



**SKRIPSI**

**PENGARUH PELARUT ISOPROPANOL DAN  
N-BUTANOL TERHADAP PENYATUAN  $\text{TiO}_2$   
DAN H-ZSM-5 HIRARKI DALAM KOMPOSIT  
 $\text{TiO}_2$ /H-ZSM-5 HIRARKI TERMODIFIKASI  
KARBON**

**FEBRILIA AGAR PRAMESTI  
NRP 0121154000021**

**Dosen Pembimbing  
Dr. Djoko Hartanto, M.Si.**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019**



**SCRIPT**

**THE EFFECT OF ISOPROPANOL AND  
N-BUTANOL AS SOLVENTS ON THE  
UNIFICATION OF  $\text{TiO}_2$  AND H-ZSM-5  
HIERARCHY IN CARBON-MODIFIED  
 $\text{TiO}_2$ /H-ZSM-5 HIERARCHY COMPOSITE**

**FEBRILIA AGAR PRAMESTI  
NRP 0121154000021**

**Supervisor  
Dr. Djoko Hartanto, M.Si.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF SCIENCE  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019**

**PENGARUH PELARUT ISOPROPANOL DAN  
N-BUTANOL TERHADAP PENYATUAN TiO<sub>2</sub> DAN  
H-ZSM-5 HIRARKI DALAM KOMPOSIT  
TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 HIRARKI TERMODIFIKASI KARBON**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan program S-1  
Departemen Kimia  
Fakultas Sains  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

**FEBRILIA AGAR PRAMESTI**  
**NRP 0121154000021**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019**

**LEMBAR PENGESAHAN**

**PENGARUH PELARUT ISOPROPANOL DAN  
N-BUTANOL TERHADAP PENYATUAN TiO<sub>2</sub> DAN  
H-ZSM-5 HIRARKI DALAM KOMPOSIT  
TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 HIRARKI TERMODIFIKASI KARBON**

**SKRIPSI**

Oleh :

**FEBRILIA AGAR PRAMESTI**

**NRP 0121154000021**

Surabaya, 8 April 2019

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing,



**Dr. Djoko Hartanto, M.Si**

**NIP. 19621028 198803 1 003**

Mengetahui :

**Kepala Departemen Kimia,**



**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.**

**NIP. 19710616 199703 1 002**

*Karya ini dipersembahkan untuk  
Bapak dan Ibu terhebat*

**PENGARUH PELARUT ISOPROPANOL DAN  
N-BUTANOL TERHADAP PENYATUAN TiO<sub>2</sub> DAN  
H-ZSM-5 HIRARKI DALAM KOMPOSIT  
TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 HIRARKI TERMODIFIKASI KARBON**

**Nama : Febrilia Agar Pramesti**  
**NRP : 0121154000021**  
**Departemen : Kimia**  
**Pembimbing : Dr. Djoko Hartanto, M.Si**

**ABSTRAK**

H-ZSM-5 hirarki telah berhasil disintesis dari ZSM-5 komersial dengan metode destruktif. H-ZSM-5 hirarki dikarakterisasi dengan BET, XRD, FTIR, dan SEM. Komposit TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon telah disintesis dengan metode sol gel dengan pelarut isopropanol dan n-butanol. Sampel hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM. Hasil karakterisasi menunjukkan adanya agregat TiO<sub>2</sub> pada sampel yang disintesis dengan n-butanol, sedangkan sampel yang disintesis dengan pelarut isopropanol tidak ditemukan adanya agregat. Tidak adanya agregat menunjukkan bahwa isopropanol adalah pelarut yang dapat membentuk komposit TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon dengan baik. Perbedaan kepolaran pelarut berpengaruh terhadap penyatuan TiO<sub>2</sub> dan H-ZSM-5 hirarki.

**Kata kunci :** Komposit, ZSM-5, hirarki, TiO<sub>2</sub>, n-butanol, isopropanol, sol-gel

**THE EFFECT OF ISOPROPANOL AND  
N-BUTANOL AS SOLVENTS ON THE UNIFICATION  
OF TiO<sub>2</sub> AND H-ZSM-5 HIERARCHY IN  
CARBON-MODIFIED TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 HIERARCHY  
COMPOSITE**

**Name** : Febrilia Agar Pramesti  
**Student No.** : 0121154000021  
**Departement** : Chemistry  
**Supervisor** : Dr. Djoko Hartanto, M.Si

**ABSTRACT**

H-ZSM-5 hierarchy has been synthesized from commercial ZSM-5 by destructive method. H-ZSM-5 hierarchy is characterized by BET, XRD, FTIR, and SEM. Carbon modified TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hierarchy composites have been synthesized by sol-gel method with isopropanol and n-butanol as solvent. Synthesized composites were characterized by XRD, FTIR, and SEM. The characterization result showed the presence of TiO<sub>2</sub> aggregates in composite synthesized with n-butanol, whereas agregat TiO<sub>2</sub> was not found in composite synthesized with isopropanol. The absence of aggregate shows that isopropanol is a solvent that can form a good carbon modified TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hierarchy composite. The difference in solvent polarity affected the unification of TiO<sub>2</sub> and H-ZSM-5 hierarchy.

**Keywords:** Composite, ZSM-5, hierarchy, TiO<sub>2</sub>, n-butanol, isopropanol, sol-gel

## KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan Skripsi yang berjudul “**Pengaruh Pelarut Isopropanol dan n-Butanol terhadap Penyatuan TiO<sub>2</sub> dan H-ZSM-5 Hirarki dalam Komposit TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 Hirarki Termodifikasi Karbon**”

Pada kesempatan ini, penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Djoko Hartanto, M.Si. selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan skripsi ini.
2. Bapak Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan fasilitas selama penyusunan skripsi ini.
3. Bapak Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si. selaku dosen wali atas semua pengarahannya.
4. Ibu Ani Iryani dan Mbak Riskaviana yang telah memberikan arahan dan membantu dalam proses penulisan naskah.
5. Ibu dan bapak yang selalu memberi dukungan dan doa.
6. Sahabat-sahabatku, Aziza, Badzlin, dan Tsabita yang rutin menanyakan progres.
7. Tim skripsi, Stella, Rosi, dan Niopu yang luar biasa.
8. Teman-teman mahasiswa kimia angkatan 2015 serta senior yang selalu memberikan semangat untuk mengerjakan naskah ini.

9. Semua pihak yang telah membantu, yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa Skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga Skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 22 Maret 2019

Penulis

## DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT .....	vii
KATA PENGANTAR .....	viii
DAFTAR ISI .....	x
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	3
1.3 Batasan Masalah .....	4
1.4 Tujuan .....	4
1.5 Manfaat .....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 ZSM-5.....	5
2.2 Titanium Dioksida (TiO <sub>2</sub> ) .....	6
2.3 Metode Sol-Gel.....	9
2.4 Karakterisasi .....	11
2.4.1 Difraktometer Sinar X (XRD) .....	11
2.4.2 Scanning Electron Microscope (SEM) .....	13
2.4.3 Fourier Transform Infrared (FT-IR) .....	14
2.4.4 Adsorpsi-Desorpsi Isotermal N <sub>2</sub> .....	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....	19
3.1 Alat dan Bahan.....	19
3.1.1 Alat .....	19
3.1.2 Bahan .....	19
3.2 Prosedur Kerja .....	19
3.2.1 Pretreatment ZSM-5 Komersial .....	19
3.2.2 Sintesis H-ZSM-5 Hirarki .....	19
3.2.3 Sintesis Komposit TiO <sub>2</sub> /H-ZSM-5 Hirarki Termodifikasi Karbon .....	20
3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis.....	21
3.3.1 Difraktometer Sinar X (XRD) .....	21

3.3.2	Fourier Transform Infrared (FTIR).....	21
3.3.3	Scanning Electron Microscope – Energy Dispersion X-ray (SEM-EDX) .....	22
3.3.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	22
BAB IV	.....	23
HASIL DAN PEMBAHASAN	.....	23
4.1	Sintesis H-ZSM-5 Hirarki.....	23
4.2	Karakterisasi H-ZSM-5 Hirarki .....	24
4.2.1	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	24
4.2.2	Difraktometer Sinar X (XRD) .....	27
4.2.3	Fourier Transform Infrared (FTIR).....	29
4.2.4	Scanning Electron Microscope (SEM) .....	30
4.3	Sintesis Komposit TiO <sub>2</sub> /H-ZSM-5 Hirarki Termodifikasi Karbon.....	31
4.4	Karakterisasi Komposit TiO <sub>2</sub> /H-ZSM-5 Hirarki Termodifikasi Karbon.....	34
4.4.1	Difraktometer Sinar X (XRD) .....	34
4.4.2	Fourier Transform Infrared (FTIR).....	36
4.4.3	Scanning Electron Microscope – Energy Dispersion X-ray (SEM-EDX) .....	39
BAB V KESIMPULAN	.....	45
5.1	Kesimpulan .....	45
5.2	Saran .....	45
DAFTAR PUSTAKA	.....	47
LAMPIRAN	.....	57
BIOGRAFI PENULIS	.....	65

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Struktur ZSM-5 .....	5
Gambar 2. 2	Ilustrasi mekanisme kerja fotokatalis TiO <sub>2</sub> dalam mendegradasi polutan .....	7
Gambar 2. 3	Ilustrasi proses sol-gel .....	10
Gambar 2. 4	Difraktogram ZSM-5 .....	12
Gambar 2. 5	Difraktogram sampel anatase TiO <sub>2</sub> .....	12
Gambar 2. 6	Mikrograf SEM sampel ZSM-5 .....	13
Gambar 2. 7	Spektra FTIR ZSM-5 .....	15
Gambar 2. 8	Spektra FTIR TiO <sub>2</sub> .....	15
Gambar 2. 9	Tipe grafik isothermal adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> .....	17
Gambar 2. 10	Grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk sampel ZSM-5 induk dan ZSM-5 dengan <i>treatment</i> desilikasi.....	18
Gambar 4. 1	Proses desilikasi ZSM-5 .....	24
Gambar 4. 2	Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki .....	25
Gambar 4. 3	Kurva distribusi ukuran pori (BJH)dari sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki .....	26
Gambar 4. 4	Difraktogram XRD sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki .....	28
Gambar 4. 5	Spektra FTIR sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki .....	30
Gambar 4. 6	Mikrograf sampel (a) ZSM-5 komersial .....	31
Gambar 4.7	Komposit yang telah dikalsinasi (a) N-ZTC (b) ISO-ZTC .....	34
Gambar 4. 8	Difraktogram XRD sampel ISO-ZTC, sampel N-ZTC, dan H-ZSM-5 hirarki .....	35
Gambar 4. 9	Spektra FTIR sampel ISO-ZTC, sampel N-ZTC, dan H-ZSM-5 hirarki .....	37

Gambar 4. 10	(a) Mikrograf ISO-ZTC (b) sebaran unsur C pada ISO-ZTC (c) sebaran unsur Ti pada ISO-ZTC (d) hasil EDX ISO-ZTC .....	40
Gambar 4. 11	(a) Mikrograf N-ZTC (b) sebaran unsur C pada N-ZTC (c) sebaran unsur Ti pada N-ZTC (d) hasil EDX N-ZTC .....	41
Gambar 4. 12	(a) Mikrograf agregat $\text{TiO}_2$ pada N-ZTC (b) hasil uji EDX agregat $\text{TiO}_2$ pada N-ZTC.....	43

## DAFTAR TABEL

Tabel 4. 1	Data analisis adsorpsi desorpsi nitrogen.....	27
Tabel 4. 2	Data perbandingan intensitas puncak karakteristik sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki .....	29
Tabel 4. 3	Perbandingan intensitas puncak karakteristik TiO <sub>2</sub> pada sampel N-ZTC dan ISO-ZTC .....	36
Tabel 4. 4	Data pita serapan FTIR sampel N-ZTC dan ISO-ZTC.....	38

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Zeolite adalah jenis aluminosilikat yang tersusun atas  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  berstruktur tetrahedral yang saling berbagi atom oksigen sehingga terhubung satu sama lain membentuk berbagai jenis kerangka (Zhang dan Ostraat, 2016 dan Prasetyoko dkk., 2006). Hingga tahun 2017, sebanyak 235 jenis kerangka zeolite telah terdaftar pada *International Zeolite Association (IZA)*. Susunan kerangka tersebut membentuk zeolite dengan ukuran pori yang berbeda-beda (Jha dan Singh, 2016).

ZSM-5 adalah zeolite dengan kerangka MFI dan pori mikro berukuran 0,53 – 0,59 nm (Ohayon dkk., 2001). ZSM-5 dapat digunakan sebagai penukar ion, katalis, dan adsorben. Pemanfaatan yang meluas dalam berbagai bidang tersebut disebabkan karena keunggulan-keunggulan yang dimiliki oleh ZSM-5, diantaranya adalah stabilitas termal dan kimia yang baik sehingga tahan dalam berbagai kondisi operasi, tidak beracun, memiliki kation yang mudah mengalami pertukaran, serta memiliki luas permukaan yang tinggi. ZSM-5 memiliki luas permukaan yang tinggi sebagai akibat dari ukuran porinya yang kecil. Hal ini secara bersamaan memiliki dampak yang positif dan negatif terhadap kemampuan ZSM-5 sebagai adsorben karena luas permukaan berbanding lurus dengan kemampuan adsorpsi (Hansen dkk., 1983). Apabila ukuran pori yang dimiliki ZSM-5 kecil, maka hanya adsorbat dengan ukuran kecil saja yang mampu teradsorpsi ke dalam pori zeolite, oleh karena itu untuk mengurangi keterbatasan ini dilakukan penambahan pori sekunder pada permukaan ZSM-5. ZSM-5 yang telah memiliki 2 jenis pori disebut ZSM-5 hirarki, dimana pada umumnya pori sekunder yang ditambahkan adalah pori meso berukuran  $>2\text{nm}$  (Zhang dan Ostraat, 2016).

Sintesis ZSM-5 hirarki telah banyak dilakukan dengan berbagai metode, baik dengan metode *templating* (Sabarish dan Unnikrishnan, 2017) maupun *post treatment* (Zhou dkk., 2017).

Penggunaannya dalam adsorpsi limbah berupa molekul-molekul besar juga sudah banyak dilaporkan. Rasamimanana dkk. (2016) telah melaporkan penggunaan ZSM-5 hirarki sebagai adsorben pestisida mesosulfuron-methyl. Pada penelitiannya diketahui ZSM-5 hirarki yang disintesis melalui proses *post treatment* mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi secara signifikan dibandingkan dengan ZSM-5 konvensional. Sementara itu, Brião dkk. (2017) melaporkan kemampuan ZSM-5 hirarki yang disintesis menggunakan kitin sebagai template dalam mengadsorpsi zat warna Crystal Violet dengan ukuran molekul 13,3 Å. Dalam penelitiannya Brião menyebutkan bahwa penggunaan ZSM-5 hirarki mampu mengadsorpsi 8,5 kali lebih banyak zat warna dibandingkan dengan ZSM-5 konvensional.

Peningkatan kemampuan adsorpsi ZSM-5 melalui penambahan pori sekunder tersebut masih meninggalkan beberapa kekurangan. Salah satu kekurangan dari penggunaan ZSM-5 hirarki sebagai adsorben adalah dihasilkan limbah sekunder dari hasil regenerasinya (Sjoholm dkk., 2001), oleh karena itu penggunaan ZSM-5 hirarki sebagai adsorben limbah sering disebut sebagai proses pemindahan limbah, karena masih membutuhkan *post treatment* terhadap adsorben yang telah terkontaminasi.

Didasarkan pada kelemahan pemakaian ZSM-5 hirarki di dalam pengolahan limbah tersebut, beberapa peneliti telah melakukan modifikasi melalui pembentukan komposit ZSM-5 hirarki dengan material fotokatalis, sehingga polutan yang teradsorpsi dapat didegradasi dan tidak menghasilkan limbah sekunder yang perlu diolah kembali. Salah satu material fotokatalis yang banyak digunakan dalam pembentukan komposit dengan ZSM-5 hirarki adalah  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  banyak dipilih sebagai material fotokatalis karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, tidak beracun, dan mudah didapatkan dengan harga yang terjangkau. (Hashimoto dkk., 2005 dan Yahya dkk., 2018).

