

## MEMBRAN ALGA HIJAU UNTUK JERAPAN ASID SALISILIK (GREEN ALGAE MEMBRANE FOR SALICYLIC ACID ADSORPTION)

**CHENG WAI CHUN, RIZAFIZAH OTHAMAN\***

*Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600, Bangi, Selangor, MALAYSIA*

*\*Pengarang utama: rizafizah@ukm.edu.my*

### ABSTRAK

Penyelidikan ini dijalankan adalah untuk menghasilkan membran biopolimer daripada alga untuk merawat air yang mengandungi pencemar memunculkan seperti asid salisilik dan mengkaji kesan rendaman kimia dan masa rawatan terhadap prestasi jerapan membran alga. Alga dirawat dengan menggunakan bahan kimia seperti natrium hidroksida, NaOH dan asid hidroklorik, HCl dengan perbezaan masa 1 jam, 2 jam, 4 jam, 8 jam, dan 24 jam. Kemudian alga hijau diacuankan menjadi membran. Ujian jerapan asid salisilik dijalankan dan kepekatan asid salisilik diuji dengan menggunakan spektrofotometer ultra lembayung-nampak. Teori isoterma penjerapan Langmuir digunakan untuk menjelaskan sifat keseimbangan jerapan alga. Pencirian membran alga hijau dilakukan dengan menggunakan kaedah-kaedah seperti analisis spektroskopi infra-merah transformasi Fourier (FTIR), analisis mikroskopi imbasan elektron tekanan berubah-ubah (VPSEM), dan analisis termogravimetrik (TGA). Membran alga dirawat dengan asid selama 4 jam menunjukkan peratus jerapan asid salisilik yang paling tinggi. Analisis SEM menunjukkan alga dirawat asid mempunyai luas permukaan yang lebih besar. Analisis spektroskopi FTIR menunjukkan tiada perbezaan kumpulan berfungsi yang ketara antara alga dirawat dan tanpa rawatan. Analisis TGA pula menunjukkan alga dirawat bes mempunyai kestabilan haba yang paling rendah. Membran biopolimer daripada alga berjaya dihasilkan dan dapat menyerap asid salisilik.

**Kata kunci:** alga; biopolimer; pencemar memunculkan; asid salisilik; membran

### ABSTRACT

*This research was carried out to produce biopolymer membrane from algae to treat water containing emerging contaminants such as salicylic acid and to study the effects of chemical immersion and treatment time on adsorption performance of algae membrane. Algae is treated with chemicals such as sodium hydroxide, NaOH and hydrochloric acid, HCl with time differences of 1 hour, 2 hours, 4 hours, 8 hours, and 24 hours. Then the green algae molded into a membrane. Salicylic acid adsorption test conducted and salicylic acid concentrations were tested using UV-visible spectrophotometer. The Langmuir adsorption isotherm theory is used to describe adsorption equilibrium properties of algae. The characterization of green algae membranes was carried out using methods such as Fourier transform infra-red spectroscopy analysis (FTIR), variable pressure electron microscopy analysis (VPSEM), and thermogravimetric analysis (TGA). Algae membrane treated with acid for 4 hours showed the highest percentage of adsorption of salicylic acid. SEM analysis showed that acid-treated algae had a larger surface area. FTIR analysis showed no significant functional group differences between treated and non-treated algae. TGA analysis showed that the base-treated*

*algae had the lowest heat stability. Membrane biopolymer from algae is successfully produced and can adsorb salicylic acid.*

**Keywords:** *algae; biopolymer; emerging contaminant; salicylic acid; membrane*

## PENGENALAN

Air yang berkualiti tinggi merupakan sumber yang amat penting untuk kesihatan ekosistem dan juga untuk dijadikan sebagai sumber minuman. Pertambahan populasi manusia telah membawa kepada peningkatan permintaan terhadap sumber air minuman yang terhad. Oleh sebab itu, masalah pencemaran air boleh dinyatakan sebagai satu masalah yang serius pada abad ke-21 ini. Masalah pencemaran air merupakan satu masalah global. Pencemaran air boleh disebabkan oleh beberapa sumber seperti kumbahan, sisa industri, dan aliran pertanian [1]. Baru-baru ini, ahli sains telah mengalihkan perhatian kepada kumpulan pencemar yang baru iaitu pencemar memuncul. Ini adalah kerana kadar pelepasan pencemar memuncul yang tinggi ke alam sekitar [1].

Alga dijadikan sebagai penjerap pencemar telah banyak dikaji pada masa ini. Hal ini adalah kerana faedah-faedah yang berikut, pelaksanaan yang mudah, kos rendah, penggunaan bahan kimia yang minimum, dan kecekapan yang tinggi [2]. Alga dapat menyerap pencemar melalui proses biojerapan. Kajian ini akan mengfokuskan kepada penggunaan membran alga, rawat dan tanpa rawat untuk penjerapan asid salisilik. Hal ini adalah untuk mengurangkan pencemaran kepada alam sekitar dengan menggunakan sumber alam semula jadi iaitu alga yang senang didapati. Selain itu, alga juga memerlukan kos operasi yang rendah dalam merawat air buangan dan boleh mengurangkan kesan sampingan kepada alam sekitar. Oleh sebab itu, teknologi membran digabung dengan proses biojerapan akan memaksimumkan kecekapan membran dalam menyingkirkan pencemar dalam air buangan.

