

Sintesis Nanozarah Kuprum dalam Larutan Kitosan Menggunakan Kaedah Sinaran Gama (Synthesis of Copper Nanoparticles in Chitosan Aqueous System via Gamma Irradiation)

SHAHRUL IZWAN B. AHMAD*, SHAHIDAN B. RADIMAN & MD. SOOT B. HJ AHMAD

ABSTRAK

Kesan penggunaan kitosan terhadap nanozarah kuprum (Cu) yang disintesis menggunakan sinaran gama sebagai sumber agen penurunan telah dijalankan dalam sistem akues. Dos sinaran terserap yang digunakan adalah 50 kGy manakala penambahan isopropanol adalah penting sebagai penggarut kepada radikal pengoksidaan serta meningkatkan peranan agen penurunan yang terhasil daripada proses radiolisis. Analisis serapan optik-UV telah mencirikan sifat optik larutan nanozarah Cu yang disintesis. Ketulenan fasa kristal nanozarah Cu yang terbentuk dalam matrix kitosan telah dibuktikan dengan pembelauan sinar-X (XRD). Berdasarkan imej mikroskop imbasan elektron (TEM), nanozarah Cu yang terhasil adalah berbentuk sfera dengan julat saiz 6-10 nm kecuali nanozarah Cu yang disintesis dalam kepekatan kitosan 0.3% w/v yang menunjukkan taburan bentuk yang tidak sekata. Analisis spektrofotometer transformasi Fourier inframerah (FTIR) yang dijalankan telah mengesahkan kehadiran sebatian kitosan dalam sampel nanozarah Cu dengan kepekatan kitosan 0.1 dan 0.3% w/v. Kajian ini mendapati penggunaan kitosan dapat melindungi nanozarah Cu daripada pengoksidaan oleh persekitaran. Saiz nanozarah juga didapati meningkat seiring dengan peningkatan kepekatan kitosan yang digunakan.

Kata kunci: Kitosan; nanozarah kuprum; sinar gama; sistem akues

ABSTRACT

The effect of chitosan concentration on the copper (Cu) nanoparticles synthesized using gamma irradiation as the source of reducing agent in aqueous system is studied. The total absorbed dose used was 50 kGy while the addition of isopropanol is crucial as scavenger of oxidation radical and to increase the role of reducing agent produced from the radiolysis process. Optical properties of Cu nanoparticles synthesized were characterized using UV-visible spectroscopy. The pure crystal phase of Cu nanoparticles formed in chitosan matrix was proved using X-ray diffractometer (XRD). According to transmission electron microscope (TEM) images, all Cu nanoparticles produced are in spherical shape and their size are in the range of 6-10 nm except that for Cu nanoparticles synthesized in 0.3% w/v chitosan concentration which showed non-uniform shaped distribution. Fourier transform infrared (FTIR) analysis showed the presence of chitosan compound for sample of 0.1 and 0.3% w/v chitosan concentration. This study showed that the use of chitosan can protect Cu nanoparticles from oxidation of the environment. It is also found that, the size of nanoparticles increase based on concentration of chitosan used.

Keywords: Aqueous system; chitosan; copper nanoparticles; gamma irradiation

PENGENALAN

Kajian penghasilan nanozarah logam dan semikonduktor merupakan bidang kajian yang menarik disebabkan sifat fizikal dan kimia yang unik serta lebih baik berbanding zarah pada saiz pukal. Sifat-sifat ini muncul seiring dengan pengecilan saiz zarah dan peningkatan luas permukaan yang menyebabkan peningkatan sifat katalisis bahan berkenaan. Manakala pengurangan saiz pada beberapa atau semua dimensi akan menyebabkan perubahan pada sifat optik sesuatu nanobahan. Fenomena jalur plasmon permukaan bagi sesuatu bahan logam dalam saiz nanometer adalah unik disebabkan saiz zarah yang kini lebih kecil daripada panjang gelombang cahaya nampak dan juga sinar UV selain jarak purata pergerakan elektron yang sebanding (Moores & Goettmann 2006).

Nanozarah kuprum adalah antara logam yang dikaji secara mendalam oleh ramai penyelidik disebabkan potensi aplikasi dalam banyak bidang umpamanya, sebagai nanoceair dengan sifat konduktif haba yang tinggi (Liu et al. 2006), bahan pelincir (Wang et al. 2008), dakwat konduktor (Park et al. 2007), katalisis untuk sel bahan api (Hara et al. 1998) serta kebolehan membentuk aloi dengan logam lain (Feng & Zhang 2006). Pelbagai teknik sintesis juga telah dibangunkan untuk mensintesis nanozarah dan nanokomposit kuprum. Antaranya penggunaan kaedah mikroemulsi (Chen et al. 2007), larutan terma (Tang et al. 2006), kaedah kimia (Lo et al. 2007), pengkomposan haba (Kim et al. 2006), sonokimia (Xu et al. 2006) dan kaedah penyinaran gama (De Waele et al. 2007; Kang et al. 2008; Krkljes et al. 2007; Miao et al. 2008).

Kaedah sinaran gama merupakan salah satu kaedah yang telah dibuktikan amat berkesan untuk mensintesis pelbagai nanozarah logam dan oksidanya kerana kebolehannya untuk menurunkan ion logam dalam larutan akues serta pelarut lain. Kajian mengenai kaedah ini telah mula dilaporkan dalam jurnal elektronik sekitar tahun 1980-an. Ia berpotensi untuk digunakan secara meluas berdasarkan beberapa kelebihan, antaranya tidak memerlukan penggunaan bahan kimia berbahaya dan toksik serta pengendalian eksperimen yang mudah. Sinaran gama adalah sejenis sinaran mengion yang akan menyebabkan proses hidrolisis air dengan menghasilkan spesies radikal berbahaya singkat seperti elektron terhidrat (e_{aq}^-), radikal H^\bullet dan OH^\bullet . Elektron terhidrat dan radikal H^\bullet akan memainkan peranan sebagai agen penurunan yang utama dengan potensi redoks negatif di dalam air masing-masing adalah $E_o(H_2O/e_{sol}^-) = -2.87V$ NHE dan $E_o(H/H^\bullet) = -2.3V$ NHE. Nilai potensi redoks negatif ini dengan mudahnya mampu menurunkan ion logam ke paras valensi 0 (De Waele et al. 2007).