Sintesis komposit ZSM-5 dengan  $\text{TiO}_2$  pernah dilakukan dengan berbagai metode, seperti metode *mechanical mixing* (Tawari dkk., 2016), *solid state dispersion* (Zhou dkk., 2016), dan

sol-gel (Panpa dkk., 2008). Tawari dkk. (2016) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa penggunaan metode *mechanical mixing* dan *solid state dispersion* menghasilkan komposit dengan penyebaran yang tidak merata. Hal ini disebabkan karena sedikitnya kontak yang terjadi antara kristal ZSM-5 dan  $\text{TiO}_2$  selama proses pencampuran secara mekanik (Lafjah dkk., 2011). Kelemahan tersebut dapat diatasi dengan penggunaan metode sol-gel. Pada metode sol-gel, kristal  $\text{TiO}_2$  ditumbuhkan pada permukaan ZSM-5 sehingga penyebarannya menjadi lebih merata.

Salah satu indikator keberhasilan pembentukan komposit ZSM-5 hirarki dengan  $\text{TiO}_2$  adalah keberhasilan penyatuan kedua material. Penyatuan ZSM-5 hirarki dengan  $\text{TiO}_2$  sangat dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan. Air demineral, etanol, propanol, dan butanol adalah pelarut yang umum digunakan dalam sintesis  $\text{TiO}_2$  dengan metode sol-gel (Leyva-Porras dkk., 2015; Hu dkk., 2010; dan Ghamsari dkk., 2013). Sementara pelarut yang umum digunakan dalam sintesis komposit ZSM-5 hirarki dengan  $\text{TiO}_2$  hanya etanol. Penggunaan etanol sebagai pelarut dalam sintesis komposit ZSM-5 hirarki dengan  $\text{TiO}_2$  menghasilkan agregat  $\text{TiO}_2$  (Wang dkk., 2015 dan Chang dkk., 2015). Keberadaan agregat  $\text{TiO}_2$  ini dapat diartikan sebagai ketidakberhasilan penyatuan ZSM-5 hirarki dengan  $\text{TiO}_2$ . Pada penelitian ini, dilakukan pengamatan pengaruh penggunaan jenis pelarut terhadap penyatuan ZSM-5 hirarki dengan  $\text{TiO}_2$  pada sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon. Pelarut yang digunakan adalah isopropanol dan n-butanol. Pelarut tersebut dipilih karena memiliki kepolaran yang berbeda dan merupakan pelarut yang banyak digunakan pada sintesis  $\text{TiO}_2$  dengan metode sol-gel.

## 1.2 Rumusan Masalah

Pada sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon, penyatuan  $\text{TiO}_2$  dan H-ZSM-5 hirarki sangat dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan. Pelarut yang

tidak sesuai menimbulkan terbentuknya agregat  $\text{TiO}_2$  sehingga tidak terjadi penyatuan  $\text{TiO}_2$  dan H-ZSM-5 hirarki (Wang dkk., 2015 dan Chang dkk., 2015), oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan pengamatan sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon dengan pelarut yang berbeda. Pelarut yang dipilih adalah pelarut dengan kepolaran yang berbeda, yaitu isopropanol dan n-butanol.

### **1.3 Batasan Masalah**

Pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon dengan metode sol-gel. Ada 2 jenis pelarut yang digunakan, yaitu isopropanol dan n-butanol. Variasi ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pelarut terhadap penyatuan  $\text{TiO}_2$  dan H-ZSM-5 hirarki.

### **1.4 Tujuan**

Tujuan dari penelitian ini adalah mendapatkan informasi pelarut yang sesuai untuk sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon.

### **1.5 Manfaat**

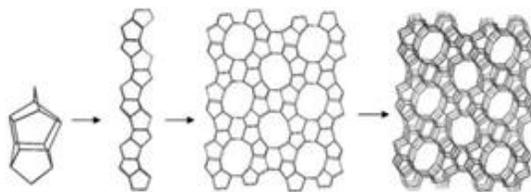
Manfaat dari penelitian ini adalah memberikan informasi ilmiah terkait pelarut yang sesuai untuk sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 ZSM-5

Zeolite adalah jenis aluminosilikat yang tersusun atas  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  berstruktur tetrahedral yang saling berbagi atom oksigen sehingga terhubung satu sama lain membentuk berbagai jenis kerangka (Zhang dan Ostraat, 2016 dan Prasetyoko dkk., 2006). Hingga tahun 2017, sebanyak 235 jenis kerangka zeolite telah terdaftar pada *International Zeolite Association (IZA)*. ZSM-5 adalah zeolite dengan kerangka MFI. ZSM-5 memiliki rasio Si/Al yang tinggi, menurut Jha, B. dan Singh, D.N. (2016) serta Kulprathipanja (2010) rasio Si/Al ZSM-5 berkisar antara 5-100. ZSM-5 pertamakali disintesis oleh Argauer dan Landolt dengan rumus molekul  $[\text{Na}_n (\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}]\text{-MFI}$ ,  $n < 27$  (Kokotailo dkk., 1978). Struktur dari ZSM-5 ditunjukkan oleh Gambar 2.1



Gambar 2. 1 Struktur ZSM-5 (Čejka dkk., 2010)

ZSM-5 memiliki pemanfaatan yang luas, mulai dari katalis, penukar ion, hingga adsorben. ZSM-5 dapat dimanfaatkan sebagai adsorben karena memiliki struktur kerangka 3 dimensi dengan ukuran pori 0,53 – 0,59 nm yang dapat berfungsi sebagai *molecular sieving* (Ohayon dkk., 2001). Ukuran pori tersebut membatasi ukuran molekul yang mampu teradsorpsi kedalam zeolite, sehingga molekul dengan ukuran yang lebih besar dari ukuran pori zeolite tidak akan mampu teradsorpsi. Hal ini membatasi kinerja zeolite sebagai adsorben. Keterbatasan tersebut dapat diatasi dengan melakukan penambahan pori sekunder yang

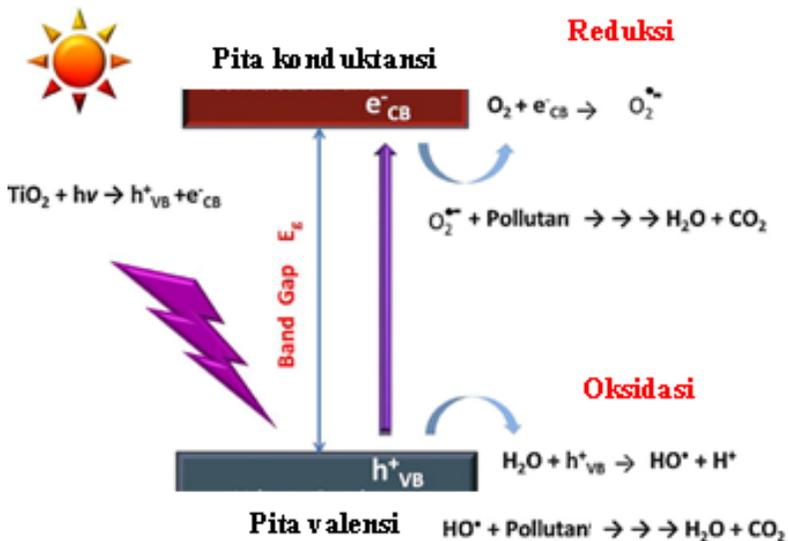
berukuran lebih besar dari pori ZSM-5. ZSM-5 yang telah memiliki 2 jenis pori disebut ZSM-5 hirarki, dimana pada umumnya pori sekunder yang ditambahkan adalah pori berukuran meso (Zhang dan Ostraat, 2016).

Terdapat beberapa metode yang dapat digunakan untuk sintesis ZSM-5 hirarki. Secara umum metode untuk sintesis ZSM-5 hirarki dapat digolongkan menjadi 2, yaitu metode destruktif (*top-down*) dan metode konstruktif (*bottom-up*) (Koohsaryan dan Anbia, 2016). Metode destruktif adalah metode perusakan kerangka ZSM-5, karena didalam kerangka ZSM-5 terdapat silika dan alumunium, maka perusakan kerangka dapat dilakukan dengan penghilangan silika atau penghilangan alumunium. Penghilangan silika dilakukan dalam suasana basa (desilikasi) dan penghilangan alumunium dilakukan dalam suasana asam (dealuminasi) (Feliczak-Guzik, 2017). Proses perusakan kerangka ZSM-5 ini menyebabkan terbentuknya pori berukuran meso.

## 2.2 Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>)

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan material semikonduktor berupa serbuk yang sejak zaman dahulu telah banyak digunakan sebagai pigmen warna putih (Hashimoto dkk., 2005). Semakin berkembangnya teknologi menyebabkan penggunaan TiO<sub>2</sub> menjadi semakin luas, mulai dari pemanfaatannya sebagai antibakteri (Sunada dkk., 1998 dan Sunada dkk., 2003), material *self-cleaning* (Wannabe dkk., 1992 dan Heller, 1995), hingga fotokatalis. TiO<sub>2</sub> dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis karena memiliki celah pita yang sempit dan struktur elektronik yang berbeda antara pita konduktansi dan pita valensi, dimana pita valensi terisi penuh (*occupied*) dan pita konduktansi memiliki kekosongan (*unoccupied*), yang apabila terinduksi oleh cahaya dengan panjang gelombang tertentu, elektron dari pita valensi dapat tereksitasi menuju pita konduktansi (Etacheri dkk., 2015). Eksitasi elektron menuju pita konduktansi akan menghasilkan *hole* pada pita valensi, *hole*

kemudian dapat bereaksi dengan air atau ion hidroksi ( $\text{OH}^-$ ) untuk membentuk hidroksi radikal ( $\text{OH}^\cdot$ ) sementara elektron yang tereksitasi menuju pita konduktansi dapat bereaksi dengan oksigen untuk menghasilkan radikal superoksida ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) (MiarAlipour dkk., 2018). Radikal-radikal tersebut aktif dalam reaksi reduksi-oksidasi dan biasa dimanfaatkan untuk mendegradasi polutan organik dan zat warna (Silva dan Faria, 2010 dan Baharyand dkk., 2014). Mekanisme kerja  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis diilustrasikan oleh Gambar 2.2



Gambar 2. 2 Ilustrasi mekanisme kerja fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dalam mendegradasi polutan (Banerjee dkk., 2015)

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) memiliki 3 bentuk polymorf, diantaranya adalah anatase, rutile, dan brookite. Ketiga polymorf  $\text{TiO}_2$  tersebut memiliki energi celah pita yang berbeda-beda, yaitu 3,2 eV untuk anatase, 3,0 eV untuk rutile dan 3,4 eV untuk brookite (Etacheri dkk., 2015). Anatase dan brookite adalah polymorf yang secara termodinamik tidak stabil, karena pada suhu

yang tinggi ( $>600$  °C) akan terkonversi menjadi rutil yang merupakan polimorf  $\text{TiO}_2$  paling stabil (Nolan dkk., 2010). Sementara itu jika ditinjau dari segi aktivitas fotokatalitik, anatase merupakan polimorf  $\text{TiO}_2$  yang paling baik (Muruganandham dan Swaminathan, 2004).

Terdapat beberapa aspek yang perlu diperhatikan untuk meningkatkan efisiensi penggunaan anatase  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis, diantaranya adalah waktu rekombinasi, keterbatasan panjang gelombang cahaya yang mampu mengeksitasi elektron, serta kemampuan adsorpsi. Rekombinasi adalah proses kembalinya elektron yang telah tereksitasi, dari pita konduktansi menuju pita valensi (Etacheri dkk., 2015), hal ini menyebabkan terhentinya produksi radikal sehingga  $\text{TiO}_2$  tidak lagi memiliki kemampuan mendegradasi substrat/polutan. Selain rekombinasi, efisiensi fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  juga dibatasi oleh panjang gelombang cahaya yang mampu mengeksitasi elektron. Diketahui, anatase memiliki energi celah pita yang cukup besar, yaitu 3,2 eV sehingga energi yang diperlukan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduktansi juga besar, yaitu setara cahaya dengan panjang gelombang sinar UV sebesar  $\leq 387$  nm (Etacheri dkk., 2015), padahal cahaya yang melimpah di alam adalah cahaya tampak dari radiasi sinar matahari dengan panjang gelombang diatas 387 nm. Hal ini menurunkan efisiensi kinerja  $\text{TiO}_2$ . Keterbatasan lainnya adalah kemampuan  $\text{TiO}_2$  dalam mengadsorpsi substrat/polutan yang akan didegradasi, dimana pada umumnya  $\text{TiO}_2$  memiliki pori berukuran nano sehingga substrat/polutan susah untuk mencapai permukaan katalis.

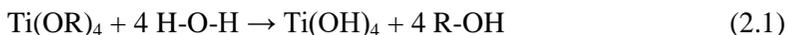
Keterbatasan-keterbatasan tersebut dapat diatasi dengan modifikasi pada  $\text{TiO}_2$ . Diantaranya modifikasi yang pernah dilakukan adalah doping nanopartikel Pt, Au, dan Ag sebagai *electron trap* sehingga terjadinya rekombinasi dapat dihindari, doping dengan karbon dan nitrogen untuk menurunkan energi celah pita sehingga reaksi fotokatalis dapat aktif pada cahaya tampak, serta penambahan material berpori guna meningkatkan daya adsorpsi  $\text{TiO}_2$  terhadap polutan (Park dkk., 2013).

### 2.3 Metode Sol-Gel

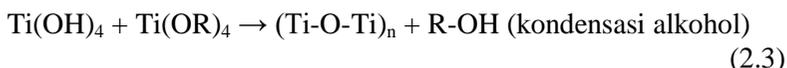
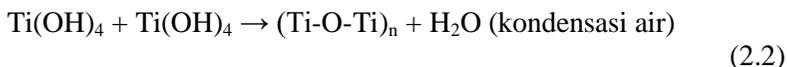
Sol-gel adalah salah satu metode yang digunakan untuk sintesis oksida logam dan kompositnya melalui reaksi hidrolisis dan kondensasi logam alkoksida. Metode ini lebih banyak digunakan dalam proses sintesis oksida logam jika dibandingkan dengan metode lain karena produk yang dihasilkan memiliki kemurnian dan homogenitas yang tinggi (Rondinini dkk., 2009).

Oksigen yang dibutuhkan dalam pembentukan oksida logam disediakan oleh pelarut. Ada 2 macam pelarut yang dapat digunakan dalam proses sol-gel, yaitu air dan pelarut organik, misalkan alkohol, keton, dan aldehid (Rao dkk., 2017). Secara umum proses pembentukan oksida logam melalui metode sol-gel dapat dijelaskan sebagai berikut (Rondinini dkk., 2009) :

a. Hidrolisis logam alkoksida oleh pelarut, yaitu proses penukaran gugus alkoksida oleh gugus hidroksida dari pelarut. Reaksi hidrolisis logam alkoksida oleh pelarut air dituliskan pada persamaan 2.1



b. Kondensasi, yaitu proses pembentukan rantai polimer dengan air atau alkohol sebagai produk sampingan. Proses kondensasi dibagi menjadi 2 macam yaitu, kondensasi air dan kondensasi alkohol. Kondensasi alkohol hanya terjadi pada kondisi reaksi yang kekurangan air, misalkan pada reaksi sol-gel dengan menggunakan pelarut organik. Reaksi yang terjadi pada kondensasi air dituliskan pada persamaan 2.2 sementara reaksi pada kondensasi alkohol dituliskan pada persamaan 2.3



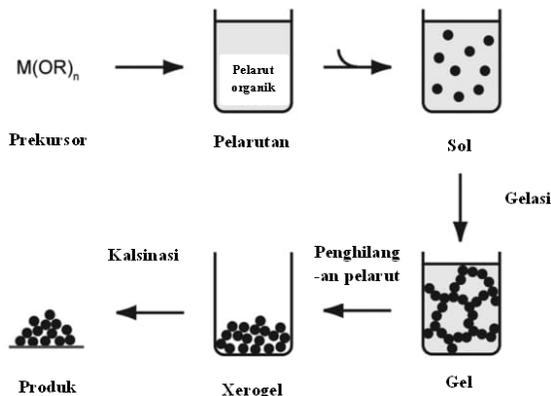
c. Gelasi, yaitu proses agregasi sol menjadi gel dengan semakin banyaknya polimer yang terbentuk dari proses kondensasi.

d. Pengerinan atau penghilangan pelarut. Berdasarkan metode pengerinan atau penghilangan pelarut yang dilakukan, terdapat 3 jenis gel, yaitu :

- *Xerogel* : Gel yang dihasilkan dari pengerinan dengan oven pada temperature atmosfer
- *Aerogel* : Gel yang dihasilkan dari pengerinan pada titik superkritisnya (pada suhu dan tekanan yang tinggi)
- *Cryogel*: Gel yang dihasilkan dari proses pengerinan dengan metode *freeze drying*

e. Kalsinasi, yaitu proses pembentukan oksida logam melalui pemanasan pada suhu tinggi

Selain digunakan sebagai metode sintesis oksida logam, metode sol-gel juga dapat digunakan untuk sintesis komposit. Terdapat 2 cara pencampuran prekursor untuk sintesis komposit menggunakan metode sol-gel, yaitu pencampuran pada fase prekursor dan pencampuran pada fase intermediet dimana salah satu prekursor dicampurkan ketika prekursor yang lain telah menjadi gel. Diketahui pencampuran prekursor pada fase intermediet menghasilkan komposit yang terdispersi merata. Proses sol-gel diilustrasikan pada Gambar 2.3.



