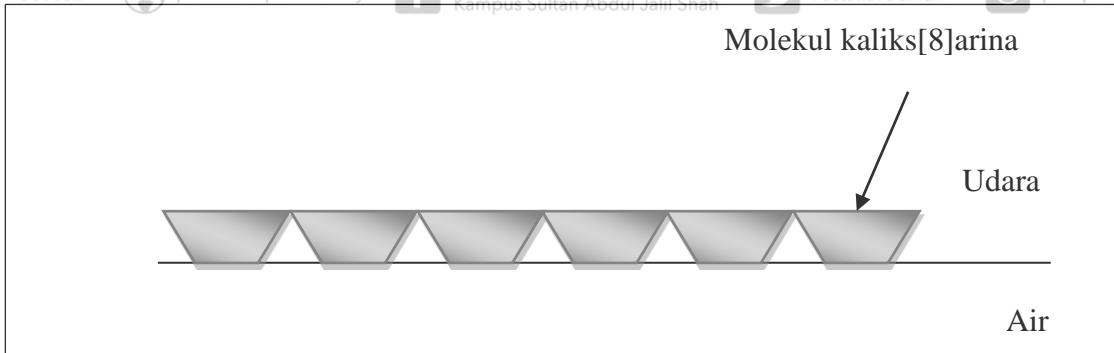


Rajah 4.1 Ringkasan hasil kajian.



### 4.3 Pencirian molekul kaliks[8]arina

Sebelum menjalankan kajian dan pencirian filem nipis sampel nanokomposit kaliks[8]arina dengan pendopan NTK, kajian terhadap molekul kaliks[8]arina terlebih dahulu dijalankan. Kaedah filem Langmuir digunakan bagi mengkaji sifat-sifat molekul kaliks[8]arina. Daripada filem Langmuir ini, anggaran saiz satu molekul dan tekanan permukaan-kawasan juga dapat diketahui. Dalam pencirian ini, dua jenis kaliks[8]arina telah digunakan iaitu kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 3.1 yang diterangkan dalam bab sebelum ini. Rajah 4.2 menunjukkan skematik lakaran pembentukan satu lapisan filem molekul kaliks[8]arina menggunakan kaedah filem Langmuir.



*Rajah 4.2 Skematik lakaran pembentukan satu lapisan filem molekul kaliks[8]arina menggunakan kaedah filem Langmuir. Dipetik daripada “Sensing interactions within nanoscale calixarene and polysiloxane Langmuir-Blodgett films” oleh Faridah, 2010. Hakcipta 2010 Universiti Sheffield.*





#### **4.3.1 Tekanan permukaan-kawasan ( $\Pi$ -A)**

Tujuan utama menjalankan pencirian isoterma tekanan permukaan-kawasan ( $\Pi$ -A) ini adalah untuk menentukan ciri-ciri molekul kaliks[8]arina. Bagi tujuan ini, kaedah filem Langmuir digunakan untuk membentuk satu lapisan filem molekul kaliks[8]arina di mana ketebalan satu lapisan filem bersamaan dengan saiz satu molekul kaliks[8]arina (Girard-Egrot et al., 2010). Apabila proses pemampatan molekul berlaku pada permukaan air, susunan molekul pada permukaan menghasilkan perubahan fasa. Setiap perubahan fasa yang berlaku pada permukaan memberikan tafsiran luas permukaan bagi sesuatu molekul.

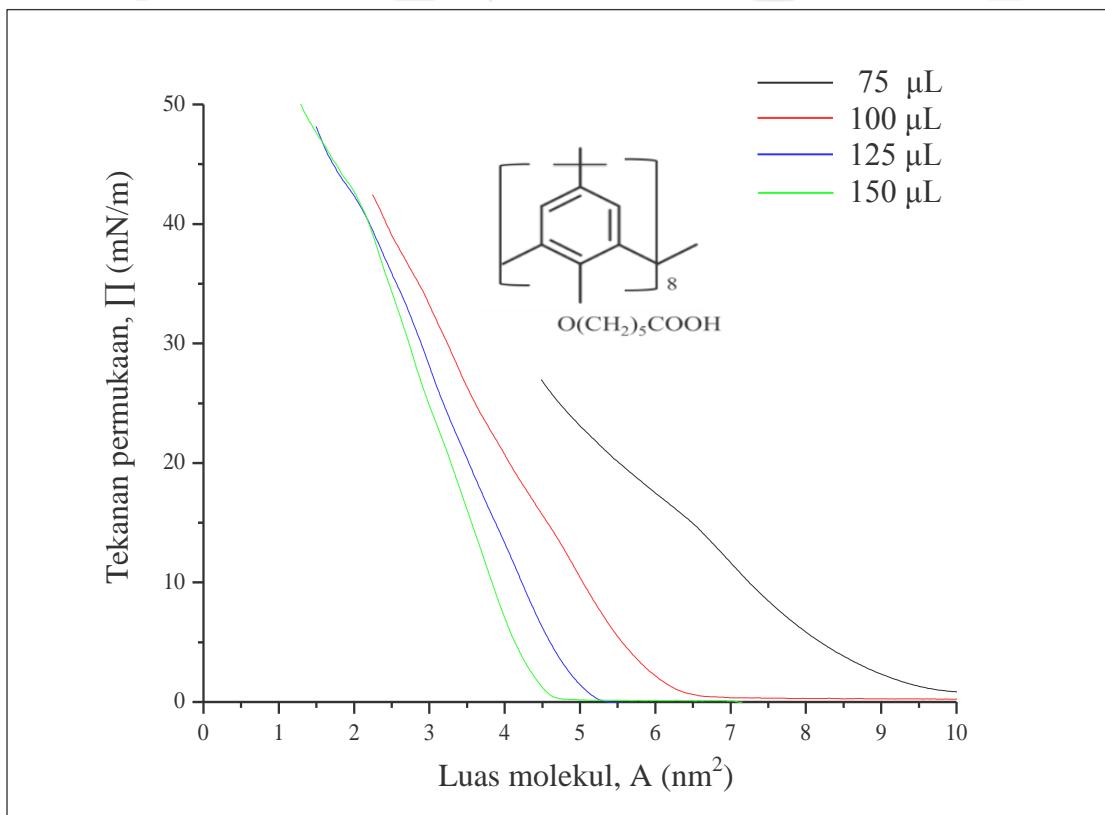


05 Rajah 4.3 dan Rajah 4.4 menunjukkan isoterma  $\Pi$ -A bagi sampel

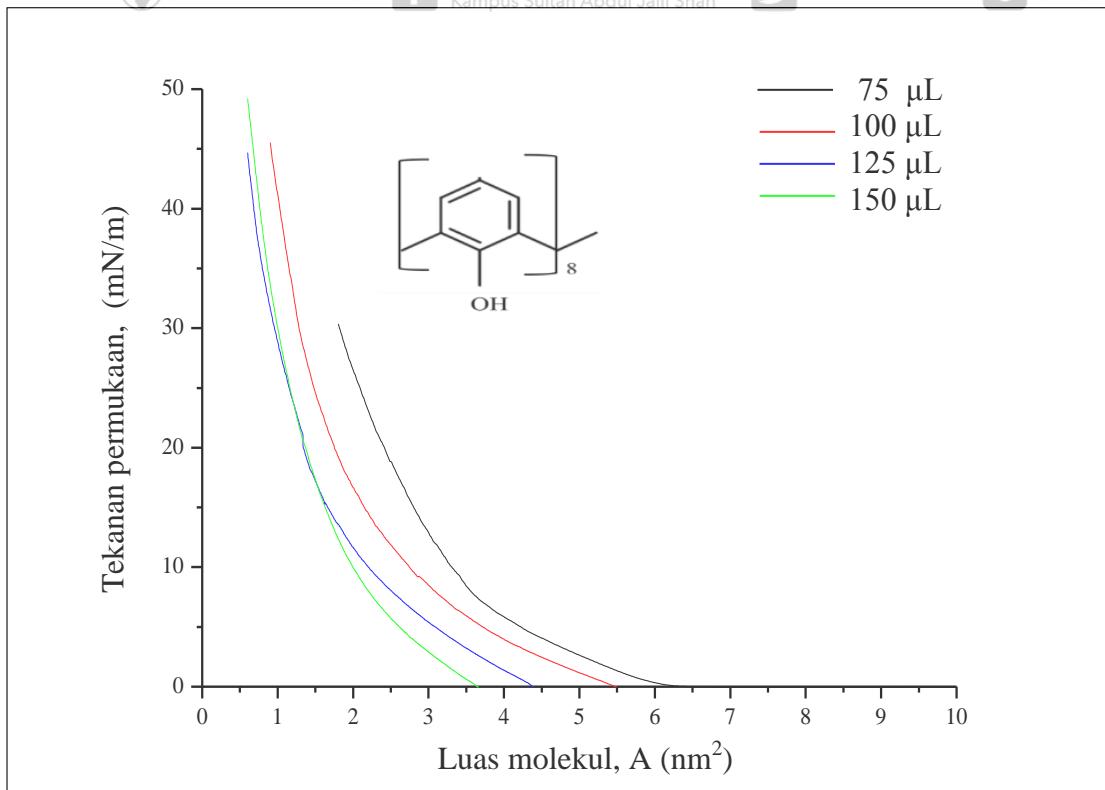
kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II yang menggunakan air ternyahan sebagai sub-

fasa. Dalam pencirian ini, sampel kaliks[8]arina terlebih dahulu dilarutkan dalam bahan pelarut organik,  $\text{CHCl}_3$  dengan kepekatan larutan 0.2 mg/ml. Penambahan isipadu kaliks[8]arina pada permukaan air telah memberi kesan terhadap luas molekul dan tekanan permukaan molekul ini. Semakin bertambah isipadu sampel pada permukaan air, semakin kecil luas berkesan molekul pada permukaan air ini. Ini adalah kerana kesan daripada kepadatan molekul kaliks[8]arina pada sub-fasa ini dan menyebabkan luas berkesan molekul semakin kecil.





Rajah 4.3 Graf isoterma  $\Pi$ -A bagi kaliks[8]arina I.



Rajah 4.4 Graf isoterma  $\Pi$ -A bagi kaliks[8]arina II.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Daripada graf isoterma  $\Pi$ -A ini, didapati bahawa molekul kaliks[8]arina II menunjukkan perubahan fasa yang lebih cepat berbanding molekul kaliks[8]arina I. Ini adalah kerana struktur molekul kaliks[8]arina II itu sendiri yang ringkas dan hanya mempunyai kumpulan berfungsi hidroksil (-OH) di struktur bawahnya yang mendorong molekul kaliks[8]arina II ini membentuk corak penyusunan lebih teratur dan padat yang menghasilkan perubahan fasa pada permukaan air. Berbeza dengan molekul kaliks[8]arina I yang mempunyai struktur molekulnya yang kompleks di mana terdapat dua penambahan kumpulan berfungsi di struktur atas ( $-C(CH_3)_3$ ) dan bawah ( $-O(CH_2)_5COOH$ ) yang menyukarkan molekul berkenaan berada dalam keadaan stabil pada permukaan air. Justeru, ini menyukarkan lagi molekul kaliks[8]arina I membentuk corak penyusunan molekul semasa proses pemampatan molekul berlaku.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Di samping itu, dengan pertambahan isipadu molekul kaliks[8]arina pada sub-fasa memberikan molekul tersebut berada dalam keadaan padat dan ini memudahkan penyusunan molekul berlaku dengan lebih teratur semasa proses pemampatan molekul seperti kajian dilakukan oleh Ho Kim yang menambahkan isipadu bagi penghasilan perubahan fasa (Jae et al., 2001). Justeru, hasil daripada pencirian ini juga menunjukkan bahawa kedua-dua bahan ini berada dalam keadaan stabil semasa proses pemampatan molekul berlaku. Ini adalah kerana kepekatan larutan kaliks[8]arina 0.2 mg/ml adalah sesuai bagi menjalankan pencirian ini (Azyyati, 2014).



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Selain itu, tekanan permukaan molekul kaliks[8]arina semakin bertambah dengan penambahan isipadu kaliks[8]arina pada permukaan air ini iaitu di antara julat 30 mN/m hingga 40 mN/m (Adib et al., 1997 dan Capan et al., 2010). Peningkatan tekanan permukaan molekul kaliks[8]arina adalah disebabkan kepadatan molekul. Pada fasa pepejal molekul-molekul berada dalam keadaan padat dan teratur. Hanya terdapat ruang kosong yang kecil sahaja antara molekul-molekul kaliks[8]arina. Ketika ini juga daya tarikan antara molekul-molekul sangat kuat dan menyebabkan tekanan permukaan semakin bertambah. Apabila tekanan permukaan antara molekul kaliks[8]arina semakin bertambah, maka luas permukaan molekul antara kaliks[8]arina semakin kecil akibat kepadatan molekul di permukaan air.



#### **4.3.2 Perbandingan saiz molekul kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II**

Luas permukaan dan jejari molekul kaliks[8]arina telah ditentukan dengan menggunakan persamaan (3.1) di dalam bab sebelum ini. Jadual 4.1 dan Jadual 4.2 menunjukkan nilai luas permukaan dan jejari molekul bagi kedua-dua kaliks[8]arina.



**Jadual 4.1***Nilai luas permukaan dan jejari molekul kaliks[8]arina I*

<b>Isipadu</b> <b>(<math>\mu</math>L)</b>	<b>Luas permukaan molekul</b> <b>(nm<sup>2</sup>)</b>	<b>Jejari</b> <b>(nm)</b>
75	8.520	1.647
100	5.962	1.378
125	5.035	1.266
150	4.341	1.176

**Jadual 4.2***Nilai luas permukaan dan jejari molekul kaliks[8]arina II*

<b>Isipadu</b> <b>(<math>\mu</math>L)</b>	<b>Luas permukaan molekul</b> <b>(nm<sup>2</sup>)</b>	<b>Jejari</b> <b>(nm)</b>
75	3.300	1.025
100	2.006	0.800
125	1.737	0.743
150	1.459	0.681

Daripada Jadual 4.1 dan Jadual 4.2, didapati nilai luas permukaan molekul kaliks[8]arina II adalah lebih kecil berbanding nilai luas permukaan molekul kaliks[8]arina I. Perbezaan yang berlaku antara kedua-dua bahan ini adalah mungkin disebabkan struktur bawah bagi kedua-dua kaliks[8]arina berbeza. Kaliks[8]arina I mempunyai kumpulan berfungsi karboksil  $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  yang berstruktur panjang dan kompleks ini menyukarkan molekul-molekul kaliks[8]arina I ini untuk berada dalam keadaan stabil pada permukaan air. Justeru, ini menyebabkan kaliks[8]arina I





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

sukar membentuk corak penyusunan yang teratur dan padat maka luas permukaan bagi molekul kaliks[8]arina ini lebih besar berbanding kaliks[8]arina II yang hanya mempunyai struktur yang ringkas iaitu kumpulan berfungsi hidroksil –OH sahaja.

Di samping itu, pertambahan isipadu pada permukaan air telah menyebabkan luas permukaan molekul kaliks[8]arina ini semakin berkurangan. Semakin bertambah isipadu molekul kaliks[8]arina semakin berkurang luas permukaan molekul kaliks[8]arina. Dengan pertambahan isipadu kaliks[8]arina ini juga telah menyebabkan daya tarikan antara molekul-molekul kaliks[8]arina semakin kuat dan mula menyusun corak penyusunan yang teratur dan padat. Maka luas molekul kaliks[8]arina semakin berkurangan dengan kepadatan molekul kaliks[8]arina pada permukaan air.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Nilai luas molekul kaliks[8]arina II adalah antara julat  $3.3 \text{ nm}^2$  hingga  $1.4 \text{ nm}^2$ . Hasil dapatan yang hampir sama dengan kajian yang dilakukan oleh Davis di mana nilai luas molekul kaliks[8]arina antara  $1.7 \text{ nm}^2$  hingga  $1.8 \text{ nm}^2$  pada isipadu yang sama  $125 \mu\text{L}$ . Justeru, molekul kaliks[8]arina Dawis juga telah di modifikasi struktur bawahnya dengan kumpulan hidroksil (Dawis et al. 1996). Selain itu, kajian yang dilakukan oleh Lonetti juga menunjukkan bahawa nilai kaliks[8]arina yang telah diubahsuai struktur bawahnya dengan kumpulan berfungsi karbosilik menunjukkan julat antara  $2.7 \text{ nm}^2$  hingga  $4.0 \text{ nm}^2$  (Lonetti et al., 2004) iaitu hampir sama dengan nilai luas molekul kaliks[8]arina I pada isipadu  $150 \mu\text{L}$ .



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

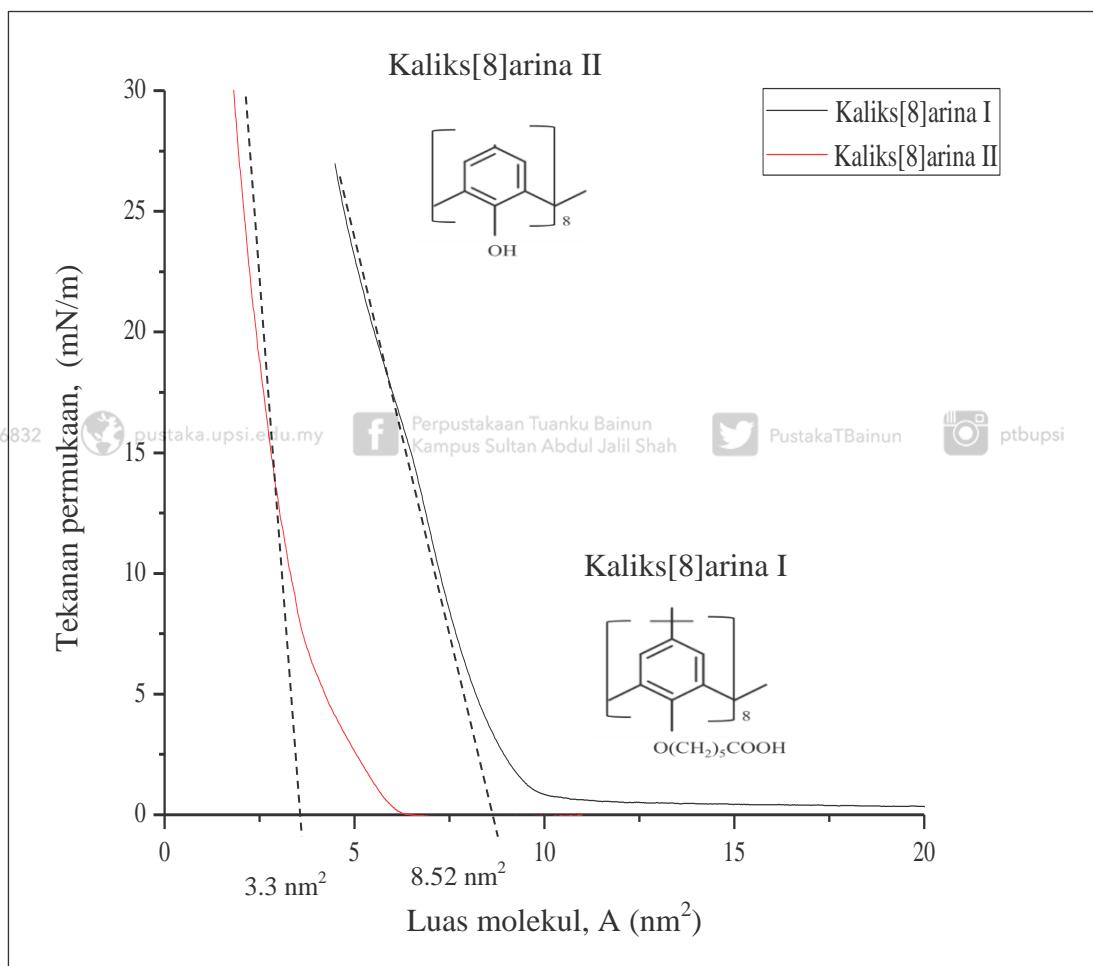
PustakaTBainun



ptbupsi



Di samping itu, orientasi pergerakan molekul bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II adalah selari antara satu sama lain pada permukaan air (Faridah et al., 2010). Dengan pergerakan molekul selari telah membuktikan bahawa molekul-molekul kaliks[8]arina berada dalam keadaan stabil semasa proses pemampatan berlaku. Kestabilan molekul pada fasa air ini juga memain peranan dalam pembentukan monolapisan.



