

Vol. 4 No. 2-September 2005

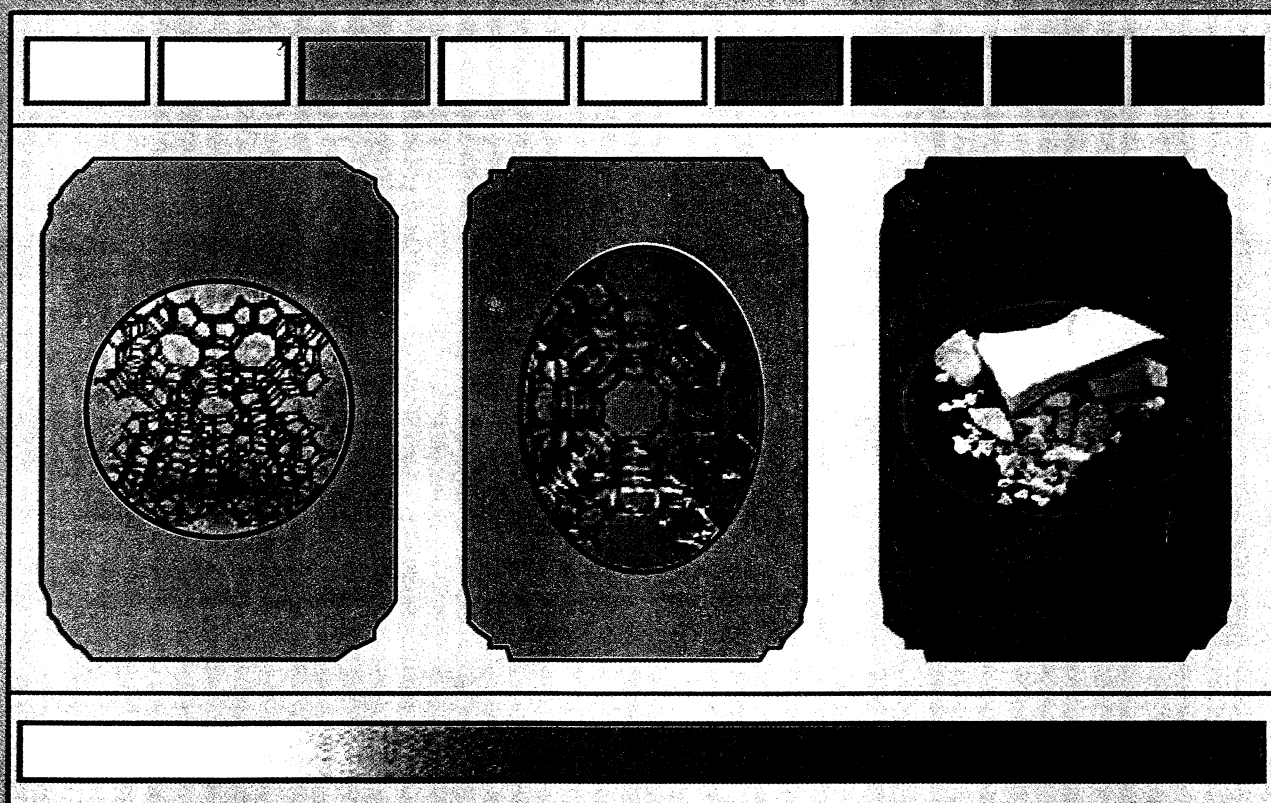
ISSN 1412-4092

# Alchemy

Jurnal Penelitian Kimia

---

---



Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Sebelas Maret  
Surakarta

# Alchemy

Jurnal Penelitian Kimia  
Volume 4 No. 2 (September 2005)

**PENERBIT:**

Jurusan kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta,

**ALAMAT PENERBIT/REDAKSI:**

Jurusan kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta,  
Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta 57126, Telp.& Fax: +62-271-663375, +62-271-646994 pesawat 387, E-mail  
alchemy@mipa.uns.ac.id: dan alchemyjurnal\_uns@yahoo.com

**TERBIT PERTAMA TAHUN:**

2001

**ISSN:**

1412-4092

**TERAKREDITASI BERDASARKAN KEPUTUSAN  
DIRJEN DIKTI DEPDIKNAS RI NO. 26/DIKTI/Kep/2005**

**PEMIMPIN REDAKSI/PENANGGUNGJAWAB:**

Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D.

