

## Penentuan Karbon Organik Total Melalui Oksidasi Secara Fotokatalitik-Konduktometri

Jarnuzi Gunlazuardi<sup>1</sup>, Faizal Hari Fajar<sup>1</sup> dan Heny Suseno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Indonesia, Kampus Baru UI-Depok  
16424, Indonesia

[jarnuzi@makara.cso.ui.ac.id](mailto:jarnuzi@makara.cso.ui.ac.id)

<sup>2</sup> Center for Research and Development of Isotopes and Radiation Technologies  
National Nuclear Energy Agency, Jakarta, Indonesia

### Abstrak

Kandungan karbon organik total (KOT) merupakan salah satu parameter penting bagi kriteria kualitas air. Dalam penelitian ini telah dikembangkan metoda penentuan KOT didalam air, dimana zat organik dalam sample dioksidasi secara fotokatalisis dan karbon dioksida hasil oksidasinya ditentukan secara konduktometri. Unit pengoksidasi yang digunakan berupa reaktor kolom gelas yang bagian dinding dalamnya dilapisi film TiO<sub>2</sub> dan lampu uv "black light" sebagai sumber fotonya. Uji kinerja sistem yang dikembangkan menunjukkan bahwa pada kisaran 10 s/d 100 ppm TOC (total organic content) mempunyai linieritas yang baik dan hasilnya tidak berbeda secara signifikan dibandingkan dengan KOT atasu TOC meter komersial sejenis tetapi menggunakan sistem fotokatalis berbentuk suspensi (ANATOC). Dengan menggunakan katalis lapisan tipis yang diimobilisasi maka problem penyumbatan reaktor dapat dihindari dan penghematan penggunaan katalis, karena tidak perlu menginjeksikan suspensi katalis setiap kali analisis seperti pada sistem suspensi.

### Abstract

Total organic carbon (TOC) content is considered as one of important parameter in water quality. This research developed a method to determine of TOC, in which the organic content was oxidized by photocatalytic oxidation and produced carbon dioxide measured by mean conductometry technique. The oxidation unit employing in the proposed method was a glass column reactor, in which the TiO<sub>2</sub> film was coated on to its inner wall, and the uv black light as a photon source. Preliminary result on the method performance test indicate that in the range between 10 to 100 ppm a good linearity was achieved and had a good agreement compared to that of measured by a commercial TOC meter with similar method but employing TiO<sub>2</sub> in a slurry system (ANATOC). By employing immobilized TiO<sub>2</sub> thin film a problem on column reactor stacking, as did in slurry system, could be eliminated and no necessary to add catalyst suspension in each analysis.

### 1. Pendahuluan

KOT merupakan salah satu parameter penting sebagai kriteria kualitas air untuk berbagai peruntukan, seperti pada air minum, air kebutuhan dan/atau buangan industri. Umumnya disepakati bahwa nilai KOT digunakan sebagai indikator umum bagi kontaminasi air oleh zat organik *volatile* dan *nonvolatile*<sup>1,2</sup>. Dalam kontek ini, sangat diperlukan metoda yang sederhana, cepat dan murah untuk menentukan KOT dalam air pada berbagai peruntukan (mulai dari air buangan industri dengan KOT

**Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia , 28-29 Mei, 2002  
Di UPI, Bandung**

yang tinggi sampai pada *ultra pure water* dengan kandungan KOT yang sangat rendah) tanpa kehilangan sensitivitasnya.