Rajah 4.5 Perbezaan isoterma  $\Pi$ -A bagi 75  $\mu\text{L}$  kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II

Perbandingan antara graf isoterma  $\Pi$ -A bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II pada 75  $\mu\text{L}$  isipadu ditunjukkan dalam Rajah 4.5. Daripada graf isoterma  $\Pi$ -A ini, didapati luas molekul kaliks[8]arina II ( $3.30 \text{ nm}^2$ ) lebih kecil





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

berbanding luas molekul kaliks[8]arina I ( $8.52\text{ nm}^2$ ). Ini adalah kerana struktur molekul kaliks[8]arina II yang lebih kecil dan stabil diperlakukan air berbanding kaliks[8]arina I dan ini menyebabkan kaliks[8]arina II lebih mudah melakukan penyusunan molekul dengan teratur dan padat.

Secara teorinya, saiz kaviti bagi molekul kaliks[8]arina adalah lebih besar iaitu  $11.7\text{ \AA}$  jika dibandingkan saiz kaviti bagi molekul kaliks[6]arina,  $7.6\text{ \AA}$  dan kaliks[4]arina,  $3.0\text{ \AA}$  (Gutsche, 1989). Disebabkan saiz kaviti molekul kaliks[8]arina lebih besar, ini menyukarkan molekul kaliks[8]arina ini berada dalam keadaan stabil di permukaan air. Oleh itu, dengan pertambahan molekul pada fasa air ini menjadikan molekul-molekul kaliks[8]arina ini lebih padat dan stabil semasa pemampatan molekul. Berbanding dengan kaliks[4]arina yang mempunyai struktur kecil dan padat



05-

yang memudahkan proses pemampatan molekul berlaku.



Perpustakaan Tuanku Bainun



Kampus Sultan Abdul Jalil Shah



PustakaTBainun



ptbupsi

Dalam pencirian isoterma  $\Pi-A$  ini, molekul nanokomposit kaliks[8]arina + NTK tidak berjaya dilakukan dalam pencirian ini di mana bahan NTK yang dikompositkan tidak bertindak balas dengan molekul kaliks[8]arina dalam larutan akues. Ini adalah kerana NTK ini akan tenggelam di dalam air di mana NTK ini berkeadaan bergumpal dan sukar terlerai di dalam air. Selain itu, NTK juga tidak bersifat amfifilik untuk NTK ini terapung di dasar air (Luigi et al., 1998). Bagaimanapun, penambahan NTK ini telah memberi kesan terhadap struktur dan mikrostruktur sampel kaliks[8]arina seperti yang akan dibincangkan selanjutnya.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



#### **4.4 Pencirian filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina + NTK**

Dalam kajian ini, beberapa pencirian telah dilakukan ke atas filem nipis nanokomposit kaliks[8]arina dengan pendopan NTK. Tujuan utama adalah untuk mengkaji kesan pengaruh pendopan NTK ke atas struktur dan mikrostruktur kaliks[8]arina dengan menggunakan FESEM, STEM, dan spektroskopi Raman. Seterusnya, pengaruh pendopan NTK ke atas sampel kaliks[8]arina turut dijalankan ke atas pencirian I-V, keupayaan permukaan dan kekonduksian elektrik.

##### **4.4.1 Keupayaan permukaan, $\Delta V$**



Keupayaan permukaan  $\Delta V$  sampel nanokomposit kaliks[8]arina dengan pendopan NTK pada nisbah berbeza telah ditentukan daripada pengukuran  $\Delta V$  yang menggunakan KSV *Surface Potential Sensor* (SPOT). Jadual 4.3 dan Jadual 4.4 menunjukkan nilai  $\Delta V$  dan ketebalan bagi sampel kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Ketebalan sampel nanokomposit ini ditentukan dengan bilangan mendapan sampel kaliks[8]arina + NTK pada substrat silikon (Si) dengan menggunakan kaedah salutan berputar. Nilai  $\Delta V$  sampel semakin bertambah dengan pertambahan lapisan pada substrat (Azzayati, 2014).



**Jadual 4.3**

*Nilai  $\Delta V$  dan bilangan lapisan sampel kaliks[8]arina I + NTK.*

Nisbah Sampel	$\Delta V_{\max}$ ( $\pm 0.001$ mV)	
Kaliks[8]arina I:NTK	10 lapisan	20 lapisan
1:0	35 $\pm$ 0.020	76 $\pm$ 0.010
1:1	171 $\pm$ 0.005	218 $\pm$ 0.004
1:2	186 $\pm$ 0.005	225 $\pm$ 0.004
2:1	109 $\pm$ 0.009	136 $\pm$ 0.007
0:1	178 $\pm$ 0.005	220 $\pm$ 0.004

**Jadual 4.4**

*Nilai  $\Delta V$  dan bilangan lapisan sampel kaliks[8]arina II + NTK*



Kaliks[8]arina II:NTK	10 lapisan	20 lapisan
1:0	179 $\pm$ 0.005	209 $\pm$ 0.004
1:1	274 $\pm$ 0.003	296 $\pm$ 0.003
1:2	291 $\pm$ 0.003	326 $\pm$ 0.003
2:1	214 $\pm$ 0.004	256 $\pm$ 0.003
0:1	285 $\pm$ 0.003	310 $\pm$ 0.003

Selain daripada pertambahan nilai  $\Delta V$  sampel dengan bilangan mendapan pada substrat. Pertambahan nisbah NTK pada sampel nanokomposit kaliks[8]arina juga turut menambah nilai  $\Delta V$  sampel. Semakin tinggi bilangan nisbah NTK pada sampel nanokomposit kaliks[8]arina semakin tinggi nilai  $\Delta V$  sampel. Pendopan NTK pada sampel kaliks[8]arina ini telah memudahkan pengaliran arus mengalir





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

melaluinya. Arus yang terhasil adalah dari pergerakan elektron dalam sampel kaliks[8]arina iaitu dari substrat yang mengandungi sampel dan substrat tanpa sampel (Faridah et al., 2010).

Selain itu, jurang jalur tenaga dapat dikurangkan dan meningkatkan keupayaan elektron mengalir dalam sampel nanokomposit ini. Namun masih terdapat penurunan nilai  $\Delta V$  pada sampel yang menambah bilangan nisbah kaliks[8]arina. Hal ini mungkin disebabkan dengan pertambahan nisbah kaliks[8]arina pada sampel telah memberi halangan pada elektron untuk mengalir dengan kadar lebih tinggi. Semakin besar nisbah pendopan kaliks[8]arina dalam sampel nanokomposit ini semakin sukar pengaliran elektron dalam sampel nanokomposit ini dan menyebabkan nilai  $\Delta V$  menjadi rendah (Ozbek et al., 2012).



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Di samping itu, ketidakseragaman sampel kaliks[8]arina + NTK di atas substrat Si juga menyebabkan kesukaran mendapat bacaan  $\Delta V$  yang konsisten. Ini adalah kerana penghasilan filem nipis yang kurang efektif iaitu menggunakan kaedah salutan berputar di mana ketidaksama rataan yang berlaku di atas permukaan substrat. Rajah 4.6 dan Rajah 4.7 menunjukkan graf nilai  $\Delta V$  dengan nisbah sampel kaliks[8]arina + NTK bagi ketebalan 10 lapisan dan 20 lapisan mendapan bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II.

Daripada graf ini, didapati nilai  $\Delta V$  sampel kaliks[8]arina II menunjukkan bacaan  $\Delta V$  yang tinggi berbanding sampel kaliks[8]arina I. Maka dengan ini, telah menunjukkan bahawa pengaliran elektron dalam sampel ini adalah lebih lancar dan kurang rintangannya berbanding sampel kaliks[8]arina I. Hal ini berlaku disebabkan



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

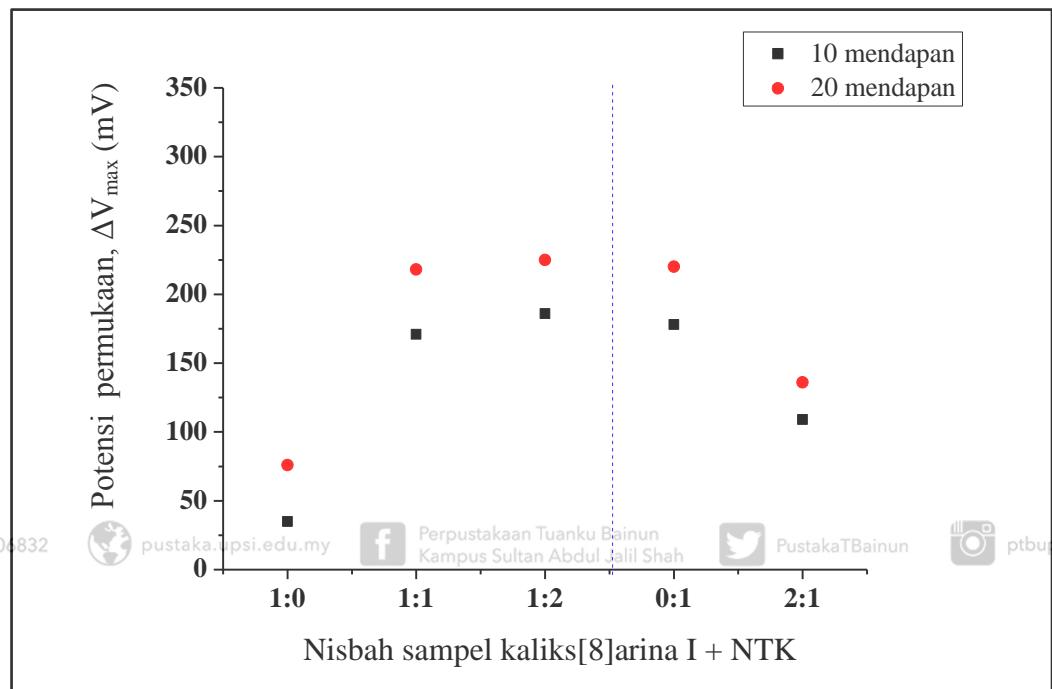
PustakaTBainun



ptbupsi

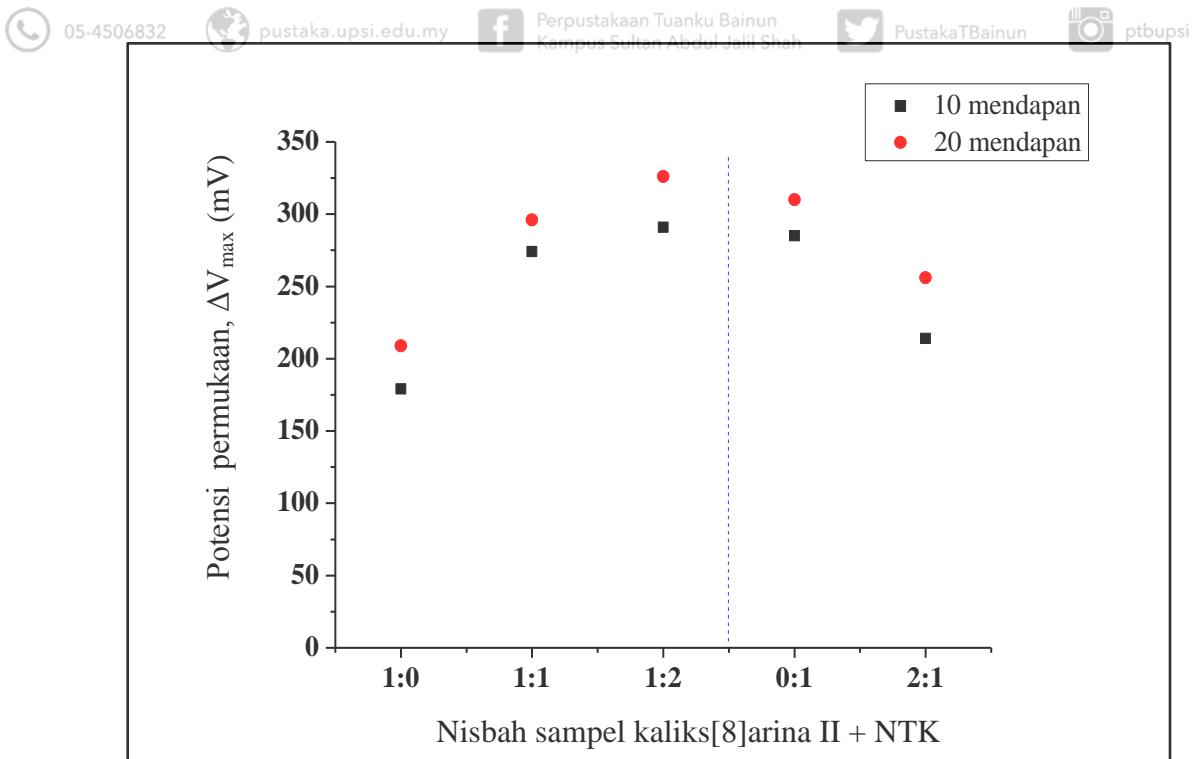


ikatan intermolekul iaitu ikatan kovalen di antara sampel kaliks[8]arina II dengan NTK adalah kuat dan ini memudahkan pengaliran elektron dalam sampel kaliks[8]arina II + NTK ini. Justeru, struktur bawah molekul kaliks[8]arina II yang ringkas juga memudahkan pengaliran elektron dalam sampel tersebut.



Rajah 4.6 Graf  $\Delta V$  melawan nisbah sampel kaliks[8]arina I + NTK bagi ketebalan 10 dan 20 lapisan mendapan





Rajah 4.7 Graf  $\Delta V$  melawan nisbah sampel kaliks[8]arina II + NTK bagi ketebalan 10 dan 20 lapisan mendapan

#### 4.4.2 Analisis mikroskop elektron pengimbas pancaran medan (FESEM)

Rajah 4.8 menunjukkan gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina I, (b) kaliks[8]arina II dan (c) NTK sahaja tanpa dikompositkan. Manakala gambar mikrograf (d) dan (e) adalah sampel nanokomposit kaliks[8]arina dengan pendopan NTK bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Daripada mikrograf FESEM kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II voltan rendah telah digunakan, 1 kV dan skala pembesaran adalah 50 kX supaya imej yang terhasil lebih jelas dan menyeluruh seperti dalam Rajah 4.8 (a) dan (b) di mana kelihatan kaliks[8]arina telah menyelaput penuh di atas permukaan substrat.



Penggunaan voltan dan skala pembesaran yang sama dengan sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK akan menyebabkan imej yang terhasil kabur dan kurang jelas. Oleh itu, nilai voltan dan skala pembesaran yang kecil digunakan dalam pencirian ini. Selain itu, dapat diperhatikan bahawa diameter tiub NTK semakin bertambah selepas dikompositkan bersama kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Pertambahan diameter tiub NTK ini adalah mungkin disebabkan kewujudan kaliks[8]arina yang berada di luar struktur NTK (Faridah et al., 2013). Hasil kajian ini adalah hampir sama kajian yang dilakukan oleh Li Wang (Wang et al., 2012) yang mendapati berlaku perubahan fizikalnya di mana saiz NTK semakin bertambah selepas dikompositkan dengan thiakaliksarina.



Purata diameter NTK yang dikompositkan dengan kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II adalah 41.6 nm dan 45.3 nm manakala bagi NTK yang tidak dikompositkan bersama kaliks[8]arina adalah 37.0 nm. Jadual 4.5 menunjukkan ringkasan data diameter bagi sampel NTK dan kaliks[8]arina dikompositkan dengan NTK. Hasil kajian ini telah menunjukkan saiz molekul kaliks[8]arina II yang lebih kecil dan ini memudahkan berlakunya tindak balas dengan NTK. Justeru, ikatan kovalen yang wujud antara kaliks[8]arina II dan NTK adalah lebih kuat berbanding kaliks[8]arina I yang mempunyai struktur besar dan tidak stabil semasa tindak balas berlaku. Ini memperlihatkan bahawa kaliks[8]arina II lebih mudah melakukan tindak balas kimia dengan NTK berbanding kaliks[8]arina I.





