

## DEGRADASI TIROSINA MENGGUNAKAN MANGKINFOTO BERASASKAN $\text{TiO}_2$

RUSMIDAH ALI<sup>1</sup> & SITI SALAMAH MAISOAN@SELAMAT<sup>2</sup>

**Abstrak.** Asid amino merupakan bahan asas dalam tisu tumbuhan dan haiwan. Tirosina (Tr) salah satu jenis asid amino yang mengandungi gelang aromatik, telah dipilih sebagai sampel untuk proses degradasi dalam medium akueus. Ini bertujuan melihat kesan penggunaan mangkinfofoto dalam sinaran ultralembayung ( $\lambda < 400$  nm) atau cahaya matahari ke atas molekul tirosina. Kajian telah dijalankan menggunakan sistem cahaya, mangkin serbuk  $\text{TiO}_2$ , hidrogen peroksida,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dan ion logam. Penambahan ion logam seperti  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  dan agen pengoksidaan, iaitu hidrogen peroksida adalah untuk mendapatkan kaedah yang paling cekap. Keputusan menunjukkan penambahan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dan ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$  berjaya meningkatkan kecekapan proses degradasifoto tirosina. Ion  $\text{Ni}^{2+}$  memberikan keputusan terbaik berbanding ion-ion lain. Ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  merencat proses degradasi. Keputusan juga menunjukkan cahaya matahari adalah setanding dengan cahaya ultralembayung. Kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  terbaik adalah  $5.0 \times 10^{-2}$  M dan semakin banyak  $\text{TiO}_2$  digunakan semakin baik peratus degradasi tirosina. Oleh itu kaedah optimum untuk proses degradasifoto ialah  $\text{Tr } 2.5 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 5.0 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{M}^{n+} 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Proses degradasifoto dikaji menggunakan spektroskopi ultralembayung-nampak pada julat panjang gelombang 400-200 nm.

**Kata kunci:** Tirosina, degradasifoto, serbuk  $\text{TiO}_2$ , akueus

**Abstract.** Amino acid is a basic component in plant or animal tissue. Tyrosine (Tr), an amino acid which contains aromatic ring, was chosen as a sample for a photodegradation process in an aqueous system. The purpose of the experiment is to study the effect of photocatalysis under UV ( $\lambda < 400$  nm) or sunlight on tyrosine. The experiment was carried out by using UV light, catalyst powder ( $\text{TiO}_2$ ), hydrogen peroxide  $\text{H}_2\text{O}_2$  and metal ions system. The addition of oxidising agent  $\text{H}_2\text{O}_2$  and metal ions such as  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  were used in order to achieve the most efficient system. Results showed that the system with added  $\text{H}_2\text{O}_2$  and metal ions such as  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  had successfully enhanced the process of the tyrosine photodegradation. Other metal ions system such as  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  were found to inhibit the degradation process. The results also showed that sunlight was comparable to ultraviolet light. The best  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was  $5.0 \times 10^{-2}$  M and the percentage of tyrosine degradation increased with the addition of more  $\text{TiO}_2$  by mass. Therefore, the optimum condition for tyrosine photodegradation process was in  $\text{Tr } 2.5 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 5.0 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{H}_2\text{O}_2 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ . The disappearance of tyrosine in the photo degradation process was monitored by UV-visible spectroscopy between 400-200 nm.

**Key words:** Tyrosine, photodegradation,  $\text{TiO}_2$  powder, akueus

<sup>1&2</sup> Jabatan Kimia, Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM, Skudai, Johor.

## 1.0 PENGENALAN

Hampir setiap hari kita sering dihidangkan dengan berita-berita tentang pencemaran yang berlaku di seluruh dunia. Dalam usaha untuk mencapai wawasan 2020, Malaysia pula telah menumpukan perhatian yang besar terhadap usaha membangunkan negara perindustrian serta memantapkan ekonomi yang sedia ada. Dalam kerancakan untuk mencapai pembangunan yang pesat ini, banyak pihak telah melupakan kepentingan alam sekitar. Kemusnahan hutan, pencemaran air dan udara daripada pelepasan sisa-sisa industri merupakan salah satu kesan daripada keghairahan manusia dalam mencapai matlamat yang diidamkan.

Agensi Perlindungan Alam Sekitar Amerika Syarikat (US EPA) telah menganggarkan, pada tahun 1980 sekurang-kurangnya 57 juta tan matriks daripada jumlah keseluruhan bahan buangan negara US boleh diletakkan dalam tiga kategori umum iaitu: Logam berat, contohnya plumbum (Pb), raksa (Hg), kadmium (Cd) dan nikel (Ni), hidrokarbon berklorin contohnya pestisid dan bifenil berpoliklorin dan bahan buangan nuklear, unsur radioaktif.

Pencemaran air dianggap sebagai antara pencemaran yang berada pada tahap terburuk dan telah menarik minat ahli-ahli sains untuk mengatasi masalah ini. Antara punca utama pencemaran air adalah dari bahan buangan industri yang mungkin mengandungi bahan-bahan kimia yang berbahaya dan mungkin juga daripada hidupan-hidupan akuatik itu sendiri. Hidupan laut merupakan satu campuran kompleks yang terdiri daripada komponen-komponen organik, komponen tak organik dan unsur-unsur lain. Pendedahan sebatian tersebut kepada cahaya boleh menghasilkan beberapa tindak balas kimia yang mana ada kalanya akan memburukkan lagi pencemaran air. Menyedari hakikat ini satu alternatif telah diperkenalkan iaitu, kaedah fotodegradasi menggunakan oksida semikonduktor [1]. Kaedah ini dikaji dengan pesatnya sejak dua dekad yang lalu. Telah terbukti daripada kajian bahawa pencemaran sistem akuatik dapat diatasi dengan kaedah pemangkinanfoto [2]. Kaedah ini didapati mempunyai beberapa kelebihan berbanding kaedah yang lain. Proses pengoksidaan mangkinfoto menggunakan tenaga kawalan (foton) didapati berupaya memusnahkan bahan toksik daripada bahan-bahan organik yang boleh membahayakan kesihatan dan persekitaran. Proses ini berlaku melalui penyerangan ke atas ikatan kimia bahan pencemar seperti alkohol, bahan pewarna dan sisa minyak, dengan menukar komponen toksik kepada sebatian yang tidak berbahaya seperti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ion halida, fosfat dan lain-lain [1].