Secara umum penentuan KOT meliputi dua tahap utama, yaitu konversi zat organik menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O dan penentuan kuantitatif CO<sub>2</sub> yang dihasilkannya. Konversi zat organik menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu oksidasi kimiawi,<sup>3,4</sup> pembakaran *thermal*,<sup>5,6</sup> pirolisis,<sup>7</sup> fotodekomposisi,<sup>8,9</sup> dan oksidasi fotokatalitik.<sup>10</sup> Oksidasi secara kimiawi hanya terbatas pada zat organik yang *non-volatile*, pembakaran *thermal* memerlukan energi besar untuk mencapai suhu tinggi di ruang pembakaran, pirolisis hanya dapat menampung jumlah sampel yang kecil dan sensitivitasnya sulit ditingkatkan jika berhadapan dengan sample dengan KOT yang sangat rendah, fotooksidasi memerlukan lampu uv berenergi tinggi (UV-C) untuk memperoleh oksidasi sempurna. Cara oksidasi fotokatalitik yang dipilih pada penelitian ini mempunyai keuntungan karena dapat bekerja pada suhu kamar, menggunakan sumber foton berenergi rendah (UV-A). Energi foton dengan  $\lambda < 410$  nm diperlukan untuk mengaktifkan katalis TiO<sub>2</sub> menghasilkan spesi pengoksidasi kuat yang akan memineralisasi zat organik menghasilkan CO<sub>2</sub>. Sistem yang dikembangkan dapat menangani sample dengan volume cukup besar tetapi juga dapat hanya memerlukan jumlah sample dengan volume kecil, dan dapat mengakomodasikan baik senyawa *volatile* maupun *non-volatile*.

Karbon dioksida yang dihasilkan, secara umum, dapat diukur dengan cara *non dispersive infra red (NDIR) absorption spectrometry*,<sup>11,12</sup> konduktifitas *thermal*,<sup>13</sup> atau ditentukan secara titrasi volumetri<sup>14,15</sup> gravimetri,<sup>16</sup> dan berbagai metoda ion kromatografi,<sup>17-22</sup> setelah CO<sub>2</sub> nya diabsorpsi kedalam larutan asam atau basa. NDIR, konduktifitas *thermal*, dan ion kromatografi memerlukan alat analisa yang cukup mahal. Titimetri dan gravimetri tidak dapat memberikan sensitivitas yang memadai jika berhadapan dengan sample ber KOT sangat rendah. Dalam penelitian ini penentuan CO<sub>2</sub> dilakukan dengan cara konduktometri<sup>23</sup> yang sederhana dan murah namun cukup sensitif, setelah CO<sub>2</sub> nya ditampung secara langsung kedalam air murni bebas mineral.

## **2. Percobaan**

### **2.1. Imobilisasi lapisan tipis TiO<sub>2</sub> pada dinding bagian dalam kolom gelas.**

Pelapisan TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan metoda *sol-gel* menggunakan prekursor 0,5 M titanium(IV) diisopropoksi bis asetil asetonat (TAA, Aldrich) dalam pelarut etanol dan propanol ekvolum. Dinding bagian dalam kolom yang telah dibersihkan dengan asam mineral, air *demineral* dan pelarut organik kemudian dikeringkan. Kedalam kolom gelas (pyrex dan/atau kuarsa) yang telah bersih dimasukkan larutan prekursor dan didiamkan beberapa saat. Larutan prekursor lalu dikeluarkan dan dinding bagian kolom dikeringkan bertahap mulai dari suhu kamar sampai pada suhu 120<sup>o</sup> C. Kedalam kolom kemudian dilairkan udara dan/atau oksigen murni sambil dipanaskan hingga temperature mencapai 400<sup>o</sup> C dan ditahan sampai lapisan berwarna hitam dan/atau abu-abu semua berubah menjadi putih dan trasnparan. Pelapisan diulangi sampai sebanyak lima kali.

### **2.2. Karakterisasi lapisan tipis TiO<sub>2</sub> pada dinding bagian dalam kolom.**

Keberadaan lapisan tipis pada dinding bagian dalam kolom dikarakterisasi menggunakan spektrometri UV-Vis (sesuai energi gapnya), SEM- *Scanning Electron Microscope*- (profile/topografi permukaan lapisan tipis dan ketebalannya), dan XRD- *X ray Diffractometer*- (identitas keberadaan bentuk kristal rutil dan/atau anatase).