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

*Jadual 4.5*

Ringkasan diameter bagi sampel nanotub karbon, kaliks[8]arina I + NTK dan kaliks[8]arina II + NTK

Sampel	Purata Diameter Nanotub Karbon (nm)
Nanotub Karbon, NTK	$37.0 \pm 0.1$
Kaliks[8]arina I + NTK	$41.6 \pm 0.1$
Kaliks[8]arina II + NTK	$45.3 \pm 0.1$



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



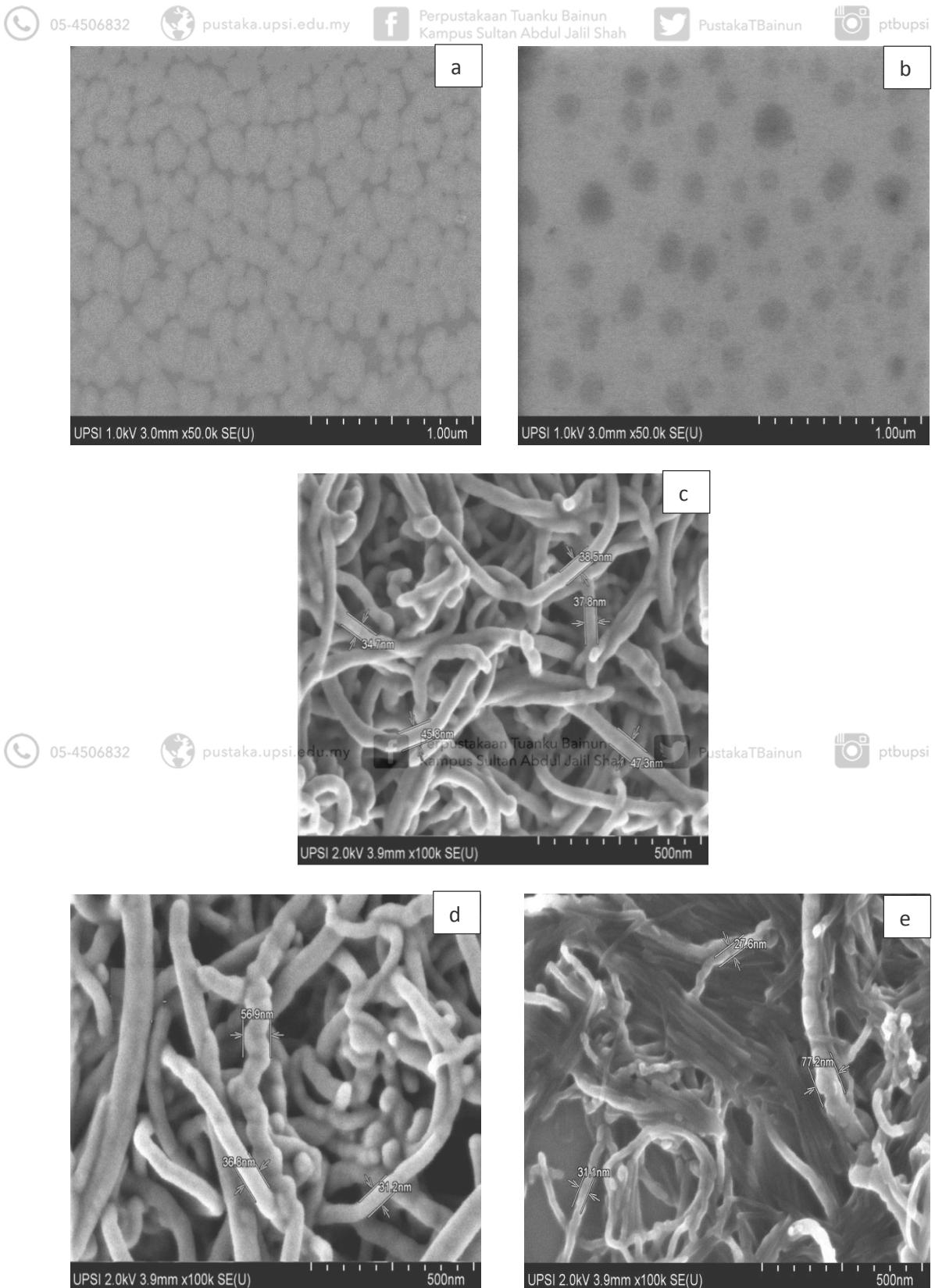
pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Rajah 4.8 Gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) Kaliks[8]arina I (b) Kaliks[8]arina II (c) NTK (d) kaliks[8]arina I + NTK (e) kaliks[8]arina II + NTK



#### **4.4.3 Analisis mikroskop elektron penghantar (STEM)**

Gambar mikrograf STEM bagi sampel kaliks[8]arina dan kaliks[8]arina + NTK bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II serta NTK pada pembesaran 100 kX dan voltan 30.0 kV yang digunakan bagi kesemua sampel ditunjukkan dalam Rajah 4.9. Berdasarkan imej STEM bagi ketiga-tiga sampel ini iaitu imej STEM (c), (d) dan (e) dapat di perhatikan bahawa berlaku perubahan pada imej NTK selepas penambahan kaliks[8]arina bagi kedua-dua jenis kaliks[8]arina.

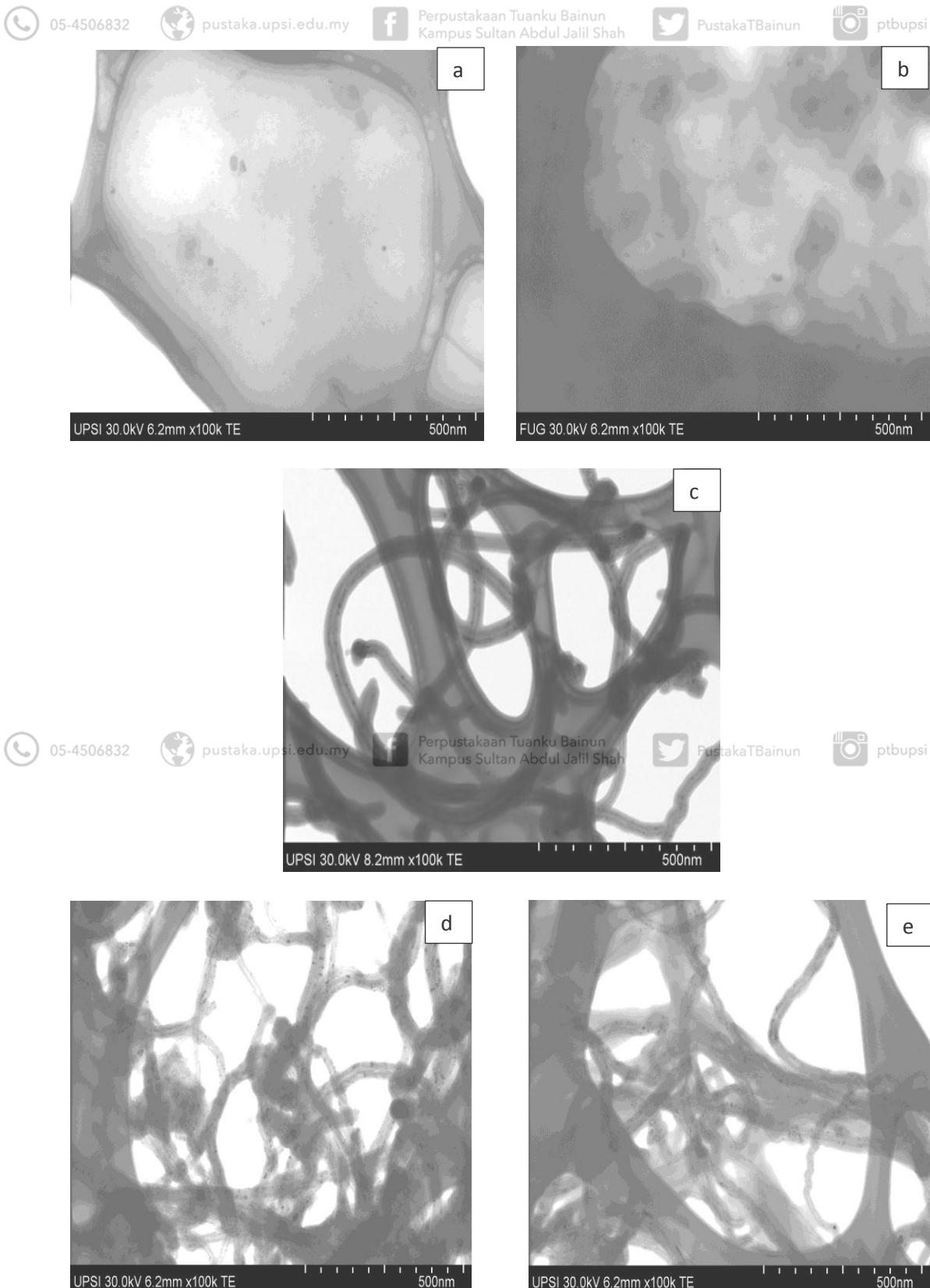
Imej STEM (d) dan imej STEM (e) menunjukkan terdapat selaput yang menyelaputi NTK. Hal ini mungkin disebabkan pertumbuhan kaliks[8]arina pada struktur NTK seperti kajian yang dilakukan oleh Irene ling dalam penyelidikannya di



mana p-sulfonatocalix[4]arene telah menyalutkan NTK pada imej STEM (Ling et al., 2009). Selain itu, hasil kajian yang sama diperolehi oleh Nanda dan Nuruzatulifah yang menunjukkan pada struktur luar NTK terdapat bahan komposit lain yang menempel di luar struktur NTK (Nanda et al., 2007 & Nuruzatulifah et al., 2012).

Di samping itu, daripada pemerhatian dapat diperhatikan bahawa sampel kaliks[8]arina II + NTK menunjukkan jumlah selaput yang menyelaputi NTK lebih tebal berbanding sampel kaliks[8]arina I + NTK. Ini membuktikan lagi bahawa kaliks[8]arina II lebih mudah membentuk ikatan intermolekul dengan NTK dengan memberi hasil kajian seperti dalam imej STEM (d) dan imej STEM (e). Berbanding dengan molekul kaliks[8]arina I yang menunjukkan sedikit pertumbuhan kaliks[8]arina pada struktur NTK.



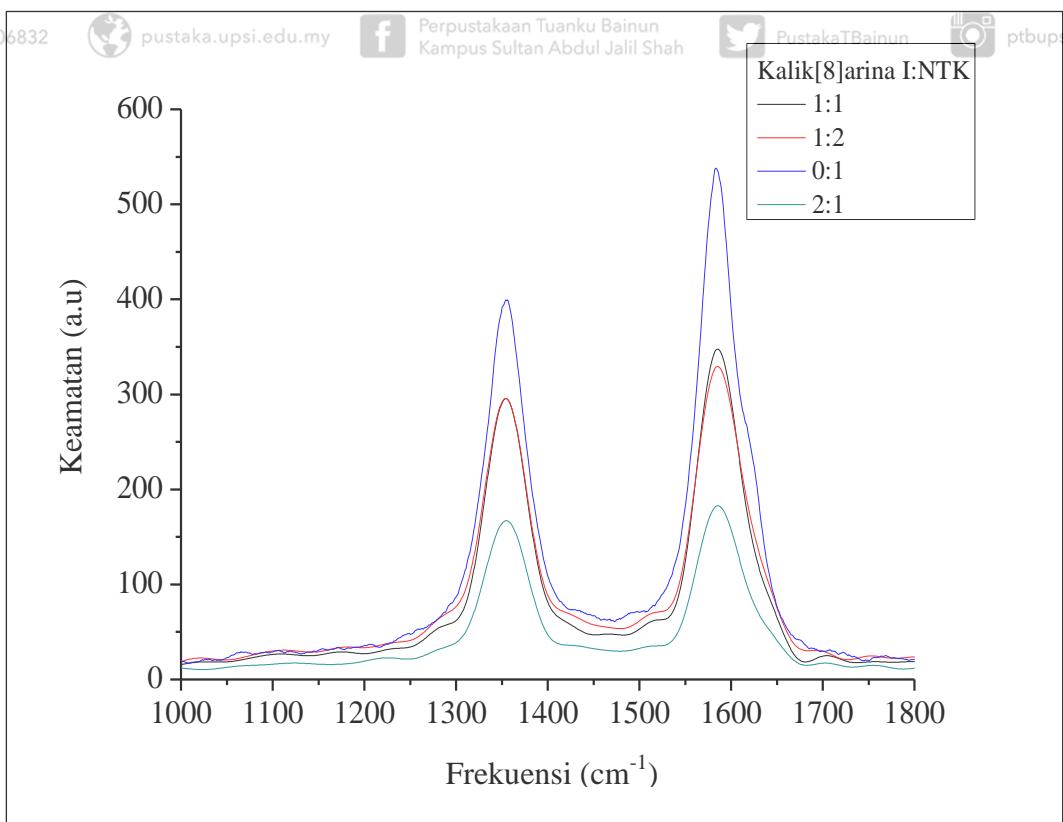


Rajah 4.9 Imej STEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina I (b) kaliks[8]arina II (c) NTK (d) kaliks[8]arina I + NTK (e) kaliks[8]arina II + NTK



#### 4.4.4 Analisis spektroskopi Raman

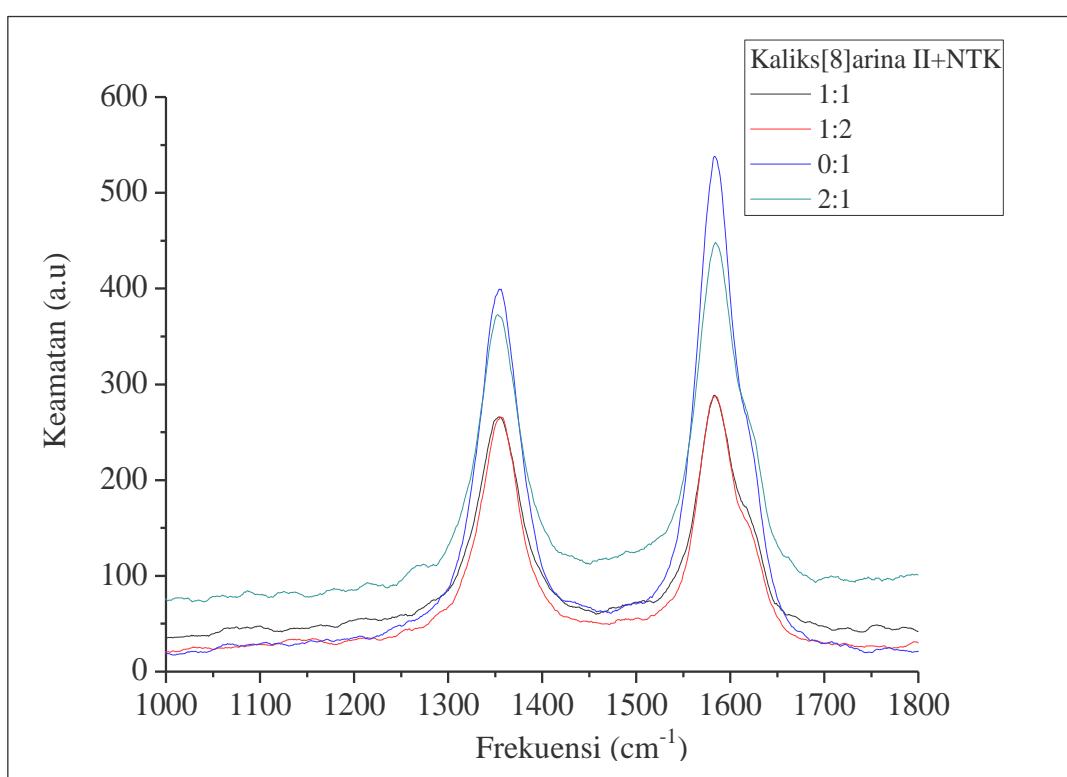
Rajah 4.10 dan Rajah 4.11 masing-masing menunjukkan spektrum Raman bagi sampel NTK yang telah dikompositkan bersama kaliks[8]arina dengan nisbah berbeza iaitu 1:1, 1:2, 0:1 dan 2:1 bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Pendopan kaliks[8]arina pada nisbah berbeza telah memberi kesan ke atas struktur NTK. Daripada spektrum Raman bagi kedua-dua kaliks[8]arina, didapati puncak-puncak yang terhasil bagi sampel kaliks[8]arina + NTK adalah hampir sama bagi kesemua nisbah. Maka, ini mengesahkan bahawa masa larutan NTK dengan kaliks[8]arina dikacau selama 3 jam adalah sesuai bagi penghasilan larutan nanokomposit kaliks[8]arina + NTK homogen.



*Rajah 4.10 Spektrum Raman bagi sampel kaliks[8]arina I + NTK.*



Berdasarkan kedua-dua spektrum Raman, didapati telah berlaku peningkatan nisbah keamatan pada puncak D dengan puncak G. Peningkatan nisbah keamatan ini menunjukkan bahawa dengan pendopan NTK dan kaliks[8]arina telah mempengaruhi nilai keamatan spektrum Raman terhadap sampel kaliks[8]arina + NTK. Selain itu, spektrum Raman menunjukkan bahawa sampel kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II pada nisbah 2:1 mempunyai nisbah keamatan yang tinggi berbanding nisbah keamatan pada nisbah 1:1 dan 1:2. Ini menunjukkan bahawa pendopan kaliks[8]arina yang dua kali ganda pada sampel kaliks[8]arina + NTK yang telah mempengaruhi nisbah keamatan. Di samping itu, nilai nisbah keamatan  $I_D/I_G$  yang tinggi juga menunjukkan kandungan karbon amorfus dan kecacatan pada struktur NTK juga meningkat. Semakin tinggi nisbah keamatan  $I_D/I_G$  semakin tinggi jumlah amorfus



Rajah 4.11 Spektrum Raman bagi sampel kaliks[8]arina II + NTK.



Nisbah keamatan sampel kaliks[8]arina I adalah lebih rendah berbanding sampel kaliks[8]arina II pada nisbah 2:1. Struktur molekul kaliks[8]arina I yang kompleks di mana mempunyai dua penambahan kumpulan berfungsi pada strukturnya telah menyebabkan getaran elektron dalam sampel kaliks[8]arina + NTK berkenaan sukar memberikan nilai nisbah keamatan yang tinggi. Walau bagaimanapun, pada nisbah 1:1 dan 1:2 bagi kedua-dua sampel kaliks[8]arina telah menunjukkan nilai keamatan yang hampir sama pada frekuensi yang sama seperti dalam kedua-dua Jadual di bawah. Ini adalah kerana jumlah pendopan nisbah kaliks[8]arina adalah sama banyak iaitu satu nisbah satu. Maka, nisbah keamatan bagi kedua-dua nisbah berkenaan hampir sama. Jadual 4.6 dan Jadual 4.7 menunjukkan nilai frekuensi pada puncak D dan puncak G serta nisbah keamatan untuk sampel kaliks[8]arina I + NTK dan kaliks[8]arina II + NTK.



#### Jadual 4.6

*Nilai puncak D, nilai puncak G dan nilai nisbah keamatan bagi sampel kaliks[8]arina I:NTK*

Kaliks[8]arina I:NTK	Nisbah sampel		Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )			Keamatan, $I_D/I_G$
	Puncak D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kelebaran D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kelebaran G ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	1:1	1354	294	1584	347	0.85
1:2	1354	294	1584	327		0.89
0:1	1352	553	1577	772		0.71
2:1	1354	167	1586	180		0.93





### Jadual 4.7

*Nilai puncak D, nilai puncak G dan nilai nisbah keamatan bagi sampel kaliks[8]arina II:NTK.*

Nisbah sampel	Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )				Keamatan, $I_D/I_G$
	Puncak D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lembaran D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Puncak G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lembaran G ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Kaliks[8]arina II:NTK					
1:1	1354	262	1584	285	0.92
1:2	1354	263	1584	288	0.91
0:1	1352	553	1577	772	0.71
2:1	1352	468	1577	377	1.01



Secara keseluruhan didapati nisbah keamatan kaliks[8]arina II adalah lebih tinggi berbanding kaliks[8]arina I. Ini adalah kerana struktur atas molekul kaliks[8]arina II yang tiada penambahan kumpulan berfungsi memudahkan bahan kaliks[8]arina II membentuk ikatan kimia dengan NTK. Berbanding sampel kaliks[8]arina I yang mempunyai struktur atas yang kompleks (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) yang menyukarkan lagi molekul tersebut melakukan ikatan dengan NTK. Kemungkinan ikatan intermolekul kaliks[8]arina I dengan NTK sangat lemah dan ini memberikan nisbah keamatan yang rendah berbanding kaliks[8]arina II. Selain itu, terdapat ajakan nombor gelombang antara julat 5  $\text{cm}^{-1}$  hingga 8  $\text{cm}^{-1}$  adalah kemungkinan besar disebabkan tindak balas kimia yang berlaku antara kaliks[8]arina dan NTK.