Penemuan penggunaan teknik mangkinfoto  $\text{TiO}_2$  dalam membantu degradasi komponen toksik dalam medium akueus ini sekaligus telah menyediakan kaedah baru dalam perawatan air sisa. Secara tidak langsung kaedah ini juga sesuai untuk proses degradasi sebatian agrokimia. Ini kerana, dalam kaedah lain seperti proses biodegradasi, didapati lebih menghasilkan bahan perantaraan yang mungkin lebih toksik dan berbahaya daripada sebatian asal berlaku terutamanya kepada sebatian

agrokimia yang mengandung unsur nitrogen dan klorin yang boleh menghasilkan bahan perantara yang bersifat karsinogenik.

TiO<sub>2</sub> wujud dalam tiga bentuk hablur, iaitu rutil, anatas dan brookit, tetapi hanya fasa anatas aktif sebagai mangkinfoto kerana kumpulan OH yang banyak pada permukaan akan mempengaruhi kadar pembentukan radikal  $\cdot\text{OH}$ . Selain daripada itu, kadar penggabungan semula elektron dan liang positif ( $h^+$ ) adalah lebih kecil jika dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> jenis rutil. Permukaan fasa anatas yang lebih luas pula memudahkan OH<sup>-</sup> terjerap pada permukaan untuk memerangkap  $h^+$  dan seterusnya membentuk  $\cdot\text{OH}$  sebagai sumber proses pengoksidaan.

Keberkesanan TiO<sub>2</sub> anatas dalam mendegradasi bahan-bahan pencemar telah banyak dilaporkan. Bahan-bahan berbahaya seperti nitrofenol [2], asid benzoik [3] dan 4-klorofenol [4] telah berjaya didegradasikan kepada bahan-bahan yang tidak berbahaya dengan menggunakan mangkinfoto TiO<sub>2</sub> jenis anatas ini. Apabila ia disinarkan pada panjang gelombang di antara 200-400 nm, elektron pada petala terluarnya berpindah dari jalur valensi ke jalur konduksi lalu menghasilkan liang positif ( $h^+$ ). Proses fotodegradasi ini akan terhalang sekiranya pasangan cas ini bergabung semula. Tindak balas yang berlaku adalah sebagai berikut [3]:



Pemerangkapan elektron dan liang positif menghasilkan radikal-radikal bebas terutamanya radikal hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ) yang merupakan agen pengoksidaan yang kuat. Berikut merupakan mekanisme asas yang terlibat dalam proses fotodegradasi:



Dalam proses ini radikal  $\cdot\text{OH}$  akan bertindak balas dengan sebatian tirosina bagi membentuk sebatian yang ringkas dan lebih selamat seperti CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O dan NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sebagai produk akhir.

## 2.0 UJIKAJI

### 2.1 Bahan Kimia

Bahan kimia yang digunakan dalam ujikaji ini adalah berkualiti reagen analisis. Sampel tirosina yang digunakan adalah gred reagen daripada BDH Chemicals. Mangkin TiO<sub>2</sub>, merupakan mangkin komersial jenis P25 yang dibekalkan oleh Syarikat Degussa, Jerman dan mempunyai luas permukaan 55 m<sup>2</sup>/g. Larutan ion logam pula terdiri daripada logam garam nitrat yang dibekalkan oleh Syarikat Riedel-de-Haen, Jerman, manakala larutan hidrogen peroksida, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% w/w) yang digunakan dalam analisis ini adalah keluaran Sigma Chemicals, USA. Semua eksperimen dilakukan menggunakan air suling.

## 2.2 Proses Degradasi Mangkinfoto Tirosina

Sebelum ujikaji dijalankan, satu siri kepekatan tirosina disediakan daripada larutan stok. Larutan piawai tirosina yang telah disediakan dikalibrasi terlebih dahulu menggunakan spektroskopi ultralembayung (UV) pada panjang gelombang ( $\lambda$ ), 300 – 200 nm. Kepekatan larutan tirosina yang dipilih adalah  $2.5 \times 10^{-4}$  M.

Larutan tirosina (35 mL) dimasukkan ke dalam kelalang kon 50 mL seterusnya ditambah sebanyak 0.7 mL larutan ion logam  $1.0 \times 10^{-2}$  M, 0.7 mL larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5.0 \times 10^{-3}$  M dan 0.1050 g serbuk  $\text{TiO}_2$ . Campuran ini kemudian dikacau dengan menggunakan pengaduk bermagnet di atas plat pemanas. Sebanyak 5 mL sampel diambil sebagai bacaan awal sebelum sampel disinarkan dengan sumber cahaya lampu UV atau matahari. Bacaan dicatat dalam sela masa 30 minit selama 2 jam. Sampel (5 mL) yang diambil dituras melalui membran miliporos (0.2  $\mu\text{m}$ ) sebelum dianalisis. Sampel kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer ultralembayung-nampak (UV-Vis) dalam julat panjang gelombang 300 – 200 nm. Kaedah ini kemudian diulang semula menggunakan parameter yang berbeza sebagai berikut:

- (i) Sampel +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ion logam di bawah sinaran matahari.
- (ii) Sampel +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ion logam di bawah sinaran UV.
- (iii) Sampel +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ion logam di bawah lampu pendarfluor.
- (iv) Sampel +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ion logam di bawah keadaan gelap.
- (v) Sampel +  $\text{TiO}_2$  + ion logam +  $\text{H}_2\text{O}_2$  dengan kepekatan ( $5.0 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  dan  $5.0 \times 10^{-4}$ ) di bawah sinaran UV.
- (vi) Sampel + ion logam +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{TiO}_2$  dengan jisim (0.0500 g, 0.1050 g, 0.1500 g dan 0.2000 g) di bawah sinaran UV.

Sebagai ujian kawalan, pensampelan berikut dilakukan, iaitu:

- (i) Sampel sahaja di bawah sinaran UV.
- (ii) Sampel +  $\text{TiO}_2$  di bawah sinaran UV.
- (iii) Sampel +  $\text{TiO}_2$  di dalam keadaan gelap.
- (iv) Sampel +  $\text{TiO}_2$  + ion logam di bawah sinaran UV.