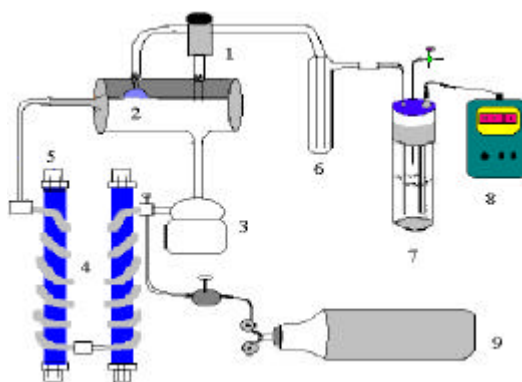
**Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia , 28-29 Mei, 2002  
Di UPI, Bandung**

Pemeriksaan spektrum UV-Vis dilakukan dengan memotong sebagian kolom dan membelahnya menjadi dua bagian, lalu menempatkannya pada jalan sinar dalam kompartement sample dan menggunakan pembanding udara dan/atau kolom gelas yang tidak dilapisi. Pemeriksaan SEM dilakukan dengan spesimen yang mirip dengan yang digunakan pada pemeriksaan UV-Vis. Sedangkan pemeriksaan XRD dilakukan terhadap bubuk yang dikelupas dari film TiO<sub>2</sub>.

### **2.3. Pengujian kinerja reaktor**

#### **2.3.1. Konfigurasi reaktor**

Konfigurasi reaktor terdiri dari dua kumparan kolom gelas yang dinding bagian dalamnya dilapisi TiO<sub>2</sub> disambung secara seri. Setiap kumparan reaktor meliliti lampu uv black light dan masing-masing berdaya 8 watt. Reaktor bersistem *loop* dengan menggunakan sirkulator pompa periltastik dan *reservoir* penyangga berkemampuan sebagai *gas separator*. Karbon dioksida yang dipisahkan dari *gas separator* dilairkan kedalam cairan penampung sekaligus berfungsi sebagai sel konduktifitas yang dikontrol dengan digital konduktometer.



**Gambar 1.** Diagram skematik alat pengukur kandungan KOT dalam air. [Keterangan: 1: sampel port; 2: sampel *reservoir* dan *gas separator*; 3: Pompa sirkulasi ; 4: reaktor kolom gelas kuarsa/pyrex (yang dinding bagian dalamnya dilapisi TiO<sub>2</sub>); 5: uv-black light lamp; 6: *Safety trap*; 7: Sel konduktifitas; 8: Konduktan meter; dan 9 : Tabung oksigen.]

#### **23.2. Pengujian kinerja reaktor**

Sebelum digunakan sistem reaktor dikonditioning dengan 20 ml air demineral dan sistem dijalankan sampai signal konduktometri stabil. Kedalam reaktor kemudian diinjeksikan sebanyak 5 ml larutan sampel dengan kandungan KOT tertentu (untuk standard/kurva kalibrasi) dan/atau sample yang akan ditentukan kandungan KOTnya. Dalam penelitian ini digunakan dua jenis senyawa kimia, yaitu glukosa dan/atau asam bensoat, sebagai acuan/pembanding kandungan KOT dengan konsentrasi bervariasi mulai dari 0 s/d 60 ppm. Sebelumnya dilakukan percobaan pendahuluan untuk mengetahui waktu yang dibutuhkan untuk oksidasi sempurna zat organik dalam daerah konsentrasi yang digunakan.

### **3. Hasil dan Pembahasan**

#### **3.1. Pendekatan konseptual oksidasi fotokatalisis pada permukaan lapisan tipis TiO<sub>2</sub> dan pengukuran karbon dioksida yang dihasilkannya.**

Lapisan tipis TiO<sub>2</sub> pada gelas transparan dapat diaktifkan dengan melakukan iluminasi sinar UV dari arah bahan penunjang dan menghasilkan pasangan elektron

**Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia , 28-29 Mei, 2002  
Di UPI, Bandung**

(pada pita konduksi) dan *hole* (pada pita valensi) disisi lain yang kontak dengan larutan. Interaksi antara *hole* dengan air menghasilkan radikal hidroksil, merupakan spesi pengoksidasi kuat, yang akan mengoksidasi senyawa organik disekitarnya menghasilkan air, asam mineral dan karbon dioksida (lihat Gambar 2 dan 3).