Gambar 2. 3 Ilustrasi proses sol-gel (Kemnitz dan Noack, 2015)

## 2.4 Karakterisasi

### 2.4.1 Difraktometer Sinar X (XRD)

*X-Ray Diffraction* (XRD) adalah metode non-destruktif yang digunakan untuk mengkarakterisasi material kristalin. Informasi yang didapatkan dari hasil karakterisasi dengan XRD adalah struktur kristal, ukuran kristal, dan kristalinitas (Kohli, 2012). Material yang akan dikarakterisasi dengan XRD harus dalam fasa padat dan kristalin karena dalam keadaan ini kedudukan atom-atom tersusun secara teratur dan membentuk bidang-bidang kristal, sehingga saat ditembak oleh sinar-X akan timbul pola difraksi. Saat sinar-X ditembakkan ke kristal, sinar tersebut akan dipantulkan kembali oleh kisi kristal. Pantulan sinar ini kemudian diterima oleh detektor sehingga muncul puncak-puncak tertentu yang spesifik. Hal ini menyebabkan setiap senyawa memiliki pola difraksi yang khas. XRD bekerja sesuai dengan hukum Bragg yang dituliskan pada persamaan 2.4 :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

dengan:

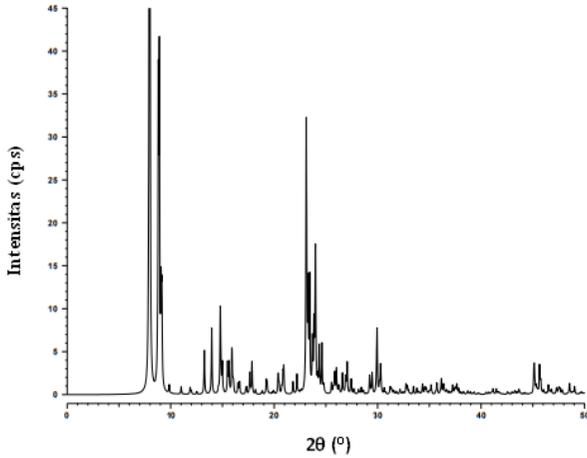
$n$  = orde (1,2,3,...)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X (Å)

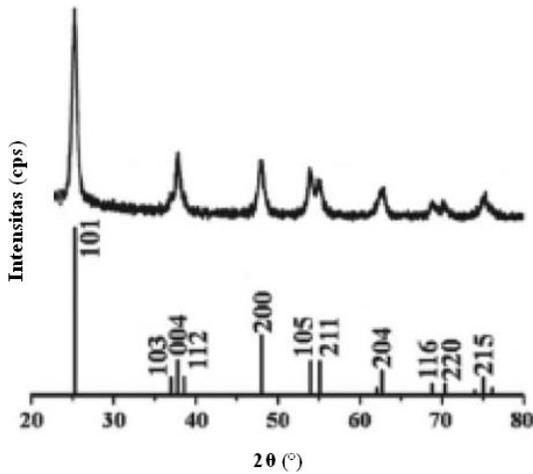
$d$  = jarak antar bidang kisi kristal (Å)

$\theta$  = setengah sudut deviasi difraksi sinar

Hasil yang diperoleh dari karakterisasi dengan XRD disebut difraktogram. Gambar 2.4 merupakan difraktogram XRD dari ZSM-5 yang diambil dari *International Zeolite Association*. Puncak yang menunjukkan karakteristik dari struktur MFI yaitu puncak pada  $2\theta = 7-10^\circ$  dan  $22-35^\circ$ . Sementara Gambar 2.5 merupakan difraktogram  $\text{TiO}_2$  yang dikutip dari penelitian Cargnello dkk. (2014), puncak pada  $2\theta = 25, 37, \text{ dan } 48^\circ$  menunjukkan  $\text{TiO}_2$  yang terbentuk berada pada fasa anatase.

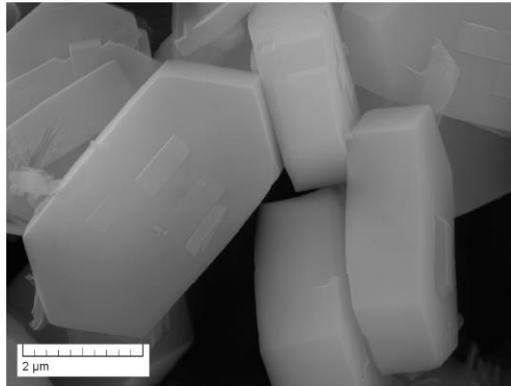


Gambar 2. 4 Difraktogram ZSM-5 (Treacy dan Higgins, 2001)



Gambar 2. 5 Difraktogram sampel anatase TiO<sub>2</sub> (Cargnello dkk., 2014)

### 2.4.2 Scanning Electron Microscope (SEM)



Gambar 2. 6 Mikrograf SEM sampel ZSM-5 (Qin dkk., 2013)

*Scanning Electron Microscope* (SEM) adalah instrumen yang digunakan untuk mengetahui bentuk topografi dan morfologi suatu spesimen dengan resolusi yang jauh lebih besar dari resolusi yang mampu dihasilkan oleh mikroskop cahaya biasa (Paredes, 2014). Hasil berupa gambar yang diperoleh dari karakterisasi menggunakan SEM disebut mikrograf. Proses untuk mendapatkan gambar ini mirip seperti proses *scanning*, dimana elektron memindai sampel dari ujung ke ujung sampel. Elektron yang mengenai sampel dinamakan elektron primer. Setelah elektron primer berinteraksi dengan sampel. Maka ada elektron yang dihamburkan keluar oleh sampel dalam bentuk *secondary electron*, *backscattered electron*, dan x-ray. Masing-masing elektron yang dihamburkan sampel akan ditangkap oleh detektor untuk kemudian ditampilkan dalam bentuk mikrograf SEM. Semakin banyak elektron yang terhambur, maka citra gambar yang ditampilkan pada layar akan semakin terang, sebaliknya semakin sedikit elektron yang terhambur maka semakin gelap citra yang dihasilkan.

Masing-masing elektron yang terhambur memiliki peranan masing-masing dalam penggambaran mikrograf SEM (Vernon-Parry, 2000). *Secondary electron*, digunakan untuk

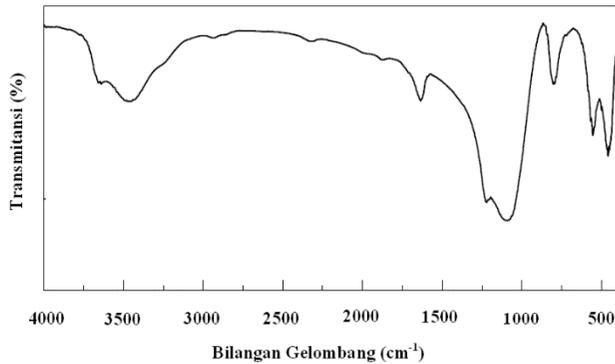
melihat tampilan luar sampel, yaitu morfologi dan topografinya. *Backscattered electron*, digunakan untuk mengamati sebaran unsur berdasarkan massa atom-atom dalam sampel. Sementara x-ray dimanfaatkan untuk mengidentifikasi unsur yang terkandung di dalam sampel karena masing-masing unsur memiliki x-ray yang khas. Contoh mikrograf SEM ditampilkan pada Gambar 2.6 yang merupakan hasil karakterisasi sampel ZSM-5.

### 2.4.3 Fourier Transform Infrared (FT-IR)

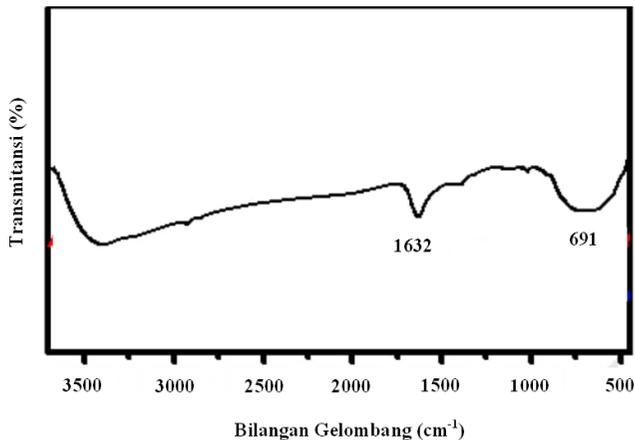
Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) merupakan instrumen yang digunakan untuk melakukan analisa kualitatif. FTIR dapat mengidentifikasi suatu sampel dengan membandingkan spektrum sampel tersebut dengan spektrum sampel standar (Hou dkk., 2018). Karakterisasi sampel dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsinya (Sibilia, 1996). Ketika suatu sampel dikenai radiasi infra merah, terjadi absorpsi pada bilangan gelombang tertentu yang menyebabkan getaran atau vibrasi pada ikatan antar inti atom. Karena tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berbeda, maka setiap molekul akan mempunyai karakteristik yang berbeda.

Hanya molekul yang memiliki momen dipol yang dapat menyerap radiasi inframerah. Intensitas radiasi inframerah yang terserap akan diukur sebagai fungsi panjang gelombang. Grafik antara energi yang terserap terhadap panjang gelombang merupakan hasil dari karakterisasi dengan FTIR. Grafik hasil karakterisasi FTIR disebut dengan spektrum (Anam dkk., 2007). Gambar 2.7 merupakan contoh spektrum FTIR dari sampel ZSM-5. Tampak dalam spektrum tersebut terdapat pita serapan pada bilangan gelombang 1634, 1225, 1150–1050, 796, 549, dan 456  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan pada 549  $\text{cm}^{-1}$  merupakan karakteristik dari ZSM-5 sementara serapan yang lain adalah serapan yang umum ditunjukkan oleh sampel zeolite lain. Sementara Gambar 2.8 merupakan spektrum FTIR dari sampel anatase  $\text{TiO}_2$  yang dikutip dari penelitian Nagaraj dkk. (2018). Diketahui pita serapan

karakteristik  $\text{TiO}_2$  berada pada rentang panjang gelombang 400-800  $\text{cm}^{-1}$  (Sim dkk., 2017 dan Alam dan Cameron, 2002), sementara pada penelitian tersebut pita serapan karakteristik  $\text{TiO}_2$  tampak pada 691  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan lain pada bilangan gelombang sekitar 1600 dan 3300  $\text{cm}^{-1}$  merupakan karakteristik dari gugus hidroksi yang berasal dari uap air pada permukaan  $\text{TiO}_2$ .



Gambar 2. 7 Spektra FTIR ZSM-5 (Narayanan dkk., 2014)



Gambar 2. 8 Spektra FTIR  $\text{TiO}_2$  (Nagaraj dkk., 2018)

#### 2.4.4 Adsorpsi-Desorpsi Isotermal N<sub>2</sub>

Adsorpsi desorpsi nitrogen merupakan jenis karakteristik yang digunakan untuk menentukan distribusi ukuran pori dan luas permukaan spesifik suatu material padatan (Haber dkk., 1995). Pada proses adsorpsi dikenal istilah adsorbat dan adsorben. Adsorben merupakan senyawa atau material yang dapat menyerap adsorbat, sedangkan adsorbat adalah senyawa atau material yang teradsorpsi pada permukaan adsorben.

Pengukuran luas permukaan dimulai dengan mengalirkan gas nitrogen yang bersifat inert pada permukaan padatan sehingga melapisi permukaan padatan pada lapisan pertama (monolayer). Luas permukaan dihitung dari banyaknya molekul N<sub>2</sub> yang teradsorpsi pada lapisan monolayer. Luas permukaan yang dihitung adalah luas permukaan partikel tiap satuan massa (Mikhail dan Robens, 1983). Data dari analisis ini merupakan grafik isotermal adsorpsi-desorpsi. Tipe-tipe grafik isotermal adsorpsi-desorpsi dalam fisisorpsi ditunjukkan pada Gambar 2.9. Menurut IUPAC, grafik isotermal adsorpsi-desorpsi dapat diklasifikasikan menjadi 6 tipe:

1. Tipe I  
Tipe ini khas untuk adsorpsi monolayer pada padatan yang memiliki pori berukuran mikro.
2. Tipe II  
Tipe ini terlihat pada adsorpsi pada padatan non pori atau makropori. Adsorpsi diawali dengan monolayer hingga semua permukaan tertutup yang ditunjukkan oleh grafik hampir linear pada titik B, kemudian dilanjutkan dengan adsorpsi multilayer yang dimulai pada titik B (Gambar 2.9).
3. Tipe III  
Tipe ini khas untuk adsorpsi multilayer pada padatan non pori atau makropori.
4. Tipe IV  
Tipe IV memiliki karakteristik khusus yaitu adanya *hysteresis loop* yang disebabkan oleh kondensasi kapiler

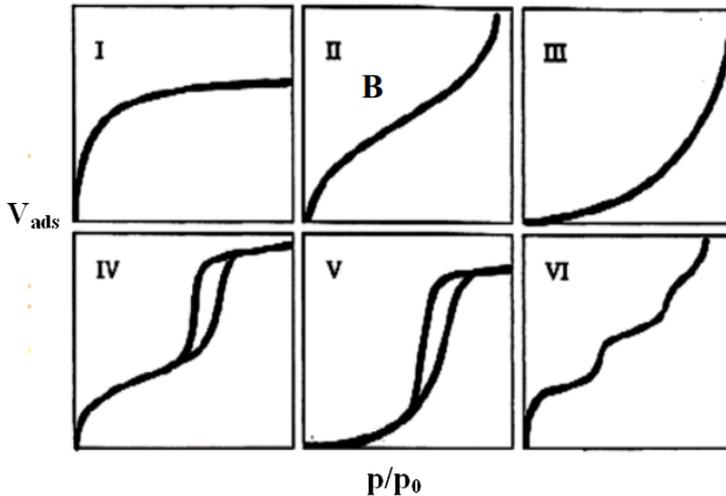
dari mesopori. Proses adsorpsi tipe IV sama dengan adsorpsi tipe II, dimana mula-mula terjadi adsorpsi monolayer hingga semua permukaan tertutupi, yang ditunjukkan dengan grafik yang hampir linear. Kemudian dengan semakin tingginya tekanan relatif, terjadi adsorpsi multilayer.

5. Tipe V

Tipe V memiliki karakteristik khusus yaitu adanya *hysteresis loop* yang disebabkan oleh kondensasi kapiler dari mesopori. Proses adsorpsi tipe V sama dengan adsorpsi tipe III dimana semua proses adsorpsi terjadi secara multilayer.

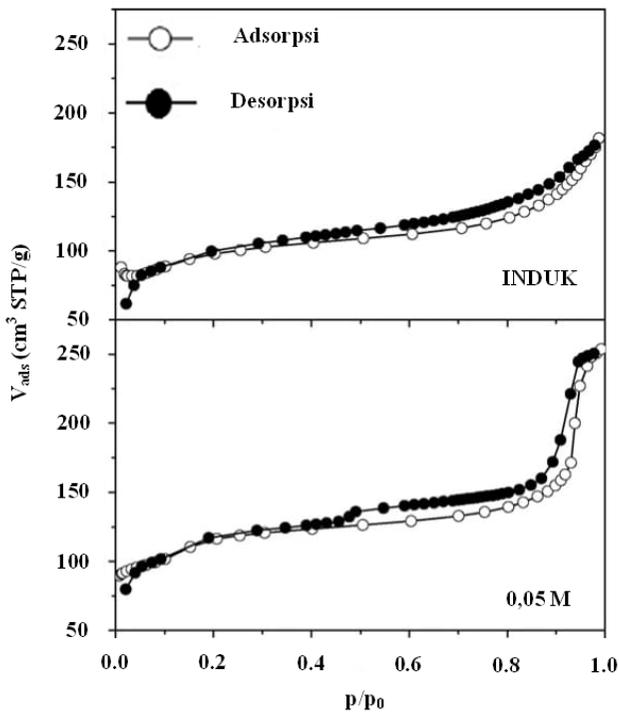
6. Tipe VI

Tipe VI memiliki karakteristik yang khas seperti anak tangga, Grafik tipe ini merupakan karakteristik dari padatan non pori yang mengalami adsorpsi multilayer secara bertahap.