## 2.3 Penyediaan Larutan Stok Tirosina $2.5 \times 10^{-4}$ M

Sebanyak 0.0453 g tirosina ditimbang dan dilarutkan dengan air suling di dalam bikar 50 mL. Larutan kemudian dimasukkan ke dalam kelalang isi padu 1000 mL. Seterusnya air suling ditambahkan sehingga ke tanda senggatan.

## 2.4 Penyediaan $\text{H}_2\text{O}_2$ $5.0 \times 10^{-3}$ M

Sebanyak 0.0219 mL larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) dipipetkan ke dalam kelalang isi padu 50 mL. Air suling kemudian ditambah hingga ke tanda senggatan.

## 2.5 Penyediaan Larutan Ion Logam

Dalam kajian ini sebanyak lapan jenis ion logam telah dipilih untuk mengetahui ion logam manakah yang berpotensi membantu proses degradasi tirosina. Kepekatan ion logam yang digunakan ialah  $1.0 \times 10^{-2}$  M. Kuantiti ion logam yang digunakan untuk menyediakan 25 mL larutan ion logam disenaraikan dalam Jadual 1.

**Jadual 1** Senarai ion-ion logam yang digunakan dalam kajian

Bil	Ion logam	Sebatian ion logam	JMR(g mol <sup>-1</sup> )	Kuantiti jisim (g)
1	Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	249.69	0.0624
2	Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	278.01	0.0695
3	Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	189.38	0.0474
4	Co <sup>2+</sup>	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	281.10	0.0703
5	Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	222.99	0.0558
6	Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	290.71	0.0727
7	Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	308.47	0.0712
8	Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	169.87	0.0425

## 3.0 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Daripada kajian yang dijalankan, tirosina dapat didegradasikan dengan menggunakan kaedah pemangkinanfoto TiO<sub>2</sub> dengan penyinaran sinar ultralembayung (UV), agen pengoksidaan (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dan ion logam. Di samping itu, degradasifoto juga dilihat berlaku dengan berkesan di bawah sinaran matahari. Kepekatan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang digunakan dalam ujikaji ini adalah  $5.0 \times 10^{-3}$  M, manakala bagi ion logam adalah  $1.0 \times 10^{-2}$  M.

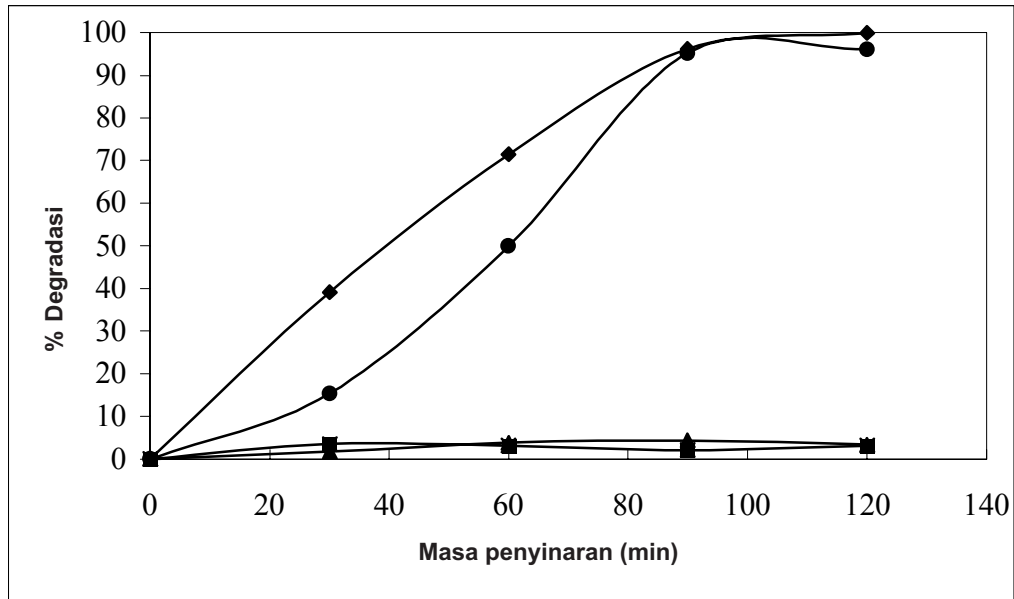
Kehadiran H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan ion logam jelas mempengaruhi kadar degradasi tirosina berbanding proses degradasi tanpa kehadiran komponen-komponen tersebut. Degradasi tirosina juga dijalankan tanpa TiO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> serta dalam keadaan gelap sebagai ujian kawalan.

### 3.1 Ujian Kawalan

Proses degradasifoto bagi tujuan kawalan untuk tirosina telah dijalankan dalam beberapa keadaan seperti ditunjukkan dalam Rajah 1.

Peratus degradasi dikira melalui formula berikut:

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{A_t - A_o \times 100}{M_o}$$



**Rajah 1** Graf peratus (%) degradasi Ti melawan masa penyinaran dengan ■ Tr sahaja, ◆ Tr + TiO<sub>2</sub> (UV), • Tr + TiO<sub>2</sub> (matahari) dan ▲ Tr + TiO<sub>2</sub> (gelap)