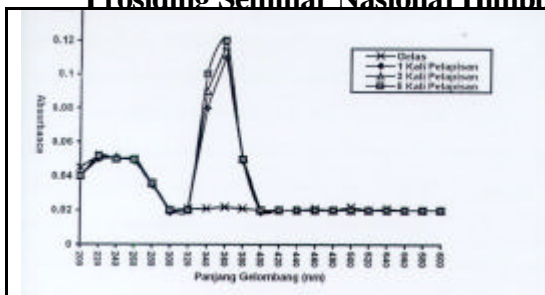
	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+ \quad (1)$ $h_{vb}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(ads)} \rightarrow \text{HO}^*_{(ads)} + \text{H}^+ \quad (2)$ $e_{cb}^- + \text{O}_{2(ads)} \rightarrow \bullet\text{O}_2^- \quad (3)$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3 + 3\text{HO}^* + 19/4 \text{O}_2 \rightarrow$ $6\text{CO}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}^- + 3\text{H}^+ \quad (4)$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \quad (5)$
Gambar 2. Pembentukan •OH radikal pada permukaan dinding dalam pada reaktor kolom gelas.	Gambar 3. Perspektif reaksi kimia oksidasi sempurna zat organik yang diinisiasi oleh proses fotokatalitik. [Ka <sub>1</sub> = 6,5 dan pKa <sub>2</sub> = 10,33]

Karbon dioksida yang dihasilkan pada reaksi tersebut akan di pindahkan ke dalam cairan penampung (air murni bebas ion) dan diukur konduktifitasnya. Nilai konduktifitas berbanding lurus dengan konstanta sel, konsentrasi ion karbonat dan/atau ion bikarbonat yang ekuivalen dengan konsentrasi karbon dioksida terlarut dalam cairan penangkap, dan *nota bene* ekuivalen dengan kandungan zat organik didalam sampel. Persamaan empiris yang diperoleh adalah:

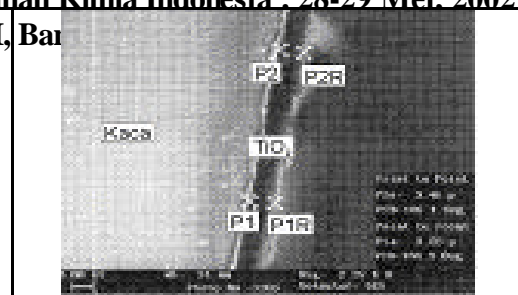
$C_{\text{zat organik}} = K_{\text{sel}} \times [(k_f)^2 - (k_i)^2] \quad (6)$	
$C_{\text{zat organik}}$ :	konsentrasi zat organik yang ekuivalen dengan gas CO <sub>2</sub> hasil oksidasi dan terlarut didalam cairan penampung pada sel konduktifitas
$K_{\text{sel}}$ :	konstanta sel dan/atau koefisien kalibrasi (ppm/μSiemen <sup>2</sup> )
$k_f$ :	konduktifitas akhir setelah oksidasi sempurna (μSiemen)
$k_i$ :	konduktifitas awal sebelum reaksi oksidasi (μSiemen)

### 3.2 Karakter lapisan tipis TiO<sub>2</sub> pada bagian dinding dalam kolom gelas.

Lapisan tipis TiO<sub>2</sub> diatas penyangga gelas yang disiapkan dengan cara sol-gel mempunyai serapan daerah UV pada rentang antara 320 s/d 405 nm, dengan puncak 365 nm (Gambar 4). Pengolahan data dengan acuan kemuncalan awal serapan pada 405 nm memberikan prediksi energi celah sebesar kira-kira 3,2 eV. Bertambahnya jumlah pelapisan memberikan konsekwensi kepada penebalan lapisan tipis yang tercermin pada bertambah besarnya nilai serapan sesuai kaidah Beer-Lambert. Besarnya ketebalan lapisan tipis diprediksi dari penampang melintang foto SEM film TiO<sub>2</sub> diatas gelas penyangga (Gambar 5). Sementara itu pemeriksaan XRD menunjukkan bahwa struktur kristal yang terbentuk didominasi oleh bentuk anatase yang ditandai dengan intensitas difraksi pada  $\theta$  antara 25 s/d 25,5 ; 37,00 s/d 37,10; dan 48,15 s/d 48,2 (diagram XRD tidak diperlihatkan).