Masalah utama yang dihadapi dalam merawat air adalah teknik-teknik merawat yang akan membawakan kesan sampingan seperti kos yang tinggi, menghasilkan lumpur yang toksik, dan memerlukan bahan kimia yang banyak. Oleh sebab itu, kaedah alternatif yang mesra alam dan boleh meminimumkan kesan sampingan amat diperlukan. Dengan menggunakan alga sebagai penjerap, kebanyakan pencemar dijangkakan akan dapat disingkirkan. Walau bagaimanapun, terdapat beberapa masalah jika kita menggunakan alga sebagai penjerap pencemar seperti masih kekurangan teknologi untuk mengaplikasikan alga secara skala besar dalam merawat air kumbahan industri serta masalah untuk kitar semula alga untuk menjana semula logam dan pencemar memuncul yang dijerap. Alga dapat diaplikasikan dalam industri dengan menggunakan teknologi seperti teknik membran. Alga adalah penjerap yang tetapi untuk menjadikan alga sebagai membran ia adalah satu cabaran. Hal ini adalah kerana menjadikan alga sebagai membran masih satu teknologi yang baru. Prestasi penjerapan alga sebagai membran juga hendaklah dikaji.

Antara objektif yang dipertimbangkan dalam kajian merawat air kumbahan dengan menggunakan alga adalah untuk menghasilkan membran alga yang boleh digunakan untuk merawat air yang mengandungi pencemar memuncul iaitu asid salisilik dan mengkaji kesan rendaman kimia dan masa rawatan alga terhadap prestasi jerapan membran alga. Kajian ini adalah sangat signifikan apabila pencemaran memuncul ini memberi kesan yang serius kepada masyarakat.

## BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

Bahan yang digunakan adalah alga, manakala natrium hidroksida, NaOH dan asid hidroklorik, HCl digunakan sebagai bahan kimia untuk merawat alga. Alga dirawat dengan menggunakan NaOH atau HCl dengan perbezaan masa 1, 2, 4, 8, dan 24 jam. Alga yang tidak dirawat menjadi rujukan kepada alga yang dirawat. Pencirian sampel membran alga hijau dilakukan dengan menggunakan kaedah-kaedah seperti analisis spektroskopi infra-merah transform Fourier (FTIR), analisis mikroskopi imbasan elektron tekanan berubah-ubah

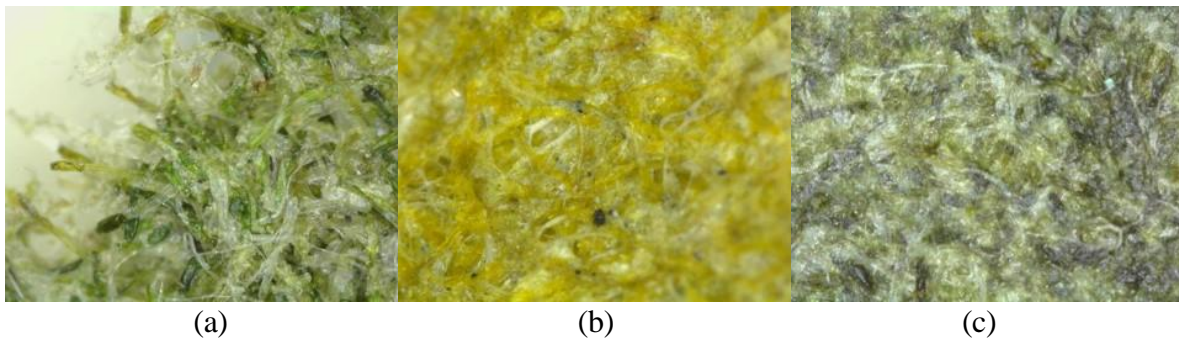
(VPSEM), dan analisis termogravimetrik (TGA). Ujian jerapan asid salisilik dijalankan dan kepekatan asid salisilik diuji dengan menggunakan spektrofotometer ultra lembayung-nampak (UV-VIS). Teori isoterma penyerapan Langmuir digunakan untuk menjelaskan sifat keseimbangan jerapan alga.

Alga hijau dibilas dengan air suling beberapa kali untuk membuang kotoran. Kemudian alga hijau dikisarkan untuk mendapatkan membran dengan permukaan yang lebih sekata. Sebahagian sampel dijadikan membran tanpa rawatan manakala sebahagian lagi dirawat dengan rendaman dalam larutan natrium hidroksida atau asid hidroklorik pada jangka masa yang berlainan iaitu 1 jam, 2 jam, 4 jam, 8 jam, dan 24 jam dan digoncang. Kemudian alga dikeluarkan dan dibilas dengan air suling selepas proses rawatan. Alga yang telah siap selesai proses rawatan diteruskan dengan proses pengacuanan untuk menjadikan sebagai kepingan membran. Alga sebanyak 0.05 g dicampurkan dengan 50 mL air suling kemudian dituangkan sedikit demi sedikit untuk mendapatkan permukaan yang rata dan membran yang tidak terlalu tebal. Kemudian alga dibiarkan dalam acuan selama 3 hari untuk penyingkiran air daripada acuan melalui penyejatan. Alga ditanggalkan daripada acuan selepas ianya sudah kering.