Dalam masa yang sama, kehadiran radikal OH^\bullet yang berperanan sebagai agen pengoksidaan boleh mengganggu proses penurunan ion logam. Gangguan radikal OH^\bullet boleh dihapuskan dengan penambahan alkohol yang bertindak sebagai agen penggarut kepada radikal berkenaan (Spinks & Woods 1964). Selain itu, alkohol mampu bertindak balas dengan spesies yang digarutnya tadi bagi menghasilkan radikal alkohol ($R-OH^\bullet$) yang berperanan sebagai agen penurunan sekaligus menambah yil logam Cu yang terhasil. Isopropanol merupakan penggarut yang sesuai dalam sistem ini kerana ia lebih stabil, memiliki kadar kemeruapan yang lebih rendah berbanding etanol serta lebih mudah larut dalam sistem akues berbanding propanol (Carson & Mumford 2002). Huang et al. (2009) turut mencadangkan penggunaan isopropanol sebagai penggarut untuk mensintesis nanozarah Ag dalam larutan kitosan.

Nanozarah logam biasanya disintesis dalam medium tertentu bagi mengawal saiz dan melindunginya daripada teroksida. Selain surfaktan, polimer merupakan bahan yang sering digunakan untuk tujuan tersebut. Ia juga berperanan sebagai bahan penstabil dan tapak sintesis kepada nanozarah logam atau semikonduktor. Sesetengah polimer pula memiliki sifat optik dan elektrik yang baik. Banyak kajian terhadap penggunaan bahan polimer untuk sintesis nanozarah logam telah dilaporkan dalam literatur (Krklijes et al. 2007; Mallick et al. 2005). Bahan polimer seperti kitosan sering digunakan untuk sintesis nanozarah kerana ia memiliki pelbagai kelebihan (Kang et al. 2007). Antara kelebihannya adalah bersifat biodegradasi, bahan penstabil yang baik, bioserasi, tidak toksik, mudah didapati dan mudah untuk dikendalikan. Kitosan adalah sejenis polisakarida yang diperolehi melalui proses diasitilasi bahan kitin semula jadi. Kitin pula merupakan bahan polimer semula jadi yang terdapat pada kulit haiwan krustasia.

Kertas ini menghuraikan beberapa pemerhatian dan pencirian nanozarah Cu yang disintesis dalam medium kitosan berbeza kepekatan menggunakan kaedah sinaran

gama. Morfologi dan susunan nanozarah Cu yang terkandung dalam polimer kitosan mempunyai perkaitan dengan kepekatan kitosan yang digunakan. Faktor-faktor seperti jenis dan kepekatan garam prekursor, kepekatan isopropanol, dos sinaran gama serta julat kepekatan kitosan telah ditentukan melalui uji kaji awal.

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam kajian ini adalah garam prekursor kuprum sulfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) yang diperolehi dari R&M Chemical, asid asetik (99.5%) yang dibeli dari BDH Chemicals dan isopropanol (99.7%) yang dibeli dari System. Manakala kitosan berantai pendek dengan kelikatan Brookfield 20 cps dibeli dari Sigma Aldrich. Semua bahan kimia digunakan terus tanpa melalui proses penulenan lanjut. Air ternyahion dengan nilai kerintangan $18.2 M\Omega$ yang diambil dari mesin berjenama ELGA telah digunakan sebagai pelarut utama dalam eksperimen ini.

KAEDAH

Satu set campuran larutan kuprum sulfat, isopropanol dan kitosan berbeza kepekatan disediakan. Kepekatan kuprum sulfat dan isopropanol ditetapkan masing-masing pada 0.01 dan 0.2 M. Manakala kepekatan kitosan dipelbagaikan pada kepekatan 0, 0.01, 0.05, 0.1 dan 0.3% w/v. Isopropanol ditambah ke dalam campuran tadi untuk bertindak sebagai penggarut kepada radikal pengoksidaan. Larutan yang ditambah kitosan perlu dihomogenkan dengan pengacau magnet pada suhu bilik selama 12 jam. Kemudian, larutan tadi dipindahkan ke dalam tabung uji bertutup dengan isi padu 10 mL setiap satu. Semua larutan disinari dengan sinar gama menggunakan alat Gammacell-60 pada jumlah dos terserap 50 kGy pada kadar dos 2.315 kGy/jam selama 21.59 jam.

Larutan yang telah disinarkan, dihomogenkan dengan alat vorteks selama 15 saat sebelum ia dipindahkan ke dalam tabung uji yang jernih bagi memudahkan pemerhatian dilakukan. Larutan yang telah disinarkan akan berubah warna daripada biru cair menjadi warna merah bata, perang gelap serta keunguan yang sangat keruh. Semua larutan sampel daripada tabung uji berkenaan dikumpulkan untuk tujuan pencirian lanjut. Sampel daripada larutan dikumpul dengan mengempar larutan tadi menggunakan mesin pengempar Rotofix 32 berjenama Hettich Zentrifugen pada kelajuan 4000 rpm selama 10 minit. Supernatan larutan berkenaan dibuang dan mendakan yang terbentuk dihomogenkan dengan air ternyahion dan dikumpulkan dalam satu tabung uji sahaja. Sampel di dalam larutan yang telah terkumpul tadi diempar dan dibilas dengan air ternyahion sebanyak 3 kali sebelum pencirian dan analisis seterusnya dijalankan.