dengan

$A_0$  = Serapan awal,

$A_t$  = Serapan pada masa  $t$

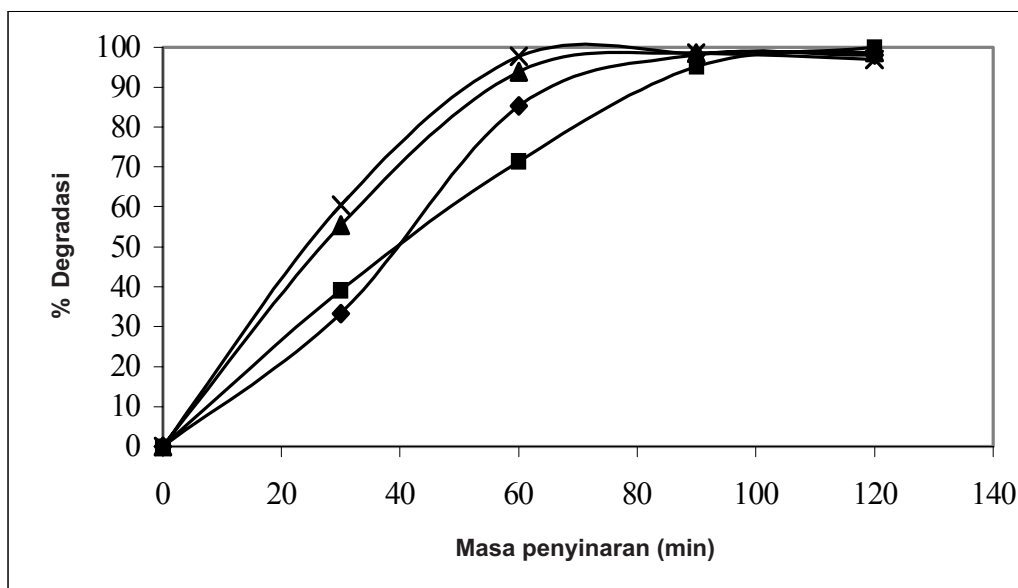
Daripada Rajah 1 didapati selepas 2 jam dibiarkan bertindak balas seolah-olah tiada proses degradasi berlaku dalam ujikaji tanpa menggunakan TiO<sub>2</sub>. Hasil yang sama juga diperolehi apabila sampel dibiarkan tanpa penyinaran sumber cahaya (gelap). Sebaliknya, apabila sampel tirosina yang mengandungi mangkin TiO<sub>2</sub> disinarkan dengan cahaya UV, peningkatan peratus degradasi berlaku dengan ketara, iaitu sebanyak 94.30% selepas 120 minit. Begitu juga apabila sampel dikenakan cahaya matahari (*rujuk* Rajah 1). Ini membuktikan mangkin TiO<sub>2</sub> bertindak sebagai mangkin-foto kerana ia hanya berfungsi apabila disinari dengan cahaya. Keputusan ini menunjukkan spesies aktif yang bertanggungjawab dalam proses pengoksidaan seperti  $\cdot\text{OH}$  dan  $\cdot\text{O}_2^-$  tidak wujud. Sebaliknya apabila sistem disinari dengan cahaya UV, pembentukan  $\cdot\text{OH}$  dan  $\cdot\text{O}_2^-$  terjadi melalui tindak balas dalam Persamaan 1, 3, 4 dan 5.



Keadaan yang sama dapat dilihat dalam tindak balas Tr + TiO<sub>2</sub> + ion logam. Meskipun terdapat ion logam sebagai ko-mangkin namun proses degradasi hanya berlaku dengan kehadiran cahaya. Ini jelas menunjukkan TiO<sub>2</sub> akan bertindak sebagai mangkin dengan bantuan cahaya.

Peratus degradasi tirosina yang tinggi ini disokong oleh kajian yang telah dilakukan oleh penyelidik lain. Menurut Hidaka *et al.*, [5] surfaktan anion yang mengandungi kumpulan penarik elektron, contohnya ion sulfinat dan sulfat, mudah mengalami degradasi foto. Selain itu, penguraian sebahagian substrat akan menyebabkan larutan menjadi berasid kerana penghasilan bahantara asid organik dan keupayaan permukaan zarah  $\text{TiO}_2$  menjadi bercas positif. Dengan itu, surfaktan anion tersebut akan lebih mudah terjerap pada permukaan zarah  $\text{TiO}_2$  yang bercas positif. Tirosina yang mempunyai kumpulan penarik elektron  $-\text{NH}_2$  dan  $\text{COO}^-$  dijangka akan mudah mengalami fotodegradasi.

Selain daripada itu, jisim  $\text{TiO}_2$  yang digunakan juga didapati telah mempengaruhi kadar degradasi tirosina. Daripada ujikaji yang dijalankan didapati pertambahan jisim  $\text{TiO}_2$  telah meningkatkan kadar degradasi. Ini jelas dilihat pada data yang diperolehi daripada tindak balas menggunakan 0.2000 g  $\text{TiO}_2$  telah menunjukkan peratus degradasi terbaik, iaitu 60.48% dalam masa 30 minit. Ini diikuti dengan jisim  $\text{TiO}_2$  sebanyak 0.1500 g, 0.1050 g dan 0.100 g yang menghasilkan peratus degradasi masing-masing sebanyak 55.40%, 39.14%, dan 33.27%. Rajah 2 menunjukkan graf kesan jisim  $\text{TiO}_2$  ke atas kadar degradasi tirosina.



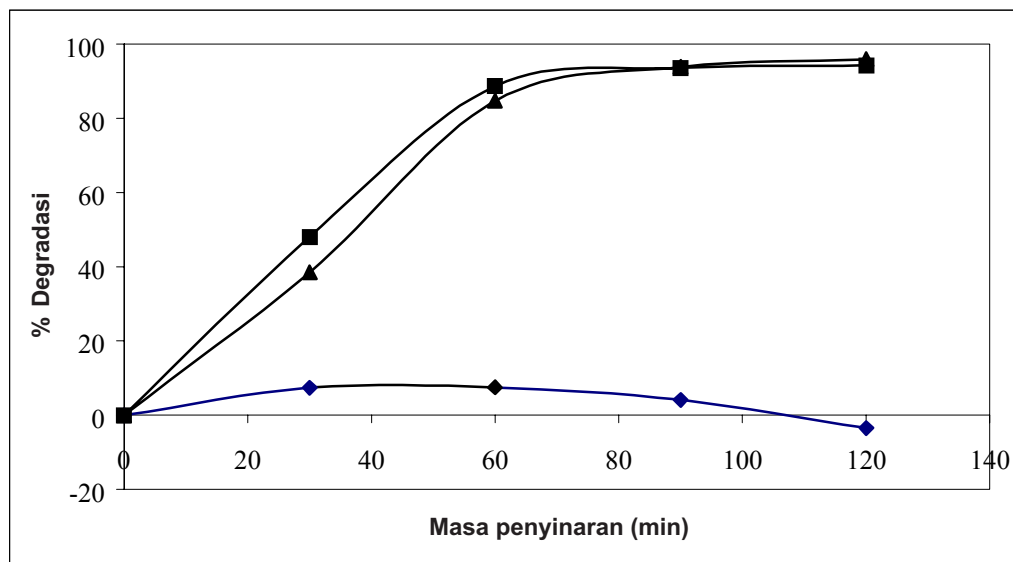
**Rajah 2** Graf peratus degradasi Tirosina melawan masa penyinaran (lampu UV) bagi jisim  $\text{TiO}_2$  yang berbeza dengan  $\times$  0.2000 g,  $\blacktriangle$  0.1500 g,  $\blacksquare$  0.1050 g dan  $\blacklozenge$  0.1000 g

### 3.2 Fotodegradasi Tirosina dalam Sistem Cahaya + TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ujikaji juga dijalankan dengan menambahkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai agen pengoksidaan untuk mengetahui sama ada penambahan agen pengoksidaan ini berupaya membantu proses degradasi tirosina. Daripada ujikaji yang dijalankan didapati penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> telah membantu proses degradasi dengan peningkatan peratus degradasi sebanyak 1.68%. Hasil ujikaji ditunjukkan dalam Rajah 3.