Prestasi jerapan alga terhadap asid salisilik diuji. Sampel alga diletakkan di dalam larutan asid salisilik dan digoncangkan. Sampel alga sebanyak 5 mg direndam ke dalam 50 mL 0.01 M asid salisilik selama 8 jam untuk proses penyerapan. Ujian jerapan diulangkan sebanyak 3 kali. Kepekatan asid salisilik diuji dengan spektrofotometer ultra lembayung-nampak. Keputusan yang diperolehi dibandingkan dengan keluk penentukuran untuk mendapatkan kepekatan asid salisilik yang selepas dirawat dengan alga.

### HASIL DAN PERBINCANGAN

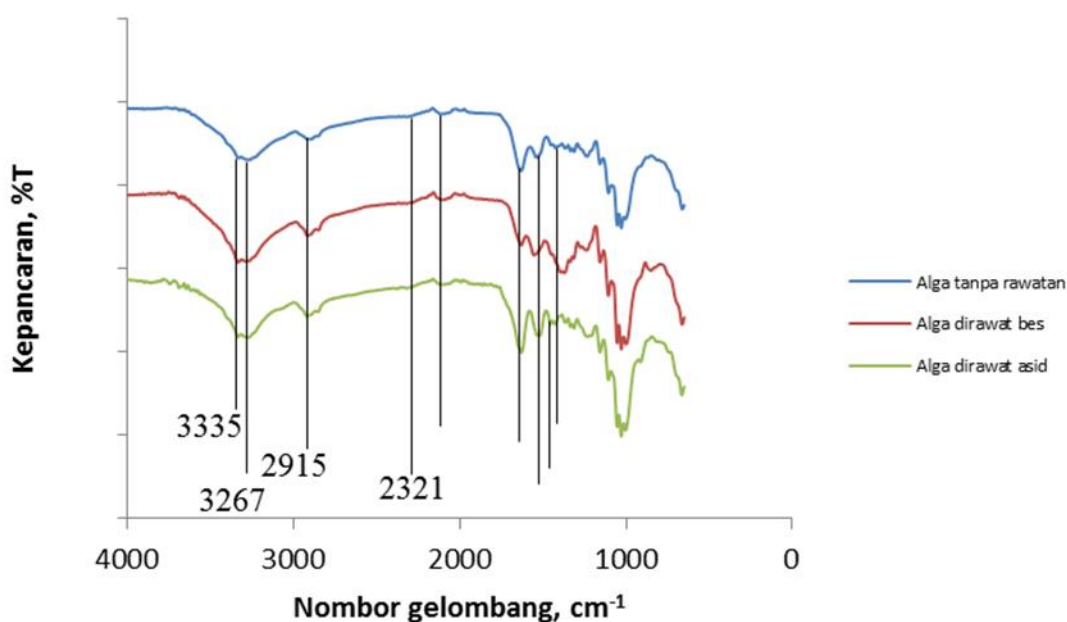
Alga yang telah dirawat mengalami perubahan fizikal yang ketara. Tujuan rawatan ke atas membran alga hijau adalah untuk mengkaji kesan rawatan kimia terhadap prestasi penyerapan pencemar memunculkan membran alga hijau. Dalam kajian ini, dua jenis rawatan yang berbeza telah digunakan iaitu rawatan asid dan rawatan bes. Ini adalah untuk mengkaji membran alga hijau lebih sesuai digunakan dalam keadaan asid atau bes. Alga hijau telah berubah warna berdasarkan jenis rawatan yang dilakukan. Untuk rawatan bes, alga hijau dirawat dengan menggunakan natrium hidroksida. Perubahan warna yang ketara telah berlaku iaitu daripada warna hijau kepada hijau zaitun kerana kloroplas telah terdegradasi. Alga hijau yang dirawat dengan menggunakan asid hidroklorik bertukar warna daripada hijau menjadi malap kerana ion hidrogen daripada asid mengeluarkan magnesium daripada klorofil yang berwarna hijau. Rajah 1 menunjukkan perbezaan warna yang telah berlaku pada alga dengan menggunakan mikroskop cahaya. Membran alga yang dihasilkan adalah dengan ketebalan sekitar 0.15 mm dan berat sekitar 0.2 g.



**Rajah 1** Perbezaan warna bagi (a) alga tanpa rawatan, (b) alga dirawat bes, (c) alga dirawat asid.

Oleh kerana tiada penambahan bahan kimia, komposisi kimia membran alga adalah terdiri daripada komposisi kimia alga iaitu protein, karbohidrat, lipid, dan asid nukleik [3]. Rajah 2 menunjukkan spektrum infra-merah transformasi Fourier (FTIR) untuk alga yang dirawat dan tanpa rawatan. Beberapa puncak yang sama dapat diperhatikan daripada Rajah 2 seperti puncak pada nombor gelombang sekitar  $3335\text{ cm}^{-1}$  dan  $3267\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan regangan simetri kumpulan berfungsi N-H dalam protein [3-4]. Selain itu, puncak pada nombor gelombang sekitar  $2915\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan asimetri kumpulan berfungsi metilena dalam lipid [3; 4; 5]. Ketiga-tiga sampel juga menunjukkan puncak yang sama pada nombor gelombang sekitar  $2321\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan regangan kumpulan berfungsi P-H. Nombor gelombang sekitar  $2119\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan kumpulan berfungsi nitril. Seterusnya, nombor gelombang sekitar  $1632\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan regangan simetri kumpulan berfungsi O-H [4]. Nombor gelombang sekitar  $1541\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan deformasi simetri kumpulan berfungsi N-H dan regangan simetri kumpulan berfungsi C-N dalam protein [3-8].