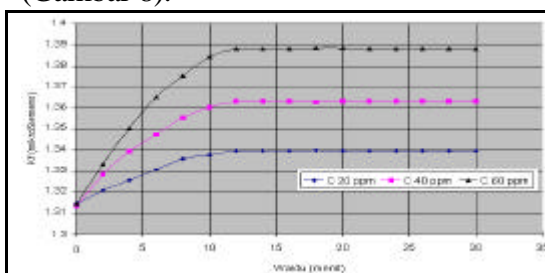
Gambar 4. Spektra UV-Vis dari potongan kolom gelas (Pyrex) asli dan yang telah dilapisi dengan film TiO<sub>2</sub>



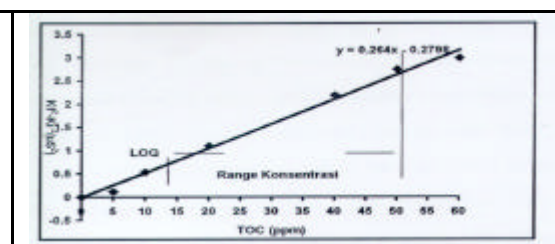
Gambar 5. Foto SEM penampang melintang gelas hasil pelapisan dipermukaan dinding dalam kolom gelas.

### 3.3. Uji Kinerja Sistem Pengukur KOT

Kolom reaktor gelas dengan permukaan dinding dalam berlapis TiO<sub>2</sub> dirangkai kedalam sistem pengukur KOT seperti pada Gambar 1. Kedalam sistem tersebut diumpankan sejumlah larutan zat organik (glukosa, sebagai model) dengan beberapa tingkat konsentrasi. Evolusi nilai konduktifitas didalam larutan penampung gas mengindikasikan jumlah karbon dioksida yang terbentuk. Nilai konduktifitas akan tetap setelah tidak ada lagi pembentukan karbon dioksida (semua zat organik telah habis teroksidasi). Waktu yang dibutuhkan untuk oksidasi sempurna bergantung kepada jumlah zat organik dalam reactor, untuk kandungan KOT sampai dengan 60 ppm diperlukan waktu kurang dari 15 menit (Gambar 7). Uji kelinearan hubungan antara KOT dengan nilai  $(k_f^2 - k_i^2)$  dilakukan dengan menggunakan nilai  $k_f$  setelah konduktifitasnya konstan ( $> 15$  menit). Nampak bahwa pada rentang konsentrasi antara 5 sampai dengan 60 ppm diperoleh derajat kelinieran yang cukup baik (Gambar 8).



Gambar 7 Evolusi nilai konduktifitas (k) dalam larutan penampung (sel konduktifitas) pada tiga tingkat konsentrasi.



Gambar 8. Kurva kalibrasi antara  $(k_f^2 - k_i^2)$  terhadap konsentrasi zat organik dalam reaktor (TOC atau KOT).

Dengan cara tersebut beberapa sample buatan yang mengandung zat organik yang sama konsentrasinya diukur nilai KOTnya dan hasilnya dibandingkan dengan pengukuran sample yang sama tetapi dengan menggunakan metoda/instrumentasi ANATOC (instrument komersial pengukur TOC atau KOT berbasis oksidasi fotokatalisis dengan suspensi TiO<sub>2</sub> dan pengukuran konduktometri). Hasilnya ditampilkan pada Tabel 1 dibawah ini:

**Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia , 28-29 Mei, 2002  
Di UPI, Bandung**

**Tabel 1. Hasil pengukuran sample dengan Instrumentasi yang dikembangkan dan ANATOC**  
[catatan nilai teoritis KOT yang dibuat adalah 17,001 ppm]

No. Sampel	Hasil pengukuran (ppm)	
	Instrumentasi yang diusulkan	ANATOC
1	17,979	17,370
2	17,023	15,030
3	16,550	15,328
4	16,550	15,228
rerata	17,026	15,989
Perbedaan kisaran pengukuran	0,673	1,083

Dari table tersebut dapat dilihat bahwa hasil pengukuran dengan teknik dan instrumentasi yang dikembangkan memiliki kisaran pengukuran yang lebih kecil dan perbedaan yang lebih kecil terhadap nilai teoritis. Perbedaan yang terjadi mungkin mengindikasikan bahwa proses oksidasi pada pengukuran dengan ANATOC oksidasinya belum sempurna mengingat waktu operasi sesuai *guide line* prosedurnya yang sangat singkat. Meskipun masih harus dilakukan pengujian-pengujian lebih lanjut menyangkut rentang konsentrasi daerah kerja (linieritas), presisi dan akurasi, pengaruh macam zat organik dan matrik sample, namun dapat dikatakan bahwa pada prinsipnya system yang diusulkan mempunyai potensi untuk dikembangkan sebagai TOC atau KOT meter yang memenuhi kriteria sederhana (injek sample dan lihat hasil), murah tanpa input katalis/bahan kimia setiap kali analisis (*nearly chemicalless*) dan karenanya ramah lingkungan.