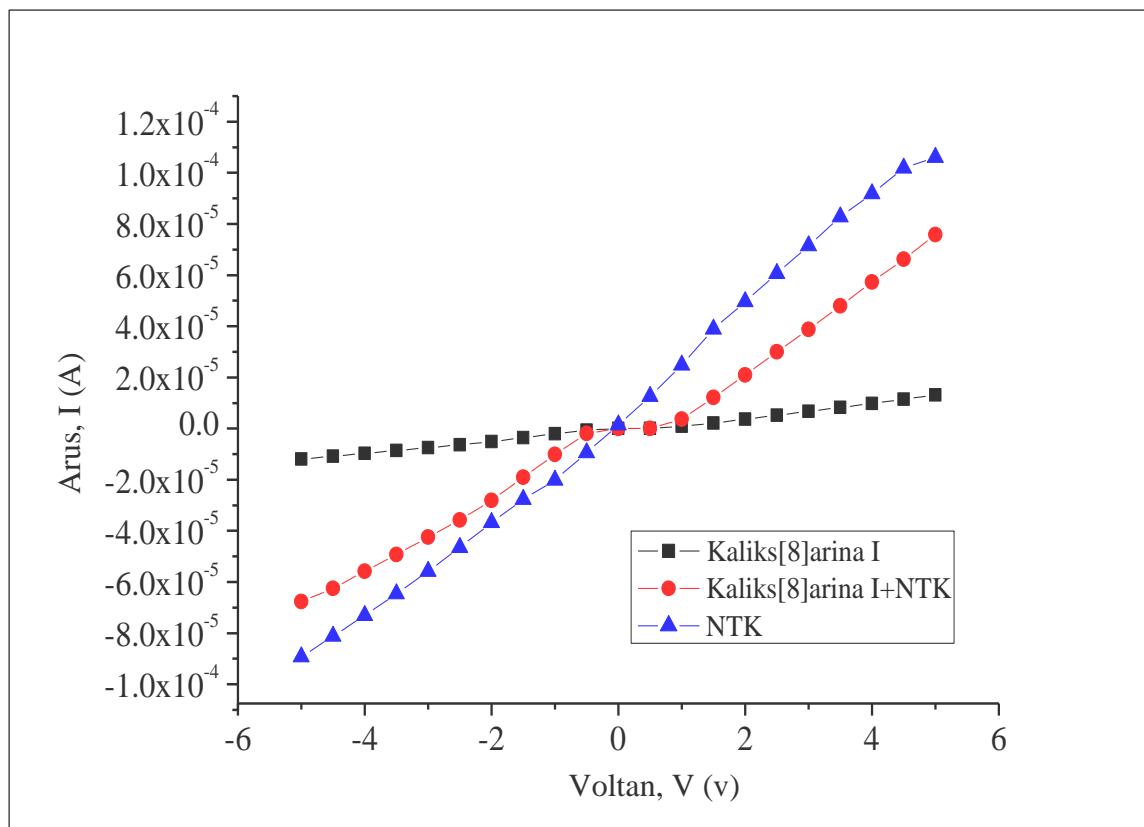
#### 4.4.5 Analisis arus-voltan (I-V)

Pencirian I-V ini telah dijalankan ke atas sampel kaliks[8]arina dan nanokomposit kaliks[8]arina + NTK pada nisbah tertentu dalam persekitaran suhu bilik iaitu 27 °C. Bagi penyediaan sampel dalam pencirian I-V ini, larutan kaliks[8]arina + NTK telah disediakan seperti yang diterangkan dalam bab 3 sebelum ini dan dimendapkan di atas substrat ITO yang bersaiz (25x25) mm. Pencirian I-V ini telah menggunakan penduga empat titik di mana menggunakan tips jenis tungsten yang disentuhkan atas sampel kaliks[8]arina + NTK. Manakala julat voltan di antara 0 V hingga  $\pm 5$  V dengan peningkatan 0.5 V. Maka bacaan arus diambil setiap perubahan voltan pada sampel kaliks[8]arina + NTK. Rajah 4.12 dan Rajah 4.13 menunjukkan graf I-V bagi sampel kaliks[8]arina dan nanokomposit kaliks[8]arina + NTK bagi kedua-dua jenis



Daripada pengukuran I-V ini, pengaliran arus dalam sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK adalah lebih tinggi berbanding sampel kaliks[8]arina bagi sampel kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Ini adalah kerana dengan pendopan NTK dalam sampel kaliks[8]arina telah meningkatkan kekonduksian sampel nanokomposit kaliks[8]arina di mana kaliks[8]arina merupakan sejenis bahan organik yang rendah kekonduksianya (Echabaane et al., 2013). Pendopan NTK dalam sampel kaliks[8]arina ini juga dapat merendahkan jurang jalur tenaga dan meningkatkan pengaliran arus pada sampel tersebut (Swain et al., 2012). Walau bagaimanapun, pengaliran arus bagi sampel NTK tanpa kaliks[8]arina adalah tinggi berbanding sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK dan kaliks[8]arina bagi kedua-dua kaliks[8]arina.

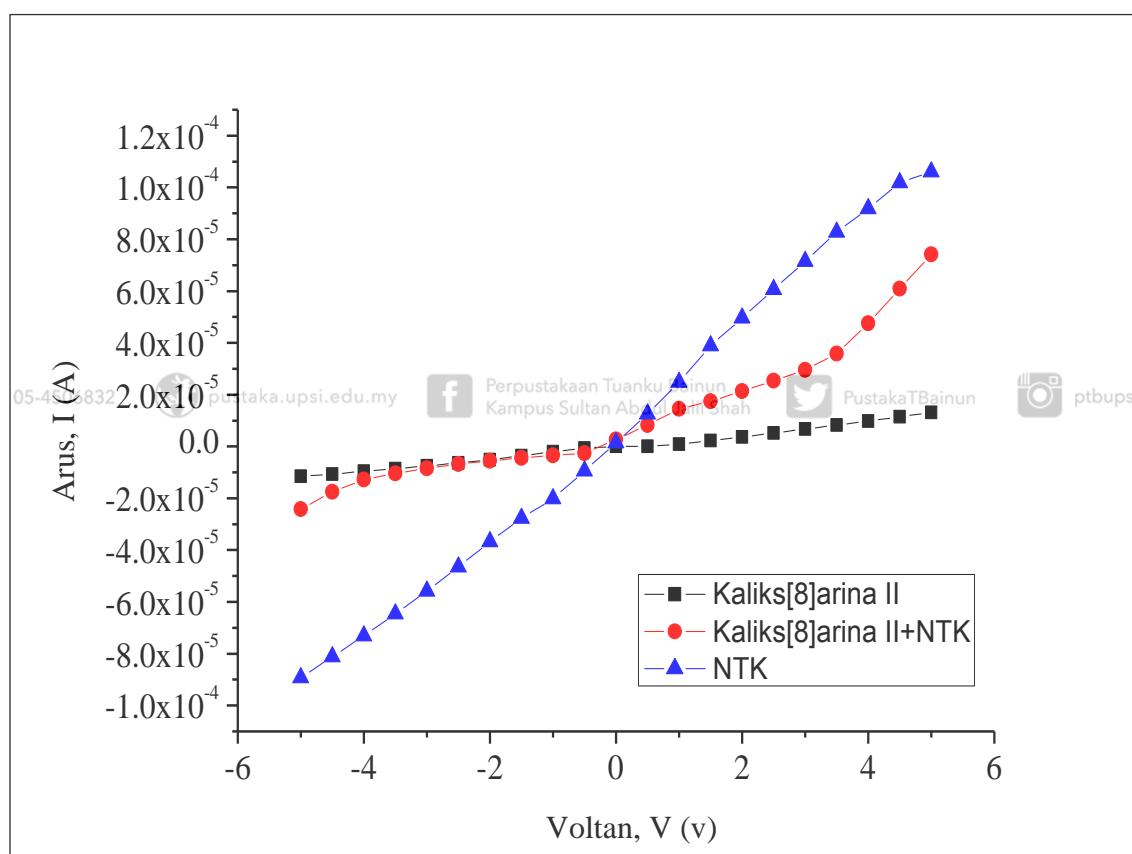




Berdasarkan hasil pada Rajah 4.12 dapat diperhatikan bahawa sampel nanokomposit kaliks[8]arina I + NTK menunjukkan graf diod di mana terdapat dua bahagian, pincang hadapan dan pincang songsang (Ramamurthy et al., 2004). Pada nilai voltan -0.5 V hingga 0.5 V daripada Rajah 4.12 didapati perubahan nilai arus adalah sangat kecil walaupun nilai voltan yang dikenakan pada sampel nanokomposit ini meningkat dengan seragam. Hal ini mungkin disebabkan struktur molekul kaliks[8]arina I yang kompleks iaitu mempunyai beberapa kumpulan berfungsi (-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH) dan berantai telah menyukarkan molekul ini membentuk ikatan kimia dengan NTK. Justeru ini, menyukarkan pengaliran elektron dalam sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK.



Pelbagai unsur yang terdapat dalam molekul kaliks[8]arina I ini seperti oksigen, O<sub>2</sub> telah memerangkap elektron bebas dengan daya tarik menarik antara elektron sehingga meningkatkan keupayaan sawar di permukaan merentasi sempadan sampel dan menyebabkan aliran elektron dalam sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK terhalang. Maka dengan ini, nilai rintangan sampel adalah besar dan menyebabkan arus lebih rendah mengalir dalam sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK (Bouzitoun et al., 2006).



Rajah 4.13 Graf I-V sampel nanokomposit kaliks[8]arina II dan kaliks[8]arina II + NTK

Berbeza dengan hasil pada Rajah 4.13 iaitu graf I-V sampel nanokomposit kaliks[8]arina II + NTK dapat diperhatikan bahawa sampel nanokomposit kaliks[8]arina II dalam persekitaran suhu bilik menunjukkan graf linear di mana nilai





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

arus berkadar secara linear dengan nilai voltan. Kekuatan ikatan kimia antara sampel kalks[8]arina II dan NTK telah menyebabkan sampel nanokomposit ini menjadi pengalir elektron yang bagus di mana NTK merupakan bahan konduktor atau bahan pengalir arus yang baik berbanding bahan yang lain (Aguilar et al., 2010). Justeru, ini berpadanan dengan sifat semikonduktornya di mana arus yang mengalir adalah lebih tinggi apabila jumlah voltan semakin bertambah.

Apabila voltan yang dikenakan pada sampel adalah tinggi, ini membolehkan peratusan elektron untuk memperoleh tenaga yang tinggi tercapai bagi menguja ke jalur konduksi yang semakin bertambah. Maka ini menunjukkan bahawa arus yang terhasil bagi sampel nanokomposit kaliks[8]arina II adalah berkadar langsung dengan nilai voltan yang diberikan.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

#### **4.4.6 Kekonduksian elektrik**

Kekonduksian elektrik sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK telah ditentukan daripada pencirian I-V dan pengukuran ketebalan filem nipis dengan menggunakan persamaan (3.3) yang telah diterangkan dalam bab sebelum ini. Ketebalan sampel nanokomposit adalah salah satu faktor yang penting dalam pengiraan kekonduksian sesuatu sampel nanokomposit ini. Ketebalan sampel nanokomposit untuk setiap satu nisbah diukur dengan menggunakan *Surface Profiler* di Institut Nano-Scitech, UiTM.

Nilai ketebalan filem nipis kaliks[8]arina + NTK dalam Jadual 4.8 dan Jadual 4.9 yang tidak seragam disebabkan kawasan yang dianalisis pada sampel mempunyai jumlah sampel yang tidak seragam.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

**Jadual 4.8**

*Nilai kerintangan, kekonduksian dan ketebalan sampel kaliks[8]arina I + NTK.*

Nisbah Sampel kaliks[8]arina I + NTK	Kerintangan, $\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Konduksian, $\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )	Ketebalan, h ( $\mu\text{m}$ )
1:0	137682725.9	$7.2631 \times 10^{-9}$	12.76
1:1	16554.36	$6.0407 \times 10^{-5}$	16.48
1:2	3320.39	$3.0116 \times 10^{-4}$	22.66
0:1	307.1819	$3.2554 \times 10^{-3}$	12.50
2:1	24483.97	$4.0840 \times 10^{-5}$	20.23

**Jadual 4.9**

*Nilai kerintangan, kekonduksian dan ketebalan sampel kaliks[8]arina II + NTK.*

Nisbah Sampel kaliks[8]arina II + NTK	Kerintangan, $\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Konduksian, $\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )	Ketebalan, h ( $\mu\text{m}$ )
1:0	134849935.1	$7.4156 \times 10^{-9}$	12.2
1:1	13870.49	$7.2095 \times 10^{-5}$	14.36
1:2	1071.55	$9.3322 \times 10^{-4}$	20.18
0:1	307.1819	$3.2554 \times 10^{-3}$	12.50
2:1	14642.58	$6.8293 \times 10^{-5}$	16.75

Jadual 4.8 dan Jadual 4.9 menunjukkan nilai kerintangan, kekonduksian dan ketebalan filem nipis sampel kaliks[8]arina + NTK. Daripada hasil pengiraan, didapati nilai konduksian meningkat selepas pendopan nisbah NTK pada sampel kaliks[8]arina. Secara keseluruhan didapati kekonduksian elektrik dalam sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK adalah lebih tinggi berbanding sampel





kaliks[8]arina. Ini adalah kerana pendopan NTK dalam sampel kaliks[8]arina telah meningkatkan kekonduksian elektrik sampel kaliks[8]arina di mana NTK merupakan bahan pengalir elektron yang baik (Zhou et al., 2008).

Di samping itu, nilai kekonduksian kaliks[8]arina + NTK pada nisbah 2:1 berlaku sedikit penurunan iaitu  $4.0840 \times 10^{-5} \Omega^{-1}m^{-1}$  (kaliks[8]arina I) dan  $6.8293 \times 10^{-5} \Omega^{-1}m^{-1}$  (kaliks[8]arina II). Ini disebabkan berlakunya pendopan nisbah kaliks[8]arina yang dua kali ganda pada sampel kaliks[8]arina + NTK yang telah menambahkan kerintangan pada sampel dalam pengaliran elektron. Walau bagaimanapun, kekonduksian elektrik pada nisbah 1:2 sampel kaliks[8]arina + NTK berlaku peningkatan. Semakin bertambah pendopan nisbah NTK pada sampel kaliks[8]arina semakin tinggi kekonduksiannya. Justeru, kerintangan dalam sampel



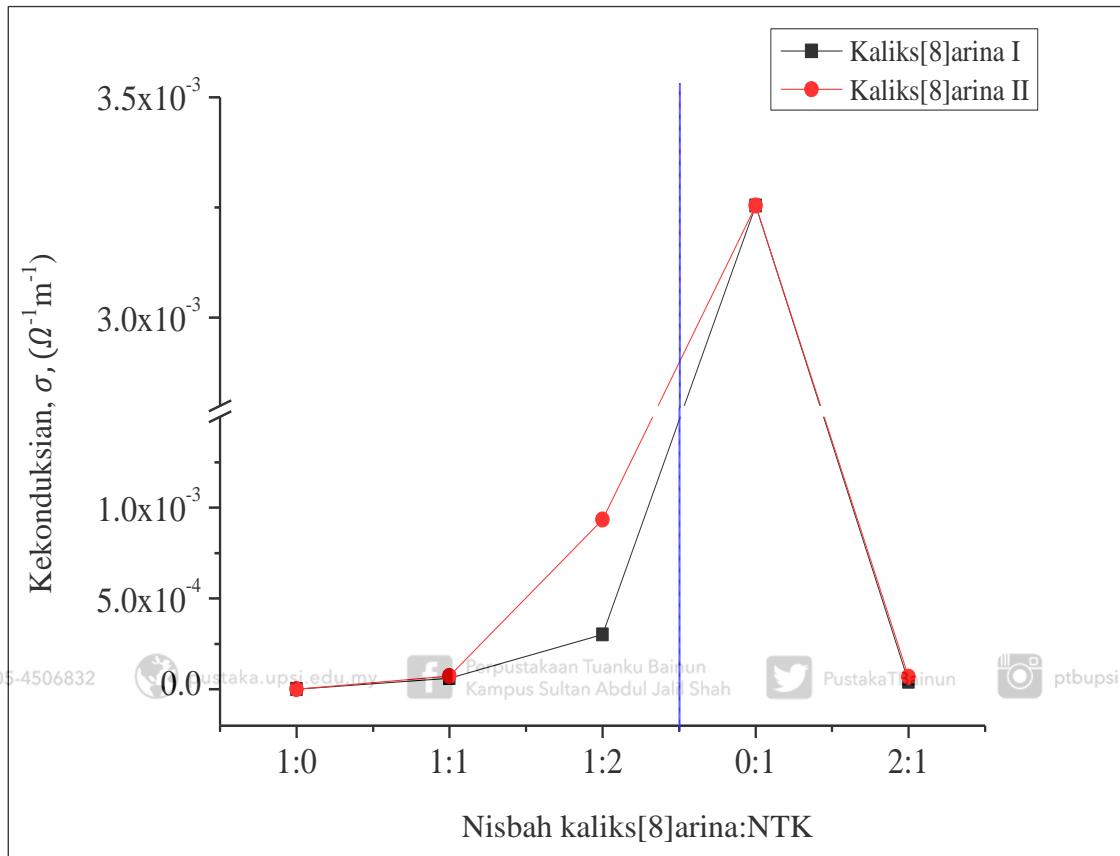
seperti kajian yang pernah dilakukan oleh Maulidanir dan Praveen (Rohman et al., 2013 & Praveen, 2004) yang menunjukkan nilai kekonduksiannya meningkat dengan peningkatan peratusan NTK dalam sampel.

Rajah 4.14 menunjukkan graf kekonduksian elektrik sampel kaliks[8]arina + NTK dalam persekitaran suhu bilik bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Berdasarkan bentuk graf ini, dapat diperhatikan bahawa kekonduksian elektrik sampel nanokomposit kaliks[8]arina II lebih tinggi berbanding dengan sampel nanokomposit kaliks[8]arina I. Hal ini mungkin disebabkan struktur atas bagi molekul kaliks[8]arina II yang tiada penambahan kumpulan berfungsi ini membolehkan bahan NTK ini membentuk ikatan kimia dengan kaliks[8]arina II. Maka dengan ini, pengaliran arus dalam sampel kaliks[8]arina II lebih lancar dan nilai rintangan adalah lebih kecil dan





menyebabkan kekonduksian sampel nanokomposit kaliks[8]arina II + NTK lebih tinggi berbanding sampel kaliks[8]arina I + NTK.



Rajah 4.14 Graf kekonduksian elektrik sampel kaliks[8]arina + NTK pada nisbah tertentu.