Terdapat juga perbezaan puncak bagi ketiga-tiga sampel seperti alga yang dirawat asid menunjukkan puncak pada nombor gelombang sekitar  $1454\text{ cm}^{-1}$  manakala alga tanpa rawatan dan alga dirawat bes tidak. Ini adalah disebabkan deformasi asimetri kumpulan berfungsi metilena dalam lipid [3-8]. Nombor gelombang sekitar  $1422\text{ cm}^{-1}$  hanya wujud pada alga tanpa rawatan dan alga dirawat asid. Ini adalah disebabkan regangan simetri kumpulan berfungsi karboksilik [4,7-8]. Terdapat banyak puncak yang dapat dilihat pada nombor gelombang kurang daripada  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Ini adalah kerana alga hijau mempunyai kandungan kanji dan selulosa yang agak tinggi dalam dinding sel dan storan tenaga yang menyumbang kepada puncak-puncak tersebut [3; 9]. Secara keseluruhannya, rawatan bahan kimia tidak memberikan kesan yang ketara terhadap alga kerana kebanyakan puncak yang dapat dikesan dalam alga yang dirawat dan tanpa rawatan adalah sama.

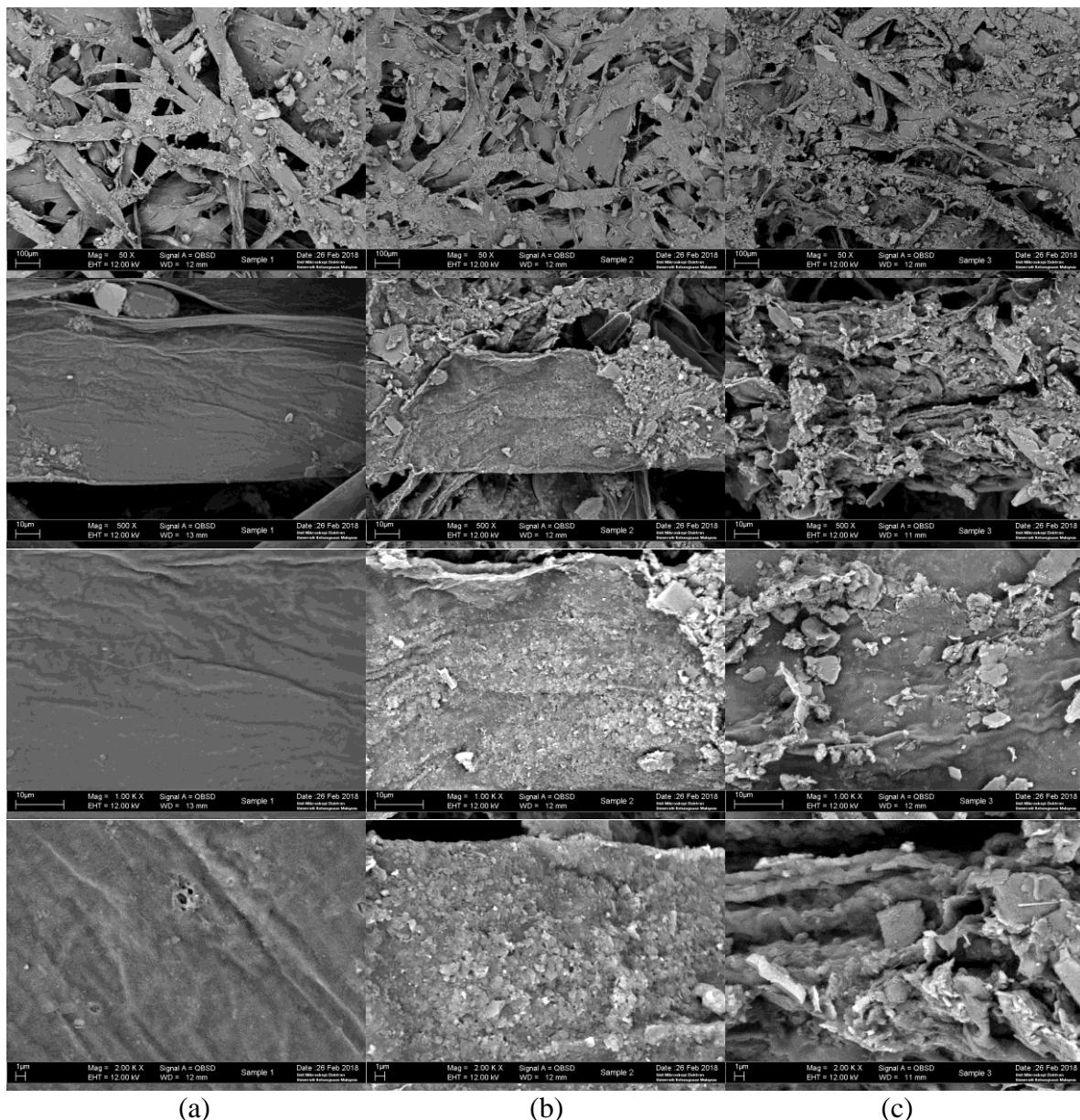


**Rajah 2** Spektrum FTIR bagi alga tanpa rawatan, dirawat bes, dan dirawat asid.

Rajah 3 menunjukkan permukaan membran alga dengan menggunakan mikroskop imbasan elektron (SEM) dengan pembesaran pada 50, 500, 1000, dan 2000 kali ganda. Daripada mikrograf yang ditunjukkan, alga tanpa rawatan menunjukkan permukaan filamen yang lebih licin