**STAF REDAKSI:**

Abu Masykur, M.Si., Yuniawan Hidayat, M.Si., I.F. Nurcahyo, M.Si.

**EDITOR:**

Dr. Jumino	Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
Dr. Nuryono	Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
Dr. Effendi	Universitas Negeri Malang, Malang
Prof. Dr. Sutarno, M.Sc.	Universitas Sebelas Maret, Surakarta
Dr. Suharyana	Universitas Sebelas Maret, Surakarta
Dr. Ir. Agus Taftazani	Batan, Yogyakarta
Dr. Achmad Hanafi S., M.Sc.	Pusat Penelitian Kimia, LIPI
Dr. rer. nat. Fajar Rakhman Wibowo, M.Si.	Universitas Sebelas Maret, Surakarta

Alchemy mempublikasikan tulisan ilmiah yang merupakan hasil penelitian kimia yang meliputi Kimia Fisika, Kimia Analitik, Kimia Anorganik, Kimia Organik, dan Kimia Komputasi. Setiap naskah yang dikirimkan akan ditelaah oleh redaktor, editor dan editor tamu yang diundang secara khusus sesuai bidangnya. Jurnal ini terbit 2 kali setahun, setiap bulan Maret dan September.

# Alchemy

Jurnal Penelitian Kimia

## DAFTAR ISI

REDAKSI .....	i
PEDOMAN PENULISAN .....	ii
DAFTAR ISI .....	iii
1. Pengaruh Konsentrasi Titanium Dalam Titanium Silikalit Pada Vibrasi Gugus Hidroksil Permukaan Dengan Menggunakan Teknik Spektroskopi Inframerah <i>Didik Prasetyoko, Zainab Ramli, Salasiah Endu, Hadi Nur</i> .....	1-10
2. Ekstraksi Cu Dengan Ligan N,N'-Butil-Bis-(2-Pikolinamida) Menggunakan Metode Transport Membran Cair <i>Tri Martini, Abu Masykur, Atmanto Heru Wibowo, Weny Pudiastuti</i> .....	11-21
3. Ampelopsin A Dan $\alpha$ -Viniferin Dari Kulit Batang Shorea Gibbosa Brandis (Dipterocarpaceae) <i>Haryoto Saroyobudiyono, Euis H. Hakim, Yana M. Syah, Sjamsul A. Achmad, Lia D. Juliaty, Jalifah Latip</i> .....	22-27
4. Komponen Kimia Buah Pare Belut ( <i>Trichosanthes anguina L.</i> ) <i>Venty Suryanti, Soerya Dewi Marlina, Dwik Kristinawati</i> .....	28-34
5. Optimasi Dan Mekanisme Reaksi Pembentukan Kristal Mikropori Redoks Titanium Silikat Tipe MFI <i>Hari Sutrisno, Suharto, Susila Kristianingrum</i> .....	35-44
6. Pengaruh Laju Alir Hidrogen Dan Waktu Reaksi Terhadap Laju Reaksi, Selektifitas Dan Aktivitas Katalis Pt -Pd /ZAA Pada Hidrodeoksigenasi Tetrahidrofuran <i>Yuniawan Hidayat, Triyono, Wega Trisunaryanti</i> .....	45-53
7. Identifikasi Senyawa Aktif Antibakteri Dalam Tumbuhan Kentut-Kentut ( <i>Paederia foetida</i> Auct.) <i>I Made Dira Swantara</i> .....	54-66
8. Sintesis Dan Karakterisasi Kompleks Morfolinatembaga(II)sulfat.n-Hidrat <i>Sentot Budi Rahardjo, Sayekti Wahyuningsih, Sony Atmojo</i> .....	67-74
9. Impregnasi Reaktif Kayu Kelapa Dengan Limbah Plastik Polistirena Serta Penyediaan Komposit Polistirena Menggunakan Penguat Serbuk Kayu Kelapa <i>Neng Sri Suharty, Basuki Wirjosentono</i> .....	75-87
INDEX .....	88