Hasil ini disokong kajian yang telah dilakukan oleh Tanaka *et al.*, [2] dalam proses fotodegradasi komponen nitrofenol, yang mana kadar degradasi meningkat dengan penambahan mangkinfoto dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berbanding dengan penambahan mangkinfoto sahaja. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berfungsi sebagai ko-mangkin yang bertindak sebagai sumber penghasilan radikal ·OH yang akan mempercepatkan kadar fotodegradasi dengan cara menghalang atau mengurangkan kadar penggabungan semula elektron dengan liang positif pada mangkin foto TiO<sub>2</sub> yang boleh merencatkan proses degradasi.

Mekanisme pembentukan radikal ·OH daripada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adalah seperti berikut: Tindak balas pemangkinan foto pada TiO<sub>2</sub> dimulakan dengan pengujaan foto TiO<sub>2</sub> yang mana akan menghasilkan elektron dan liang positif (Persamaan 1). Dengan kehadiran O<sub>2</sub> yang terlarut dalam larutan akueus, spesies ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> pula terhasil (Persamaan 5). Dengan penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tindak balas berikut pula berlaku (Pers. 6 dan 7).



**Rajah 3** Graf peratus degradasi Tr melawan masa penyinaran (Lampu UV) dengan ◆ Tr sahaja  
▲ Tr + TiO<sub>2</sub> dan ■ Tr + TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



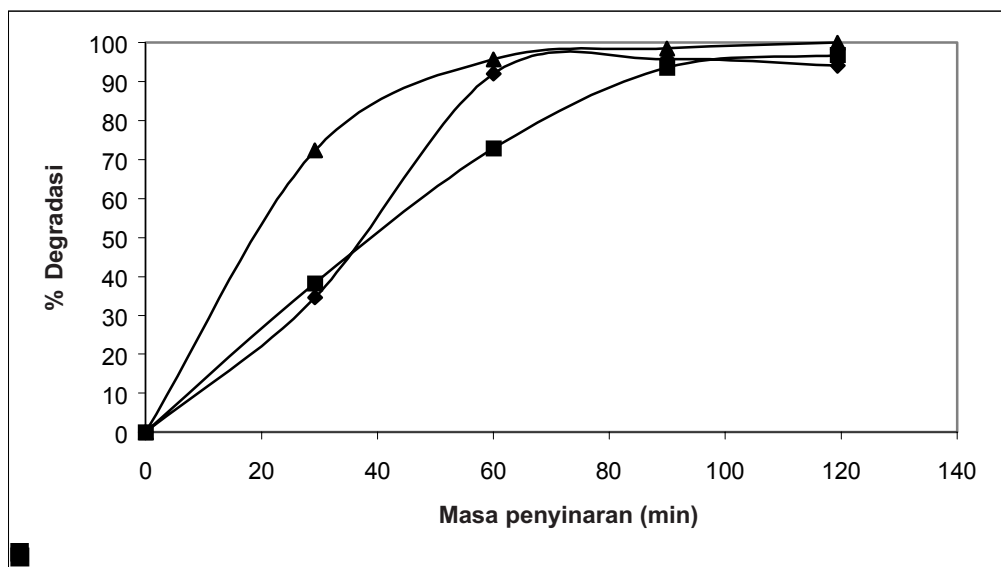
Di samping itu, liang positif juga membentuk  $\cdot\text{OH}$  melalui tindak balasnya dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Pers. 8).



Radikal  $\cdot\text{OH}$  inilah yang bertanggungjawab dalam proses pengoksidaan asid amino. Tirosina akan diserang oleh radikal  $\cdot\text{OH}$ .

Kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  juga didapati mempengaruhi kadar degradasi tirosina. Ini ditunjukkan dalam Rajah 4 yang mempamerkan tiga keadaan tindak balas menggunakan kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang berbeza.  $\text{H}_2\text{O}_2$  dengan kepekatan  $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  memberikan peratus degradasi 100.00% berbanding dengan kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  dan  $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , masing-masing mencatat peratus degradasi yang tinggi sebanyak 99.94% dan 97.41% dalam tempoh tindak balas yang sama, iaitu selama 2 jam.

Ini menunjukkan semakin tinggi kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang digunakan, kadar degradasi semakin meningkat. Ini mungkin disebabkan penambahan kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  akan menggalakkan penghasilan  $\cdot\text{OH}$  yang lebih banyak (*rujuk* Pers. 6 dan 7), seterusnya membantu proses degradasi yang dijalankan. Namun demikian, hanya terdapat sedikit perbezaan bacaan antara ketiga-tiga data tersebut selepas 60 minit. Ini bersesuaian dengan dapatan Tanaka *et al.*, [6], untuk sampel kajian dengan kepekatan  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang boleh digunakan adalah antara  $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  hingga  $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



**Rajah 4** Graf peratus degradasi Tr melawan masa penyinaran (lampu UV) bagi sistem Tr +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ion  $\text{Ni}^{2+}$  dengan kepekatan  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang berbeza dengan  $\blacklozenge$   $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\blacksquare$   $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  dan  $\blacktriangle$   $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

### 3.3 Fotodegradasi Tirosina dalam Sistem Cahaya + TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Ion Logam

Kehadiran ion logam dalam sistem degradasifoto menyebabkan peningkatan kadar degradasi tirosina. Menurut Butler *et al.*, [7], kehadiran ion logam akan menghalang elektron yang teruja dan lubang positif bergabung semula pada permukaan mangkin-foto. Jika berlaku penggabungan semula antara pasangan elektron dan lubang positif, proses tindak balas pemangkinan foto ini akan terencat.