#### 4.5 Ujian pengesanan ion $Cd^{2+}$ sampel kaliks[8]arina + NTK

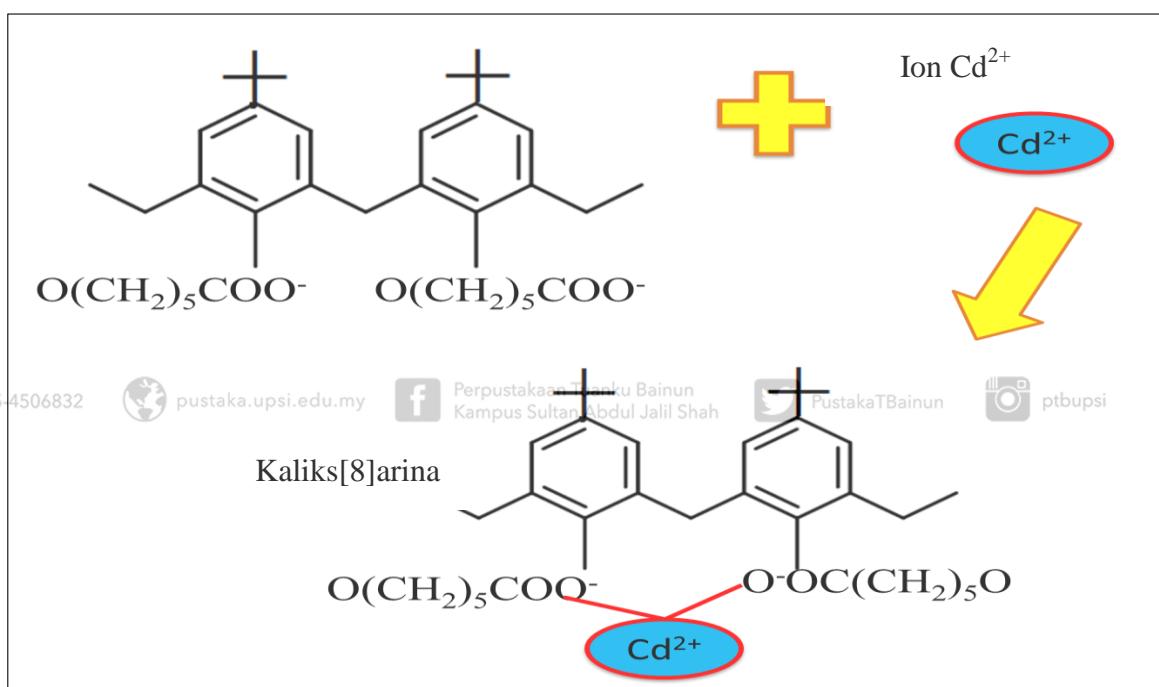
Sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK bagi kedua-dua jenis kaliks[8]arina iaitu kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II telah diuji dalam larutan ion  $Cd^{2+}$ . Dalam ujian pengesanan ini, sampel nanokomposit telah direndamkan selama 10 minit dalam larutan ion  $Cd^{2+}$ . Penyediaan larutan ion  $Cd^{2+}$  dengan kepekatan 12.50 mg/ml telah

diterangkan dalam bab sebelum ini iaitu bab bahan dan kaedah kajian.





Berdasarkan kajian-kajian lepas, masih belum ramai penyelidik luar yang menggunakan kaedah penyerapan bagi sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK. Kebanyakannya menggunakan kaedah elektrolisis seperti kajian yang dilakukan oleh Li Wang penyelidik dari China yang menggunakan bahan organik, thiakaliksarina-MWCNTs mengesan ion  $Pb^{2+}$  dalam air dengan menggunakan kaedah tersebut. Kaedah penyerapan merupakan kaedah yang mudah dan berpotensi dalam pengesanan unsur logam berat di dalam kawasan tercemar (Wang et al., 2012).



Rajah 4.15 Mekanisma tindak balas kimia sampel kaliks[8]arina + NTK dengan  $Cd^{2+}$ .

Tujuan utama menjalankan ujian pengesanan bagi sampel kaliks[8]arina + NTK adalah untuk melihat potensi bahan organik ini mengesan ion  $Cd^{2+}$  dalam air. Kaliks[8]arina merupakan bahan organik yang bersifat amfifilik iaitu bersifat hidrofobik dan hidrofilik dalam satu molekul. Berdasarkan struktur bawah kaliks[8]arina yang bersifat hidrofilik ini, berupaya untuk melakukan tindak balas kimia -OH dengan ion logam pada dasar air seperti ion  $Cd^{2+}$ , ion  $Cu^{2+}$ , ion  $Fe^{2+}$ , ion  $Pb^{2+}$  dan ion logam yang lain (Kusumaningsih et al., 2011).





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Rajah 4.15 menunjukkan mekanisma tindak balas kimia antara sampel kaliks[8]arina dengan ion  $Cd^{2+}$ . Tindak balas kimia ini berlaku apabila sampel kaliks[8]arina yang bersifat hidrofilik pada struktur bawahnya ini akan bertindak balas di dalam air di mana OH akan membentuk ikatan kovalen dengan ion  $Cd^{2+}$ . Pembentukan ikatan kovalen berlaku apabila dua atom oksigen berkongsi satu atom kadmium bagi mencapai keadaan stabil. Beberapa kaedah pencirian dan analisis sampel telah dijalankan bagi pengujian sampel kaliks[8]arina + NTK dengan ion  $Cd^{2+}$ . Antaranya ialah  $\Delta V$ , FESEM dan EDX.

#### 4.5.1 Keupayaan permukaan ( $\Delta V$ )



05

Jadual 4.10 dan Jadual 4.11 menunjukkan nilai  $\Delta V$  sampel inananokomposit

kaliks[8]arina + NTK sebelum dan selepas diuji dengan ion  $Cd^{2+}$  bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Ketebalan sampel filem nipis ini adalah bergantung kepada bilangan mendapan yang telah dimendapkan di atas substrat Si.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

**Jadual 4.10**

*Nilai  $\Delta V$  sebelum dan selepas diuji dengan ion  $Cd^{2+}$  bagi sampel kaliks[8]arina I + NTK.*

I:NTK	Sampel		$\Delta V_{max}$ (mV)			$\Delta V$	
	kaliks[8]arina		10 lapisan		20 lapisan		
	Sebelum	Selepas	%Peningkatan	Sebelum	Selepas		
1:0	35	56	60.00	76	81	6.57	
1:1	171	208	21.60	218	231	5.96	
1:2	186	215	15.59	225	237	5.33	
2:1	109	153	40.36	136	195	43.38	



*Nilai  $\Delta V$  sebelum dan selepas diuji dengan ion  $Cd^{2+}$  bagi sampel kaliks[8]arina II + NTK.*

II:NTK	Sampel		$\Delta V_{max}$ (mV)			$\Delta V$	
	kaliks[8]arina		10 lapisan		20 lapisan		
	Sebelum	Selepas	%Peningkatan	Sebelum	Selepas		
1:0	179	183	2.23	209	221	5.47	
1:1	274	302	10.22	296	337	13.85	
1:2	291	312	6.73	326	332	1.84	
2:1	214	258	20.56	256	307	19.92	





Berdasarkan kedua-dua jadual ini, didapati telah berlaku peningkatan nilai  $\Delta V$  sampel selepas diuji dengan ion  $Cd^{2+}$  dibandingkan sampel sebelum ujian pengesanan ini. Ini menunjukkan bahawa sampel kaliks[8]arina + NTK berjaya mengesan ion  $Cd^{2+}$  walaupun menunjukkan peningkatan yang rendah pada  $\Delta V$ . Hal ini mungkin disebabkan sampel kaliks[8]arina telah mencapai tahap optimum dalam pengesanannya.

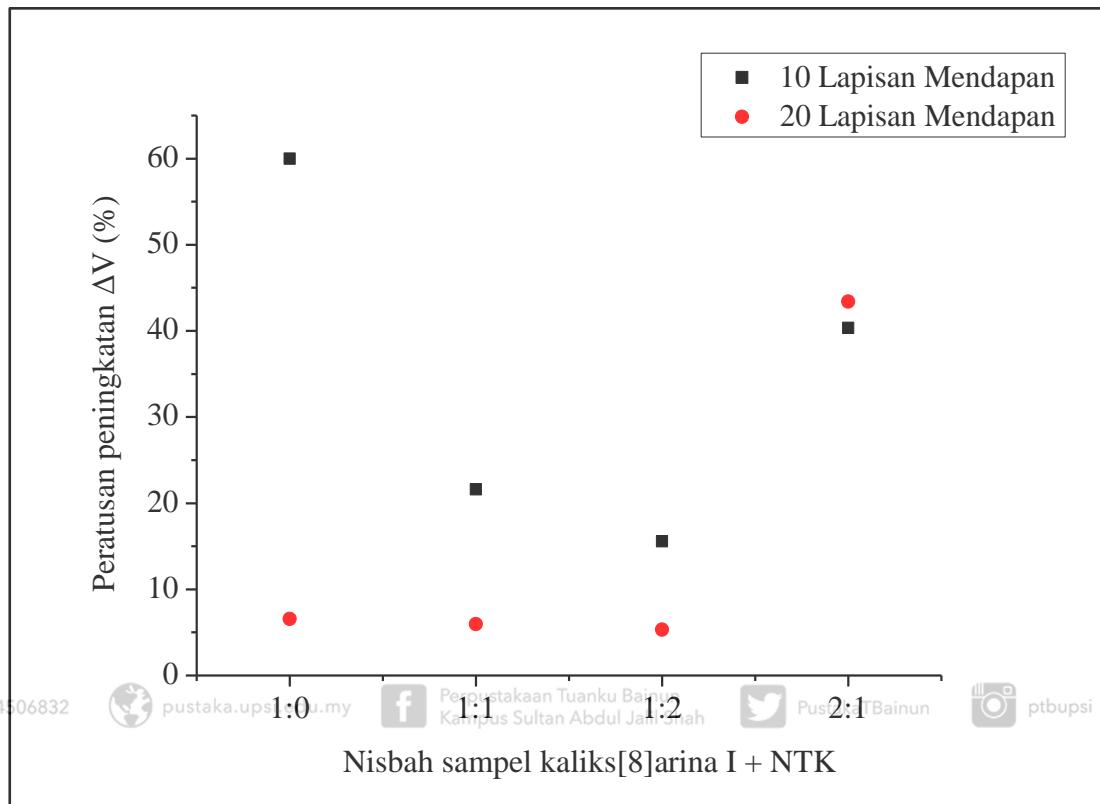
Selain itu, nilai keupayaan permukaan kaliks[8]arina + NTK menunjukkan peningkatan yang tinggi berbanding sampel kaliks[8]arina bagi kedua-dua jenis kaliks[8]arina ini. Pendopan NTK ke atas sampel kaliks[8]arina telah meningkatkan kadar pengesan ion  $Cd^{2+}$ . Ini berlaku mungkin disebabkan kaliks[8]arina yang telah dikompositkan bersama NTK telah membuka lebih besar kawasan kaviti kaliks[8]arina dan ini mendorong lebih banyak ion  $Cd^{2+}$  memasuki kawasan kaviti tersebut (Makayonke, 2010).

Rajah 4.16 dan Rajah 4.17 menunjukkan graf peratusan peningkatan  $\Delta V$  dengan nisbah sampel kaliks[8]arina bagi kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II. Didapati pengujian sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK dan sampel kaliks[8]arina dengan kehadiran ion  $Cd^{2+}$  telah menyebabkan berlakunya peningkatan  $\Delta V$ . Secara keseluruhan, didapati kedua-dua sampel kaliks[8]arina telah menunjukkan peratusan peningkatan yang tidak seragam dalam ujian pengesanan ini. Hal ini adalah kerana ketidakseragaman sampel di atas permukaan substrat menyukarkan untuk mendapat bacaan yang lebih tepat dan jitu. Selain itu, peratusan peningkatan pada 20 lapisan mendapan bagi kedua-dua kaliks[8]arina telah menunjukkan peratusan peningkatan yang lebih rendah berbanding 10 lapisan mendapan sampel. Ini



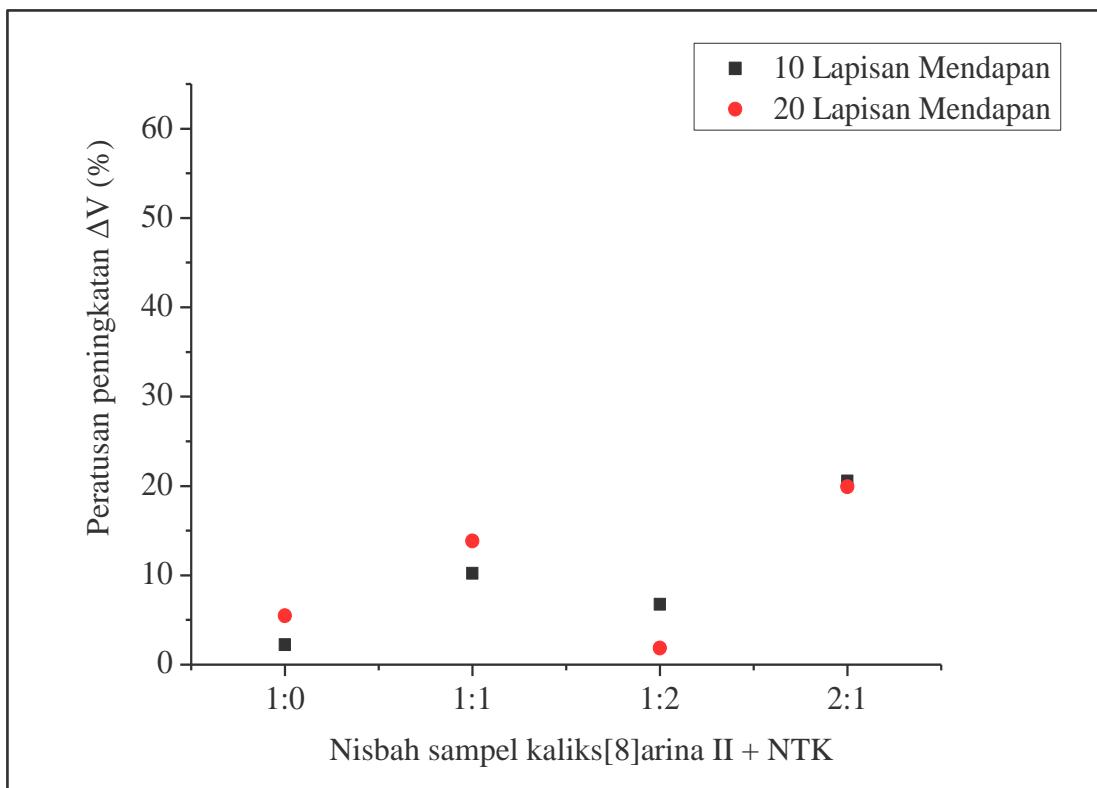


menunjukkan bahawa sampel kaliks[8]arina sudah mencapai tahap optimum pengesanannya.



Rajah 4.16 Graf peratusan peningkatan  $\Delta V$  melawan nisbah kaliks[8]arina I + NTK dengan kehadiran ion  $Cd^{2+}$





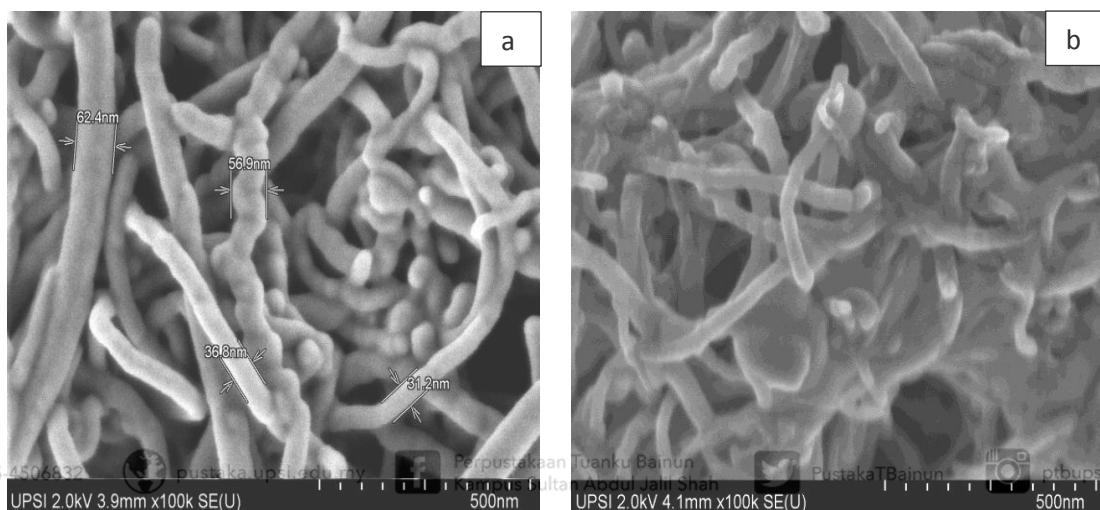
Rajah 4.17 Graf peratusan peningkatan  $\Delta V$  melawan nisbah kaliks[8]arina II + NTK dengan kehadiran ion  $Cd^{2+}$

#### 4.5.2 Morfologi sampel

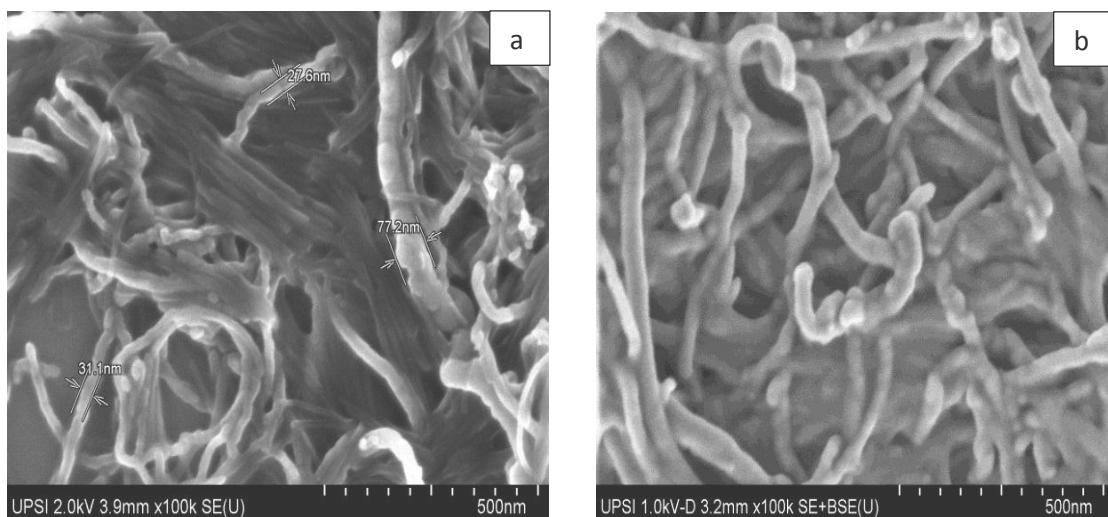
Rajah 4.18 dan Rajah 4.19 menunjukkan gambar mikrograf FESEM bagi sampel kaliks[8]arina I + NTK dan kaliks[8]arina II + NTK sebelum dan selepas ujian pengesahan ion  $Cd^{2+}$ . Daripada mikrograf FESEM ini, didapati bahawa berlaku perubahan pada struktur NTK selepas melakukan ujian pengesahan ini di mana terdapat selaput yang tersalut pada struktur NTK dan mencantumkan antara tiub-tiub karbon tersebut.



Selain itu, terdapat butiran-butiran pada permukaan NTK. Ini menunjukkan bahawa wujudnya kaliks[8]arina pada tiub-tiub karbon. Bagi membuktikan lebih kukuh lagi kewujudan unsur Cd dalam sampel kaliks[8]arina + NTK, pencirian sebaran tenaga sinar-X (EDX) dijalankan. Melalui pencirian EDX, komposisi unsur dalam sampel kaliks[8]arina + NTK ini dapat diketahui.



Rajah 4.18 Gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina I + NTK (b) kaliks[8]arina I + NTK dengan ion  $\text{Cd}^{2+}$ .



Rajah 4.19 Gambar mikrograf FESEM bagi sampel (a) kaliks[8]arina II + NTK (b) kaliks[8]arina II + NTK dengan ion  $\text{Cd}^{2+}$ .





### 4.5.3 Analisa sinaran tenaga sinar-X (EDX)

Spektrum EDX bagi sampel kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II ditunjukkan dalam Rajah 4.20 dan Rajah 4.21. Jadual 4.12 menunjukkan peratusan berat unsur yang terdapat dalam sampel kaliks[8]arina + NTK. Daripada jadual tersebut, peratusan unsur Cl (3.20%) dan Cd (6.05%) bagi sampel kaliks[8]arina II adalah lebih tinggi dibandingkan unsur Cl (1.83%) dan Cd (4.44%) bagi kaliks[8]arina I.