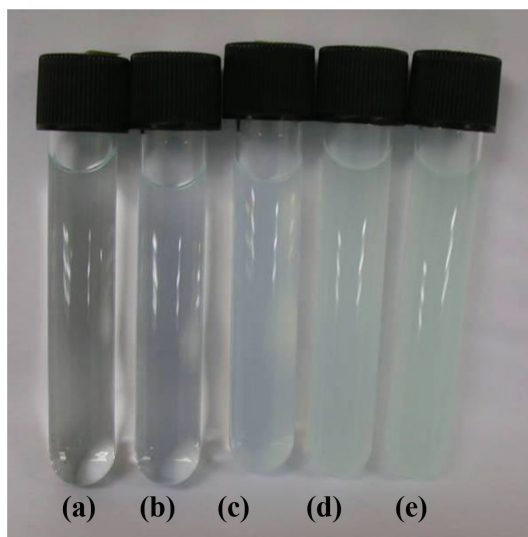
Morfologi nanozarah Cu dicerap menggunakan alat TEM model Philips CM12, manakala pengukuran saiz

dilakukan menggunakan perisian I-Solution-DT (versi 6.5, IMT) terhadap sekurang-kurangnya 200 nanozarah. Serapan optik UV pula, dicirikan menggunakan spektrofotometer UV-Vis model Perkin Elmer Lamda 35. Sampel untuk pencirian TEM dan serapan optik UV, dianalisis dalam keadaan akues dan perlu dicairkan secukupnya sebelum pencirian dapat dijalankan. Manakala untuk pencirian lain seperti XRD dan FTIR, sampel perlu dikeringkan terlebih dahulu sebelum dianalisis. Mendakan sampel yang telah dicuci, dikeringkan dalam ketuhar vakum pada suhu 60°C selama 24 jam. Pencirian XRD telah dijalankan menggunakan mesin pembelaun sinar-X berjenama Bruker model D8 Advance, manakala pencirian FTIR dilakukan menggunakan mesin FTIR model Perkin Elmer Spectra GX.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PEMERHATIAN MATA KASAR

Pemerhatian mata kasar terhadap warna larutan kuprum sulfat dalam larutan kitosan sebelum dan selepas proses sinaran telah dijalankan. Warna asal larutan kuprum sulfat adalah biru lembut yang sangat jernih. Apabila ditambah dengan kitosan, warna larutan menjadi biru keputihan dengan tahap keputihan warna larutan meningkat seiring dengan peningkatan kepekatan kitosan. Pemerhatian ini adalah mungkin disebabkan tindak balas penyerapan ion Cu^{2+} oleh kitosan pada kumpulan berfungsi amina ($-\text{NH}_2$) (Huang et al. 2009). Warna sebenar larutan sebelum disinarkan adalah seperti dalam Rajah 1.



RAJAH 1. Gambar larutan CuSO_4 dengan kitosan berbeza kepekatan sebelum disinarkan (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v

Setelah larutan disinarkan dengan sinaran gama pada jumlah dos 50 kGy, warna larutan yang mengandungi kitosan bertukar kepada perang coklat, ungu lembut, ungu coklat dan coklat gelap seiring dengan peningkatan

kepekatan kitosan. Pemerhatian terhadap warna-warna larutan tadi adalah seperti dalam Rajah 2. Perubahan warna larutan selepas disinarkan ini menandakan pembentukan nanozarah kuprum seperti yang dilaporkan oleh Luo et al. (2009) dan Qiu et al. (1999). Liu et al. (2006) pula melaporkan pola perubahan warna seperti ini adalah disebabkan peningkatan kandungan nanozarah kuprum di dalam larutan. Kehadiran kitosan telah membantu meningkatkan pembentukan nanozarah Cu kerana kitosan itu sendiri mampu bertindak balas dengan sinaran gama lalu membentuk radikal bebas termasuklah radikal $\text{H}\bullet$ sekaligus mampu meningkatkan lagi yil nanozarah Cu yang terhasil (Zainol et al. 2009).

Warna larutan sampel tanpa kitosan pula adalah coklat lembut seperti dalam Rajah 2(a). Wang et al. (2011) turut melaporkan pemerhatian yang sama dan menjelaskan bahawa larutan dengan warna tersebut mengandungi nanozarah kuprum (I) oksida (Cu_2O). Pencirian lanjut akan menghuraikan dengan lebih terperinci mengenai pemerhatian ini.

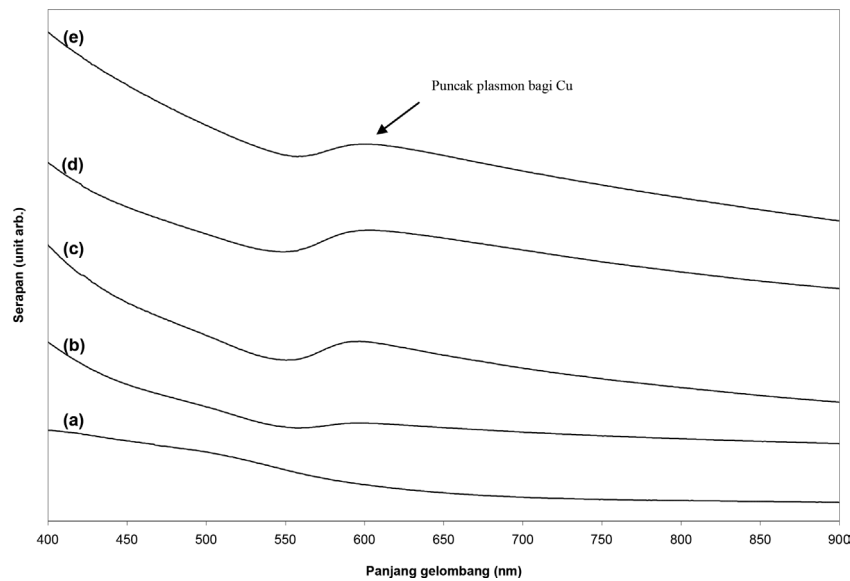


RAJAH 2. Gambar larutan CuSO_4 dengan kitosan yang berbeza kepekatan selepas disinarkan pada jumlah dos 50kGy (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v