## OPTIMASI DAN MEKANISME REAKSI PEMBENTUKAN KRISTAL MIKROPORI REDOKS TITANIUM SILIKAT TIPE MFI

Hari Sutrisno<sup>5</sup>, Suharto dan Susila Kristianingrum

*Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta*

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk: (1) mempelajari karakter kristal titanium silikat tipe MFI (TS-1), yang meliputi: sistem kristal, parameter kisi, grup ruang, kristalinitas dan kemurnian, (2) mengetahui waktu kristalisasi optimum untuk menghasilkan TS-1 yang kaya akan titanium dengan kemurnian dan kristalinitas tinggi dan (3) mekanisme reaksi yang mungkin terjadi pada pembentukan TS-1 dari bahan awal tetraetil ortosilikat (TEOS) sebagai sumber silika, tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) sebagai sumber basa kuarterner, air sebagai pelarut, dan sumber titanium dari  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8.HCl.7H_2O$ . Sintesis TS-1 dilakukan melalui reaksi bahan awal pada perbandingan mol :  $SiO_2 : TiO_2 : TPAOH : H_2O = 1,00 : 0,05 : 0,36 : 35,00$  dengan metode hidrotermal. Temperatur kristalisasi pada 423 K, sedangkan waktu kristalisasi bervariasi yaitu 12, 24, 48 dan 72 jam yang disimbolkan sebagai TS-1(12), TS-1(24), TS-1(48), dan TS-1(72). Sintesis TS-1 yang lain, disimbolkan TS-1(24)-0,15 dilakukan pada perbandingan mol bahan awal :  $SiO_2 : TiO_2 : TPAOH : H_2O = 1,00 : 0,15 : 0,36 : 35,00$  pada temperatur kristalisasi 423 K dan waktu kristalisasi 24 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semua kristal yang dihasilkan merupakan TS-1 yang memiliki struktur tipe MFI dengan kristalinitas dan kemurnian tinggi. Semua kristal TS-1 yang belum terkalsinasi tersebut memiliki sistem kristal ortorombik dengan grup ruang *Pnma*. Waktu kristalisasi yang diperlukan untuk menghasilkan TS-1 dengan kadar titanium terbanyak dalam kristalnya sebesar 2,970% yaitu 24 jam (TS-1(24)). Proses sintesis menggunakan waktu kristalisasi optimum tersebut (24 jam), dihasilkan TS-1 yang memiliki kadar Ti dalam dalam kristal TS-1 yang belum terkalsinasi sebesar 3,111% (TS-1(24)-0,15). Fenomena lain yang terungkap bahwa volume kisi kristal semakin kecil seiring lamanya waktu kristalisasi, hal ini menunjukkan bahwa kristal semakin kompak dan semakin baik karena kemungkinan adanya defek kristal semakin kecil. Mekanisme reaksi yang terjadi pada preparasi TS-1, diawali melalui proses hidrolisis  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8.HCl.7H_2O$  dan TEOS oleh air dan anion OH<sup>-</sup>. dilanjutkan proses olasi membentuk 2 jembatan okso yaitu Si-O-Si dan Ti-O-Si.

Kata kunci : titanium silikat, struktur MFI, mikropori-redoks

### I. PENDAHULUAN

Kristal titanium silikat mikropori (*molecular sieve*) merupakan suatu heteroatom tersubstitusi pada mikropori silikat, pertama kali disintesis pada tahun 1980-an. Jenis titanium silikat telah banyak dilaporkan, antara lain: TS-1 dengan tipe struktur MFI, TS-2 dengan tipe struktur MEL, dan TS-48 dengan porositas besar. Kristal TS-1 banyak diaplikasikan untuk katalis redoks pada oksidasi berbagai senyawa

organik antara lain: epoksidasi propilen (Li dkk., 1999), hidroksilasi aromatik (Taramasso & Neri, 1983), oksidasi alkana (Wang & Guo, 1999), oksidasi alkena (Tatsumi dkk., 1990), oksidasi thioeter (Hulea, dkk., 1996), epoksidasi alkena (Clerici & Ingalina, 1998), dan hidroksilasi fenol (Grieneisen, dkk., 1999).