Manakala peratusan unsur karbon dalam sampel kaliks[8]arina I lebih tinggi berbanding kaliks[8]arina II. Hal ini berlaku mungkin disebabkan kaliks[8]arina I lebih banyak unsur karbon dalam struktur molekul di mana terdapat dua penambahan kumpulan berfungsi di bahagian atas strukturnya (kumpulan etil) dan bahagian struktur bawah (kumpulan alkana dan karboksilik).

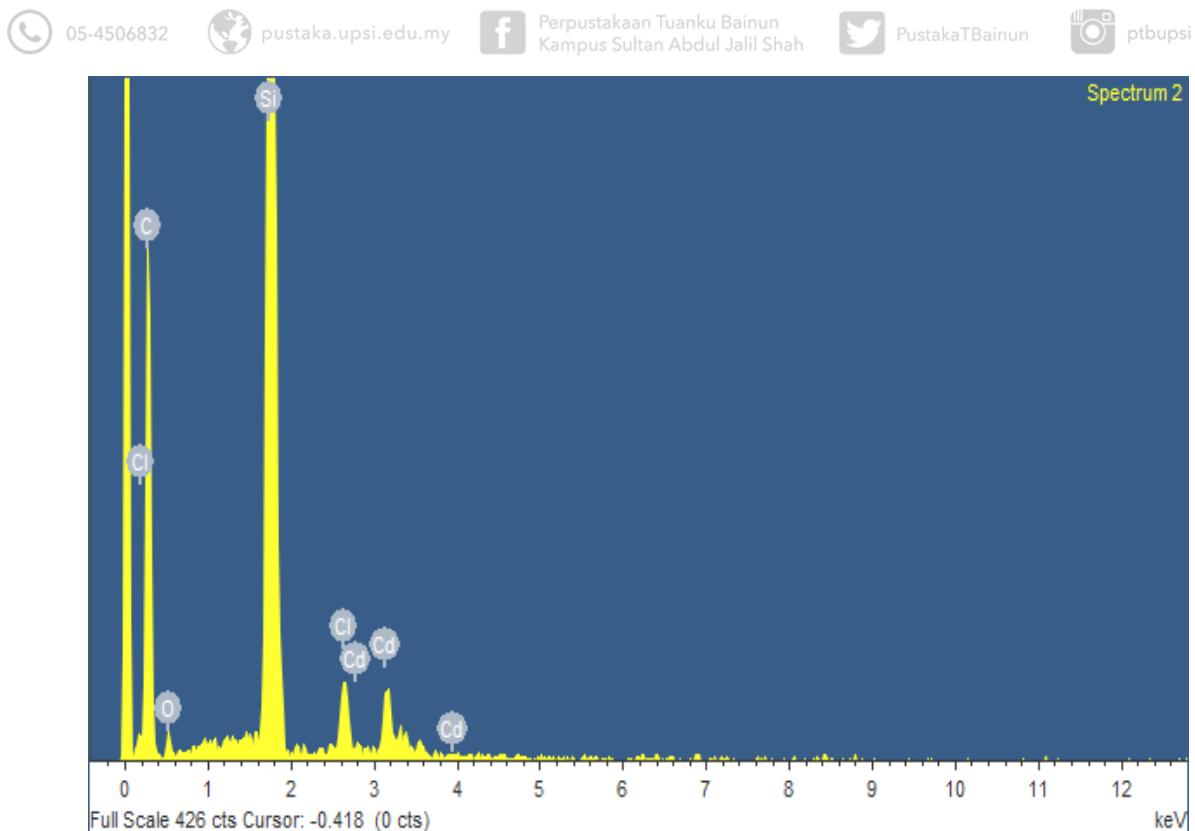


Jadual 4.12

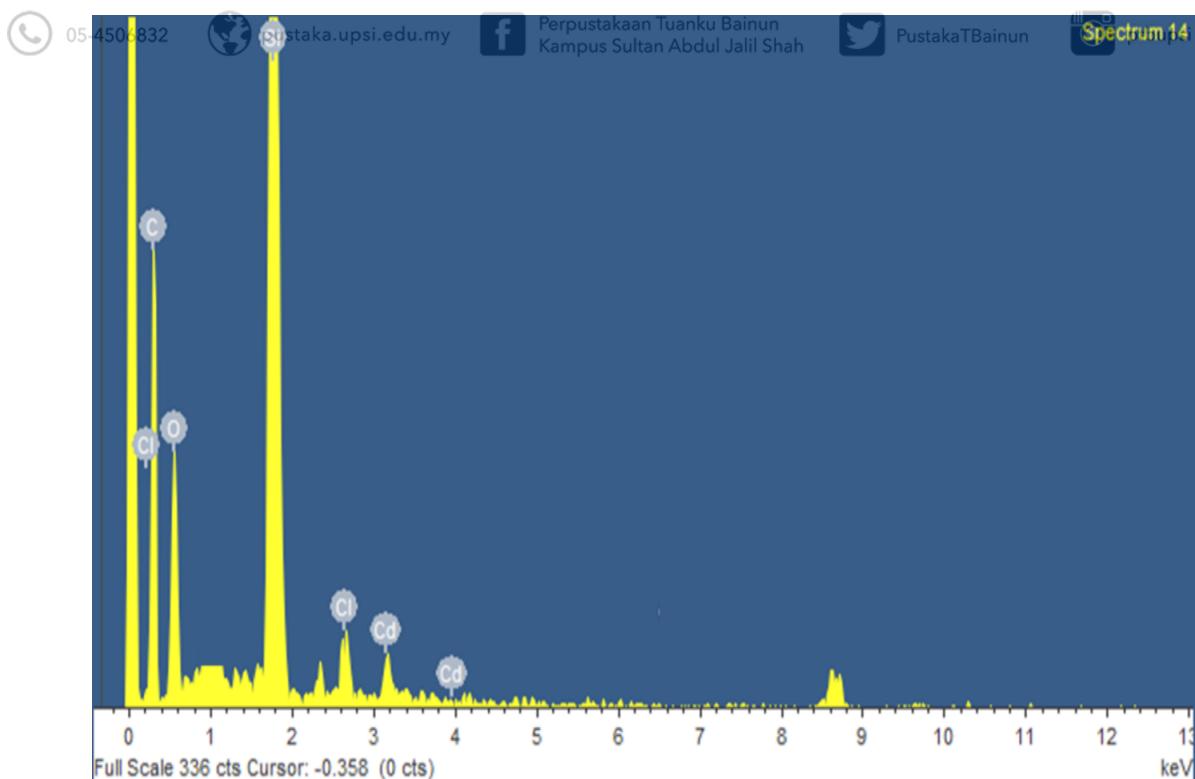
*Peratusan berat unsur dalam sampel kaliks[8]arina + NTK dari analisis EDX.*

Sampel	Karbon, C (%)	Oksigen, O (%)	Klorin, Cl (%)	Kadmium, Cd (%)
Kaliks[8]arina I	62.80	30.93	1.83	4.44
Kaliks[8]arina II	51.17	39.58	3.20	6.05





Rajah 4.20 Corak sebaran tenaga sinar-X (EDX) bagi sampel kaliks[8]arina I.



Rajah 4.21 Corak sebaran tenaga sinar-X (EDX) bagi sampel kaliks[8]arina II.



## 4.6 Penutup

Secara kesimpulannya, bab 4 ini telah menerangkan secara terperinci kesan pendopan NTK ke atas sampel kaliks[8]arina. Pelbagai pencirian telah dilakukan ke atas sampel kaliks[8]arina + NTK. Antaranya adalah analisa Raman, FESEM, STEM, EDX dan pencirian IV. Sebelum menjalankan pencirian ke atas sampel kaliks[8]arina dengan pendopan NTK. Mengkaji sifat molekul kaliks[8]arina terlebih dahulu dilakukan dengan menggunakan kaedah filem Langmuir. Terdapat dua jenis kaliks[8]arina digunakan untuk menjalankan kajian ini, kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II.

Hasil kajian daripada kaedah filem Langmuir ini, didapati saiz molekul kaliks[8]arina II adalah lebih kecil berbanding kaliks[8]arina I. Ini adalah kerana



molekul tersebut berada dalam keadaan stabil di permukaan air. Maka ini menyukarkan molekul-molekul kaliks[8]arina I membentuk satu lapisan di permukaan air. Satu lapisan yang terbentuk dipermukaan air adalah hampir sama dengan saiz satu molekul kaliks[8]arina.

Di samping itu, sampel kaliks[8]arina + NTK juga turut mengkaji keupayaannya dalam mengesan ion  $Cd^{2+}$ . Melalui pencirian  $\Delta V$  dapat menilai keupayaan sampel kaliks[8]arina + NTK mengesan ion  $Cd^{2+}$ . Berdasarkan hasil kajian, telah berlaku peningkatan pada bacaan  $\Delta V$  selepas diuji dengan kehadiran in  $Cd^{2+}$ . Maka, ini membuktikan bahawa sampel kaliks[8]arina + NTK berpotensi menjadi penderia yang baik dalam mengesan ion logam berat.



## BAB 5

### KESIMPULAN DAN CADANGAN

Bab 5 ini adalah bab terakhir dalam laporan penyelidikan ini. Bab ini akan membincangkan dan merumuskan keseluruhan kajian yang telah dilaksanakan berdasarkan objektif kajian dalam bab 1. Di samping itu, cadangan dan penambahbaikan dalam penyelidikan ini turut dikemukakan.

#### 5.2 Kesimpulan

Dalam kajian ini, sampel kaliks[8]arina dan nanokomposit kaliks[8]arina dengan pendopan nanotub karbon, NTK telah berjaya dihasilkan melalui dua peringkat iaitu penyediaan larutan kaliks[8]arina + NTK dan penyediaan filem nipis dengan



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

menggunakan teknik salutan berputar (*spin coating*). Objektif utama menjalankan kajian ini adalah untuk melihat kesan pengaruh pendopan NTK ke atas struktur dan mikrostruktur molekul kaliks[8]arina dengan melakukan beberapa teknik pencirian. Antaranya adalah spektroskopi Raman, keupayaan permukaan ( $\Delta V$ ), mikroskop elektron pengimbas pancaran medan (FESEM), mikroskop elektron penghantar (STEM), kekonduksian elektrik dan pencirian I-V. Di samping itu, sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK ini turut diuji keupayaan pengesanannya dalam mengesan ion  $Cd^{2+}$ .

Sebelum menjalankan kajian dan pencirian terhadap sampel nanokomposit kaliks[8]arina dengan pendop NTK. Kajian terhadap molekul kaliks[8]arina terlebih dahulu dilakukan dengan menggunakan kaedah filem Langmuir di mana anggaran



05



saiz satu molekul kaliks[8]arina dan tekanan permukaan-kawasan molekul dapat

ditentukan. Hasil daripada kaedah filem Langmuir ini mendapat saiz molekul kaliks[8]arina II ( $1.4 \text{ nm}^2$ ) adalah lebih kecil berbanding saiz molekul kaliks[8]arina I ( $4.3 \text{ nm}^2$ ). Penambahan kumpulan berfungsi yang terlalu panjang (-O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH) dan berantai bagi molekul kaliks[8]arina I telah menyebabkan saiz molekulnya lebih besar dan menyukarkan molekul kaliks[8]arina ini untuk berada dalam keadaan stabil pada permukaan air.

Walau bagaimanapun, hasil daripada pencirian ini menunjukkan bahawa kepekatan larutan bagi kedua-dua jenis kaliks[8]arina 0.2 mg/ml adalah sesuai di mana kedua-dua molekul ini berada dalam keadaan stabil semasa proses pemampatan molekul berlaku. Selain itu, kedua-dua molekul kaliks[8]arina ini juga menunjukkan



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



tekanan permukaan semakin bertambah dengan pertambahan isipadu molekul kaliks[8]arina pada permukaan air iaitu antara julat 30 mN/m hingga 40 mN/m.

Bagi sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK, hasil kajian daripada  $\Delta V$  menunjukkan pendopan NTK pada sampel kaliks[8]arina telah meningkatkan  $\Delta V$ . Ini adalah kerana dengan kehadiran NTK dalam sampel kaliks[8]arina telah membantu meningkatkan keupayaan elektron untuk mengalir dalam sampel nanokomposit ini. Selain itu, jumlah mendapan pada substrat sampel juga telah menyebabkan  $\Delta V$  semakin bertambah. Berdasarkan mikrograf FESEM, didapati purata diameter tiub NTK yang telah dikompositkan bersama kaliks[8]arina semakin bertambah iaitu  $41.6 \pm 0.1$  nm bagi kaliks[8]arina I dan  $45.3 \pm 0.1$  nm bagi kaliks[8]arina II berbanding sampel NTK yang tidak dikompositkan bersama kaliks[8]arina adalah  $37.0 \pm 0.1$  nm.



05 Ini menunjukkan bahawa kaliks[8]arina ini telah wujud di luar struktur NTK dengan dibuktikan pertambahan saiz tiub NTK.

Hasil kajian analisa FESEM ini juga menunjukkan dapatan yang sama dengan hasil kajian daripada analisa STEM menggunakan mikroskop imbasan penghantar elektron. Imej STEM nanokomposit telah menunjukkan kewujudan amorfus atau lapisan selaput yang telah menyalut struktur NTK. Kajian terhadap kesan pendopan NTK ke atas kaliks[8]arina diteruskan dengan melakukan pencirian spektroskopi Raman. Berdasarkan analisis ini, didapati nilai nisbah keamatan  $I_D/I_G$  bagi sampel

nanokomposit kaliks[8]arina + NTK adalah tinggi iaitu antara julat 0.9 hingga 1.0 bagi kedua-dua jenis kaliks[8]arina dibandingkan nisbah keamatan sampel NTK 0.7. Sampel kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II pada nisbah 2:1 menunjukkan nisbah





keamatan yang tinggi berbanding nisbah keamatan pada nisbah 1:1 dan 1:2 iaitu 0.93 dan 1.01. Ini menunjukkan nisbah kaliks[8]arina yang dua kali ganda pada sampel telah memberi kesan terhadap nisbah keamatan. Semakin tinggi nisbah keamatan semakin tinggi jumlah amorfus atau kewujudan kaliks[8]arina dalam struktur NTK.

Seterusnya adalah dari segi sifat elektrik sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK. NTK merupakan bahan pengalir elektrik yang baik dan membantu meningkatkan kekonduksian molekul bahan kaliks[8]arina. Berdasarkan hasil kajian pencirian I-V ini, didapati bahawa ciri-ciri IV bagi kedua-dua sampel adalah bergantung pada voltan yang diberi. Semakin tinggi voltan yang diberikan pada sampel semakin tinggi arus yang diperolehi. Perubahan arus sangat ketara apabila berlakunya pendopan NTK pada sampel kaliks[8]arina. Ciri IV sampel menunjukkan



dengan jelas bahawa pendopan NTK telah meningkatkan pengaliran arus dalam sampel. Justeru, kekonduksian elektrik sampel kaliks[8]arina yang dikomposit dengan NTK adalah tinggi berbanding sampel kaliks[8]arina tanpa NTK. Ini adalah kerana sifat bahan NTK itu sendiri yang mempunyai sifat kekonduksian elektrik yang baik dan membantu bahan kaliks[8]arina ini mengalirkan arus elektrik.

Ujian pengesanan bagi sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK dilakukan adalah untuk memperlihatkan keupayaan sampel mengesan ion  $Cd^{2+}$  dalam bentuk larutan. Dalam ujian pengesanan ini, beberapa pencirian dilakukan ke atas sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK. Analisis  $\Delta V$ , FESEM dan EDX adalah antara pencirian yang dilakukan ke atas sampel tersebut. Daripada analisis  $\Delta V$ , didapati telah berlaku peningkatan nilai  $\Delta V$  bagi sampel yang telah diuji pengesannya dengan  $Cd^{2+}$  berbanding sebelumnya. Dengan kehadiran bahan NTK dalam sampel





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

kaliks[8]arina ini, telah membantu bahan kaliks[8]arina dengan mengesan ion  $Cd^{2+}$  di mana telah membuka lebih besar kawasan kaviti kaliks[8]arina yang berupaya mengesan lebih banyak ion  $Cd^{2+}$ .

Seterusnya, sampel nanokomposit ini melakukan analisis FESEM di mana imej FESEM menunjukkan terdapat selaput yang mencantumkan antara tiub-tiub karbon. Bagi membuktikan lebih kukuh lagi kewujudan ion  $Cd^{2+}$  pada sampel nanokomposit ini, pencirian EDX dijalankan. Daripada analisis EDX ini, wujud dua unsur baru iaitu unsur kadmium dan klorin. Ini membuktikan bahawa sampel nanokomposit ini berjaya mengesan ion  $Cd^{2+}$ .



05

kaliks[8]arina I dan kaliks[8]arina II di mana struktur molekulnya berbeza.

Kaliks[8]arina I ( $-O(CH_2)_5COOH$ ) mempunyai struktur molekul yang lebih kompleks berbanding kaliks[8]arina II ( $-OH$ ). Pendopan NTK ke atas kedua-dua molekul kaliks[8]arina ini telah berupaya meningkatkan konduktiviti molekul kaliks[8]arina dan memperlihatkan berlaku perubahan pada strukturnya melalui analisis yang telah dijalankan seperti FESEM, STEM, RAMAN dan EDX. Berdasarkan hasil kajian yang telah dibincangkan secara terperinci dalam bab 4 sebelum ini, didapati molekul kaliks[8]arina II adalah molekul atau bahan yang sesuai didopkan bersama NTK. Ini adalah kerana struktur molekulnya yang ringkas memudahkan bahan ini membentuk ikatan kimia dan modifikasi bersama NTK.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Di samping itu, molekul kaliks[8]arina II juga menunjukkan keupayaan mengesan ion  $Cd^{2+}$  yang lebih baik daripada molekul kaliks[8]arina I di mana memberi nilai  $\Delta V$  yang tinggi selepas diuji pengesanannya dalam mengesan ion  $Cd^{2+}$ . Seterusnya, molekul kaliks[8]arina II juga menunjukkan kesan yang lebih ketara berbanding kaliks[8]arina I apabila digabungkan bersama NTK. Oleh itu, kaliks[8]arina II adalah bahan yang sesuai dibangunkan untuk pembuatan peranti penderia.

Secara keseluruhannya didapati objektif kajian telah tercapai. Pendopan NTK ke atas kaliks[8]arina telah berjaya dijalankan dan sampel nanokomposit ini berupaya mengesan ion  $Cd^{2+}$ . Ini menunjukkan bahawa sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK berpotensi menjadi bahan peranti penderia di mana sampel nanokomposit ini telah memenuhi kriteria untuk menjadi penderia yang baik terutamanya dalam mengesan ion logam berat di kawasan yang tercemar.

### 5.3 Cadangan

Berdasarkan hasil kajian yang telah dibincangkan dalam bab 4 sebelum ini, didapati bahawa kajian ini tidak harus berhenti disini sahaja. Penyediaan filem nipis nanokomposit secara modifikasi struktur NTK dengan molekul kaliks[8]arina dilihat mampu menghasilkan bahan peranti penderia dalam pengesanan ion logam berat terutama bagi kawasan yang tercemar. Dengan beberapa cadangan dan penambahbaikan ini dapat membantu dalam menjalankan penyelidikan seterusnya.