Gambar 2. 9 Tipe grafik isothermal adsorpsi-desorpsi  $N_2$  (Adamson, 1994)

Gambar 2.10 merupakan contoh grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 hirarkis dengan metode desilikasi. Grafik A merupakan grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk ZSM-5 induk dan grafik B merupakan grafik adsorpsi-desorpsi untuk ZSM-5 yang telah diberikan *treatment* desilikasi dalam NaOH 0,05 M. Pada grafik tersebut diketahui bahwa grafik A merupakan grafik isotherm tipe I yang menjadi ciri khas dari material berpori mikro. Sementara grafik B menunjukkan adanya peristiwa *hysteresis loop* yang merupakan ciri khas dari material berpori meso.



Gambar 2. 10 Grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk sampel ZSM-5 induk dan ZSM-5 dengan *treatment* desilikasi

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaca arloji, labu ukur, gelas ukur, botol timbang, pipet tetes, corong kaca, buret, statif, erlenmeyer, botol semprot, pipet ukur, gelas beker, batang pengaduk, *magnetic stirrer*, botol polipropilena (botol pp), penangas, neraca analitik, oven, *tube-furnace*, labu leher 3 beserta serangkaian alat refluks, termometer, difraktometer XRD, *Scanning Electron Microscope*, dan spektrometer FT-IR.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ZSM-5 komersial dengan Si/Al = 50 yang dibeli dari Jiangxi-China, titanium tetraisopropoksida (TIIP) (Sigma-Aldrich 97%), natrium hidroksida, amonium asetat, asam oksalat, n-butanol, isopropanol, dan air demineral.

#### **3.2 Prosedur Kerja**

##### **3.2.1 Pretreatment ZSM-5 Komersial**

ZSM-5 komersial diletakkan pada kaca arloji kemudian dipanaskan dalam oven dengan suhu 105 °C selama 1 jam. Hal ini dilakukan untuk menghilangkan air yang menempel pada permukaan ZSM-5.

##### **3.2.2 Sintesis H-ZSM-5 Hirarki**

Modifikasi pori ZSM-5 dilakukan melalui metode *post-synthesis* dengan mereaksikan ZSM-5 dan NaOH. Mula-mula 150 mL NaOH 0,25 M dalam botol polipropilena dipanaskan pada suhu 65 °C selama 10 menit dengan penangas minyak. Kemudian ditambahkan 5 gram ZSM-5 hasil *pretreatment* kedalam larutan NaOH yang telah hangat. Campuran diaduk dengan *magnetic*

*stirrer* selama 30 menit. Setelah proses pengadukan selesai, reaksi dihentikan dengan merendam botol polipropilena yang berisi campuran ZSM-5 dan NaOH kedalam penangas es hingga campuran berada pada suhu ruang. Campuran yang tidak lagi panas kemudian disaring. Residu yang tersisa kemudian dicuci dengan air demineral hingga pH netral. Residu yang telah netral kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 105 °C selama 12 jam. Padatan yang dihasilkan kemudian disebut sebagai Na-ZSM-5 hirarki.

Na-ZSM-5 hirarki kemudian direaksikan dengan  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  pada suhu 60 °C untuk dilakukan proses pertukaran kation. 5 gram Na-ZSM-5 hirarki direaksikan dengan 100 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1M pada kondisi tertutup dengan serangkaian alat refluks. Reaksi dijalankan selama 3 jam, kemudian dihentikan dan disaring. Residu yang didapatkan kemudian dicuci dengan air demineral. Residu yang telah dicuci kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 105 °C selama 12 jam. Padatan yang dihasilkan kemudian disebut sebagai  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 hirarki.  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 hirarki diubah menjadi H-ZSM-5 hirarki melalui proses kalsinasi pada suhu 550 °C selama 6 jam.

### **3.2.3 Sintesis Komposit $\text{TiO}_2$ /H-ZSM-5 Hirarki Termodifikasi Karbon**

$\text{TiO}_2$  disintesis dengan metode sol-gel. Mula-mula 2,1 mL TTIP dimasukkan kedalam labu leher 3, kemudian ditambahkan 29,4 mL isopropanol. Campuran kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 20 menit. Ditambahkan 5 gram H-ZSM-5 hirarki, kemudian proses pengadukan dilanjutkan lagi selama 2 jam hingga terbentuk sol. Sol yang terbentuk kemudian dipindahkan kedalam gelas beker untuk dilakukan proses *aging* selama 36 jam hingga terbentuk gel. Gel yang didapatkan kemudian dipanaskan dalam oven dengan suhu 85 °C selama 12 jam untuk menghilangkan pelarut. Gel kering yang dihasilkan kemudian dikalsinasi pada suhu 500 °C dengan aliran gas nitrogen selama 3 jam hingga terbentuk komposit  $\text{TiO}_2$ /H-ZSM-5 hirarki

termodifikasi karbon. Sampel komposit yang disintesis dengan pelarut isopropanol dinotasikan dengan ISO-ZTC.

Sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon dilakukan dengan cara yang sama dengan pelarut n-butanol. Perbedaan terletak pada suhu oven yang digunakan untuk proses pengeringan, dimana n-butanol dikeringkan dalam oven bersuhu  $125\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Sampel komposit yang disintesis dengan pelarut n-butanol dinotasikan dengan N-ZTC.

### **3.3 Karakterisasi Material Hasil Sintesis**

#### **3.3.1 Difraktometer Sinar X (XRD)**

Penentuan struktur kristal sampel komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon hasil sintesis dilakukan dengan XRD. Karakterisasi XRD material hasil sintesis dilakukan di Laboratorium Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Instrumen yang digunakan adalah XRD Xpert MPD. Karakterisasi dilakukan dengan radiasi  $\text{Cu K}\alpha$ . Karakterisasi dilakukan dengan sudut pendek pada  $2\theta = 0 - 60\text{ }^\circ$ . Hasil karakterisasi merupakan data antara puncak difraksi sampel pada  $2\theta$  tertentu dan intensitasnya.

#### **3.3.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)**

Analisis gugus fungsi sampel komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon hasil sintesis dilakukan dengan FTIR. Karakterisasi sampel dengan FTIR dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Departemen Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Instrumen yang digunakan adalah FTIR 8400S Shimadzu. Mula-mula sampel digerus bersama KBr dalam mortar agat dengan perbandingan sampel dan KBr sebesar 1:9. Sampel yang telah digerus bersama dengan KBr kemudian dimasukkan dalam wadah pellet dan ditekan hingga menjadi pellet. Pellet kemudian diletakkan dalam wadah sampel dan diuji. Hasil karakterisasi FTIR disebut sebagai spektra.

### 3.3.3 Scanning Electron Microscope – Energy Dispersion X-ray (SEM-EDX)

Morfologi dan sebaran unsur sampel komposit TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon hasil sintesis diuji dengan SEM-EDX. Pengujian dilakukan di Laboratorium Departemen Teknik Mesin Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Instrumen yang digunakan adalah SEM Hitachi Flexsem1000. Mula-mula sampel diletakkan pada wadah untuk dilakukan proses pelapisan dengan Au-Pd. Sampel yang telah terlapisi kemudian diamati menggunakan SEM-EDX.

### 3.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Padatan ZSM-5 sebelum dan setelah desilikasi dikarakterisasi dengan Adsorpsi-Desorpsi isothermal N<sub>2</sub>. Pengujian dilakukan di Laboratorium Terpadu FMIPA UNS Surakarta. Sampel di-*degass* pada suhu 300 °C selama 10 jam pada suhu 77K sebelum pengujian untuk menghilangkan gas yang teradsorpsi pada sampel. Metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) digunakan untuk menentukan luas area spesifik ( $S_{BET}$ ) sementara untuk mengukur distribusi pori digunakan metode Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Sintesis H-ZSM-5 Hirarki**

Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi pori ZSM-5 dengan metode *post synthesis*, yaitu metode modifikasi pori yang dilakukan setelah ZSM-5 disintesis. ZSM-5 direaksikan dengan NaOH dalam tabung polipropilena pada suhu 65 °C seperti yang tampak pada Gambar 4.1. Reaksi ini dilakukan agar atom silika yang menjadi penyusun kerangka ZSM-5 lepas. Tabung polipropilena digunakan untuk menggantikan gelas beaker agar terhindar dari kemungkinan terjadi pelarutan silika pada material gelas. Metode perusakan kerangka ZSM-5 dengan melarutkan atom silikanya pada larutan basa ini disebut sebagai metode desilikasi (Feliczak-Guzik, 2017). Campuran ZSM-5 dan NaOH yang telah direaksikan kemudian disaring dan dicuci dengan air demineral. Padatan yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 105 °C selama 12 jam. Padatan kering yang dihasilkan merupakan Na-ZSM-5 hirarki.

Perubahan Na-ZSM-5 hirarki menjadi H-ZSM-5 hirarki dilakukan melalui pertukaran kation. Pada penelitian ini kation yang digunakan untuk menukar ion  $\text{Na}^+$  pada ZSM-5 hirarki adalah  $\text{NH}_4^+$ . Kation  $\text{NH}_4^+$  didapatkan dari larutan  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Larutan tersebut dipilih untuk menggantikan penggunaan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  yang umum digunakan sebagai prekursor dalam sintesis H-ZSM-5 (Puértolas dkk., 2014; Zhou dkk., 2017; dan Kim dkk., 2018) karena dianggap lebih ramah lingkungan (Narendar dkk., 2013). Padatan yang telah mengalami pertukaran kation kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 105 °C selama 12 jam, dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 550 °C selama 6 jam untuk mendekomposisi kation  $\text{NH}_4^+$  (Von Ballmoos dan Kerr, 1985). Padatan yang dihasilkan disebut sebagai H-ZSM-5 hirarki.



Gambar 4. 1 Proses desilikasi ZSM-5

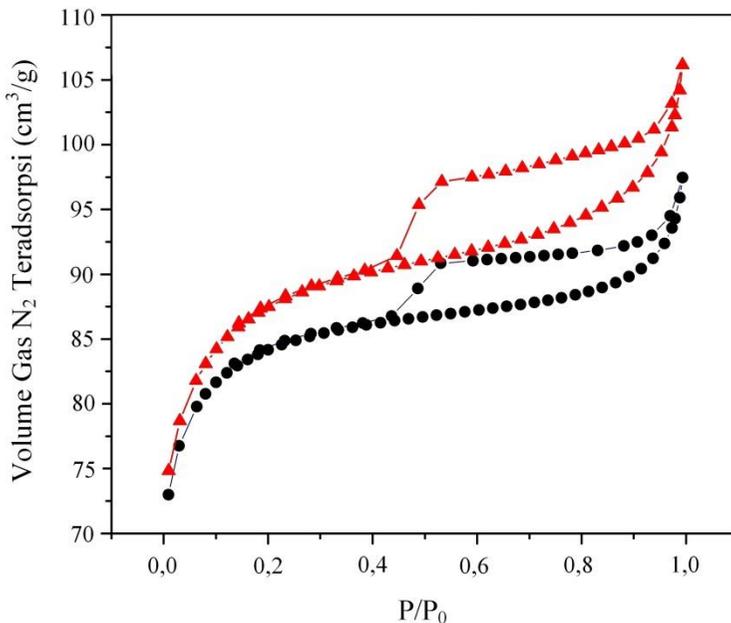
## 4.2 Karakterisasi H-ZSM-5 Hirarki

### 4.2.1 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-desorpsi nitrogen digunakan untuk mengetahui pengaruh dari desilikasi terhadap pembentukan pori sekunder pada ZSM-5 hirarki. Pengukuran luas permukaan ZSM-5 hirarki hasil sintesis dilakukan dengan metode BET, sementara penentuan distribusi ukuran pori dilakukan dengan metode BJH. Pada penelitian ini, metode BJH digunakan sebagai metode untuk mengetahui distribusi ukuran pori karena pori yang ingin diidentifikasi keberadaannya adalah pori meso (Prasetyoko dkk., 2016). Kurva distribusi ukuran pori hasil analisis BET ditampilkan pada Gambar 4.2 sementara kurva isothermal hasil analisis BJH ditampilkan pada Gambar 4.3. Sampel ZSM-5 komersial ditandai dengan lingkaran berwarna hitam dan sampel H-ZSM-5 hirarki ditandai dengan segitiga berwarna merah.

Pada Gambar 4.2 tampak bahwa sampel ZSM-5 komersial mengikuti kurva isothermal tipe IV, dimana sampel mengalami

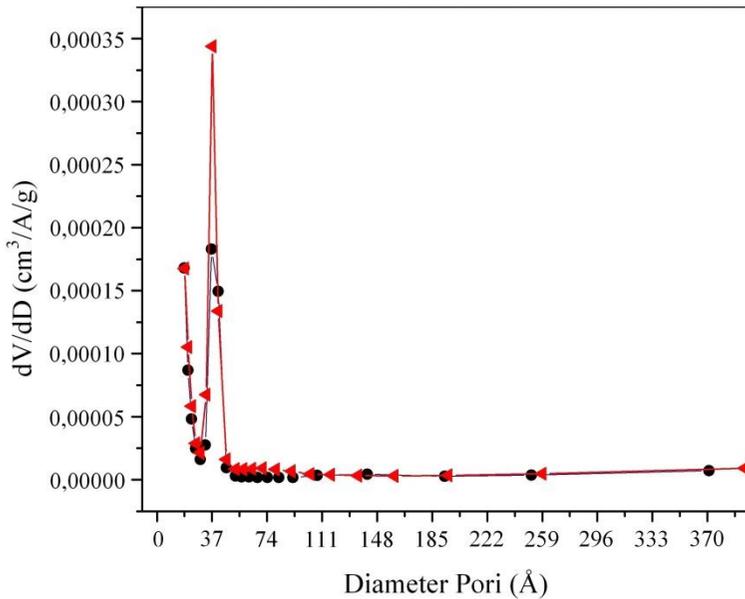
adsorpsi monolayer pada tekanan rendah dan diikuti adsorpsi multilayer pada tekanan yang lebih tinggi. Hal tersebut terbukti dari bentuk kurva isothermal yang tidak *reversible*, sehingga terbentuk *hysteresis loop*. *Hysteresis loop* terjadi apabila terdapat perbedaan jumlah gas yang teradsorpsi dan yang terdesorpsi pada tekanan yang sama. Kurva isothermal dengan tipe ini merupakan ciri dari material yang memiliki pori berukuran meso (Prasetyoko dkk., 2016), maka dari analisis BET tersebut, dapat diketahui bahwa sampel ZSM-5 komersial telah memiliki pori berukuran meso.



Gambar 4. 2 Kurva isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 komersial ( ● ) dan H-ZSM-5 hirarki ( ▲ )

Pada Gambar 4.2 tampak bahwa sampel H-ZSM-5 hirarki yang telah mengalami proses desilikasi dengan 0,25 M NaOH menunjukkan karakteristik yang sama dengan sampel ZSM-5

komersial, dimana kurva yang terbentuk merupakan kurva isothermal tipe IV. Hanya saja, sampel H-ZSM-5 hirarki menunjukkan adanya pelebaran *hysteresis loop* yang dimungkinkan terjadi karena adanya peningkatan jumlah pori meso. Pori meso memiliki rentang ukuran yang luas antara 2-50 nm, untuk mengetahui distribusi ukuran pori pada sampel dilakukan analisis dengan metode BJH yang ditampilkan pada gambar 4.3.



Gambar 4. 3 Kurva distribusi ukuran pori (BJH) dari sampel ZSM-5 komersial (●) dan H-ZSM-5 hirarki (▲)

Pada Gambar 4.2 tampak bahwa populasi diameter pori terbanyak adalah 36-38  $\text{\AA}$ . Sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki menunjukkan populasi diameter pori yang sama, hanya saja distribusi pori sampel H-ZSM-5 hirarki menunjukkan puncak yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan keberhasilan penambahan jumlah pori meso pada sampel H-ZSM-5 hirarki

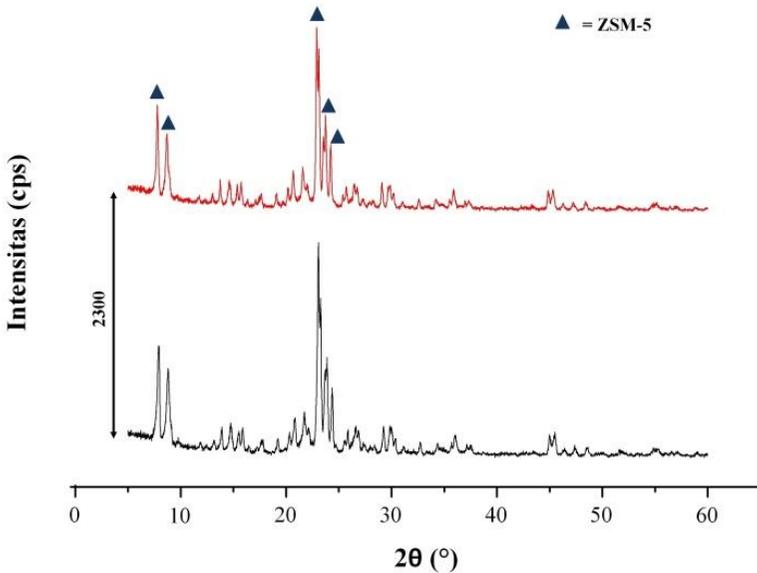
yang telah mengalami proses desilikasi. Hal ini dibuktikan dari data analisis BET yang ditampilkan pada Tabel 4.1. Pada data tersebut, tampak bahwa proses desilikasi tidak mempengaruhi volume pori mikro, sementara proses desilikasi menyebabkan kenaikan pada volume pori meso dan luas permukaan. Hasil ini merupakan karakteristik yang diharapkan dari proses desilikasi, yaitu penambahan pori sekunder berukuran meso dengan mempertahankan volume pori mikro (Feliczak-Guzik, 2017).