Mikropori redoks TS-1 memiliki tipe struktur MFI, sebagaimana dikenal secara umum dalam 2 senyawa yaitu ZSM-5 dengan perbandingan mol Si/Al antara 10 sampai 500 dan silikat-1 (S-1) yang merupakan senyawa silikat dengan perbandingan mol

<sup>5</sup>Alamat korespondensi :  
Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri  
Yogyakarta



Si/Al lebih besar 500). Rumus kimia secara umum untuk zeolit tipe ini yaitu  $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  dengan  $M$  = kation tetrapropilamonium, dan  $n$  = valensi kation, sedangkan  $x$  merupakan bilangan yang tergantung senyawa yang terbentuk dan  $y$  berupa tetapan. Struktur dari material ini dikenali dengan kehadiran dua tipe lorong yang saling berhubungan yang terbentuk oleh sekitar 10 tetrahedral ( $SiO_4$ ). Kation tetrapropilamonium terlokalisasi pada persimpangan lorong. Struktur zeolit tipe MFI berisi 2 jenis lorong yaitu lurus dan sinusoidal elip yang dimensinya dikontrol oleh 10 rangka tetrahedral ( $SiO_4$ ). Lorong lurus berdimensi  $0,54 \times 0,56 \text{ nm}^2$  paralel aksis-b [010] yang terhubung dengan lorong sinusoidal elip berdimensi  $0,51 \times 0,55 \text{ nm}^2$  paralel aksis-a [100] membentuk struktur 3 dimensi (Arends dkk., 1997). Molekul mikropori redoks TS-1 hadir dalam 2 jenis sistem kristal dan grup ruang yaitu monoklinik,  $P_{21/n.1.1}$  dan ortorombik,  $Pnma$  (Marra dkk., 2000).

Taramasso dkk. (1983) dalam U.S. Pat. No. 4.410.501, menjelaskan proses preparasi titanium silikat TS-1 dengan perbandingan mol :  $x TiO_2 : (1-x) SiO_2$  dengan  $x = 0,005 - 0,04$ . Dalam laporan Taramasso dkk. tersebut, TS-1 dihasilkan dari reaksi campuran larutan senyawa yang berisi sumber silika, sumber titanium, basa organik ( $RN^+$ ) ( $R$ =alkil) dan alkil oksida ( $Men/2O$ ) melalui metode hidrotermal pada temperatur  $130-200 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 6-30 hari. Sumber silika berasal dari tetraetil ortosilikat, silika koloid atau alkali logam silikat, dan sumber titanium berasal dari senyawa silikat organik yang mudah dihidrolisis  $Ti(OC_2H_5)_4$ , sedangkan basa organik yang digunakan TPAOH. Hasil penelitian yang dilakukan oleh Taramasso dkk. (1983), menunjukkan bahwa fraksi mol titanium maksimal yang dicapai pada TS-1 yang

telah terkalsinasi sebesar 2,5 % atau perbandingan mol Si/Ti sebesar 39. Thangaraj dkk. (1991) melaporkan TS-1 yang telah terkalsinasi dan kaya akan titanium dalam kerangka silikat melalui metode yang lebih efektif. Fraksi mol titanium yang dicapai pada TS-1 tersebut sebesar 4,8 % atau perbandingan mol Si/Ti sebesar 20. Metode yang digunakan dalam penelitian tersebut melalui penambahan sejumlah larutan tetrapropilamonium hidroksida ke dalam larutan tetraetil ortosilikat dengan pengadukan pada waktu tertentu, kemudian penambahan larutan tetrabutili titanat dalam isopropanol dengan pengadukan perlahan. Setelah pengadukan 15 menit, sejumlah tertentu tetrapropilamonium hidroksida dengan pengadukan secara perlahan dan pemanasan pada temperatur jelfifikasi:  $75-80 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 3-6 jam. TS-1 diperoleh pada temperatur kristalisasi  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 3-6 hari. Komposisi mol larutan yang bereaksi :  $SiO_2 : (0,01-0,10) TiO_2 : 0,36 TPAOH : 35 H_2O$ .