Antara cadangan yang diusulkan adalah menggunakan molekul kaliksarina daripada kumpulan berlainan seperti kaliks[4]arina atau kaliks[6]arina. Ini adalah kerana saiz molekul kaliks[4]arina dan kaliks[6]arina yang lebih kecil daripada kaliks[8]arina, mampu menjadikan molekul ini berada dalam keadaan stabil pada permukaan air dan memudahkan molekul tersebut menjalinkan ikatan kimia dengan ion logam. Justeru, modifikasi struktur atas dan struktur bawah molekul kaliksarina dengan kumpulan berfungsi yang bersesuai juga dapat membantu menjadi molekul kaliksarina ini efektif dalam mengesan ion logam berat.

Selain itu, menambahkan lagi peratusan dan nisbah bahan pendop NTK ke atas molekul kaliks[8]arina supaya dapat memberi kesan yang lebih ketara pada sampel nanokomposit ini. Terutamanya dalam pencirian sifat elektrik di mana NTK



ini mampu meningkatkan kekonduksian molekul kaliks[8]arina yang rendah kekonduksianya. Dalam kajian ini, masalah yang dihadapi adalah kesukaran untuk mendapatkan bacaan yang konsisten dan jitu dalam pencirian keupayaan permukaan,  $\Delta V$ . Hal ini mungkin disebabkan penghasilan filem nipis yang tidak sekata pada permukaan substrat yang menggunakan kaedah salutan berputar. Oleh itu, beberapa kaedah boleh ditukarganti untuk penghasilan filem nipis ini. Kaedah *Chemical Vapour Deposition* (CVD), *Chemical Solution Deposition* (CSD) atau dikenali kaedah sol-gel dan *Atomic Layer Deposition* (ALD) adalah antara kaedah yang boleh menghasilkan filem nipis yang homogen dan sekata.

Di samping itu, kajian yang lebih mendalam terhadap kesan pendopan NTK ke atas molekul kaliks[8]arina boleh dilakukan dengan mencirikan sampel nanokomposit ini menggunakan alat-alat pencirian yang lain. Sebagai contoh teknik pencirian





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

*Nuclear Magnetic Resonance (NMR)* boleh dilakukan bagi mengenal pasti jenis ikatan yang berlaku dan struktur molekulnya. Selain itu, teknik pembelauan sinar-X (XRD) juga boleh digunakan bagi menentukan struktur sampel nanokomposit ini.

Sepertimana yang diketahui, kawasan yang tercemar akibat sisa pepejal dan kumbahan dari kilang mempunyai pelbagai jenis ion logam berat dan berbahaya. Molekul kaliks[8]arina ini telah menunjukkan perkembangan positif dalam mengesan ion logam berat terutama ion logam beras positif (kation) seperti  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  dan  $Li^{2+}$ . Bagi kajian selanjutnya, diusulkan agar molekul kaliksarina ini boleh dikaji keupayaannya dengan mengesan ion anion (ion negatif) seperti florin ( $F^-$ ), klorin ( $Cl^-$ ) atau karbonat ( $CO_3^{2-}$ ) di mana ion logam berat ini memberi kesan yang sangat memerbahaya kepada seluruh kehidupan di alam ini.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Secara kesimpulannya, dapat disimpulkan bahawa sampel nanokomposit kaliks[8]arina + NTK ini berpotensi menjadi bahan peranti penderia di mana sampel ini telah membuktikan dengan jayanya mengesan ion  $Cd^{2+}$ . Melalui beberapa pencirian yang dilakukan dalam kajian ini mengukuhkan lagi bahawa molekul kaliksarina ini bukan sahaja dapat mengesan ion  $Cd^{2+}$  malah molekul ini juga boleh modifikasi dengan jayanya bersama bahan konduktor iaitu NTK. Ini bukan sahaja dapat meningkatkan kekonduksian molekul kaliksarina, kekuatan struktur molekul kaliksarina juga dapat dipertingkatkan.

Kajian ini telah membuka satu lembaran baru dalam bidang penyelidikan terutama bidang penderiaan di mana kaliksarina bukan sahaja bahan yang efektif dalam mengesan ion logam berat malah bahan ini adalah bahan yang murah dan



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

mudah disintesiskan. Kajian penyelidikan ini juga telah membantu badan-badan kerajaan terutama Jabatan Alam Sekitar dalam menyelesaikan masalah pencemaran air yang semakin membimbangkan dengan pembangunan penderia yang efektif dan murah.



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



## RUJUKAN

Abidin, M. Z. (2006). *Kajian kualiti air dan kandungan logam berat di sungai UTM.* (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Teknologi Malaysia)

Adib, Z. A., Davis, F., Hodge, P., Striling (1997). Structure and binding of LB films of calix[8]arene. *Supramolecule Science*, 4 (3), 201-206. Doi: 10.1016/S0968-5677(97)00005-9

Agrawal, Y. K., Pancholi, J. P. & Vyas, J. M. (2009). Design and synthesis of calixarene. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 745-768. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/5949>

Aguilar, J. O., Bautista-Quijano, J. R. & Aviles, F. (2010). Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *Express Polymers Letters*, 4, 292-299. Doi: 10.3144/expresspolymlett.2010.37

Aishah, R., Syaizwan, Z. Z., Yusuf, F. M. & Ismail, M. (2014). Geochemical fractionations of heavy metals in sediments of Sepang Besar river, Malaysia. *Acta Biologica Malaysiana*, 3(1), 1-9. Doi: <http://dx.doi.org/10.7593/abm/3.1.1>

Amirah, A. A. T.(2008). *Sintesis dan pencirian terbitan baru kaliksarina dan penggunaannya dalam pengekstrakan ion logam.* (Tesis Ijazah Sarjana Sains, Universiti Sains Malaysia)



Anne Marie Helmenstine (2014). Chloroform Chemical Structure. *Chemistry Expert.* (Atas Talian pada 24 Disember 2013) <http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---C/Chloroform-Chemical-Structure.html>

Arshad, S. (2009). Langmuir-Blodgett films and Molecular Electronics. *Modern Physics Letters B*, 23(10), 1351-1358. (Atas Talian pada 25 Mac 2014) <https://sahussaintu.files.wordpress.com/2014/03/review-paper.pdf>

Azahari, N. A., (2014). *Fabrication of calixarene films using Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) method for heavy metal ion sensing.* (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Pendidikan Sultan Idris).

Azahari, N. A., Supian, F. L., Richardson, T. H., & Malik, S. A. (2014). Properties of calix[4]-lead (Pb) films using Langmuir-Blodgett (LB) technique as an application of ion sensor. *Advance Materials Research*, 895, 8-11. Doi: 10.4236/www.scientific.net/AMR.895.8

Baysal, A., Ozbek, N.& Akman, S. (2013). Determination of trace metals in waste water and their removal processes. *Intech Open Acess*, 7, 145-171. Doi: <http://dx.doi.org/10.5772/52025>





05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Bochenkov, V. E. & Sergeev, G.B. (2010). Sensitivity, selectivity and stability of gas-sensitive metal oxide nanostuctures. *Metal Oxide Nanostructures and their application*, 3, 31-52. <http://www.chem.msu.ru/rus/books/2011/sergeev/all.pdf>

Bokobza, L., & Zhang, J. (2012). Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *Express Polymer Letters*, 7, 601-608. Doi: 10.3144/expresspolymlett.2012.63

Bouzitoun, M., Dride, C., Chaabane. R. B., Ouada, H. B., Gam, H. & Majdoub, M. (2006). Electrical properties of ITO/benzylated cyclodextrins ( $\beta$ -CDs (Bz))/Al diode structures. *Science and Technology of Advance Materials*, 7, 772-779. Doi: 10.1016/j.stam.2006.11.006

Budiana, I. G. M. N. (2005). *Sintesis senyawa 4,10,16, 22-tetra O-asetat kaliks[4]arena dan p-tert-butikaliks[6]arena sebagai penjebak ion Pb<sup>2+</sup>* (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Yogyakarta)

Capan, R., Ozbek, Z., Goktas, H., Sen,S., Ince, F. G., Ozel, M. E., Stanciu, G. A., & Dawis, F. (2010). Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 148, 358-365. Doi: 10.1016/j.snb.2010.05.066

Chemicool Periodic Table (2012). Cadmium. (Atas Talian pada 5 Januari 2014) <http://www.chemicool.com/elements/cadmium.html>



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

ChemWiki (2014). Resonant Vs Nonresonant Raman Spectroscopy. UC Davis ChemWiki (Atas Talian pada 16 Mei 2014) [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Raman\\_Spectroscopy/Resonant\\_vs.\\_Nonresonant\\_Raman\\_Spectroscopy](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Resonant_vs._Nonresonant_Raman_Spectroscopy)

Choy, E. S., Rostam, K., Eshah, A., Sakawi, Z. & Rahim, A. (2009). Pembangunan dan impak terhadap keselamatan dan kesejahteraan penduduk setempat: analisis jaringan di Wilayah Pembangunan Iskandar Johor. *Jurnal e-Bangi*, 4(1), 84-94. <http://journalarticle.ukm.my/4220/1/hasnah09.pdf>

Clifford, K. H., David, R. M., Mary, J. D. & Robinson, A. (2005). Overview of sensors and needs for enviromental monitoring. *Sensors*, 5, 4-37. <http://www.mdpi.com/1424-8220/5/1/4>

Dawis, F., O'Toole, L., Short, R., & Stirling C. J. M. (1996). Selective ion binding by Langmuir-Blodgett Films of calix[8]arenes. *American Chemical Society Publications*, 12(7) 1892-1894. Doi: 10.1021/la950844+

Dhotel, A., Chen, Z., Delbreilh, L., Youssef, B., Saiter, J. M. & Tan, L. (2013). Molecular motions in functional self-assembled nanostructures. *International Journal of Molecular Science*, 14, 2303-2333. Doi :10.3390/ijms14022303



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Echabaane, M., Rouis, A., Bonnamour, I. & Ouada, H. B. (2013). Optical, electrical and sensing properties of  $\beta$ -ketoimine calix[4]arene thin films. *Materials Chemistry and Physic*, 141, 781-789. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.004>

Elliot, E. K. (2008). *Characterization of cation receptors and synthetic anion transporter*. (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Washington).

Furer, V. L., Borisoglebskaya, E. I., Zverev, V. V. & Kovalenko, V. I. (2005). The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations. *Spectrochimica Acta*, 62, 483-493. Doi: 10.1016/j.saa.2005.02.001

Gauvin, R. (2010). Low Voltage Imaging and X-Ray Microanalysis in the FE-SEM. *Microscopy and Microanalysis*, 16, 626-627. Doi:10.1017/S1431927610054632.  
[http://journals.cambridge.org/abstract\\_S1431927610054632](http://journals.cambridge.org/abstract_S1431927610054632)

Girard-Egrot, A. P., & Blum, L. J. (2007). Langmuir-Blodgett technique for synthesis of biomimetic lipid membranes. *Nanobiotechnology of biomimetic membranes*, 1, 23-74. Doi: 10.1007/0-387-37740-9\_2

Girard-Egnot, A. P., Marquette, C. A., & Blum, L. J. (2010). Biomimetic membranes and biomolecule immobilisation strategies for nanobiotechnology applications. *International Journal of Nanotechnology*, 7, 753-780. Doi: 10.1504/IJNT.2010.031743

Gonzalez, C., Agapito, M. T., Rocher, A., Nino, A. G., Rigual, R., Castaneda, J., Conde, S. V. & Obeso, A. (2010). A revisit to O<sub>2</sub> sensing and transduction in the carotid body chemoreceptors in the context of reactive oxygen species biology. *Respiratory Physiology & Neurobiology*, 174, 317-330. Doi: 10.1016/j.resp.2010.09.002

Gopel, W., Hesse, J. & Zemel, J. N. (2008). Fundametals and general aspect. *Sensor: A comprehensive Survey*. Doi: 10.1002/9783527619269

Gunawan, B. & Azhari, C. D. (2012). Karakterisasi spektrofotometri IR dan Scanning Electron Microscopy (SEM) sensor gas dari bahan polimer poly ethelyn glycol (PEG). *Jurnal IR*. (Atas Talian pada 23 Mac 2014) <http://www.scribd.com/doc/88977565/SEM-FTIR#scribd>

Guo, D. S. & Liu, Y. (2014). Supramolecular chemistry of p-sulfonatocalix[n]arenes and its biological applications. *ACS publications*, 47(7), 25-34. Doi: 10.1021/ar500009g

Gupta, V. K., Ludwig, R. & Agarwal, S. (2005). Anion recognition through modified calixarenes: a highly selective sensor for monohydrogen phosphate. *Analytical Chimica Acta*, 538, 213-218. Doi: 10.1016/j.aca.2005.02.008





Gutsche, C. D. & Bauer, L. J. (1985). Calixarene. 13. The conformational properties of calix[4]arenes, calix[6]arenes, calix[8]arenes and oxacalixarenes. *Journal of The American Chemical Society*, 107(21), 6052-6059. Doi: 10.1021/ja00307a038

Gutsche, D. (2007). Calixarenes: A personal history. In J. Vicens, & J. Harrowfield, (Eds.), *Calixarenes in the nanoworld*, 1-19. <http://www.springer.com/materials/nanotechnology/book/978-1-4020-5021-3>

Gutsche, C. D. (Ed.). (2008). *Calixarenes: an introduction* (Vol. 10). Royal Society of Chemistry.

Hamilton, K. (2003). *Synthesis, characterization and application of water-soluble chiral calix[4]arene derivatives in spectroscopy and capillary electrokinetic chromatography*. (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Southern)

Hasan, S. K & Ismail, A. G (1997). Alam Sekitar: Permasalahan dan pengawalan. *Dewan Bahasa dan Pustaka*. (Atas Talian pada 28 Novermber 2014)

Hashim, F. R. (2007). *Pengubahsuai senibina rangkaian neural secara berhirarki dalam penentuan jenis dan kualiti air sungai*. (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Sains Malaysia)

Hasiah, S., Ibrahim, K., Senin, H. B. & Halim, K. B. K. (2008). Electrical conductivity of chlorophyll with polythiophene thin film on Indium Tin Oxide as P-N heterojunction solar cell. *Journal of Physical Science*, 19(2), 77-92. (Atas Talian pada 16 Julai 2014). <http://web.usm.my/jps/19-2-08/Article%2019-2-9.pdf>

Hulanicki, A., Glab, S. & Ingman, F. (1991). Chemical sensors defination and classification. *Pure & Application Chemistry*, 63, 1247-1250 <http://www.uta.edu/rfmems/BMC/0720/Background/Chemical%20sensors%20definitions%20and%20classification.pdf>

Ibrahim, M. A. (2005). *Perlakuan manusia terhadap penggunaan air*. (Tesis Ijazah Sarjana Kejuruteraan (Alam Sekitar), Universiti Teknologi Malaysia

Ignat, M., Farcas, A., Vasile, A., & Popovici, E. (2008). Calixarene-modified multi-wall carbon nanotubes. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges (SET)*, 4, 389-392. (Atas talian pada 29 Oktober 2013) <https://books.google.com.my/books?isbn=0080951619>

Imdadullah. *Synthesis of modified calix[4]arene derivatives and their applications in the removal of toxic metals from water*. (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Sindh)





Izzat, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., & Bruening, R. L. (1995). Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations, anions and neutral molecules. *American Chemical Society*, 95(7), 2529-2586. Doi: 10.1021/cr00039a010

Jeong, Y., Kim, J. & Lee, G. W. (2010). Optimizing functionalization of multiwalled carbon nanotubes using sodium lignosulphonate. *Colloid Polymer Science*, 288, 1-6. Doi: 10.1007/s00396-009-2127-8

Jose, P. & Menon, S. (2007). Lower-Rim substituted calixarene and their applications. *Bioinorganic Chemistry and Application*, 65815, 1-16. Doi: 10.1155/2007/65815

Kasan, N. A. (2006). *Kualiti air sungai berdasarkan analisis kimia dan kepelbagaiannya alga*. (Tesis Ijazah Sarjana Kejuruteraan (Alam Sekitar), Universiti Teknologi Malaysia)

Kemal, B. M. (2010). *Synthesis and Properties of chemically modified carbon nanotubes*. (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Durham)

Kim, J. H., Kim, Y. G., Lee, K. H., S. W. & Koh, K. N. (2001). Size selective molecular recognition of calix[4]arenes in Langmuir-Blodgett monolayers. *Synthetic Metals*, 117, 145-148. Doi: 10.1016/S379-6779(00)00557-9



Kim, S., Arora, M., Fernandez, C., Carusi, J., Landero, J. & Chen, A. (2013). Lead, mercury and cadmium exposure and attention deficit hyperactivity disorder in children. *Environ Res*, 126, 1-16. Doi: 10.1016/j.envres.2013.08.008

Kitajima, M. (1997). Defect in Crystals Studied by Raman Scattering. *Critical Reviews in Solid States and Materials Sciences*, 22(4), 275 – 349. Doi: 10.1080/10408439708241263

Korotcenkov, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice?. *Materials Science and Engineering*, 139, 1-23. Doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044

KSV Instruments Ltd. (2001). KSV 2000 Instruction Manual for Windows 95/98/NT/2000.