berbanding dengan alga yang dirawat dengan bahan kimia. Pada pembesaran sebanyak 2000 kali ganda, liang pada filamen dapat dilihat dengan jelas. Ini adalah kerana asid yang bersifat menghakis telah menyingkirkan sebahagian lignin daripada permukaan filamen alga

hijau manakala bes telah membentuk sebatian di atas permukaan filamen alga hijau yang disebabkan tindak balas daripada asid dalam klorofil dengan bes [10].

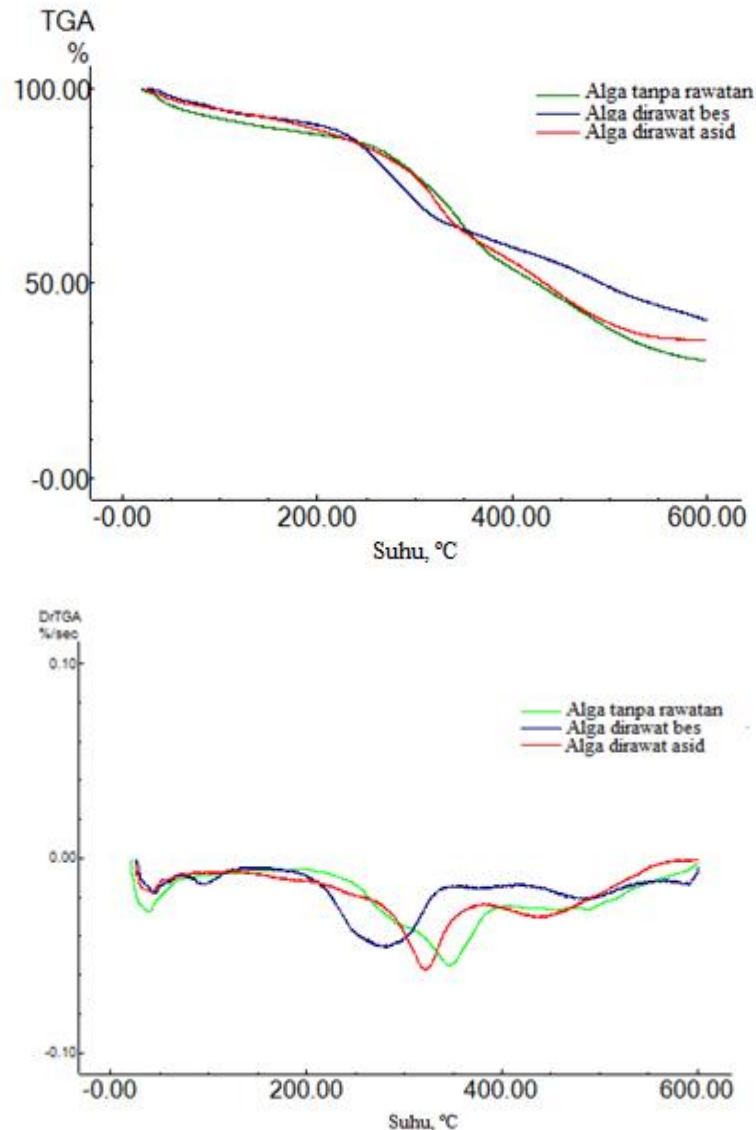
Daripada spektrum yang ditunjukkan, alga hijau yang dirawat dengan asid menunjukkan permukaan yang lebih kasar dan berongga kerana asid telah menyingkirkan lignin pada permukaan filamen alga hijau dan seterusnya meningkatkan luas permukaan alga hijau yang dirawat dengan asid. Alga dirawat asid telah menyebabkan berlakunya proses penguraian lignin yang turut menyebabkan pendedahan kumpulan berfungsi yang dapat menyerap asid salisilik. Ini telah menerangkan kenapa alga dirawat asid menunjukkan prestasi penyerapan yang lebih tinggi berbanding dengan sampel lain. Selain itu, alga yang dirawat dengan asid juga menunjukkan permukaan yang lebih kasar berbanding dengan alga yang dirawat dengan bes.



**Rajah 3** Mikrograf SEM dengan pembesaran 50 kali ganda, 500 kali ganda, 1000 kali ganda, dan 2000 kali ganda mengikut susunan atas ke bawah untuk (a) alga tanpa rawatan, (b) alga dirawat bes, (c) alga dirawat asid.