PENCIRIAN SERAPAN OPTIK-UV

Hasil analisis serapan optik-UV terhadap sampel nanozarah kuprum yang telah disintesis dalam kepekatan kitosan yang berbeza adalah seperti dalam Rajah 3. Air ternyahion telah digunakan sebagai rujukan. Spektrum tersebut jelas menunjukkan satu puncak serapan resonan plasmon bagi semua sampel yang mencirikan nanozarah kuprum sekitar panjang gelombang 590 - 600 nm kecuali sampel tanpa kitosan. Bentuk dan kedudukan puncak ini mempunyai ciri yang sepadan seperti yang dilaporkan oleh Kim et al. (2006) dan Wu dan Chen (2004).

Kedudukan puncak serapan bagi setiap sampel adalah seperti dalam Jadual 1. Kedudukan puncak gelombang



RAJAH 3. Graf serapan optik-UV bagi sampel nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v

JADUAL 1. Kedudukan puncak serapan optik-UV bagi sampel nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan

Kepekatan kitosan yang digunakan	0% w/v	0.01% w/v	0.05% w/v	0.1% w/v	0.3% w/v
Kedudukan puncak gelombang	Tiada	595 nm	595 nm	600 nm	600 nm

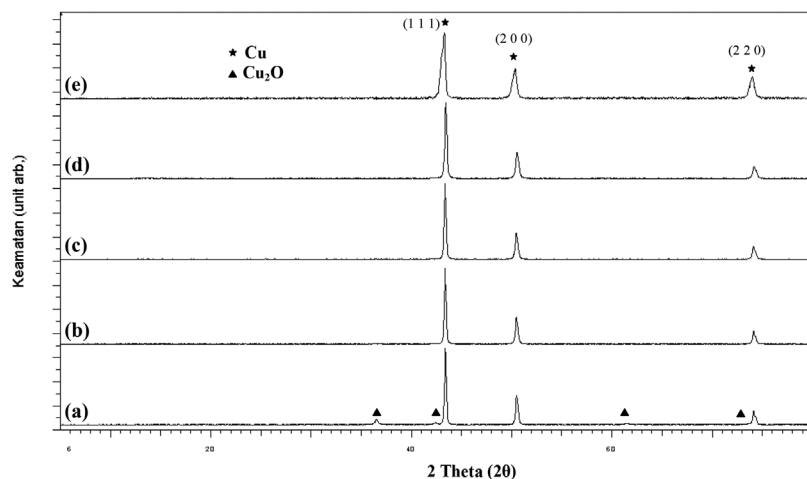
untuk sampel dengan kepekatan kitosan yang tinggi berada pada panjang gelombang yang lebih panjang. Manakala pada kepekatan kitosan yang rendah, puncak serapan berada pada panjang gelombang yang lebih pendek yakni teranjak ke kiri. Anjakan puncak gelombang ke kiri ini adalah disebabkan fenomena anjakan biru. Fenomena ini berlaku apabila terdapat pengurangan saiz zarah yang terampai dalam sesuatu larutan (Yeshchenko et al. 2007). Apabila saiz zarah sesuatu bahan lebih kecil, maka puncak serapannya akan teranjak ke kiri atau ke panjang gelombang yang lebih pendek. Berdasarkan maklumat dalam Jadual 1, dapat disimpulkan bahawa penggunaan kitosan pada kepekatan yang rendah mampu menghasilkan nanozarah Cu dengan saiz yang lebih kecil berbanding penggunaan kitosan pada kepekatan yang tinggi.

Ciri serapan optik-UV bagi sampel tanpa kitosan yang disinari adalah berbeza berbanding sampel lain. Ia sepadan dengan ciri serapan optik-UV bahan Cu_2O seperti yang dilaporkan oleh Wang et al. (2011). Chen et al. (2007) pula telah melaporkan kehadiran kedua-dua nanozarah Cu dan Cu_2O bagi serapan optik-UV yang sama. Dalam kajian yang lain, Samim et al. (2007) telah melaporkan ketiadaan puncak serapan plasmon sekitar 550-600 nm adalah disebabkan saiz nanozarah Cu yang sangat kecil. Warna coklat lembut larutan yang berbeza dengan larutan lain turut membuktikan kehadiran bahan Cu_2O . Bahagian pencirian pembelauan sinar-X akan turut membincangkan pemerhatian ini.

PENCIRIAN PEMBELAUAN SINAR-X

Keputusan analisis pembelauan sinar-X (XRD) yang telah dijalankan terhadap sampel dalam bentuk serbuk adalah seperti dalam Rajah 4. Puncak pembelauan yang tajam pada sudut $2\theta = 43.4^\circ, 50.5^\circ$ dan 74.2° jelas kelihatan bagi semua sampel dan ia mewakili satah hablur (1 1 1), (2 0 0) dan (2 2 0) bagi fasa hablur kuprum kubik bermuka tengah (fcc). Maklumat ini adalah merujuk kepada data rujukan JCPDS-01-085-1326 dan keputusan yang sama turut dilaporkan oleh Wu dan Chen (2004) serta Zhou et al. (2008). Analisis XRD telah mengesahkan bahawa semua sampel mengandungi unsur hablur Cu. Tiada puncak pembelauan bagi kitosan selepas disinarkan kerana ia bersifat amorfos (Chmielewski 2010).