Tabel 4. 1 Data analisis adsorpsi desorpsi nitrogen

Material	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume Pori (V)			Diameter pori rata- rata ( $\text{\AA}$ )
		Vmikro ( $cm^3/g$ )	Vmeso ( $cm^3/g$ )	Vtotal ( $cm^3/g$ )	
ZSM-5 komersial	324,76	0,108	0,042	0,151	18,606
H-ZSM-5 hirarki	334,18	0,108	0,056	0,164	19,701

#### 4.2.2 Difraktometer Sinar X (XRD)

Karakterisasi dengan Difraktometer Sinar X (XRD) dilakukan untuk mengetahui efek dari proses desilikasi terhadap kristalinitas sampel. Gambar 4.4 merupakan difraktogram XRD sampel ZSM-5 sebelum dan sesudah proses desilikasi. Sampel ZSM-5 komersial ditandai dengan warna hitam, sementara sampel H-ZSM-5 hirarki ditandai dengan warna merah. Pada Gambar 4.4 tampak bahwa sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki menunjukkan karakteristik khas ZSM-5 pada  $2\theta = 7,85; 8,77; 22,98; 23,20; \text{ dan } 23,84^\circ$  sesuai dengan data JCPDS 00-049-0657. Tidak tampak adanya perbedaan antara pola XRD ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki yang menunjukkan keberhasilan proses hirarki (Koo dkk., 2010).



Gambar 4. 4 Difraktogram XRD sampel ZSM-5 komersial ( ■ ) dan H-ZSM-5 hirarki ( ■ )

Kristalinitas sampel sebelum dan sesudah proses desilikasi ditentukan dengan membandingkan intensitas puncak-puncak karakteristiknya. Perbandingan intensitas puncak karakteristik sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki ditampilkan dalam Tabel 4.2. Data analisis tersebut menunjukkan adanya penurunan intensitas yang signifikan pada puncak karakteristik sampel ZSM-5 yang telah mengalami proses desilikasi. Puncak karakteristik yang mengalami penurunan intensitas adalah 7,85; 8,77; 22,98; 23,20; dan 23,84 °. Penurunan intensitas puncak karakteristik ini juga terjadi pada penelitian sebelumnya, Khosbin dan Karimzadeh (2017) menjelaskan bahwa penurunan intensitas tersebut disebabkan karena rusaknya sebagian kerangka zeolite akibat pelarutan silika. Turunnya intensitas sampel ZSM-5 setelah proses desilikasi menunjukkan

terjadinya penurunan kristalinitas, karena intensitas berbanding lurus dengan kristalinitas sampel (Segal dkk., 1959).

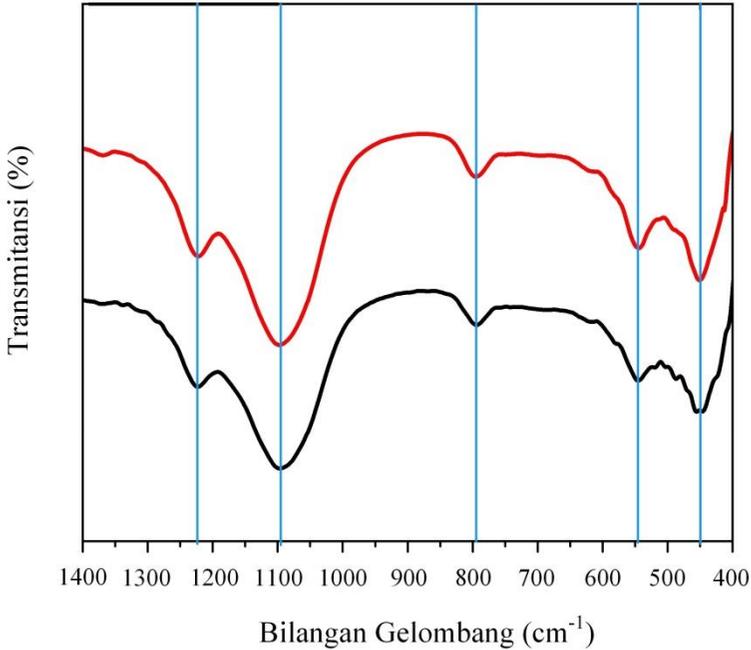
Tabel 4. 2 Data perbandingan intensitas puncak karakteristik sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki

No	Puncak karakteristik (°)	Intensitas (cps)	
		ZSM-5 komersial	H-ZSM-5 hirarki
1	7,85	1004	914
2	8,77	783	712
3	22,98	1505	1245
4	23,20	1514	816
6	23,84	848	641

#### 4.2.3 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi dengan FTIR dilakukan untuk mengetahui efek dari desilikasi terhadap gugus fungsi yang terdapat dalam sampel. Gambar 4.5 merupakan spektra FTIR sampel ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki. Sampel ZSM-5 komersial ditandai dengan warna hitam, sementara sampel H-ZSM-5 hirarki ditandai dengan warna merah. Spektra FTIR tersebut menunjukkan bahwa tidak terjadi perbedaan yang signifikan antara ZSM-5 komersial dan H-ZSM-5 hirarki. Kedua sampel menunjukkan karakteristik ZSM-5 dengan adanya pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 1200, 1100, 800, 550, dan  $450\text{ cm}^{-1}$  (Narayanan dkk., 2014 dan Zhou dkk., 2016). Hal ini menunjukkan bahwa proses desilikasi tidak mempengaruhi

gugus fungsi sampel dan mengkonfirmasi keberhasilan proses desilikasi.



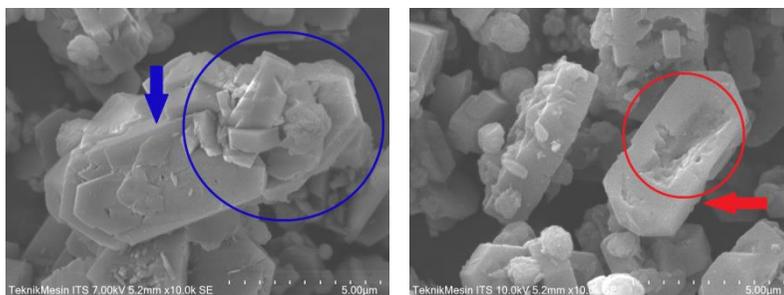
Gambar 4. 5 Spektra FTIR sampel ZSM-5 komersial ( — ) dan H-ZSM-5 hirarki ( — )

#### 4.2.4 Scanning Electron Microscope (SEM)

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilakukan untuk mengetahui pengaruh dari proses desilikasi terhadap morfologi sampel ZSM-5. Gambar 4.6 (a) merupakan mikrograf sampel ZSM-5 komersial sementara Gambar 4.6 (b) merupakan mikrograf sampel H-ZSM-5 hirarki. Tampak bahwa partikel sampel ZSM-5 komersial memiliki morfologi heksagonal yang ditunjukkan oleh panah berwarna biru pada gambar 4.6 (a), sementara itu lingkaran biru pada gambar tersebut menunjukkan permukaan ZSM-5 yang kasar akibat adanya

partikel yang teraglomerasi. Hal ini umum terjadi pada beberapa penelitian sehingga morfologi heksagonal partikel tidak tampak jelas, namun dari hasil XRD dapat diidentifikasi fasa ZSM-5 kristalin (Svelle, dkk., 2011).

Partikel sampel H-ZSM-5 hirarki pada Gambar 4.6 (b) juga menunjukkan morfologi heksagonal yang sama seperti sampel ZSM-5 komersial. Morfologi heksagonal sampel H-ZSM-5 hirarki ditunjukkan oleh panah berwarna merah pada gambar 4.6 (b), sementara itu lingkaran merah pada gambar tersebut menunjukkan adanya lubang pada permukaan ZSM-5. Lubang ini terjadi akibat perusakan struktur ZSM-5 saat proses desilikasi. Hal yang sama juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Ogura dkk. (2001) dan Svelle dkk. (2011). Hasil analisis dengan SEM ini sejalan dengan hasil yang didapatkan dari analisis dengan XRD, dimana terdapat kerusakan struktur sehingga terjadi penurunan kristalinitas.



(a)

(b)

Gambar 4. 6 Mikrograf sampel (a) ZSM-5 komersial

(b) H-ZSM-5 hirarki

### 4.3 Sintesis Komposit $\text{TiO}_2$ /H-ZSM-5 Hirarki Termodifikasi Karbon

Komposit  $\text{TiO}_2$ /H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon disintesis dengan metode sol gel. Sol gel merupakan metode

sintesis senyawa anorganik melalui transformasi prekursor cair menjadi gel dengan reaksi hidrolisis dan kondensasi (Danks dkk., 2016). Metode ini dipilih karena mampu menghasilkan produk dengan kemurnian dan homogenitas yang tinggi (Rondinini dkk., 2009), selain itu morfologi dan ukuran partikel hasil sintesis juga lebih mudah dikontrol (Danks dkk., 2016).

Pada penelitian ini, titanium tetraisopropoksida (TTIP) digunakan sebagai sumber titanium, sementara isopropanol dan n-butanol digunakan sebagai pelarut. Variasi pelarut ini dilakukan untuk mengetahui pelarut yang dapat menyatukan  $\text{TiO}_2$  dan H-ZSM-5 hirarki dengan baik. Pada sintesis komposit, kemampuan pelarut dalam menyatukan kedua material sangat penting untuk diketahui karena pelarut yang tidak tepat dapat menyebabkan terjadinya aglomerasi  $\text{TiO}_2$  (Wang dkk., 2015 dan Chang dkk., 2015). Adanya aglomerasi  $\text{TiO}_2$  ini diindikasikan sebagai kegagalan penyatuan  $\text{TiO}_2$  dan ZSM-5 sebagai komposit.

Mula-mula TTIP dilarutkan dalam isopropanol. Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* dalam labu leher 3 yang tertutup. Proses masuknya TTIP dalam labu leher 3 berisi isopropanol harus dilakukan dengan cepat karena TTIP sangat mudah terhidrolisis oleh uap air yang terdapat dalam udara terbuka dan menyebabkan terbentuknya endapan berwarna putih pada pipet ukur yang digunakan.

Setelah proses pengadukan, campuran TTIP dan pelarut menjadi lebih kental. H-ZSM-5 hirarki kemudian ditambahkan kedalam campuran yang terbentuk. H-ZSM-5 hirarki yang digunakan telah dipanaskan dalam oven bersuhu  $105\text{ }^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Proses ini dilakukan untuk menghilangkan uap air yang mungkin terikat di permukaan ZSM-5.

Campuran TTIP, pelarut, dan ZSM-5 kemudian diaduk kembali dengan *magnetic stirrer* hingga terbentuk sol berwarna putih. Sol kemudian dipindahkan ke dalam gelas beker dan ditutup rapat guna menghindari terjadinya penguapan pelarut. Sol kemudian dibiarkan supaya mengalami gelasi.

Gel yang didapatkan kemudian dipindahkan pada kaca arloji untuk dikeringkan dalam oven. Suhu oven yang digunakan

untuk proses pengeringan berbeda, didasarkan pada titik didih masing-masing pelarut. Pada sintesis komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon dengan pelarut isopropanol (selanjutnya disebut sebagai ISO-ZTC) digunakan oven bersuhu  $85\text{ }^\circ\text{C}$ , sementara komposit  $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$  hirarki termodifikasi karbon dengan pelarut n-butanol (selanjutnya disebut sebagai N-ZTC) digunakan oven bersuhu  $125\text{ }^\circ\text{C}$ .

Padatan yang telah dikeringkan kemudian dikalsinasi dengan aliran nitrogen. Nitrogen dipilih sebagai suasana kalsinasi supaya terjadi proses karbonisasi. Karbonisasi merupakan proses penambahan jumlah karbon dalam suatu material melalui pembakaran senyawa organik dalam suasana inert (Marsh dan Rodríguez-Reinoso, 2006). Karbonisasi hanya dapat terjadi dalam kondisi pembakaran tanpa oksigen (Meng dkk., 2015). Gambaran material komposit yang telah dikalsinasi ditampilkan pada Gambar 4.7.

Gambar 4.7 (a) merupakan sampel N-ZTC sementara gambar 4.7 (b) merupakan sampel ISO-ZTC. Gambar tersebut menunjukkan bahwa kedua komposit berwarna kecoklatan dengan sampel ISO-ZTC yang memiliki warna lebih gelap dibandingkan dengan sampel N-ZTC. Jika ditinjau dari material penyusunnya, ZSM-5 merupakan padatan berwarna putih (Meng dkk., 2018), sementara  $\text{TiO}_2$  merupakan padatan berwarna kuning pucat (Liu, 2004). Maka apabila warna komposit yang dihasilkan adalah kecoklatan, hal ini menjadi indikasi adanya karbon hasil dari proses karbonisasi. Hasil yang sama didapatkan pada penelitian yang dilakukan oleh Wang dkk. (2011). Wang mensintesis katalis  $\text{TiO}_2$  terdoping karbon dengan metode sol-gel. Pada penelitiannya, Wang melaporkan bahwa warna padatan yang dihasilkan memiliki korelasi dengan jumlah karbon yang berhasil terdoping. Semakin gelap padatan yang dihasilkan, maka semakin banyak karbon yang berhasil terdoping. Berdasarkan penelitian tersebut, secara visual diketahui bahwa sampel ISO-ZTC mengandung lebih banyak karbon dibandingkan dengan sampel N-ZTC.



(a)

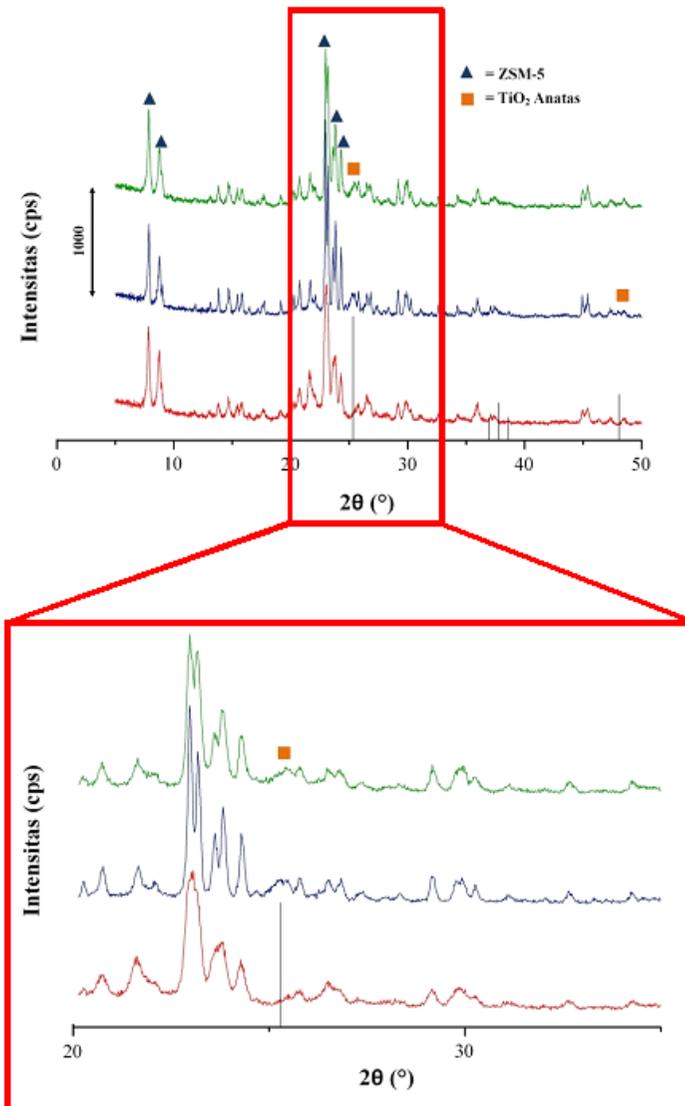
(b)

Gambar 4.7 Komposit yang telah dikalsinasi (a) N-ZTC (b) ISO-ZTC

#### 4.4 Karakterisasi Komposit $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$ Hirarki Termodifikasi Karbon

##### 4.4.1 Difraktometer Sinar X (XRD)

Karakterisasi dengan Difraktometer Sinar X (XRD) dilakukan untuk mengetahui fasa kristal sampel. Gambar 4.8 merupakan difraktogram XRD sampel komposit hasil sintesis. Difraktogram berwarna hijau mewakili sampel ISO-ZTC, difraktogram berwarna biru mewakili sampel N-ZTC, sementara difraktogram berwarna merah mewakili sampel H-ZSM-5 hirarki yang digunakan sebagai pembandingan. Pada gambar tersebut tampak bahwa penambahan  $\text{TiO}_2$  tidak mempengaruhi fasa ZSM-5 baik pada sampel ISO-ZTC maupun sampel N-ZTC. Hal ini ditunjukkan dengan tidak adanya perubahan pada puncak karakteristik ZSM-5 pada  $2\theta = 7,85; 8,77; 22,98; 23,20; \text{ dan } 23,84^\circ$  sesuai dengan data JCPDS 00-049-0657. Sementara itu puncak  $\text{TiO}_2$  anatase teramati dengan intensitas yang rendah pada  $2\theta = 25,31^\circ$  dan  $48,05^\circ$  sesuai JCPDS 96-900-8214.