Rajah 4 menunjukkan termogram analisis termogravimetrik (TGA) untuk alga tanpa rawatan dan alga yang dirawat. Apabila analisis TGA dijalankan sehingga 600 °C, jisim akhir untuk

alga yang dirawat dan tanpa rawatan adalah antara 30.0 % hingga 40.0 %. Puncak pertama berlaku dalam julat suhu dari suhu ambien hingga 100 °C dan mungkin disebabkan penyerapan kelembapan udara ke dalam sampel. Selepas itu, kelembapan yang diserap berulang kali disejat.



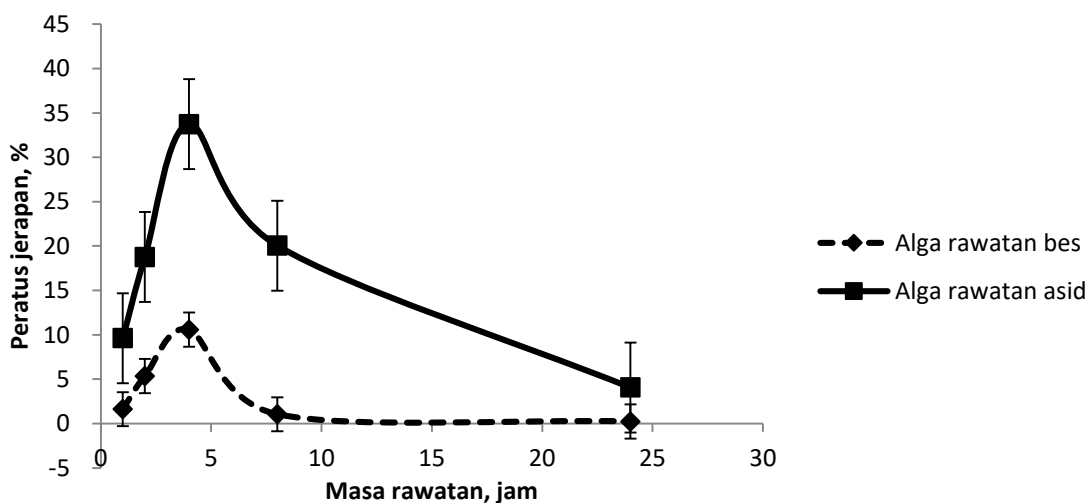
**Rajah 4** Termogram TGA (atas) dan DTG (bawah) untuk alga tanpa rawatan, dirawat bes, dan dirawat asid.

Peringkat pirolisis utama dalam alga adalah berlaku pada suhu sekitar 210 °C hingga 490 °C. Dua puncak pengurangan jisim yang tajam muncul pada sekitar 260 hingga 370 °C dan 420 hingga 490 °C masing-masing. Fenomena ini mungkin disebabkan penguraian karbohidrat dan protein. Karbohidrat kebanyakannya adalah terdiri daripada hemiselulosa dan selulosa. Seterusnya, suhu penguraian terma hemiselulosa dan selulosa adalah berada dalam lingkungan 250 hingga 380 °C [11]. Degradasi protein berlaku apabila suhu lebih rendah daripada 350 °C. Semasa pemanasan seterusnya, kehilangan jisim ketiga berlaku pada suhu sekitar 450 °C, kerana reaksi residu karbon dengan oksigen udara.

Alga dirawat bes mula mengurai pada suhu paling rendah antara 3 sampel iaitu 213 °C dan tamat proses penguraian pada suhu 365 °C. Alga dirawat bes menunjukkan suhu penguraian yang paling rendah disebabkan oleh penguraian sebatian yang terbentuk di

permukaan filamen alga hijau dirawat bes [10]. Sebatian itu telah memenuhi permukaan alga hijau dan menyebabkan proses penguraian sukar untuk berlaku. Seterusnya alga dirawat asid menunjukkan suhu permulaan yang lebih tinggi iaitu pada 295 °C dibanding dengan alga tanpa rawatan pada 261 °C. Alga tanpa rawatan menunjukkan suhu permulaan proses penguraian yang lebih rendah adalah disebabkan proses penguraian selulosa. Selulosa pada permukaan alga hijau yang dirawat asid telah disingkirkan. Oleh sebab itu, alga dirawat asid menunjukkan suhu penguraian mula yang lebih tinggi. Namun alga tanpa rawatan menunjukkan suhu tamat yang lebih tinggi iaitu pada 441 °C dibanding dengan alga dirawat asid yang pada 410 °C. Sebelum suhu tamat proses penguraian merupakan puncak yang menunjukkan penguraian protein. Seperti yang diterangkan di atas, proses rawatan asid telah menyingkirkan lignin pada permukaan alga hijau dan protein dalam lignin telahpun disingkirkan bersama. Ini telah menyumbang kepada alga hijau dirawat asid mempunyai suhu tamat proses penguraian yang lebih rendah dibandingkan dengan alga hijau tanpa rawatan. Secara keseluruhannya, alga yang dirawat bes menunjukkan kestabilan haba yang paling rendah kalau dibanding dengan alga tanpa rawatan dan yang dirawat asid.