Kusumaningsih, T., Jumina, Siswanta, D., Mustofa, Ohto, K. & Kawakita, H. (2011). Synthesis, characterization and adsorption test of poly-tetra-p-propenyltetrahydroxycalix[4]arene for cadmium ion. *Indo Journal Chemistry*, 11, 186-190 (Atas talian pada 20 November 2014) <http://pdm-mipa.ugm.ac.id/ojs/index.php/ijc/article/view/648>

Lehn, J. M. (2007). From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society Reviews*, 36, 151-160. Doi: 10.1039/b616752g





Li, J. C., Wang, Y. & Ba, D. C (2012). Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four point probe technique. *Physic Procedia*, 32, 347-355. Doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.568

Ling, I., Alias, Y., Makha, M., & Raston, C. L. (2009). Water solublisation of single-walled carbon nanotubes using p-sulphonatocalix[4]arene. *New Journal of Chemistry*, 33, 1583-1587. Doi: 10.1039/b819829b

Logan, J. (2005). *Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)starts: surface films at the air/water interface.* (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Florida)

Lonetti, B., Fratini, E., Casnati, A., & Baglioni, P. (2004). Langmuir monolayers of calix[8]arene derivative: complexation of alkaline earth ions at air/water interface. *Colloids and Surface A*, 248(1), 135-143. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2004/06.036

Lucia, C., Carlos, J. P., Lucia, A., Fernando, E., Ricardo, E. M., Fransico, M., Jose, R. R. B., & Enrique A. D. (2013). Electrochemically grown ZnO nanorod arrays decorated with Cds quantum dots by using spin coating assisted successive ionic layer adsorption and reaction method for solar cell applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2(9), Q151-Q158. Doi: 10.1149/2.016309jss



Luigi, D., LoNstro, P., Capuzzi, G., & Baglioni, P. (1998). Langmuir films of p-tert-butylcalix[8]arene. Conformations at the water-air interface and complexation of fullerence C<sub>60</sub>. *Langmuir*, 14, 4143-4147. (Atas talian pada 30 November 2014) <http://www.biolinscientific.com/publication/langmuir-films-of-p-tert-butylcalix8arene-conformations-at-the-water-air-interface-and-complexation-of-fullerence-C60>

Makayonke, N. T. (2010). *The use of carbon nanotubes co-polymerized with calixarenes for the removal of cadmium and organic contaminants from water.* (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Johannesburg)

Malaysia Environmental Quality Report 2014 (Atas Talian pada 28 Oktober 2013)

<http://www.jmg.gov.my/muat-turun-dokumen/download-file?path=rujukan%2FKompendium+JMG+2014.pdf>

Maggini, L., Marangoni, T., Georges, B., Malicka, J. M., Yoosaf, K., Minoia, A., Lazzaroni, R., Armaroli, N. & Bonifazi, D. (2012). Azobenzene-based supramolecular polymers for processing MWCNTs. *Nanoscale*, 5, 634-645. Doi: 10.1039/C2NR33358A

McMahon, G., O'Malley, S. & Nolan, K. (2003). Important calixarene derivatives – their synthesis and applications. *Archive for Organic Chemistry*, 7, 23-31. (Atas Talian 3 september 2013) <http://www.arkat-usa.org/get-file/19101/>





Mermer, O., Okur, S., Sumer, F., Ozbek, C., Sayin, S., & Yilmaz, M. (2012). Gas sensing properties of carbon nanotubes modified with calixarene molecules measured by QCM techniques. *Acta Physica Polonica A*, 121, 240-242. (Atas Talian pada 26 disember 2012) <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/121/a121z1p74.pdf>

Michael B. Heaney (2000). Electrical Conductivity and Resistivity.1-15.(Atas Talian pada 14 Mei 2013) <http://www.engnetbase.com>

Migual, J. (2003). *Thin films for gas sensors*. (Tesis ijazah Kedoktoran, Universiti Do Minho)

Miyata, Y., Mizuno, K., & Kataura, H. (2010). Purity and defect characterization of single-wall carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1-7. Doi: 10.1155/2011/786763

Mkhabela, V. J. (2010). *Synthesis, Characterization and Properties of Novel Phosphorylated Multiwalled carbon nanotubes/polyvinyl chloride nanocomposites*. (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Johannesburg)

Mr. Peter Watts (2004). Chloroform. *International Labour Organization and World Health Organization*, 58, 1-64. (Atas Talian pada 24 Disember 2013) <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad58.pdf>



Mugridge, J. S., Bergman, R. G. & Raymond, K. N. (2012). Equilibrium isotop effects on noncovalent interactions in supramolecular Host-Guest system. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 2057-2066. Doi: 10.1021/ja2067324

Musharafi, S. K., Mahmoud I. Y. & Bahry, S. N (2014). Environmental contamination by industrial effluents and sludge relative to heavy metals. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 2, 14-18. Doi: <http://dx.doi.org/10.4236/gep.2014.22003>

Myscope Traning for Advance Research (2013). Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility. (Atas Talian pada 23 April 2014) <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/layout.php>

Nakra, B. C & Chandry, K. K. (1985). Instrumentation Measurement and Analysis Bombay: Tata Mc Graw Hill

Nanda, G. S., Jung, Y. C., So, H. H., & Cho, J. W. (2007). Synthesis of polyrethane nanocomposite of functionalized carbon nanotubes by in-situ polymerization methods. *Journal of the Korean Physical Society*, 51, S1-S6. Doi: 10.3938/jkps.51.1

Niraj, S., Ma, J. & Yeow, J. T. W. (2006). Carbon Nanotube-based sensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 573-590. Doi:10.1166/jnn.2006.121





Nordin, N. H. (2012). *Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Fe(II) using chengal sawdust.* (Tesis Ijazah Sarjana Kejuruteraan Kimia, Universiti Malaysia Pahang)

Nuruzatulifah, A. M., Rinaldi, J. P. T. A., Reiche, S., & Kutty, M. G. (2012). Chemically modified multi-walled carbon nanotubes with anchored acidic groups. *Sains Malaysiana*, 41, 603-609. (Atas talian pada 15 November 2013) [http://www.ukm.my/jsm/pdf\\_files/SM-PDF-41-5-2012/12%20Nuruzatulifah.pdf](http://www.ukm.my/jsm/pdf_files/SM-PDF-41-5-2012/12%20Nuruzatulifah.pdf)

Nyouist, R. A. (2001). Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectra: Variables in Data Interpretation of Infrared and Raman Spectra. (Atas talian pada 30 Oktober 2013) <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780125234757>

Owens, P. (2005). Introduction to nanoscience: Supramolecular structures. (Atas Talian pada 12 November 2013) <http://beam.acclab.helsinki.fi/~knordlun/nanotiede/nanosc7nc.pdf>

Ozbek, C., Culcular, E., Okur, S., Yilmaz, M., & Kurt, M, (2012). Electrical Characterization of interdigitated humidity sensors based on CNT modified calixarene molecule. *Acta Physica Polonica A*, 123, 26-29. Doi:10.12693/AphysPolA.123.461



Perret, F., Lazar, A. N. & Coleman, W. (2006). Biochemistry of the para-sulfonato-calix[n]arenes. *The Royal Society of Chemistry*, 2425-2438. Doi: 10.1039/b600720c

Perrin, R., Lamartine, R. & Perrin, M. (1993). The potential industrial applications of calixarenes. *Pure & Application Chemistry*, 65(7), 1549-1559 <http://www.iupac.org/publications/pac/1993/pdf/6507x1549.pdf>

Pockels, A. (1891). Surface tension. *Nature*, 43, 437-439.

Rajashree, H., Yamagar, M., Garse, H., Vij, M. & Kadam, V. (2009). Carbon Nanotubes and its applications: A Review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2(4), 17- 27. <http://ajpcr.com/Vol2Issue4/238.pdf>

Ramamurthy, P. C. (2004). *Synthesis and Characterization of polyaniline and polyaniline/carbon nanotube nanocomposite materials as precursors to electronic devices.* (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Clemson)

Ramamurthy, P. C., Harrell, W. R., Gregory, R. V., Sadanadan, B. & Rao, A.M. (2004). Polyaniline/carbon nanotube composite schottky contacts. *Polymer Engineering and Science*, 44, 28-33 (Atas talian pada 15 November 2014) <http://www.ces.clemson.edu/IMMEX/utt/pani-schottky-harrell.pdf>

Robertson, J. (2002). Properties and prospects for non-crystalline carbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299 – 302, 798 – 804. Doi: 10.1016/S0022-3093(01)00985-1



Rohman, M. & Subagio, A. (2013). Studi karakteristik kelistrikan komposit Carbon Nanotube-Polyvynilidene-Flouride. *Youngster Physic Journal*, 2(1), 35-40 <http://download.portalgaruda.org/article.php?article=74261&val=4710>

Rosniza, H. (2007). *Sintesis dan pencirian kimia nanokomposit getah asli terepoksida [ENR-50] dengan terbitan Silseskuizin: 1,3,5,7,9,11,14-heptasiklopentiltrisiklo[7.3.3<sup>15,11</sup>] -1,3,5,7,-Heptasiloksana-endo-3,7,14-Triol dan 1,3,5,7-Tetraetilbisikilo[3.3.1]-tetrasilosana-ekso-3,7- diol.* (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Sains Malaysia)

Safenaz, R. & Sheika, M. G. (2012). Synthesis and electrical properties of polyaniline composite with silver nanoparticles. *Advances in Materials Physic and Chemistry*, 2, 75-81. Doi: <http://dx.doi.org/10.4236/amc.2012.22013>

Sagnes, E. (1998). *Influence of DC Saddle-Field Discharge Deposition Parameters on the Structure of Hydrogenated Amorphous Carbon Semiconductor.* (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Toronto).

Sagnes, E., Szurmak, J., Manage, D., Zukotynski, S. (1999). Structure of hydrogenated amorphous carbon deposited using saddle-field glow discharge in methane. *Journal of Mon-Crystalline Solids*, 249, 69 – 79. Doi: 10.1016/S0022-3093(99)00248-3

Salih, S. S., Alkarhi, A. F. M., Japareng, L. & Ismail, N. (2013). Water quality of river, lake and drinking water supply in Penang state by means of multivariate analysis. *World Applied Science Journal*, 26(1), 75-82. Doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.26.01.1323

Schroder, D.K. (1990). Semiconductor Material and Device Characterization. *Singapore: John Wiley & Sons, Inc.* (Atas Talian pada 15 Mei 2014) <http://as.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471739065.html>

Scholtmeijer, H. (2005). *The Langmuir-Blodgett behavior and film formation of methacrylate latex particle monolayers.* (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Groningen, the Netherlands) (Atas Talian pada 26 April 2014) <http://irs.ub.rug.nl/ppn/288226283>

Shah, M. D. & Agrawal, Y. K. (2012). Calixarene: Anew architecture in the analytical and pharmaceutical technology. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71, 21-26.  
[http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/13323/1/JSIR%2071\(1\)%2021-26.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/13323/1/JSIR%2071(1)%2021-26.pdf)

Shamsuddin, S. (2003). Akta Kualiti Alam Sekeliling 1974 (Akta 127): Peranan dan keberkesanan peraturan, perintah dan kaedah-kaedah dibawahnya. *Jurnal Undang-undang dan Masyarakat*, 7, 37-50. ( Atas talian pada 2 Disember 2014) [http://www.ukm.my/juum/JUUM%202003/Akta\\_Kualiti\\_Alam\\_Sekeliling%20\(full\).pd](http://www.ukm.my/juum/JUUM%202003/Akta_Kualiti_Alam_Sekeliling%20(full).pd)



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Sinha, N., Ma, J., & Yeow, T. W. (2006). Carbon nanotubes-based sensors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 573-590. Doi: 10.1166/jnn.2006.121

Sirit, A. & Yilmaz, M. (2009). Chiral Calixarenes. *Turkey Jurnal Chemistry*, 33, 159-200. Doi: 0.3906/kim-0901-36

Somasundaran, P. (2004). Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2004 Update Supplement. 5, CRC press.

Sosovka, O., Korpan, Y., Vocanson, F. & Jaffrezic, N. (2009). Conductometric Chemosensors Based on Calixarenes for Determination of Amines and Amino Acids. *American Scientific*, 7, 989-994. Doi: 10.1166/sl.2009.1186

Supian, F. L. (2010). *Sensing interactions within nanoscale calixarene and polysiloxane Langmuir-Blodgett films*. (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Sheffield)

Supian, F. L., Richardson, T. H., Deasy, M., Kelleher, F., Ward, J. P., & McKee, V. (2010b). Interaction between Langmuir and LB films of two calix[4]arenes with aqueous copper and lithium ions. *Langmuir*, 26, 13, 10906-10912. Doi: 10.1021/la100808r



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi

Supian, F. L., Suraini, A. B., Azahari, N. A., & Richardson, T. H. (2013). Characteristic of a novel calix[8]arene modified with carbon nanotubes thin films for metal cations detection. *AIP Conference Proceeding*, 158, 260. Doi: 10.1063/1.4803605

Swain, S., Sharma, R. A., Patil, S., Bhattacharya, S., Gadiyaram, S. P. & Chaudhari, L. (2012). Effect of allyl modified/silane modified multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of unsaturated poly(ether ester) resin composites. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 13, 267-272. Doi: <http://dx.doi.org/10.4313/TEEM.2012.13.6.267>

Tik, L. B. (2002). *Pengolahan dan penspesiesan logam berat di dalam kolam penstabilan air buangan domestik*. (Tesis Ijazah Sarjana, Universiti Sains Malaysia)

Toumi, N., Kajo, F., Fournier, D., Vocanson, F., Lamartine, R. & Bonnamour, I. D. (2008). A useful approach towards solid-liquid extraction of metal cations with unsupported calixarene. *Material Science and Engineering*, 28, 645-652. Doi: 10.1016/j.msec.2007.10.009

Tzounis, L., Debnath, S., Rooj, S., Fischer, D., Made, E., Das, A., Stamen, M. & Heinrich, G. (2014). High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotube modified natural fibres. *Materials and Design*, 58, 1-11. Doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.071>



05-4506832



pustaka.upsi.edu.my

Perpustakaan Tuanku Bainun  
Kampus Sultan Abdul Jalil Shah

PustakaTBainun



ptbupsi



Udachin, K. A., Enright, G. D., Brown, P. O. & Ripmeester, J. A. (2002). Pseudopolumorphism in the p-tert-butylcalix[4]arene-n-butylamine system:directing the structure motifs. *Chemical Communications*, 18, 2162-2163. Doi: 10.1039/B204313K

Vaia, R. (2005). Nanocomposites: Remote-controlled actuators. *Nature Materials*, 4, 429-430. Doi: 10.1038/nmat1400

Wang, L., Wang, X., Shi, G., Peng, C., & Ding, Y. (2012). Thiocalixarene covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes as chemically modified electrode material for detection of ultratrace Pb<sup>2+</sup> ions. *Analytical Chemistry*, 84, 10560-10567. Doi: 10.1021/ac302747f

Wang, Z. (2010). Zinke Synthesis. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 3183–3196. (Atas Talian pada 3 September 2013 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470638859.conrr701/abstract> Doi: 10.1002/9780470638859.conrr701

Xu, Y. J., Arrigo, R., Liu, X. & Su, D.S. (2011). Characterization and use of functinonalized carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals anions. *New Carbon Materials*, 26, 57-62. Doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60066-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60066-8)

Yang, F., Guo, H., Cai, X. & Chen, X. (2005). Synthesis and adsorption properties of novel calixarene polymers: calix[6]-1,4-crown-4-based netty polymers. *Reactive & Functional Polymers*, 64, 163-168. Doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.012

Yang, J., Wang, X., Wang, X., Jia, R., & Huang, H. (2010). Preparation of highly conductive CNTs/polyyaniline composites through plasma pretreating ang in-situ polymerization. *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, 71, 448-452. Doi: 10.1016/j.jpcs.2009.12.008

Yang, Y., Gupta, M., Dudley, K. and Lawrence, R. (2005). Conductive Carbon Nanofiber–Polymer Foam Structures. *Advanced Materials*, 17, 1999–2003. Doi: 10.1002/adma.200500615

Zdravkova, A. N. (2007). *Langmuir-Blodgett layers of amphiphilic molecules investigated by atomic force microscopy*. (Tesis Ijazah Kedoktoran, Universiti Utrecht)

Zhang, H., Li, H. X., & Cheng, H. M. (2006). Water-solube multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline. *Journal Physic Chemistry B*, 110, 9095-9099. Doi: 10.1021/jp060193y

Zhang, S. (2002). Emerging biological materials through molecular self-assembly. *Biotechnology Advances*, 20, 321-339. Doi: 10.1016/S0734-9750(02)00026-5

Zhou, Y. X., Wu, P. X., Ingram, J. & Jeelani, S. (2008). Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube. *Express Polymer Letters*, 2, 40-48. Doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.6



## LAMPIRAN

Senarai kertas kerja yang di terbitkan atau dibentangkan di Persidangan Antarabangsa sepanjang pengajian ini.

1. **Razali, A. S** , Supian, F., Salleh, M., Bakar, S. (2015). 'Characterization and Detection of Cadmium Ion Using Modification Calixarene with Multiwalled Carbon Nanotubes'. World Academy of Science, Engineering and Technology, International Science Index 98, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering, 9(2), 245 - 248.ISSN: 1307-6892
2. **Razali, A. S.**, Supian, F., Bakar, S. Azahari, N. A. (2015, 'The properties of Carbon Nanotube on Novel Calixarene Thin Film'. International Journal Nanoelectronics and Materials, 8, 39-45
3. **Razali, A. S.**, Supian, F. L., Bakar, S. A. dan Azahari, N. A. (2013). The Properties of Carbon Nanotube on Novel Calixarene Thin Film. Prosiding Joint International Conference on Nanoscience, Engineering and Management Tarikh : 19-21 Ogos 2013  
Tempat : Bayview Beach Resort, Pulau Pinang  
Anjuran : INEE UniMAP, SIRIM, STML UUM dan Universiti Anbar
4. **Razali, A. S.**, Supian, F.L., Bakar, S.A. dan Azahari, N.A. (2013). Structural and Optical Properties of Ion Sensing Film Based on CNT-Calix[8]arene Molecules. Prosiding International Post-Graduate Conference of Science and Mathematics  
Tarikh : 5-6 Oktober 2013  
Tempat : Conventional Hall, E-Learning Building, UPSI  
Anjuran : Universiti Pendidikan Sultan Idris
5. Azahari, N. A., Supian, F. L., Malik, S. A., and **Razali, A. S.** (2013). Effects of Cd<sup>2+</sup> Ion on Calix[4]arene Langmuir Films. Prosiding International Post-graduate Conference of Science and Mathematics  
Tarikh: 5 - 6 October 2013  
Tempat : Convention Hall, E-Learning Building, UPSI  
Anjuran: Universiti Pendidikan Sultan Idris
6. Supian, F.L., Azahari, N.A., **Razali, A.S.** and Deasy, M. (2013). Characteristics of a Novel Calixarene (M7) Langmuir Films as Potential Cation Sensor. Prosiding 27th Regional Conference of Solid State Science and Technology  
Tarikh: 20-22 Disember 2013  
Tempat : Kota Kinabalu, Sabah  
Anjuran: Universiti Malaysia Sabah dan Malaysia Solid State Science and Technology (MASS)



7. **Razali, A.S.**, Supian, F.L., Salleh, M.M. and Bakar, S.A. (2014). Hybrid Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNTs)-Calixarene Nanocomposite as Potential Sensor. Prosiding International Post-graduate Conference of Science and Mathematics  
 Tarikh: 18-19 October 2014  
 Tempat : Convention Hall, E-Learning Building, UPSI  
 Anjuran: Universiti Pendidikan Sultan Idris
8. Supian, F.L., **Razali, A.S.** (2014). Polysiloxane Solvent Detector using Lb Surface Potential Method. Prosiding 28th Regional Conference of Solid State Science and Technology  
 Tarikh: 25-27 November 2014  
 Tempat : Hotel Copthorne, Cameron Highlands  
 Anjuran: Universiti Teknologi Mara (UiTM) Pahang dan Malaysia Solid State Science and Technology (MASS)
9. Supian, F. L., Salleh, M. M., Bakar, S. A. and **Razali, A. S.**, (2014). Electrical and Structural Properties of Carbon Nanotube Effect on Novel Calixarene Thin Film for Metal Cation Sensing. Prosiding Kolokium Kebangsaan Geran Race  
 Tarikh: Disember 2014  
 Tempat : APEPT, Bandar Enstek, Negeri Sembilan  
 Anjuran: Universiti Putra Malaysia
10. **Razali, A. S.**, Supian, F. L., Salleh, M. M. and Bakar, S. A. (2015). Characterization and Detection of Cadmium Ion using Modification Calixarene with Carbon Nanotube. Prosiding International Conference Nano and Material Science  
 Tarikh: 12-13 Februari 2015  
 Tempat : Pacific Regency Hotel Suites, KH Tower, Kuala Lumpur  
 Anjuran: World Academy of Science, Engineering and Technology
11. Supian, F. L., Lim, D. C. K., **Razali, A. S.** (2015). Enhanced Conductivity of Calix[8]arene Thin Films with MWCNTs through Spin Coating Deposition and Their Comparison. Prosiding World Conference on Engineering and Applied Science (*Best Paper Award*) (Diterima diterbitkan)  
 Tarikh : 30-31 Mei 2015  
 Tempat : Hotel Bangi, Bandar Baru Bangi, Selangor  
 Anjuran : IEEE UKM Student branch & Solar Energy Research Institute