Hanya sampel yang disinari tanpa kitosan mempunyai puncak pembelauan tambahan pada $2\theta = 36.5^\circ, 42.4^\circ, 61.5^\circ$ dan 73.8° yang boleh diindekskan kepada fasa hablur kuprum (I) oksida primitif. Puncak pembelauan yang terlibat adalah mewakili satah hablur (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) dan (3 1 1) dengan merujuk kepada data rujukan JCPDS-01-075-1531. Li et al. (2011) turut melaporkan kehadiran Cu_2O pada sampel nanozarah Cu dengan kepekatan polivinil alkohol (PVA) yang rendah. Walau bagaimanapun, keamatan puncak pembelauan ini adalah sangat kecil berbanding puncak fasa hablur kuprum. Merujuk kepada analisis serapan optik-UV, dapat disimpulkan bahawa oksida logam yang terdapat dalam sampel adalah sedikit dan mungkin hanya wujud di



RAJAH 4. Corak pembelauan sinar-X bagi nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v

permukaan nanozarah. Hal ini mungkin disebabkan oleh proses pengoksidaan semasa proses pencucian sampel.

Berdasarkan keputusan XRD ini, dapat disimpulkan bahawa penggunaan kitosan dapat menghasilkan nanozarah kuprum tulen tanpa komponen oksidanya dan mengekang proses pengoksidaan logam kuprum semasa dan selepas proses sintesis. Penggunaan kitosan pada kepekatan yang berbeza pula, tidak memberi kesan signifikan terhadap fasa hablur nanozarah Cu yang terhasil.

PENCIRIAN DENGAN MIKROSKOP TRANSMISI ELEKTRON (TEM)

Maklumat mengenai morfologi dan taburan saiz nanozarah Cu yang terhasil dapat dikaji melalui pencirian mikroskop imbasan elektron (TEM). Gambar-gambar TEM bagi semua sampel nanozarah Cu adalah seperti dalam Rajah 5. Berdasarkan gambar TEM, semua nanozarah kuprum yang terhasil adalah berbentuk sfera. Nanozarah yang disintesis dalam medium kitosan kelihatan terkandung dalam filem polimer kitosan. Secara umumnya, nanozarah Cu kelihatan tersebar rata pada satu lapisan di atas filem karbon. Namun bagi sampel dengan kepekatan kitosan yang tinggi iaitu 0.3% w/v, nanozarah Cu kelihatan lebih padat pada lapisan yang lebih tebal dengan kehadiran ketulan zarah yang besar.

Rajah 6 menunjukkan taburan saiz nanozarah Cu yang disintesis dalam parameter kitosan yang berbeza. Secara umumnya, saiz nanozarah Cu yang terhasil adalah tertabur secara normal kecuali bagi sampel dengan kepekatan kitosan 0.3% w/v. Penggunaan kitosan pada kepekatan rendah dan sederhana mampu menghasilkan nanozarah Cu dengan saiz dan julat saiz yang kecil. Penggunaan kitosan pada kepekatan ini menghasilkan kuantiti fragmen kitosan yang mencukupi untuk mengawal saiz nanozarah Cu. Namun, kehadiran kitosan pada kepekatan yang tinggi, menyebabkan larutan menjadi agak pekat, lalu membentuk struktur seperti gel. Keadaan ini, mengurangkan mobiliti

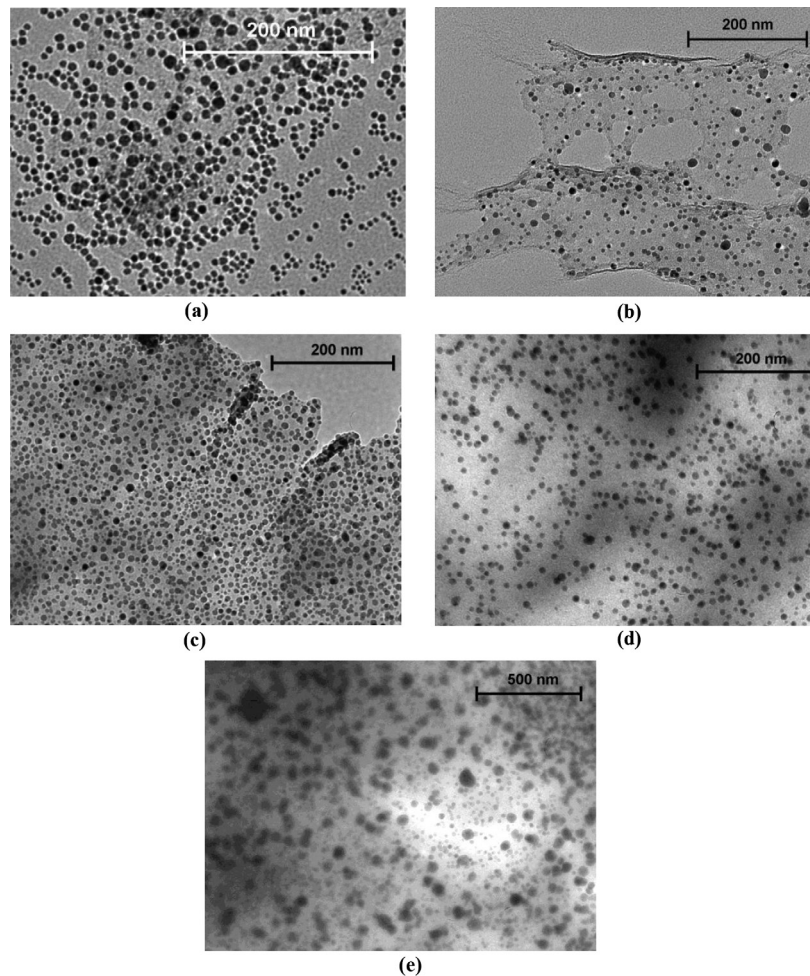
radikal, ion Cu dan nukleus Cu, lalu menggalakkan proses penggumpalan membentuk zarah yang lebih besar dan tidak seragam. Justeru, penggunaan kitosan pada kepekatan yang tinggi iaitu 0.3% w/v telah menyebabkan nanozarah Cu yang terhasil memiliki saiz dan julat saiz yang lebih besar. Pemerhatian yang sama turut dilaporkan oleh Huang et al. (2009). Taburan saiz ini adalah selari dengan pemerhatian terhadap gambar TEM seperti dalam Rajah 5.