Beberapa penelitian lain yang telah dilakukan untuk mendapatkan TS-1 yang kaya akan titanium dalam kerangka silikat diantaranya melalui penggunaan berbagai senyawa spesies titanium. Jorda dkk. (1997) melaporkan TS-1 dari  $TiF_4$  sebagai sumber titanium, sedangkan Gao dkk. (2000) dari larutan  $TiCl_3$ . Lin dkk. (2002) dalam US Patent No. 6.475.465 berhasil mensintesis TS-1 dari tetrabutyl titanat sebagai sumber titanium. Kristal TS-1 yang dihasilkan memiliki selektifitas dan konversi tinggi terhadap fenol, katekol, hidrokuinon, dihidroksi benzena dan kuinon. Beberapa kelemahan yang terjadi dari invensi atau penelitian tersebut di atas yaitu TS-1 yang terbentuk bercampur dengan anatas ( $TiO_2$ ), disebabkan prekursor (bahan awal) sumber titanium sangat mudah dan cepat terhidrolisis. Hal inilah yang mendorong peneliti untuk menggunakan sumber

titanium lain dalam sintesis TS-1 dan menemukan metode preparasi yang tepat. Akhir-akhir ini telah ditemukan bahan awal baru sebagai sumber Ti dengan rumus molekul  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oleh Brohan dkk. (2004) dalam PCT WIPO No. WO 2004/101436 A3. Senyawa ini berisi kation oktametik  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]_8^+$ , molekul air dan anion klorida. Struktur kation oktametik berupa kluster dengan simetri pseudo kubik tersusun dari 8 oktahedral  $\text{TiO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  terhubung melalui puncak anion okso. Sifat-sifat kimia yang dimiliki kristal ini, antara lain : mudah larut dalam air, aseton dan alkohol, dan tidak mudah terkondensasi dalam suasana pH rendah maupun tinggi.

Berdasarkan latar belakang di atas, faktor-faktor yang perlu diperhatikan dalam sintesis material mikropori redoks TS-1, antara lain: jenis sumber silika, jenis sumber titanium, perbandingan mol Si/Ti atau komposisi mol reaktan, jenis pencetak (basa organik), metode sintesis, temperatur jelfikasi, temperatur kristalisasi, waktu jelfikasi dan waktu kristalisasi. Berdasarkan penelitian Taramasso dkk. (1983), temperatur kristalisasi yang digunakan antara 130 sampai 200 °C dengan waktu kristalisasi selama 6 sampai 30 hari. Berdasarkan inilah, peneliti merasa perlu untuk melakukan optimasi waktu kristalisasi dengan menentukan temperatur kristalisasi tertentu yaitu 150 °C.

#### **Tujuan penelitian**

Berdasarkan latar belakang di atas, penelitian ini bertujuan untuk : (1). mempelajari karakter kristal TS-1, yang meliputi: sistem kristal, parameter kisi, grup ruang, kristalinitas dan kemurnian, (2) mengetahui waktu kristalisasi optimum untuk menghasilkan TS-1 yang kaya titanium dengan kemurnian dan kristalinitas tinggi dan (3) mekanisme

reaksi yang mungkin terjadi pada pembentukan TS-1 dari bahan awal tetraetil ortosilikat (TEOS) sebagai sumber silika, tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) sebagai sumber basa kuartener, air sebagai pelarut, dan sumber titanium berasal dari kristal  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