Daripada ujian jerapan asid salisilik, alga tanpa rawatan telah menunjukkan peratus jerapan sebanyak 19%, manakala peratus jerapan untuk alga yang dirawat dengan asid dan bes adalah seperti ditunjukkan di Rajah 5. Alga hijau yang dirawat dengan asid menunjukkan peratus jerapan yang lebih tinggi daripada keseluruhannya. Ini adalah kerana asid telah mengurai dinding sel alga yang terdiri daripada polisakarida dan seterusnya membuka lebih banyak liang pada permukaan alga. Daripada masa rawatan pula, alga yang dirawat selama 4 jam menunjukkan peratus jerapan yang paling tinggi untuk kedua-dua rawatan. Alga hijau yang dirawat lebih dari 4 jam menunjukkan prestasi jerapan yang rendah berkemungkinan kerana masa rawatan yang terlampau lama menyebabkan kerosakan pada permukaan alga.

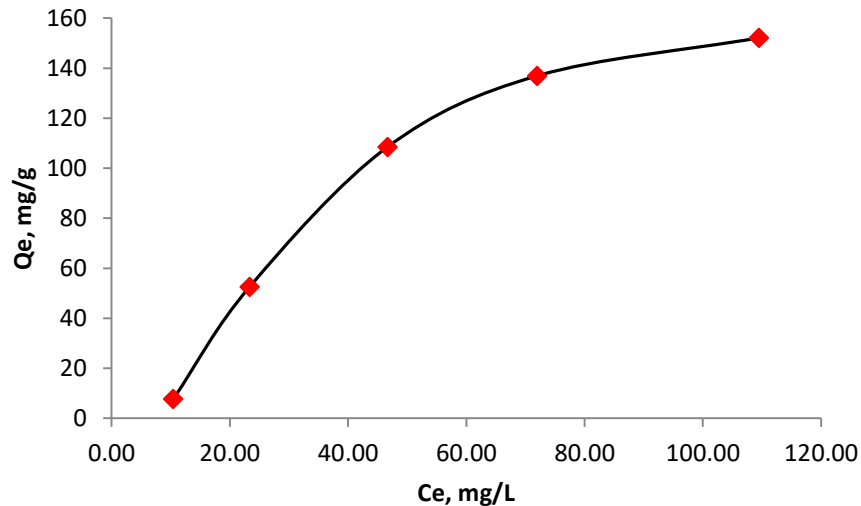


**Rajah 5** Geraf peratusan jerapan asid salisilik berdasarkan masa rawatan alga

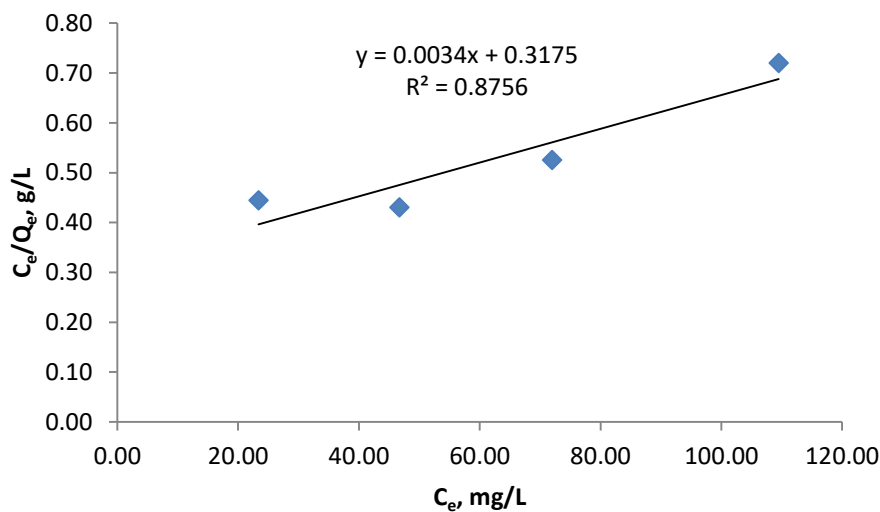
Sifat keseimbangan jerapan alga telah dikaji dengan menggunakan alga hijau yang dirawat dengan asid selama 4 jam dengan menjalankan ujian jerapan pada suhu bilik. Alga hijau yang dirawat dengan asid selama 4 jam dipilih sebagai sampel untuk dikaji lebih dalam kerana ia menunjukkan prestasi jerapan yang paling bagus antara semua sampel. Rajah 6(a) menunjukkan lengkung isoterma Langmuir di mana had ketepuan dapat ditentukan daripada rajah tersebut. Dalam proses biojerapan, had ketepuan terjejas oleh beberapa faktor seperti bilangan tapak dalam bahan penjerap, kemudahan tapak, keadaan kimia tapak, dan keafinan antara tapak dan bahan terjerap. Model penjerapan Langmuir dipilih kerana ianya berpadanan dengan keputusan penjerapan yang diperolehi. Ini menunjukkan bahawa penjerapan adalah berdasarkan teori Langmuir iaitu penjerapan maksimum

monolapisan, tenaga penjerapan adalah malar, dan bahawa tidak ada transmigrasi bahan terjerap dalam satah permukaan.