Purata saiz nanozarah Cu yang disintesis dalam parameter kitosan yang berbeza adalah seperti dalam Jadual 2. Penggunaan kitosan pada kepekatan yang lebih tinggi akan menghasilkan nanozarah Cu pada saiz purata yang lebih besar. Pola peningkatan saiz ini adalah selari dengan perubahan warna larutan sampel selepas disinarkan. Kegelapan warna larutan adalah disebabkan oleh peningkatan bilangan dan saiz nanozarah di dalam larutan tersebut. Keputusan ini juga hampir selari dengan keputusan analisis serapan optik-UV yang mencadangkan peningkatan saiz nanozarah Cu seiring dengan peningkatan kepekatan kitosan yang digunakan. Selain itu, nanozarah Cu tanpa kitosan memiliki saiz yang paling kecil dan ia selari dengan pemerhatian serapan optik-UV yang telah diperolehi dan dibincangkan.

ANALISIS BAHAN ORGANIK MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER TRANSFORMASI FOURIER INFRAMERAH (FTIR)

Hasil analisis FTIR terhadap kitosan dan sampel nanozarah Cu adalah seperti dalam Rajah 7. Berdasarkan spektrum FTIR yang diperolehi, kehadiran polimer kitosan dapat diperhatikan dengan jelas pada sampel nanozarah Cu dengan kepekatan kitosan 0.3 dan 0.1% w/v. Manakala kehadiran kitosan pada sampel yang lain tidak dapat dikesan dengan jelas.

Serapan IR lebar antara 3300 cm^{-1} hingga 3450 cm^{-1} adalah disebabkan oleh regangan O-H dan N-H (Li et al. 2003). Sedikit serapan IR pada 2900 cm^{-1} menandakan



RAJAH 5. Gambar TEM bagi nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v

JADUAL 2. Purata saiz nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan

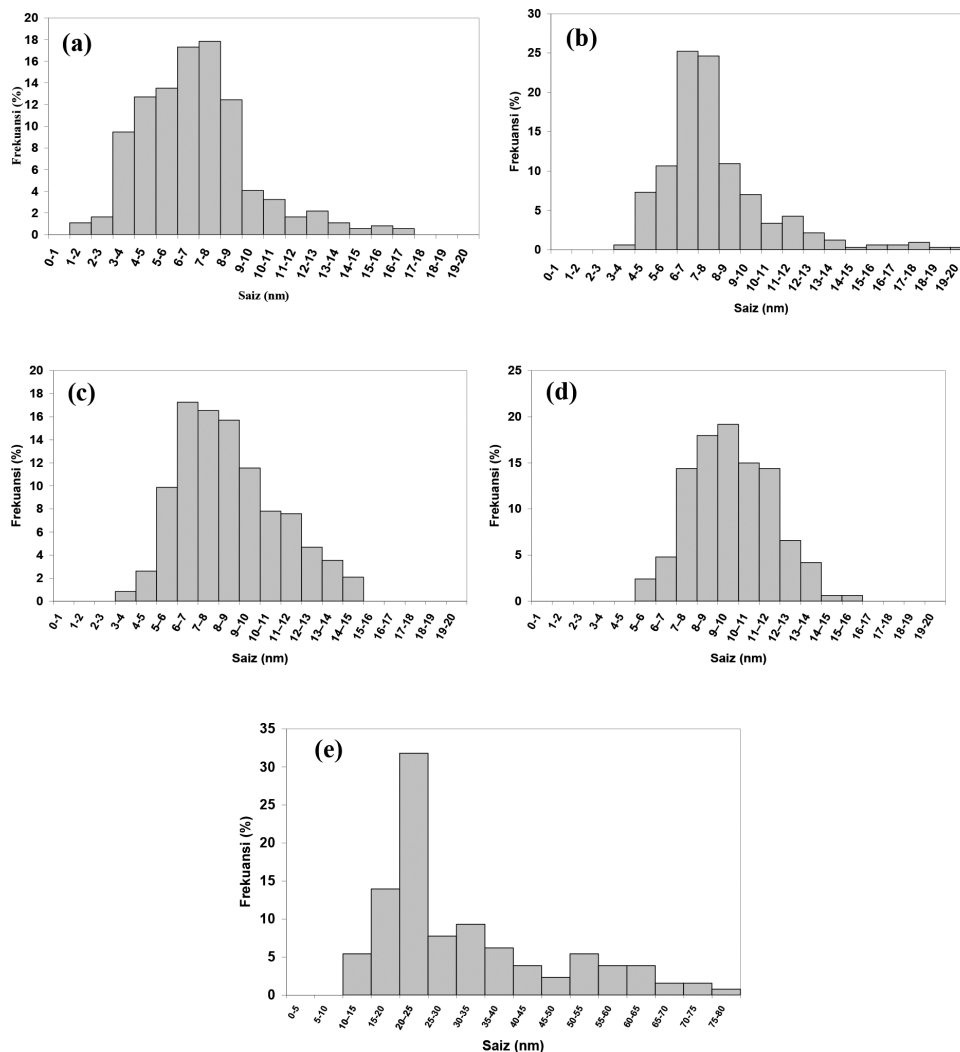
Kepekatan kitosan yang digunakan	0% w/v	0.01% w/v	0.05% w/v	0.1% w/v	0.3% w/v
Purata saiz nanozarah (nm)	6.886	7.707	8.535	9.552	31.196

kehadiran regangan C-H₂ (Nawi et al. 2011). Serapan IR pada 1610 cm⁻¹ menunjukkan kehadiran bengkokan N-H (Li et al. 2003). Serapan pada 1360 cm⁻¹ pula menandakan kehadiran bengkokan C-H₂ (Kang et al. 2007). Manakala serapan pada 1140 dan 1030 cm⁻¹ adalah disebabkan regangan C-O-C (Safee 2007). Kemunculan serapan pada 610cm⁻¹ yang hanya ada pada sampel Cu kitosan pula mungkin disebabkan interaksi kuat antara nanozarah kuprum dengan kumpulan -NH₂ (McCormick 2010).