Gambar 4. 8 Difraktogram XRD sampel ISO-ZTC (—), sampel N-ZTC (—), dan H-ZSM-5 hirarki (—)

Puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  tidak tampak secara signifikan dibandingkan dengan puncak karakteristik H-ZSM-5 hirarki. Hal ini disebabkan karena intensitas puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  lebih kecil dibandingkan dengan intensitas puncak karakteristik ZSM-5, selain itu persentase  $\text{TiO}_2$  yang digunakan adalah 10%, hal ini menyebabkan puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  semakin tampak tidak signifikan dibandingkan dengan puncak karakteristik ZSM-5. Hasil yang sama juga didapatkan pada penelitian Mohamed dkk. (2005). Pada penelitiannya, intensitas  $\text{TiO}_2$  akan semakin meningkat dengan semakin meningkatnya persentase  $\text{TiO}_2$  yang digunakan.

Puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  pada sampel N-ZTC tampak lebih signifikan dibandingkan dengan puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  pada sampel ISO-ZTC. Hal ini sulit diamati dari difaktogram komposit yang ditampilkan pada Gambar 4.8, namun dapat diamati dari perbandingan intensitas puncak karakteristik kedua sampel yang ditampilkan pada tabel 4.3.

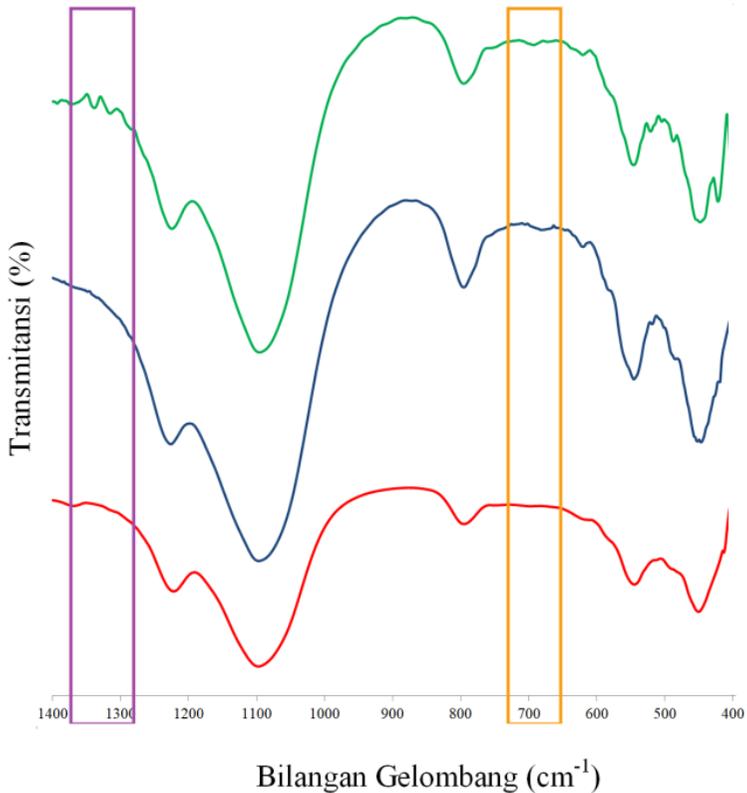
Tabel 4. 3 Perbandingan intensitas puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  pada sampel N-ZTC dan ISO-ZTC

No	Sudut ( $^\circ$ )	Intensitas (cps)	
		N-ZTC	ISO-ZTC
1	25,31	263	234
2	48,05	87	78

#### 4.4.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi dengan FTIR dilakukan untuk menganalisis gugus fungsi yang terdapat dalam sampel. Gambar 4.9 merupakan spektra FTIR sampel komposit hasil sintesis. Spektra berwarna hijau mewakili sampel ISO-ZTC, spektra berwarna biru mewakili sampel N-ZTC, sementara spektra berwarna merah mewakili sampel H-ZSM-5 hirarki yang digunakan sebagai pembanding. Tampak bahwa kedua sampel memiliki karakteristik yang serupa dengan sampel H-ZSM-5 hirarki. Karakteristik H-ZSM-5 hirarki

ditunjukkan dengan adanya serapan pada daerah bilangan gelombang 1200, 1100, 800, 550, dan 450  $\text{cm}^{-1}$  (Narayanan dkk., 2014 dan Zhou dkk., 2016).



Gambar 4. 9 Spektra FTIR sampel ISO-ZTC (—), sampel N-ZTC (—), dan H-ZSM-5 hirarki (—)

Karakteristik  $\text{TiO}_2$  pada sampel ISO-ZTC dan N-ZTC ditunjukkan oleh persegi berwarna kuning. Pada daerah yang dilingkupi oleh persegi tersebut, tampak adanya pita serapan kecil pada daerah bilangan gelombang 680  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil yang sama juga

didapatkan oleh Nagaraj dkk. (2018) yang mensintesis  $\text{TiO}_2$  murni dari TTIP. Pada penelitiannya, karakteristik  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 690  $\text{cm}^{-1}$ . Pada gambar 4.9 tampak bahwa serapan pada daerah 680  $\text{cm}^{-1}$  ini tidak ditemukan pada sampel H-ZSM-5 hirarki namun ditemukan pada sampel ISO-ZTC dan N-ZTC. Hal ini membuktikan keberadaan  $\text{TiO}_2$  pada sampel hasil sintesis.

Tabel 4. 4 Data pita serapan FTIR sampel N-ZTC dan ISO-ZTC

Daerah Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Karakteristik	Literatur
1200	Peregangan asimetris eksternal (ZSM-5)	Narayanan dkk., 2014 dan Zhou dkk., 2016
1100	Peregangan asimetris internal (ZSM-5)	
800	Peregangan simetris eksternal (ZSM-5)	
550	Serapan karakteristik ZSM-5	
450	Vibrasi T-O-T (ZSM-5)	
400-800	Vibrasi Ti-O	Zhou dkk., 2016 dan Nagaraj dkk., 2018
1300	Vibrasi C-O	Reusch, 1999

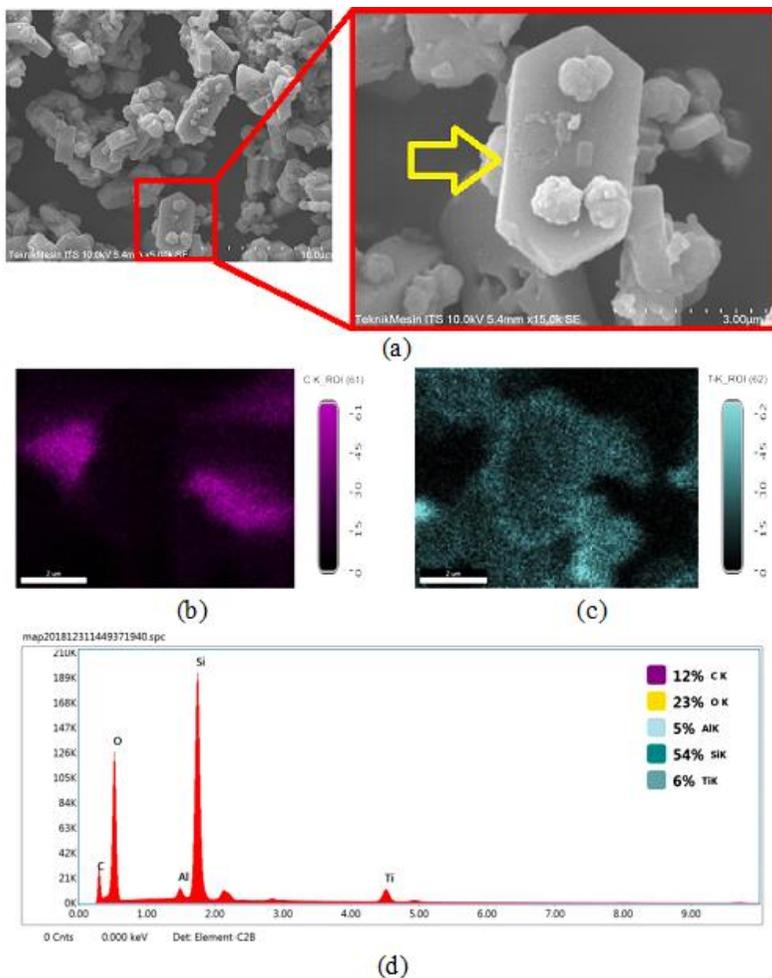
Keberadaan karbon pada sampel hasil sintesis ditunjukkan oleh persegi berwarna ungu. Pada daerah yang dilingkupi oleh persegi tersebut, tampak adanya serapan pada daerah bilangan gelombang 1300 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Adanya 2 puncak pada daerah tersebut merupakan karakteristik vibrasi C-O (Reusch, 1999). Pita serapan ini hanya ditemukan pada sampel ISO-ZTC dan tidak

ditemukan pada sampel N-ZTC maupun H-ZSM-5 hirarki. Hal ini sesuai dengan penjelasan pada sub bab 4.3 dimana tampilan visual sampel ISO-ZTC jauh lebih gelap dibandingkan dengan sampel N-ZTC dengan asumsi jumlah karbon yang terdapat pada sampel ISO-ZTC lebih banyak daripada jumlah karbon pada sampel N-ZTC. Hasil yang sama didapatkan oleh Wang dkk. (2011) yang mensintesis katalis  $\text{TiO}_2\text{-C}$  dengan karbon yang berasal dari pembakaran tidak sempurna prekursornya. Wang menemukan bahwa sampel hasil sintesis berubah warna dari putih menjadi kecoklatan kemudian kembali lagi menjadi putih dengan semakin meningkatnya suhu kalsinasi, sementara warna sampel hasil sintesis berkaitan dengan jumlah karbon yang terkandung dalam sampel. Semakin banyak jumlah karbon maka sampel akan semakin berwarna kecoklatan. Hal ini membuktikan asumsi mengenai perbedaan warna antara sampel ISO-ZTC dan N-ZTC. Informasi mengenai masing-masing pita serapan ditampilkan pada tabel 4.3.

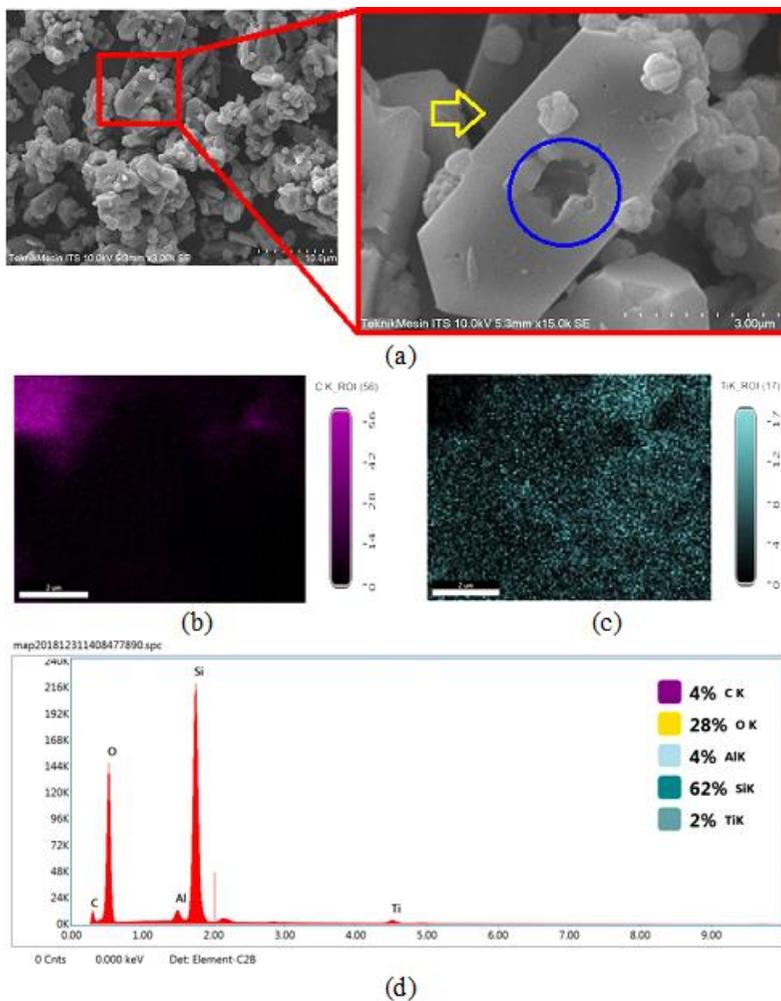
#### **4.4.3 Scanning Electron Microscope – Energy Dispersion X-ray (SEM-EDX)**

Karakterisasi dengan SEM dilakukan untuk mengetahui perbedaan morfologi antara sampel yang disintesis dengan pelarut n-butanol dan isopropanol. Gambar 4.10 (a) merupakan mikrograf SEM sampel ISO-ZTC sementara gambar 4.11 (a) merupakan mikrograf sampel N-ZTC. Gambar tersebut menunjukkan adanya kesamaan morfologi pada kedua sampel. Terdapat objek dengan bentuk heksagonal yang merupakan ciri khas dari ZSM-5 (Qin dkk., 2013). Objek heksagonal tersebut ditunjukkan dengan panah berwarna kuning. Pada penelitian ini, objek heksagonal tersebut merupakan H-ZSM-5 hirarki.

Pada gambar 4.11 (a), sampel N-ZTC menunjukkan adanya kerusakan pada permukaan H-ZSM-5 hirarki yang ditandai dengan lingkaran berwarna biru. Hal ini sesuai dengan penjelasan pada sub bab 4.2.4, dimana sampel H-ZSM-5 hirarki yang belum digunakan untuk sintesis komposit juga memiliki kerusakan yang sama.