Di sini ion-ion logam bertindak sebagai ko-mangkin yang akan memerangkap elektron bagi menghalang proses penggabungan semula antara elektron dan lubang positif. Ion logam juga bertindak sebagai mangkin dalam mempercepatkan proses pemecahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> untuk menjanakan radikal ·OH. Proses ini akan meningkatkan kadar pembentukan radikal ·OH yang akan membantu proses degradasi. Bagaimana ion logam dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berfungsi sebagai ko-mangkin terhadap TiO<sub>2</sub> belum diketahui dengan jelas dan masih di dalam kajian.

Walau bagaimanapun, anggapan dibuat bahawa pada mulanya akan berlaku tindak balas penurunan ke atas ion logam oleh elektron dalam jalur konduksi. Seterusnya ion logam yang terturun itu akan mendorong pembentukan radikal ·OH daripada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apabila bertindak balas dengannya. Ini dapat dilihat daripada tindak balas reagen Fenton pada Persamaan 9 dan 10 [8].



Analogi ini boleh digunakan dalam menerangkan mekanisme tindak balas ion-ion logam yang lain dengan larutan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Contoh lain adalah penurunan Cu<sup>2+</sup> kepada Cu<sup>+</sup> sebelum pembentukan radikal ·OH sebagai berikut (Persamaan 11 dan 12).



Daripada lapan ion logam yang dikaji, didapati ion logam nikel(II) menunjukkan keputusan yang terbaik dengan kadar degradasi mencapai 99.94% berbanding sistem Tr tanpa ion logam yang hanya mencatat peratus degradasi sebanyak 95.96% setelah 2 jam bertindak balas. Ini diikuti dengan ion logam ferum(II) (97.67%). Walau bagaimanapun, tidak semua ion-ion logam yang digunakan memberi hasil yang baik. Ion logam yang menunjukkan peratus perubahan degradasi negatif ialah Ag<sup>+</sup> memberikan kadar degradasi (94.86%) diikuti oleh ion Co<sup>2+</sup> (94.12%), ion Cu<sup>2+</sup> (92.31%), ion Mn<sup>2+</sup> (92.12%), ion Zn<sup>2+</sup> (92.08%) dan ion Cd<sup>2+</sup> (90.77%). Data peratus degradasi ditunjukkan dalam Jadual 2.

Ni<sup>2+</sup> dan Fe<sup>2+</sup> menunjukkan perubahan peratus degradasi positif, iaitu 3.98% dan 1.71%, manakala ion logam lain seperti Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> dan Cd<sup>2+</sup> pula menunjukkan kadar perubahan peratus degradasi negatif sebagaimana yang

**Jadual 2** Peratus degradasi dalam sistem  $\text{Tr} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{\text{n}+}$ 

Ion logam	Masa penyinaran (min)			
	30	60	90	120
$\text{Ni}^{2+}$	39.14%	71.41%	95.16%	99.94%
$\text{Fe}^{2+}$	44.20%	71.21%	93.27%	97.67%
$\text{Ag}^+$	54.77%	91.37%	92.92%	94.86%
$\text{Co}^{2+}$	23.59%	60.59%	92.75%	94.12%
$\text{Cu}^{2+}$	26.23%	55.06%	56.08%	92.31%
$\text{Mn}^{2+}$	34.39%	77.99%	91.6%	92.12%
$\text{Zn}^{2+}$	39.63%	81.51%	87.64%	92.08%
$\text{Cd}^{2+}$	23.27%	42.55%	50.25%	90.77%

ditunjukkan dalam Jadual 3. Ini menunjukkan hanya ion logam  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$  sahaja yang membantu proses degradasi tirosina sedangkan logam-logam yang lain tidak membantu.

Peratus perubahan negatif (kesan fotodegradasi negatif) terjadi mungkin disebabkan berlakunya perpindahan elektron ke dalam lubang positif. Keadaan ini akan mengurangkan hasil pengeluaran radikal  $\cdot\text{OH}$  yang akhirnya akan merendahkan kadar fotodegradasi.

**Jadual 3** Perubahan peratus degradasi bagi tindak balas  $\text{Tr} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{\text{n}+}$ .

Ion logam, $\text{M}^{\text{n}+}$	$\text{D}_m$ (%)	$\text{D}_m - \text{D}_o$ (%)	$\text{E}^\circ$ (V)
$\text{Ni}^{2+}$	99.94	3.98	-0.25
$\text{Fe}^{2+}$	97.67	1.71	-0.44
$\text{Ag}^+$	94.86	-1.10	+0.80
$\text{Co}^{2+}$	94.12	-1.84	-0.28
$\text{Cu}^{2+}$	92.31	-3.65	+0.34
$\text{Mn}^{2+}$	92.12	-3.84	-1.18
$\text{Zn}^{2+}$	92.08	-3.88	-0.76
$\text{Cd}^{2+}$	90.77	-5.19	-0.40

$\text{D}_o$  = Peratus degradasi bagi tindak balas ( $\text{Tr} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) ( $\text{D}_o = 95.96\%$ )

$\text{D}_m$  = Peratus degradasi bagi tindak balas ( $\text{Tr} + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{\text{n}+}$ )

+ = Kadar degradasi meningkat

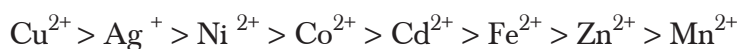
- = Kadar degradasi menurun

Kesan ion logam yang membantu proses degradasi tirosina ini boleh dijelaskan berdasarkan kepada data keupayaan penurunan piawai,  $E^\circ$  bagi ion logam tersebut. Namun demikian, data ini sahaja tidak dapat digunakan untuk menerangkan peranannya dalam meningkatkan kadar fotodegradasi. Ini disokong oleh kajian ke atas proses degradasi klorobenzena [9] yang menunjukkan hanya ion kuprum sahaja yang mengikuti data SRP (keupayaan penurunan piawai) ini sedangkan ion-ion logam lain tidak. Hasil kajiannya mendapati ion  $\text{Cu}^{2+}$  adalah terbaik diikuti oleh ion  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ . Sebaliknya kajian degradasi sebatian dodesilbenzena sulfonat [10] mendapati ion-ion logam yang dipilih telah mematuhi data SRP, iaitu ion  $\text{Cu}^{2+}$  adalah terbaik, diikuti oleh ion  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$ . Dalam degradasi tirosina, keupayaan ion logam tidak mengikut urutan nilai SRP dengan ion  $\text{Ni}^{2+}$  mendahului ion  $\text{Fe}^{2+}$  diikuti  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$ . Ini jelas menunjukkan nilai SRP sahaja tidak mencukupi untuk menerangkan peranannya dalam tindak balas fotodegradasi. Sebagai contoh, ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$  masing-masing mempunyai nilai SRP negatif, tetapi memberikan peratus degradasi terbaik. Jadual 4 menunjukkan nilai keupayaan penurunan piawai bagi beberapa ion logam.