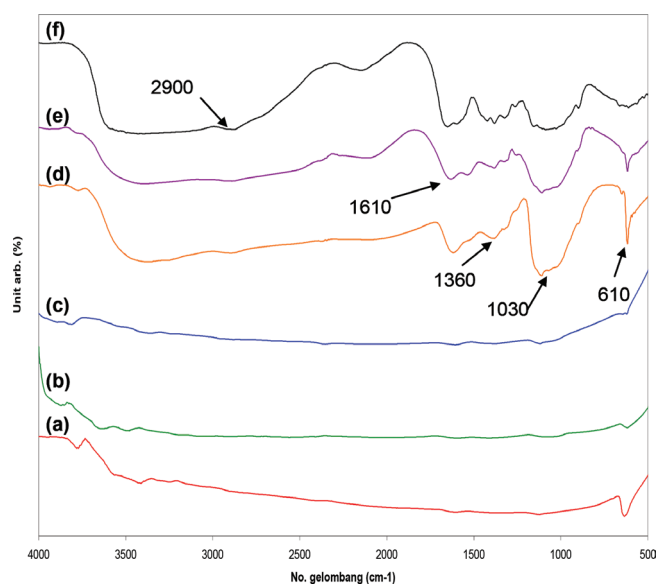
Pengesahan kehadiran kitosan dalam sampel yang berkenaan adalah selari dengan pemerhatian TEM dan nanozarah Cu jelas terkandung dalam medium polimer yang telah dikenal pasti sebagai kitosan oleh analisis FTIR. Selain itu, dapat dibuktikan bahawa kitosan masih ada bersama sampel Cu walaupun selepas dibasuh.

KESIMPULAN

Nanozarah Cu tulen telah berjaya disintesis dalam larutan kitosan menggunakan kaedah sinaran gama. Jumlah dos terserap sebanyak 50 kGy adalah mencukupi untuk mensintesis nanozarah Cu secara optimum daripada larutan garam prekursor CuSO₄ berkepekatan 0.01 M. Nanozarah Cu yang terhasil adalah berbentuk sfera dan memiliki fasa hablur kubik bermuka tengah serta terkandung dalam matrix kitosan. Penggunaan kitosan pada kepekatan 0.05 dan 0.1% w/v adalah sesuai bagi penghasilan nanozarah Cu dengan purata dan julat saiz yang kecil, taburan saiz yang normal, bentuk yang lebih seragam serta susunan nanozarah yang lebih teratur dalam matrix polimer kitosan. Manakala penggunaan kitosan pada kepekatan yang tinggi pula akan menghasilkan



RAJAH 6. Taburan saiz bagi nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v



RAJAH 7. Spektrum IR bagi sampel nanozarah Cu yang disintesis dalam larutan kitosan berbeza kepekatan (a) 0% w/v, (b) 0.01% w/v, (c) 0.05% w/v, (d) 0.1% w/v dan (e) 0.3% w/v serta (f) kitosan sahaja

nanozarah Cu dengan bentuk yang kurang seragam, saiz yang lebih besar serta taburan saiz yang tidak normal. Kitosan telah memainkan peranan sebagai agen penstabil dan melindungi nanozarah daripada proses pengoksidaan. Manakala penggunaannya pada kepekatan yang berbeza telah mempengaruhi bentuk taburan saiz nanozarah yang terbentuk.

PENGHARGAAN

Kajian ini telah dibiayai oleh Universiti Kebangsaan Malaysia melalui geran penyelidikan UKM-AP-NBT-15-2010 dan UKM-ST-06-FRGS0014-2007. Penulis juga ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada kakitangan UKM atas kerjasama yang telah diberikan dalam bentuk khidmat kepakaran dan peralatan.