Nilai pemalar Langmuir boleh dikira daripada kecerunan graf dan pintasan plot daripada Rajah 6(b) dengan menggunakan persamaan Langmuir yang telah diubahsuai untuk mendapatkan garis lurus dalam Rajah 6(b). Daripada Rajah 6(b) didapati kapasiti penjerapan maksimum adalah 294.12 mg/g dan pemalar Langmuir ialah 0.011 L/g. Nilai pemalar Langmuir, yang mana mencirikan tenaga ikatan penjerapan, mengesahkan sifat kimia asid salisilik terjerap oleh biomas alga.



(a)



(b)

**Rajah 6** Isoterma penjerapan Langmuir asid salisilik ke atas membran alga hijau .

### KESIMPULAN

Kesimpulannya, membran alga telah berjaya dihasilkan dan keberkesanan menjerap asid salisilik juga telah dikaji. Alga hijau tanpa rawatan dijadikan sebagai rujukan untuk membandingkan prestasi jerapan dengan alga yang dirawat asid dan bes. Prestasi jerapan asid salisilik dianalisis dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis dan telah didapati alga yang dirawat dengan asid selama 4 jam menunjukkan peratus jerapan yang paling tinggi. Daripada ujian jerapan dan isoterma penjerapan Langmuir didapati kapasiti penjerapan maksimum adalah 294.12 mg/g dan pemalar Langmuir ialah 0.011 L/g. Analisis



SEM telah menunjukkan bes dan asid telah memberi kesan kepada permukaan alga. Asid telah mengurai dinding sel alga yang terdiri daripada polisakarida dan seterusnya meningkatkan luas permukaan alga. Analisis spektroskopi FTIR pula menunjukkan tidak ada perbezaan yang ketara antara alga yang dirawat dan tanpa rawatan. Kebanyakan kumpulan berfungsi adalah sama. Selain itu, analisis TGA telah menunjukkan alga dirawat bes mempunyai kestabilan haba yang lebih rendah jika dibandingkan dengan alga tanpa rawatan dan alga dirawat asid.

### PENGHARGAAN

Setinggi penghargaan kepada geran FRGS/1/2017/STG01/UKM/02/5 dan ST-2017-008, Fakulti Sains dan Teknologi dan Universiti Kebangsaan Malaysia.

### RUJUKAN

1. Najat, A. 2015. Detecting Human Pharmaceutical Pollutants in Malaysian Aquatic Environment: A new challenge for water quality management Detecting Human Pharmaceutical Pollutants in Malaysian Aquatic(October).
2. Al-Homaidan, A.A., Alabdullatif, J.A., Al-Hazzani, A.A., Al-Ghanayem, A.A. & Alabbad, A.F. 2015. Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass. *Saudi Journal of Biological Sciences* 22(6): 795–800.
3. Dean, A.P., Martin, M.C. & Sigeo, D.C. 2007. Resolution of codominant phytoplankton species in a eutrophic lake using synchrotron-based Fourier transform infrared spectroscopy. *Phycologia* 46(2): 151–159.
4. Benning, L.G., Phoenix, V.R., Yee, N. & Konhauser, K.O. 2004. The dynamics of cyanobacterial silicification: An infrared micro-spectroscopic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(4): 743–757.
5. Heraud, P., Wood, B.R., Tobin, M.J., Beardall, J. & McNaughton, D. 2005. Mapping of nutrient-induced biochemical changes in living algal cells using synchrotron infrared microspectroscopy. *FEMS Microbiology Letters* 249(2): 219–225.
6. Giordano, M., Heraud, P., Beardall, J., Giordano, M. & Al, E.T. 2001. Fourier Transform Infrared Spectroscopy As A Novel Tool To Investigate Changes In Intracellular Macromolecular Pools In The Marine Microalga *Chaetoceros muellerii* (Bacillariophyceae ) 1 Fourier Transform Infrared ( FT-IR ) spectroscopy was used to study 279: 271–279.
7. Vardy, S. & Uwins, P. 2002. Fourier Transform Infrared Microspectroscopy as a Tool to Differentiate *Nitzschia closterium* and *Nitzschia longissima*. *Applied Spectroscopy* 56(12): 1545–1548.
8. Chiovitti, A., Heraud, P., Dugdale, T.M., Hodson, O.M., Curtain, R.C.A., Dagastine, R.R., Wood, B.R. & Wetherbee, R. 2008. Divalent cations stabilize the aggregation of sulfated glycoproteins in the adhesive nanofibers of the biofouling diatom *Toxarium undulatum*. *Soft Matter* 4(4): 811.
9. Murdock, J.N., Dodds, W.K. & Wetzel, D.L. 2008. Subcellular localized chemical imaging of benthic algal nutritional content via HgCdTe array FT-IR. *Vibrational Spectroscopy* 48(2): 179–188.
10. Steer, J. 2005. Structure and Reactions of Chlorophyll. <http://www.ch.ic.ac.uk/local/projects/steer/chloro.htm> (8 April 2018)
11. Rantuch, P. & Chrebet, T. 2014. Thermal Decomposition of Cellulose Insulation 48(Table 1): 461–467.