Gambar 4. 10 (a) Mikrograf ISO-ZTC (b) sebaran unsur C pada ISO-ZTC (c) sebaran unsur Ti pada ISO-ZTC (d) hasil EDX ISO-ZTC

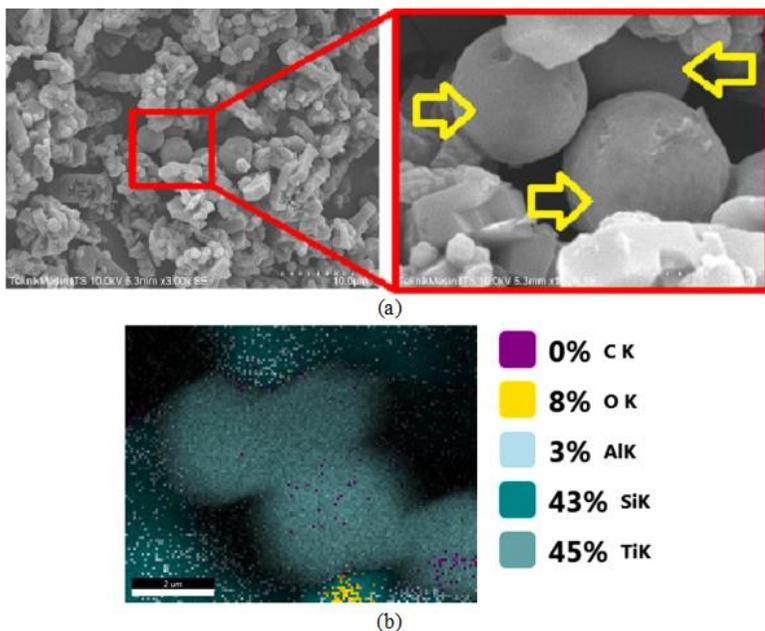


Gambar 4. 11 (a) Mikrograf N-ZTC (b) sebaran unsur C pada N-ZTC (c) sebaran unsur Ti pada N-ZTC (d) hasil EDX N-ZTC

Pada sampel N-ZTC ditemukan objek dengan bentuk selain heksagonal. Objek ini tampak pada mikrograf sampel N-ZTC yang ditampilkan pada gambar 4.12 (a). Pada gambar tersebut, tampak adanya bulatan-bulatan besar yang terpisah dari H-ZSM-5 hirarki. Bulatan ini hanya ditemukan pada mikrograf sampel N-ZTC dan tidak ditemukan pada mikrograf sampel ISO-ZTC. Berdasarkan analisis EDX yang ditampilkan pada gambar 4.12 (b), diketahui bulatan tersebut merupakan agregat  $\text{TiO}_2$ . Hal ini menunjukkan bahwa n-butanol tidak mampu menyatukan  $\text{TiO}_2$  dan H-ZSM-5 hirarki dengan baik, sehingga komposit tidak terbentuk. Adanya agregat  $\text{TiO}_2$  ini dimungkinkan terjadi karena n-butanol yang merupakan pelarut dalam sintesis N-ZTC memiliki kepolaran yang lebih besar daripada isopropanol yang digunakan sebagai pelarut dalam sintesis ISO-ZTC (Reichardt, 2003). Kepolaran n-butanol yang lebih besar dibandingkan dengan isopropanol menyebabkan hidrolisis TTIP terjadi lebih cepat pada N-ZTC. Cepatnya proses hidrolisis TTIP pada N-ZTC menyebabkan jumlah TTIP yang terhidrolisis menjadi lebih banyak sehingga cenderung mengalami polimerisasi terhadap sesamanya dan membentuk agregat  $\text{TiO}_2$ . Keberadaan agregat  $\text{TiO}_2$  ini sesuai dengan penjelasan XRD pada sub bab 4.4.1 dimana intensitas puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  anatase sampel N-ZTC lebih tinggi dari intensitas puncak karakteristik  $\text{TiO}_2$  anatase sampel ISO-ZTC.

Karakterisasi dengan EDX dilakukan untuk mengetahui penyebaran unsur C dan Ti pada permukaan sampel. Penyebaran unsur C dan Ti pada sampel N-ZTC dan ISO-ZTC ditampilkan pada gambar 4.10 dan 4.11 secara berturut-turut. Penyebaran unsur Ti ditandai dengan warna hijau sementara penyebaran unsur C ditandai dengan warna ungu. Tampak bahwa penyebaran unsur Ti pada permukaan ISO-ZTC jauh lebih banyak daripada penyebaran unsur Ti pada N-ZTC. Penyebaran unsur C pada ISO-ZTC juga lebih banyak daripada penyebaran unsur C pada N-ZTC. Hal ini menguatkan penjelasan pada sub bab 4.3 dan 4.4.2. Pada sub bab tersebut dijelaskan bahwa sampel ISO-ZTC memiliki warna yang lebih gelap daripada sampel N-ZTC. Warna

sampel berhubungan dengan jumlah karbon yang dimiliki tiap sampel, dimana sampel yang lebih gelap memiliki jumlah karbon yang lebih banyak. Hal ini diperkuat dengan adanya ikatan C-O pada spektra FTIR sampel ISO-ZTC yang tidak ditemukan pada sampel N-ZTC dan semakin diperkuat lagi dengan hasil EDX yang menunjukkan bahwa jumlah karbon yang terdapat pada sampel ISO-ZTC sebesar 12% sementara jumlah karbon yang terdapat pada sampel N-ZTC hanya 2%.



Gambar 4. 12 (a) Mikrograf agregat  $\text{TiO}_2$  pada N-ZTC (b) hasil uji EDX agregat  $\text{TiO}_2$  pada N-ZTC

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Telah dilakukan sintesis komposit TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon dengan metode sol-gel. Sampel yang disintesis dengan isopropanol memiliki jumlah karbon yang lebih banyak dibandingkan dengan sampel yang disintesis dengan n-butanol. Terdapat agregat TiO<sub>2</sub> pada sampel yang disintesis dengan n-butanol namun tidak ditemukan pada sampel yang disintesis dengan isopropanol. Hal ini menunjukkan ketidakberhasilan penyatuan TiO<sub>2</sub> dan H-ZSM-5 hirarki pada sampel yang disintesis dengan n-butanol, sehingga komposit tidak terbentuk. Hasil tersebut menunjukkan bahwa isopropanol merupakan pelarut yang lebih baik untuk sintesis komposit TiO<sub>2</sub>/ H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon.

#### **5.2 Saran**

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dilakukan karakterisasi dengan TEM (*Transmission Electron Microscope*) untuk mengetahui apakah TiO<sub>2</sub> anatase yang disintesis hanya menempel pada permukaan luar ZSM-5 atau dapat menempel hingga pori-pori dalam ZSM-5, perlu dilakukan uji UVDR (*UV-Vis Diffuse Reflectance*) untuk mengetahui pengaruh dari proses karbonisasi terhadap penurunan energi celah pita TiO<sub>2</sub>, dan perlu dilakukan uji aktivitas fotokatalitik dari komposit yang telah disintesis.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Abrams, L., Corbin, D.R., Herrorn, & Herron, N. (1995). *Inclusion Chemistry with Zeolites : Nanoscale Materials by Design*. Netherland : Springer.
- Adamson. (1994). *Physical Chemistry of Surface*. New York : John Wiley & Sons.
- Alam, M. J., & Cameron, D. C. (2002). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25(2), 137–145.
- Anam, C., Sirojudin dan Sofjan F. (2007). Analisis Gugus Fungsi pada Sampel Uji, Bensin dan Spiritus Menggunakan Metode Spektroskopi FTIR. *Berkala Fisika*, 10(1), 79-85.
- Banerjee, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2015). Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 396–428.
- Bai, P., Wu, P., Xing, W., Liu, D., Zhao, L., Wang, Y., Xu, B., Yana, Z., Zhao, X.S. (2015). Synthesis and catalytic properties of ZSM-5 zeolite with hierarchical pores prepared in the presence of n-hexyltrimethylammonium bromide. *J. Mater. Chem A* 3, 18586–18597.
- Bjørgen, M., Joensen, F., Holm, M.S., Olsbye, U., Lillerud, K.P., Svelle, S. (2008). Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Applied Catalysis A: General* 345, 43-50.
- Brião, G.V., Jahn, S.L., Foletto, E.L., dan Dotto, G.L. (2017). Adsorption of Crystal Violet Dye onto a Mesoporous ZSM-5 Zeolite Synthesized using Chitin as Template. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508, 313-322.
- Cargnello, M., Gordon, T. R., & Murray, C. B. (2014). Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 114(19), 9319–9345.

- Čejka, J., Corma, A., Zones, S. (2010). Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 49, 457–509.
- Chang, C., Wang, J., Ouyang, T., Zhang, Q., dan Jing, Y. (2015). Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. *Materials Science and Engineering B*, 196, 53-60.
- Danks, A.E., Hall, S.R., dan Schnepf, Z. (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3, 91-112.
- Dunuwila, D.D., Gagliardi, C.D., dan Berglund, K.A. (1994). application of controlled hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide to produce sol-gel-derived thin films. *Chemistry of Materials*, 6, 1556-1562.
- Etacheri, V., Valentin, C.D., Schneider J., Bahnemann, D., dan Pillai, S.C. (2015). Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29.
- Feliczak-Guzik, K. (2017). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33-45.
- Ghamsari, M. S., Radiman, S., Hamid, M. A. A., Mahshid, S., dan Rahmani, S. (2013). Room temperature synthesis of highly crystalline TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Letters*, 92, 287-290.
- Gilbert, J. E., & Mosset, A. (1998). Preparation of impurity-free zeolites from coal-mine schists. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 35(6-7), 447–458.
- Haber, J., Block, J.H. & Delmon, B. (1995). Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1257-1306.
- Hansen, S.H., Helboe, P., dan Lund, L. (1983). Adsorption capacity and surface area measurements in high-performance liquid chromatography on dynamically

- modified silica. *Journal of Chromatography*, 260, 156-160.
- Hashimoto, K., Irie, H., dan Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285.
- Heller, A. (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. *Accounts of Chemical Research*, 28(12), 503–508.
- Hou, X., Lv, S., Chen, Z., & Xiao, F. (2018). Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials. *Measurement*, 121, 304–316
- Hu, C., Duo, S., Zhang, R., Li, M., Xiang, J., dan Li, W. (2010). Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> prepared via a facile low temperature route. *Material Letters*, 64, 2040-2042.
- Jha, B. dan Singh, D.N. (2016). *Fly Ash Zeolites*. Singapore: Springer Science+Business Media.
- Kemnitz, E. dan Noack, J. (2015). The non-aqueous fluorolytic sol–gel synthesis of nanoscaled metal fluorides. *Dalton Trans*, 44, 19411-19431.
- Khoshbin, R. dan Karimzadeh, R. (2017). Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha. *Advanced Powder Technology*, 28, 1888–1897.
- Kim, H., Jang, E., Jeong, Y., Kim, J., Kang, C. Y., Kim, C. H., Baik, H., Lee, K.Y., & Choi, J. (2018). On the synthesis of a hierarchically-structured ZSM-5 zeolite and the effect of its physicochemical properties with Cu impregnation on cold-start hydrocarbon trap performance. *Catalysis Today*, 314, 78–93.
- Kohli, R. (2012). Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces. *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, 107–178.

- Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H., Meier, W.M. (1978). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* 272, 437-438.
- Koo, J.B., Jiang, N., Saravanamurugan, S., Bejblova, M., Musilova, Z., Cejka, J., Park, S.E. (2010). Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. *J. Catal.* 269, 367–375.
- Koohsaryan, E. dan Anbia, M. (2016). Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 447-467.
- Kulprathipanja, S. (2010). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Lafjah, M., Djafri, F., Bengueddach, A., Keller, N., dan Keller, V. (2011). Beta zeolite supported sol–gel TiO<sub>2</sub> materials for gas phase photocatalytic applications. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1218-1225.
- Leyva-Porras, C., Tozqui-Teran, A., Vega-Becerra, O., Miki Yoshida, M., Rojas-Villalobos, M., Garcia-Guaderrama, M., dan Aguilar-Martinez, J.A. (2015). Low temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an acid sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 627-636.
- Liu, W. (2004). Method for manufacturing nanometer scale crystal titanium dioxide photo-catalyst sol-gel. US Patent US20050265918A1
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon (Origins)*. *Activated Carbon*, 13–86.
- Meng, A., Zhang, Y., Zhuo, J., Li, Q., dan Qin, L. (2015). Investigation on pyrolysis and carbonization of *Eupatorium adenophorum* Spreng and tobacco stem. *Journal of The Energy Institute*, 88(4), 480-489.
- Meng, L., Zhu, X., Wannapakdee, W., Pestman, R., Goesten, M.G., Gao, L., Hoof, A.J.F., dan Hensen, E.J.M. (2018). A dual-templating synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-

- hydrocarbon reaction. *Kournal of Catalysis*, 361, 135-142.
- MiarAlipour, S., Friedmann, F., Scott J., dan Amal, R. (2018). TiO<sub>2</sub>/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 404-423.
- Mikhail R. S. dan Robens E. (1983). *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces*. John Wiley.
- Mohamed, R. M., Ismail, A. A., Othman, I., & Ibrahim, I. A. (2005). Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238(1-2), 151–157.
- Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2004). Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 81(4), 439–457.
- Nagaraj, G., Dhayal Raj, A., Irudayaraj, A. A., & Josephine, R. . (2018). Tuning the Optical Band Gap of Pure TiO<sub>2</sub> via Photon Induced Method. *Optik*, 170, 889-894,
- Narayanan, S., Vijay, J.J., Sivasanker, S., Yang, S., Kennedy, L.J. (2014). Hierarchical ZSM-5 catalyst synthesized by a Triton X-100 assisted hydrothermal method. *Chin. J. Catal*, 35, 1892–1899.
- Narendar, N., Mather, G.C., Dias, P.A.N., dan Fagg, D.P. (2013). The importance of phase purity in Ni–BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>32-δ</sub> cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study. *The Royal Society of Chemistry*, 3, 859-869.
- Nolan, N. T., Seery, M. K., Hinder, S. J., Healy, L. F., & Pillai, S. C. (2010). A Systematic Study of the Effect of Silver on the Chelation of Formic Acid to a Titanium Precursor and the Resulting Effect on the Anatase to Rutile Transformation of TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(30), 13026–13034.
- Ogura, M., Shinomiya, S. Y., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., & Kikuchi, E. (2001). Alkali-treatment technique—new

- method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* 219, 33-43.
- Ohayon, D., Mao, R.L.V., Ciaravino, D., Hazel, H., Cochenec, A., Rolland, N. (2001). Methods for pore size engineering in ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General* 217, 241-251.
- Panpa, W., Sujaridworakun, P., Jinawath, S. (2008). Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 composites in the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80, 271–276.
- Paredes, A. M. (2014). Microscopy | Scanning Electron Microscopy. *Encyclopedia of Food Microbiology*, 693–701.
- Park, H., Park, Y., Kim, W., dan Choi, W. (2013). Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1–20.
- Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Hamdan, H. (2006). Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *Waste Management* 26, 1173–1179.
- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Ni'mah, Y. L., & Fadlan, A. (2016). *Karakterisasi Struktur Padatan*. Yogyakarta: Deepublish.
- Qin, Z., Lakiss, L., Gilson, J.-P., Thomas, K., Goupil, J.-M., Fernandez, C., & Valtchev, V. (2013). Chemical Equilibrium Controlled Etching of MFI-Type Zeolite and Its Influence on Zeolite Structure, Acidity, and Catalytic Activity. *Chemistry of Materials*, 25(14), 2759–2766.
- Rao, B.G., Mukherjee, D., dan Reddy, B.M. (2017). *Nanostructures for Novel Therapy. Synthesis, Characterization and Applications*. Amsterdam : Elsevier
- Rasamimanana, S., Mignard, S., dan Batonneau-Gener, I. (2016). Hierarchical zeolites as adsorbents for mesosulfuron-methyl removal in aqueous phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 153-161.

- Reichardt, C. (2003). *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition. Wiley-VCH.
- Reusch, W. (1999). *Virtual Text of Organic Chemistry*. Creative Common License.
- Richardson, J. (1989). *Principles of Catalyst Development*. New York: Plenum Press.
- Rondinini, S., Ardizzone, S., Cappelletti, G., Minguzzi, A., & Vertova, A. (2009). Materials | Sol–Gel Synthesis. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 613–624.
- Sabarish R. dan Unnikrishnan, G. (2017). Synthesis, characterization and catalytic activity of hierarchical ZSM-5 templated by carboxymethyl cellulose. *Powder Technology*, 320, 412-419.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794.
- Shi, J., Jin, J., Zhang, X., Li, Y., Li, H., Cui, Y., Chen, Q., Li, L., Gu, J., Zhao, W. (2012). A simple route to synthesize mesoporous ZSM-5 templated by ammonium-modified chitosan. *Chem. Eur. J.* 18, 16549–16555.
- Sibilia, P. (1996). *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, Second Edition*. New York: John WileyVCH.
- Silva, C. G., & Faria, J. L. (2010). Photocatalytic oxidation of benzene derivatives in aqueous suspensions: Synergic effect induced by the introduction of carbon nanotubes in a TiO<sub>2</sub> matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 81–89.
- Sim, L., Tan, W., Leong, K., Bashir, M., Saravanan, P., & Surib, N. (2017). Mechanistic Characteristics of Surface Modified Organic Semiconductor g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanotubes Alloyed with Titania. *Materials*, 10(1), 28.

- Sjoholm, P., Ingham, D. B., Lehtimäki, M., Perttu-Roiha, L., Goodfellow, H., dan Torvela, H. (2001). Gas-cleaning technology. *Industrial ventilation design guidebook*, 1197–1316.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1998). Bactericidal and Detoxification Effects of TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts. *Environmental Science & Technology*, 32(5), 726–728.
- Sunada, K., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2003). Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Film under Weak UV Light Illumination. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4785–4789.
- Svelle, S., Sommer, L., Barbera, K., Vennestrøm, P. N. R., Olsbye, U., Lillerud, K. P., Bordiga, S., Pan, Y.H., dan Beato, P. (2011). How defects and crystal morphology control the effects of desilication. *Catalysis Today*, 168(1), 38–47.
- Tawari, A., Einicke, W., dan Gläser, R. (2016). Photocatalytic Oxidation of NO over Composites of Titanium Dioxide and Zeolite ZSM-5. *Catalyst*, 6(31), 1-16.
- Thomas, B., Prathapan, S., Sugunan, S. (2005). Synthesis of dimethyl acetal of ketones: design of solid acid catalysts for one-pot acetalization reaction. *Microporous Mesoporous Mater.*, 80, 65-72.
- Treacy, M.M.C., dan Higgins, J.B. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Amsterdam: Elsevier.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40–44.
- Von Ballmoos, R., & Kerr, G. T. (1985). Silylations of H-ZSM-5. A TGA Study. *Zeolites Synthesis, Structure, Technology and Application, Proceedings of an International Symposium, Organized by the “Boris Kidrič” Institute of Chemistry, Ljubljana, on Behalf of the International Zeolite Association*, 307–318.