Nilai keupayaan penurunan piawai yang semakin positif bagi suatu ion logam menunjukkan bahawa ion logam tersebut adalah mudah untuk diturunkan. Kebolehan ion logam untuk diturunkan ini sekaligus akan memudahkan elektron diperangkap dan mengelakkan penggabungan semula antara elektron dengan lubang positif. Namun demikian, dalam degradasi tirosina ini tidak semua ion logam yang digunakan, mengikut urutan nilai  $E^\circ$  di atas. Berdasarkan nilai  $E^\circ$  sepatutnya urutan keupayaan logam adalah sebagai berikut:

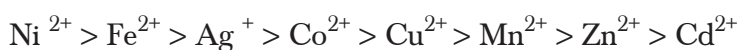
**Jadual 4** Kolerasi antara  $E^\circ$  (Volt) bagi ion logam dengan peratus degradasi  $T_r$  selama 2 jam penyinaran

Sistem redoks	Keupayaan penurunan Piawai, $E^\circ$ (Volt)	Peratus degradasi selepas 2 jam penyinaran (%)
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0.25	99.94
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0.44	97.67
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	+0.80	94.86
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0.28	94.12
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0.34	92.31
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1.18	92.12
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0.76	92.08
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0.40	90.77



Keupayaan tindak balas secara spontan berkurang

Namun hasil kajian ke atas degradasi tirosina adalah



Keupayaan tindak balas secara spontan berkurang

Keadaan ini terjadi mungkin disebabkan  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$  yang mempunyai nombor pengoksidaan +2 boleh mengalami tindak balas redoks iaitu tindak balas pengoksidaan dan tindak balas penurunan sedangkan data SRP hanya menunjukkan nilai tindak balas penurunan sahaja. Tindak balas pengoksidaan ke atas  $\text{Ni}^{2+}$  akan menghasilkan  $\text{Ni}^{3+}$  (Pers. 13), manakala tindak balas penurunan oleh  $\text{Ni}^{2+}$  akan menghasilkan  $\text{Ni}^+$  (Pers. 14).



Begitu juga dengan  $\text{Fe}^{2+}$  yang akan membentuk sama ada  $\text{Fe}^+$  melalui tindak balas penurunan atau  $\text{Fe}^{3+}$  melalui tindak balas pengoksidaan.

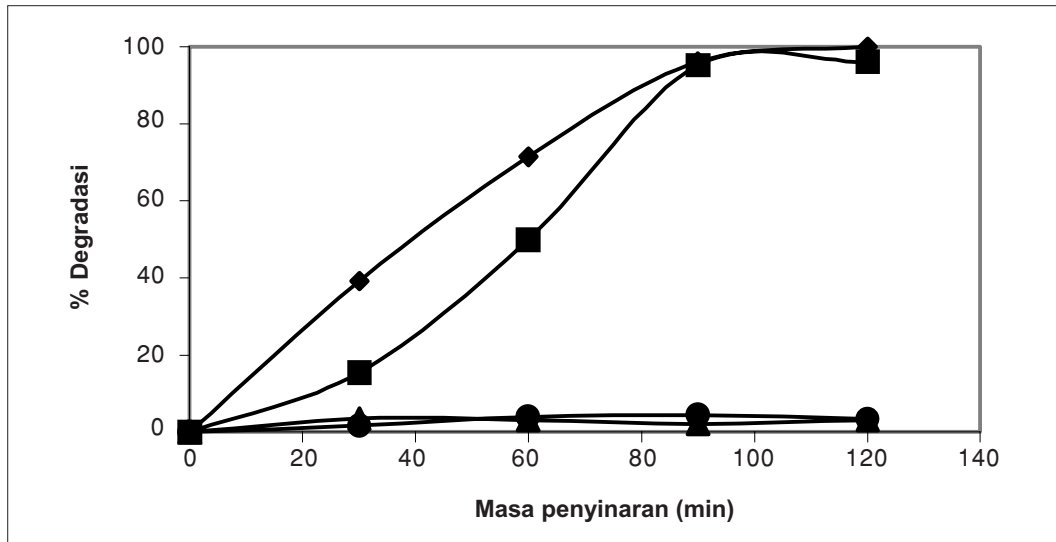
Selain daripada keupayaan ion logam, substrat yang berbagai-bagai akan memberikan hasil yang berbeza-beza [8]. Sebagai contoh, ion  $\text{Co}^{2+}$  adalah terbaik dalam degradasi 4-nitrofenol [11], ion  $\text{Pb}^{2+}$  dalam asulam [12,13], ion  $\text{Cu}^{2+}$  dalam dodesilbenzena sulfonat [10] dan ion  $\text{Fe}^{2+}$  dalam sistem parakuat [14,15].

### 3.4 Kesan Cahaya Matahari Ke Atas Degradasi Tirosina

Kajian juga dijalankan untuk mengetahui kesan cahaya matahari ke atas degradasi tirosina. Keputusan mendapati tirosina dapat didegradasikan di bawah sinaran UV dan sinaran matahari, manakala degradasi seolah-olah tidak berlaku apabila sistem diletakkan di bawah lampu pendarfluor dan dalam keadaan gelap. Peratus degradasi rendah jika disinari cahaya matahari pada waktu pagi (minit < 90), kerana keamatan cahaya UV rendah. Peratus degradasi menggunakan cahaya matahari adalah setanding dengan lampu UV yang digunakan, kerana cahaya matahari dapat membekalkan cahaya dengan tenaga yang setara lampu UV. Rajah 5 menunjukkan kesan cahaya ke atas degradasi tirosina. Hasil ini disokong oleh Adilah [13] dalam sistem asulam, Ngooi [15] dalam sistem parakuat dan Rusmidah [16] bagi sistem triptofan.