#### **4. Kesimpulan**

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa reaktor kolom gelas dengan permukaan dinding dalam berlapis  $\text{TiO}_2$  dapat berfungsi sebagai unit pengoksidasi pada instrumentasi KOT meter. Instrumentasi KOT meter yang dikembangkan, dimana nilai KOT diderivatisasi dari konduktan sel penampung karbon dioksida hasil oksidasi sempurna reaktor fotokatalis, mampu memberikan hasil pengukuran yang memadai seperti pada sistem serupa yang sudah tersedia secara komersial namun menggunakan katalis suspensi.

#### **5. Ucapan terimakasih**

Osaka Gas Foundation International Cultural Exchange (OGFICE) atas sebagian suportnya dalam pengembangang reaktor golom gelas berdinding dalam aktif fotokatalis.

#### **6. Daftar pustaka**

1. Miller, A.Z. J.; Mantoura, R.F.S.; Preston, M.R. *Mar. Chem.* , 1993,41,215
2. Benner, R.; Hedges, J.I. *Mar. Chem.* 1993, 41, 161
3. Miller, A.E.J.; Mantoura, R.F.S.; Suzuki, Y.; Preston M.R. *Mar. Chem.*, 1993, 41, 223
4. Van Hall, C.E.; Barth, D.; Stenger, V.A. *Anal. Chem.* 1995, 37, 769
5. Montgomery, H.A.C.; Thom, N.S. *Analyst* 1962, 87, 689
6. Sharp, J.H. *Mar. Chem.* 1973, 1, 211
7. *Test Methods for Total Organic Carbon in Water*, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1985; ASTM D2579-85
8. Edwards R.T.; McKelvie, I.D.; Ferret, P.C.; Hart, B.T.; Bapat, J.B.; Koshy, K. *Anal. Chem. Acta* 1992, 26, 287

**Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia , 28-29 Mei, 2002  
Di UPI, Bandung**

9. Van Steenderen, R.A.; Liu, J.S. *Anal. Chem.* 1981, 52, 2157
10. Matthews W.R. in *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Waste Water*, ed. Ollies D.F., Elsevier Science Publisher BV, USA, 1993, p. 121-137.
11. Huber, S.A.; Frimmel, F.H. *Anal. Chem.* 1991, 63, 2122.
12. Van Hall, C.E.; Safranko, J.; Stenger, V.A. *Anal. Chem.* 1963, 35, 315.
13. Kieselbach, R. *Anal. Chem.* 1954, 26, 1312.
14. Seligson, D.; Seligson, H. *Anal. Chem.* 1951, 23, 315.
15. Maxon, W.D.; Johnson, M.J. *Anal. Chem.* 1955, 27, 1784.
16. Pickhardt, W.P.; Oember, A.N; Mitchell, J. *Anal. Chem.* 1955, 27, 1784.
17. Tanaka, K.; Fritz, J. S. *Anal. Chem.* 1987, 59, 708.
18. Kreling, J.R.; DeZwaan, J. *Anal. Chem.* 1986, 58, 3028.
19. Okada, T.; Kuwamoto, T. *Anal. Chem.* 1985, 57, 829.
20. Brandt, G.; Kettrup, A. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1985, 320, 485.
21. Cochrane, R.A.; Hillman, D.E. *J.Chromatogr.* 1982, 241, 392.
22. Fung, Y.S.; Wu, Z.; Dao, K.L. *Anal. Chem.* 1996, 68, 2186.
23. ANATOC operational guide line for determination of TOC base on photocatalytic oxidation employing titanium dioxide suspension, Sydney, Australia, 1997.