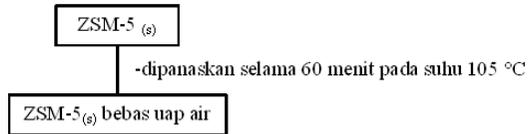
- Wang, D., Xiao, L., Luo, Q., Li, X., An, J., dan Duan, Y. (2011). Highly efficient visible light  $\text{TiO}_2$  photocatalyst prepared by sol-gel method at temperature lower than  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . *Journal of Hazardous Materials*, 192, 150-159.
- Wang, J., Jing, Y., Ouyang, T., Chang, C. (2015). Preparation of 13X from waste quartz and photocatalytic reaction of methyl orange on  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ , 13X, and Y-Zeolite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 6141-6149.
- Yahya, N., Aziz, F., Jamaludin, N. A., Mutalib, M. A., Ismail, A. F., Salleh, W. N. W., Jaafar, J., Yusof, N., dan Ludin, N.A. (2018). A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7411-7425.
- Zhang, K. dan Ostraat, M.L. (2016). Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catalysis Today* 264, 3-15.
- Zhou, K., Hu, X.-Y., Chen, B.-Y., Hsueh, C.-C., Zhang, Q., Wang, J., Lin, Y.J., Chang, C.-T. (2016). Synthesized  $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$  composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: Intermediates, reaction pathway, mechanism and bio-toxicity. *Applied Surface Science*, 383, 300-309.
- Zhou, F., Gao, Y., Wu, G., Ma, F., dan Liu, C. (2017). Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240, 96-107.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

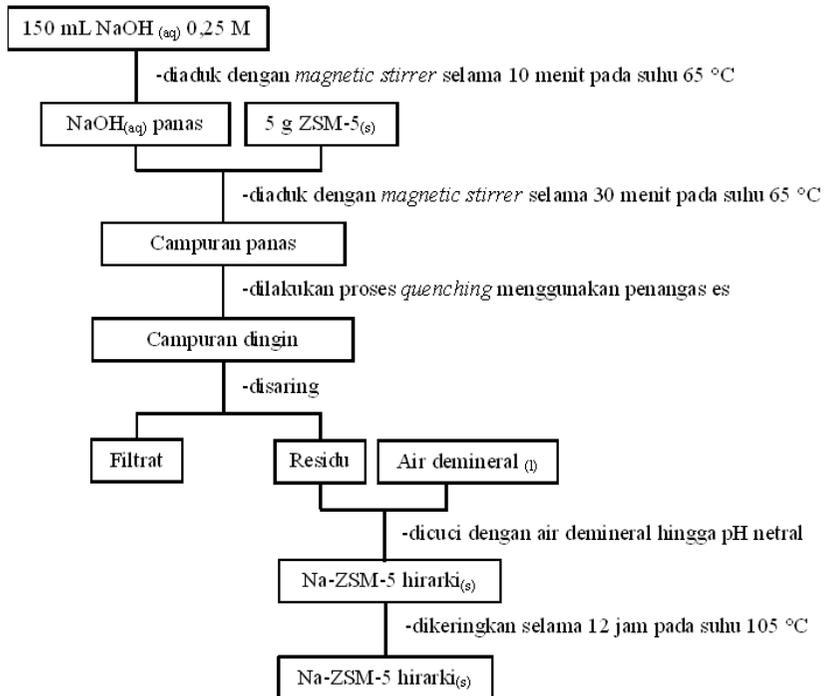
# LAMPIRAN

## LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

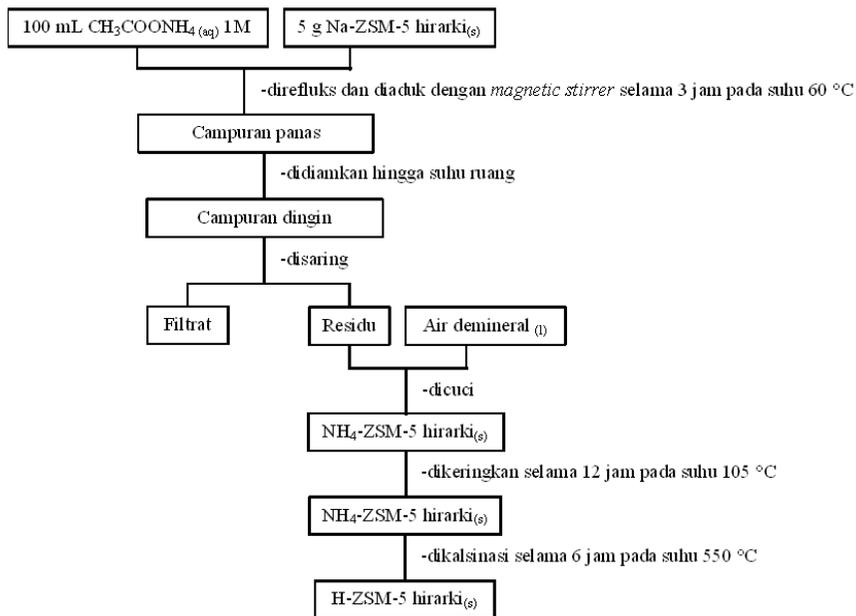
### A.1 Pretreatment ZSM-5



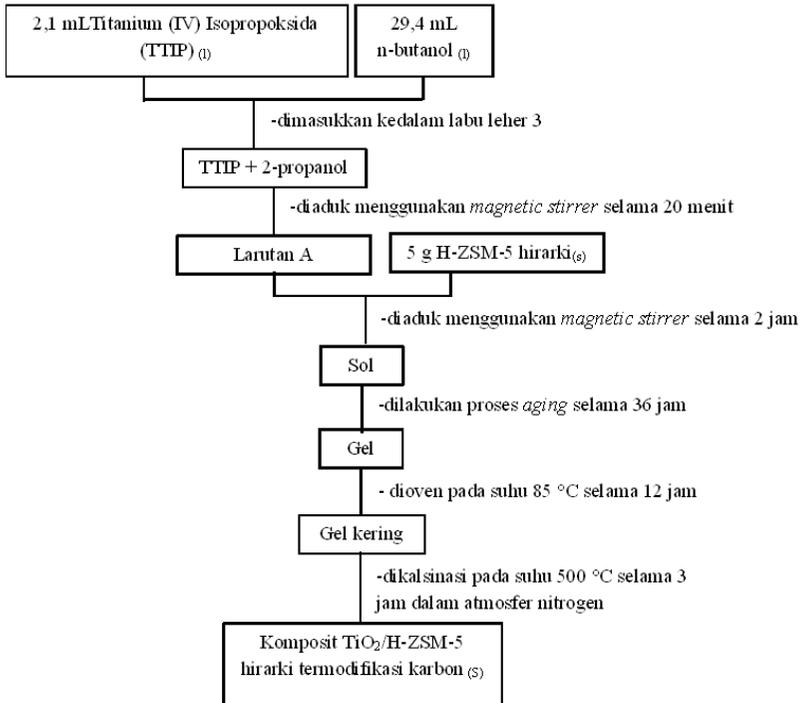
### A.2 Sintesis Na-ZSM-5 hirarki



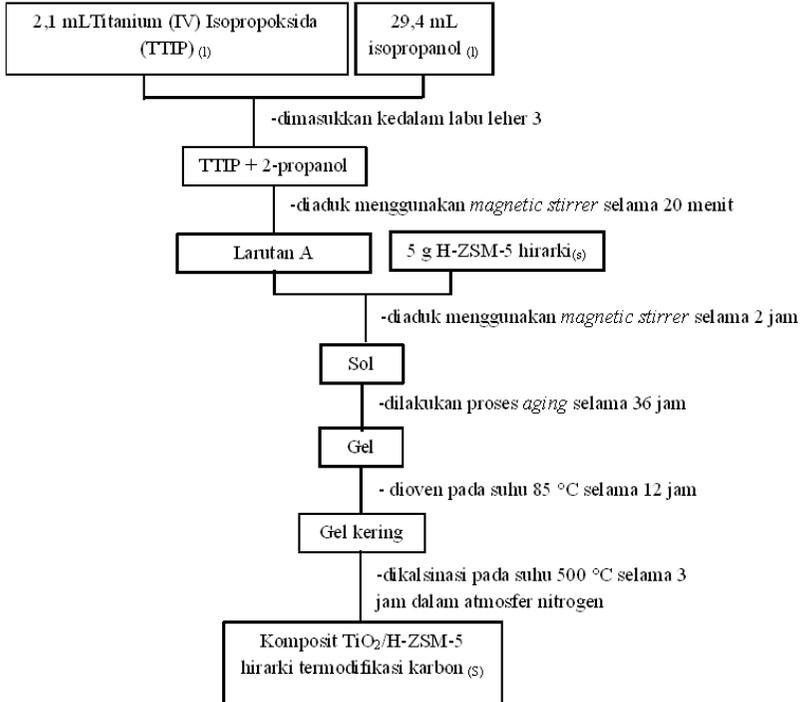
### A.3 Pertukaran kation Na-ZSM-5 hirarki menjadi H-ZSM-5 hirarki



#### A.4 Sintesis Komposit $\text{TiO}_2/\text{H-ZSM-5}$ hirarki termodifikasi karbon dengan pelarut n-butanol



## A.5 Sintesis Komposit TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki termodifikasi karbon dengan pelarut isopropanol



## LAMPIRAN B : PERHITUNGAN

### B.1 Data material penelitian

#### 1.1 Titanium dioksida

Mr	79,865 g/mol
----	--------------

#### 1.2 Titanium tetraisopropoksida (TTIP)

Mr	284,22 g/mol
TD	232 °C
Densitas	0,96 g/cm <sup>3</sup>

## 1.3 Isopropanol

Mr	60,1 g/mol
TD	82 °C
Densitas	0,785 g/cm <sup>3</sup>

**B.2 Perhitungan massa prekursor**

Volume TTIP yang diperlukan untuk membuat TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki dengan kandungan 10% TiO<sub>2</sub> dalam 5 gram H-ZSM-5 hirarki adalah sebagai berikut :

$$\% \text{ TiO}_2 = \frac{\text{massa TiO}_2}{\text{massa TiO}_2 + \text{massa H-ZSM-5 hirarki}}$$

$$10\% = \frac{x}{x + 5 \text{ gram}}$$

$$0,1 x + 0,5 \text{ gram} = x$$

$$0,9 x = 0,5 \text{ gram}$$

$$x = 0,56 \text{ gram}$$

$$\text{Massa TiO}_2 = 0,56 \text{ gram}$$

Apabila dibutuhkan 0,56 gram TiO<sub>2</sub> untuk membuat 10% C-TiO<sub>2</sub>/H-ZSM-5 hirarki maka TTIP yang digunakan sebagai prekursor adalah sebagai berikut :

$$\text{Mol TiO}_2 = \text{Mol TTIP}$$

$$\frac{\text{massa TiO}_2}{\text{Mr TiO}_2} = \frac{\text{massa TTIP}}{\text{Mr TTIP}}$$

$$\frac{0,56 \text{ gram}}{79,865 \text{ gram/mol}} = \frac{\text{massa TTIP}}{284,22 \text{ gram/mol}}$$

$$\text{Massa TTIP} = \frac{0,56 \text{ gram} \times 284,22 \text{ gram/mol}}{79,865 \text{ gram/mol}}$$

$$\text{Massa TTIP} = 1,9929 \text{ gram}$$

Apabila dibutuhkan 1,9929 gram TTIP, maka volume TTIP yang dibutuhkan adalah sebagai berikut :

$$\text{Densitas} = \frac{\text{Massa TTIP}}{\text{Volume TTIP}}$$

$$0,96 \text{ gram/cm}^3 = \frac{1,9929 \text{ gram}}{\text{Volume TTIP}}$$

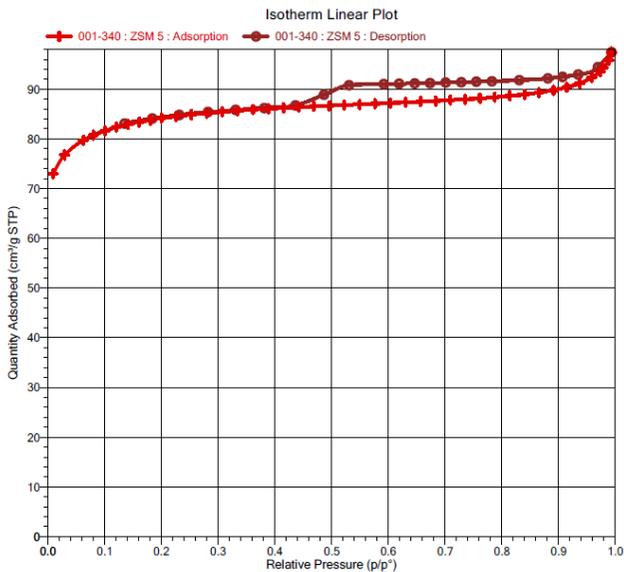
$$\text{Volume TTIP} = \frac{1,9929 \text{ gram}}{0,96 \text{ gram/cm}^3}$$

$$\text{Volume TTIP} = 2,0759 \text{ mL} \approx 2,1 \text{ mL}$$

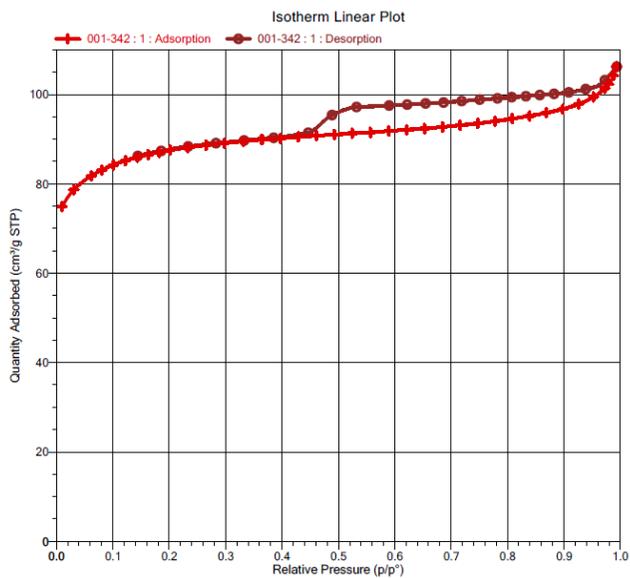
## LAMPIRAN C : HASIL KARAKTERISASI H-ZSM-5 HIRARKI

### C.1 Adsorpsi Desorpsi Nitrogen

#### C.1.1 Data BET ZSM-5



### C.1.2 Data BET H-ZSM-5 Hirarki



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis dilahirkan di Mojokerto, 6 Februari 1997. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Kalen 2 (2003-2007), SDN Suko 2 (2007-2009), SMPN 1 Taman (2009-2012), dan SMAN 1 Taman (2012-2015). Penulis diterima di Departemen Kimia FS-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN pada tahun 2015 dan terdaftar dengan NRP 0121154000021. Di Departemen Kimia ini, penulis

mendalami bidang katalis pada Laboratorium Kimia Material dan Energi di bawah bimbingan Bapak Dr. Djoko Hartanto, M.Si (djokohar@chem.its.ac.id). Penulis sempat aktif di Himpunan Mahasiswa Kimia ITS (HIMKA-ITS) sebagai *staff* publikasi *Chemistry Week 8* tahun 2016, *staff* Departemen Dalam Negeri periode 2016/2017, konseptor publikasi *Chemistry Week 9* tahun 2017, dan konseptor publikasi *Chemistry Week X* tahun 2018. Penulis pernah menjadi peserta PKM-PE terdani DIKTI pada tahun 2018, meraih *Silver Medal* pada *The 5<sup>th</sup> International Young Inventors Award (IYIA)* tahun 2018, serta menjadi *co-author* dari 2 buah *paper* pada *Indonesia Malayasia Research Consortium Seminar* tahun 2018. Penulis dapat dihubungi melalui email **febriliaprimest@gmail.com**.