#### 4.0 KESIMPULAN

Tirosina telah dapat didegradasikan dengan menggunakan kaedah pemangkinanfoto. Sistem Tr + TiO<sub>2</sub> (cahaya) menunjukkan kadar degradasi yang baik, iaitu sebanyak 94.3% jika dibandingkan dengan Tr + TiO<sub>2</sub> (gelap) sebanyak 0.37%.



**Rajah 5** Graf peratus degradasi Ti melawan masa penyinaran bagi sistem Tr + TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ion Ni<sup>2+</sup> dengan punca sinaran berbeza ◆ UV, ■ matahari dan ○ lampu pendarfluor dan ● gelap

Jisim TiO<sub>2</sub> yang digunakan juga mempengaruhi kadar degradasi yang mana penambahan jisim TiO<sub>2</sub> telah meningkatkan kadar degradasi tirosina.

Daripada kajian yang dijalankan didapati penambahan agen pengoksidaan seperti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juga menunjukkan peningkatan degradasi yang ketara jika dibandingkan dengan sistem tanpa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kepekatan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juga didapati mempengaruhi kadar degradasi yang mana penambahan kepekatan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> telah meningkatkan kadar degradasi tirosina ini.

Selain daripada itu, penambahan ion logam juga didapati telah mempengaruhi proses degradasi. Daripada kajian yang dilakukan ke atas lapan jenis ion logam didapati penambahan ion Ni<sup>2+</sup> dan Fe<sup>2+</sup> sahaja membantu proses degradasi ini sedangkan ion logam lain seperti Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> dan Ag<sup>+</sup> tidak membantu sebagaimana yang diharapkan. Hasil kajian juga menunjukkan tiada kaitan mudah di antara nilai keupayaan penurunan piawai, E<sup>o</sup> dengan peratus degradasi tirosina.

Oleh itu, jelaslah kaedah pemangkinanfoto menggunakan TiO<sub>2</sub> ini berjaya mendegradasikan tirosina dan mangkin ini mungkin boleh digunakan dalam kajian rawatan pencemaran air yang melibatkan bahan-bahan organik.

**PENGHARGAAN**

Penulis merakamkan penghargaan kepada Jabatan Kimia, melalui vot pembangunan jabatan dan RMC-Vot 72372 bagi membiayai penyelidikan ini.

**RUJUKAN**

- [1] Fox, M. A. and M. T. Dulay. 1993. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93: 341-357.
- [2] Tanaka, K., W. Luesiwang and T. Hisanaga. 1997. Photocatalytic Degradation of Mono-, Di- and Trinitrophenol in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Suspension. *J. Mol. Catal. A:Chemical.* 122: 67-74.
- [3] Prevot, A. B. and E. Pramauro. 1999.  $\phi$  Analytical Monitoring of Photocatalytic Treatment Degradation of 2,3,6-Trichlorobenzoic Acid in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Dispersions. *Talanta.* 48: 847-857.
- [4] Al-Sayyed, J. Christopher and P. Pichat. 1991. Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4 - Chlorophenol in Water. *J. Photochem and Photobiol A: Chem.* 58: 99-114.
- [5] Hidaka, H., S. Suenaga and S. Yamada. 1990. Photodegradation of surfactants Part IV Complete Photocatalytic Degradation of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactant in Aqueous Semiconductor Dispersion. *J. of Mol. Cat.* 59: 279-290.
- [6] Tanaka, K., T. Hisanaga and K. Harada. 1989. Photocatalytic Degradation of Organohalide Compounds in Semiconductor Suspension With Added Hydrogen Peroxide. *New. J. Chem.* 13: 5.
- [7] Butler, E. C. and A. P. Davis. 1998. Photocatalytic Oxidation in Aqueous Titanium suspensions: The Influence of Dissolved Transition Metals. *J. Photochem. And Photobiol. A:Chem.* 70: 273-283.
- [8] G. Ruppert and R. Bauer. 1993. The Photo-Fenton Reaction - An Effective Photochemical Waste Water treatment Process. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 73: 75-78.
- [9] Mohd Fauze b. Mohd Ayob. 1999. *Fotodegradasi Klorobenzena Menggunakan Titanium Dioksida Di Dalam Sistem Aqueus.* Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda. 21-26.
- [10] Yusnita bt Juahir. 1999. *Sintesis, Pencirian dan Kajian Fotodegradasi Bagi Mangkin Berasaskan Titanium Dioksida Terhadap Sebatian Dodesilbenzena Sulfonat.* Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana, 107-115.
- [11] Abdul Ghani b. Ahmad. 1999. *Proses Degradasi 4-nitrofenol Menggunakan Mangkinfoto Berasaskan  $\text{TiO}_2$ .* Universiti teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda. 28-30.
- [12] Hisanaga, T., K. Tanaka and P. Pichat. 1994. Photocatalytic Degradation of the Pesticides Asulam and Diazinon in  $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspensions. *J. Photochem and Photobiol A: Chem.* 3: 465-478.
- [13] Adilah Haji Abdul Aziz. 1999. *Sintesis dan Pencirian Mangkin  $\text{TiO}_2$  dan Kajian Fotodegradasi Racun Mahluk Perosak.* Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana. 96-107.
- [14] Rusmidah Ali., Wan Azelee Wan Abu Bakar, Zainab Ramli, Ganesh Subramaniam, and Keichi Tanaka. 1999. *Degradasifoto Parakuat Menggunakan  $\text{TiO}_2$  Saput Nipis.* *Jurnal Teknologi.* 32(C): 55-74.
- [15] Ngooi Siew Ying. 2000. *Degradasi Parakuat Diklorida Menggunakan Mangkinfoto Berasaskan Serbuk Titanium Dioksida.* Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda. 40-43.
- [16] Rusmidah Ali dan Stephanie Koey Poh Li. 2001. Degradasi Triptofan Menggunakan Mangkinfoto Berasaskan Serbuk Titanium Dioksida. *Buletin Kimia.* 16(1 & 2): 15-20.