RUJUKAN

- Carson, P. & Mumford, C. 2002. *Hazardous Chemicals Handbook*. Ed. ke-2. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann.
- Chen, Q., Shen, X. & Gao, H. 2007. Formation of nanoparticles in water-in-oil microemulsions controlled by the yield of hydrated electron: The controlled reduction of Cu²⁺. *Journal of Colloid and Interface Science* 308(2): 491-499.
- Chmielewski, A.G. 2010. Chitosan and radiation chemistry. *Radiation Physics and Chemistry* 79(3): 272-275.
- De Waele, V., Kecht, J., Tahri, Z., Mostafavi, M., Bein, T. & Mintova, S. 2007. Diverse copper clusters confined in microporous nanocrystals. *Sensors and Actuators B: Chemical* 126(1): 338-343.
- Feng, J. & Zhang, C.P. 2006. Preparation of Cu-Ni alloy nanocrystallites in water-in-oil microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 293(2): 414-420.
- Hara, M., Kondo, T., Komoda, M., Ikeda, S., Kondo, J.N., Domen, K., Shinohara, K. & Tanaka, A. 1998. Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chemical Communications* 3: 357-358.
- Huang, N.M., Radiman, S., Lim, H.N., Khiew, P.S., Chiu, W.S., Lee, K.H., Syahida, A., Hashim, R. & Chia, C.H. 2009. Gamma-ray assisted synthesis of silver nanoparticles in chitosan solution and the antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal* 155(1-2): 499-507.
- Kang, B., Chang, S-Q., Dai, Y-D. & Chen, D. 2007. Radiation synthesis and magnetic properties of novel Co_{0.7}Fe_{0.3}/Chitosan compound nanoparticles for targeted drug carrier. *Radiation Physics and Chemistry* 76(6): 968-973.
- Kang, Y.T., Kim, H.J. & Lee, K.I. 2008. Heat and mass transfer enhancement of binary nanofluids for H₂O/LiBr falling film absorption process. *International Journal of Refrigeration* 31(5): 850-856.
- Kim, Y.H., Lee, D.K., Jo, B.G., Jeong, J.H. & Kang, Y.S. 2006. Synthesis of oleate capped Cu nanoparticles by thermal decomposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 284-285(0): 364-368.
- Krkljcs, A.N., Marinovic-Cincovic, M.T., Kacarevic-Popovic, Z.M. & Nedeljkovic, J.M. 2007. Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites. *European Polymer Journal* 43(6): 2171-2176.
- Li, J., Liu, C-Y. & Xie, Z. 2011. Synthesis and surface plasmon resonance properties of carbon-coated Cu and Co nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 46(5): 743-747.
- Li, Z., Du, Y., Zhang, Z. & Pang, D. 2003. Preparation and characterization of CdS quantum dots chitosan biocomposite. *Reactive and Functional Polymers* 55(1): 35-43.
- Liu, M.S., Lin, M.C.C., Tsai, C.Y. & Wang, C.C. 2006. Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49(17-18): 3028-3033.
- Lo, S.H.Y., Wang, Y.Y. & Wan, C.C. 2007. Synthesis of PVP stabilized Cu/Pd nanoparticles with citrate complexing agent and its application as an activator for electroless copper deposition. *Journal of Colloid and Interface Science* 310(1): 190-195.
- Luo, Y., Tu, Y., Ren, Q., Dai, X., Xing, L. & Li, J. 2009. Surfactant-free fabrication of Cu₂O nanosheets from Cu colloids and their tunable optical properties. *Journal of Solid State Chemistry* 182(1): 182-186.
- Mallick, K., Witcomb, M.J. & Scurrrell, M.S. 2005. Preparation and characterization of a conjugated polymer and copper nanoparticle composite material: A chemical synthesis route. *Materials Science and Engineering: B* 123(2): 181-186.
- McCormick, J.M. 2010. Typical Vibrational Frequencies for Inorganic Species I. <http://www2.truman.edu/~jmccormi/Chem475/Laboratory/VibrationalFrequencies.htm> (On-line Laboratory Manual for First-Year Chemistry)
- Miao, W., Liu, H., Zhang, Z. & Chen, J. 2008. Large-scale growth and shape evolution of micrometer-sized Cu₂O cubes with concave planes via γ -irradiation. *Solid State Sciences* 10(10): 1322-1326.
- Moores, A. & Goettmann, F. 2006. The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications. *New Journal of Chemistry* 30(8): 1121-1132.
- Nawi, M.A., Jawad, A.H., Sabar, S. & Ngah, W.S.W. 2011. Photocatalytic-oxidation of solid state chitosan by immobilized bilayer assembly of TiO₂-chitosan under a compact household fluorescent lamp irradiation. *Carbohydrate Polymers* 83(3): 1146-1152.
- Park, B.K., Kim, D., Jeong, S., Moon, J. & Kim, J.S. 2007. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing. *Thin Solid Films* 515(19): 7706-7711.
- Qiu, S., Dong, J. & Chen, G. 1999. Preparation of Cu Nanoparticles from water-in-oil microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 216(2): 230-234.
- Safee, N.H.A. 2007. Penyediaan kitosan-glutardialdehid dan kajian kesan pH dan kepekatan terhadap penjerapan Cd (II), Zn (II) dan Ni(II) dalam larutan nitrat dan sulfat. Tesis Ijazah Sarjana Muda. Universiti Kebangsaan Malaysia (tidak diterbitkan).
- Samim, M., Kaushik, N.K. & Maitra, A. 2007. Effect of size of copper nanoparticles on its catalytic behaviour in Ullman reaction. *Bulletin of Material Science* 30(5): 535-540.
- Spinks, J.W.T. & Woods, R.J. 1964. *An Introduction to Radiation Chemistry*. Ed. ke-3. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Tang, X.I., Ren, L., Sun, L.N., Tian, W.G., Cao, M.H. & Hu, C.W. 2006. A solvothermal route to Cu₂O nanocubes and Cu nanoparticles. *Chemical Research in Chinese Universities* 22(5): 547-551.
- Wang, F., Bi, Q.L., Wang, X.B. & Liu, W.M. 2008. Sliding friction and wear performance of Ti6Al4V in the presence of surface-capped copper nanoclusters lubricant. *Tribology International* 41(3): 158-165.
- Wang, Y.X., Tang, X.F. & Yang, Z.G. 2011. A novel wet-chemical method of preparing highly monodispersed Cu₂O nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 388(1-3): 38-40.

- Wu, S.H. & Chen, D.H. 2004. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 273(1): 165-169.
- Xu, J.Z., Xu, S., Geng, J., Li, G.X. & Zhu, J.J. 2006. The fabrication of hollow spherical copper sulfide nanoparticle assemblies with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin as a template under sonication. *Ultrasonics Sonochemistry* 13(5): 451-454.
- Yeshchenko, O.A., Dmitruk, I.M., Dmytruk, A.M. & Alexeenko, A.A. 2007. Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix. *Materials Science and Engineering: B* 137(1-3): 247-254.
- Zainol, I., Akil, H.M. & Mastor, A. 2009. Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of chitosan powder. *Materials Science and Engineering: C* 29(1): 292-297.
- Zhou, F., Zhou, R., Hao, X., Wu, X., Rao, W., Chen, Y. & Gao, D. 2008. Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 77(2): 169-173.
- Shahrul Izwan B. Ahmad*
Pusat Asasi Pertahanan
Universiti Pertahanan Nasional Malaysia, Kem Sg. Besi
57000 Kuala Lumpur
Malaysia
- Shahidan B. Radiman & Md. Soot B. Hj Ahmad
Pusat Pengajian Fizik Gunaan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
46300 Bangi, Selangor
Malaysia
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: shahrul_izwan85@yahoo.com
- Diserahkan: 17 Januari 2013
Diterima: 11 Mac 2014