## **II. METODOLOGI**

### **Sintesis titanium silikat-1 (TS-1)**

Titanium silikat-1 (TS-1) disintesis diawali dengan melarutkan kristal  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}] \text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,05 g) dengan akuades (4 mL) dalam Teflon bervolume 12 mL. Selanjutnya secara hati-hati ditambahkan TEOS (1,5 mL) (98%,  $d=0,941 \text{ kg/L}$ , Aldrich) dan larutan TPAOH (4 mL) (1 M,  $\rho=1,012$ , Aldrich). Larutan di atas dipanaskan pada temperatur 80 °C dan diaduk secara perlahan selama 2 jam hingga homogen dan terbentuk jel. Teflon yang berisi jel yang mengandung komposisi perbandingan mol bahan awal:  $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{TPAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 0,05 : 0,36 : 35,00$ , ditempatkan kedalam stainless-steel autoclaves (hydrothermal bomb) dan kemudian dipanaskan dalam oven dengan tekanan autogenous pada temperatur 150 °C selama 12 jam. Setelah waktu kristalisasi berakhir, autoclaves didinginkan dalam air dingin. Kristal yang terbentuk dikeluarkan dari Teflon, disaring dan dicuci secara hati-hati dengan akuades, dan selanjutnya dikeringkan pada temperatur 200 °C selama 1 jam. Kristal ini disimbolkan sebagai TS-1(12).

Prosedur tersebut di atas, diulangi untuk variasi waktu kristalisasi: 24, 48 dan 72 jam yang masing-masing disimbolkan: TS-1(24), TS-1(48) dan TS-1(72). Kristal TS-1 lainnya yang disimbolkan TS-1(24)-0,15, diperoleh melalui prosedur di atas, untuk menghasilkan kristal  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,15 g) yang akan digunakan sebagai sumber

titanium, maka dibuat perbandingan mol bahan awal sebagai:  $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{TPAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 0,15 : 0,36 : 35,00$  pada waktu kristalisasi 24 jam.

#### **Karakterisasi**

Pola difraksi sinar-X diperoleh melalui penggunaan difraktometer powder Shimadzu XRD S-6000 dengan radiasi Cu-K $\alpha$ . Difraktogram direkam dari daerah  $2\theta = 5^\circ$  sampai  $60^\circ$  melalui perekaman setiap  $0,03^\circ$ . Penentuan parameter kisi kristal dari pola difraksi sinar-X dilakukan dengan program Samson (Evain & Barbet, 1992), sedang penghalusan parameter kisi melalui metode least-squares refinement dengan program U-fit (Evain, 1992). Data spektra FTIR diperoleh dengan teknik KBr dengan spektrofotometer FTIR merk Shimadzu 8201PC pada daerah bilangan gelombang  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Peralatan XRD dan spektrofotometer FTIR bertempat di Jurusan Kimia, FMIPA, UGM. Kadar Ti dalam kristal titanium silikat hasil sintesis yang belum terkalsinasi ditentukan melalui spektrometri pendar sinar-X (X-ray Fluorescence/XRF) dengan peralatan Spectroscopy Amplifier Ortec model 452 dan detektor Si(Li) di BATAN Yogyakarta.

### **III. HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **Spektrometri pendar sinar-X (XRF)**

Sintesis TS-1 pada perbandingan mol Si/Ti teoritis dari larutan bahan awal sebesar 20 menghasilkan kristal TS-1 dengan kadar titanium maksimum terjadi pada waktu kristalisasi 24 jam. Kadar Ti dalam kristal TS-1 yang belum terkalsinasi yang terjadi pada waktu kristalisasi tersebut sebesar 2,970%. Waktu kristalisasi yang semakin lama justru menyulitkan titanium masuk dalam kerangka silikat tipe MFI yang ditandai semakin kecilnya kadar Ti. Hal

ini mengungkapkan bahwa waktu kristalisasi 24 jam merupakan waktu kristalisasi optimum untuk kemudahan masuknya Ti dalam kerangka silikat. Kadar Ti yang dapat dicapai pada kristal TS-1 sebesar 3,11% untuk waktu kristalisasi 24 jam dengan perbandingan mol Si/Ti bahan awal sebesar 6,67. Perbandingan mol Si/Ti dalam larutan bahan awal maupun dalam kristal TS-1 yang belum terkalsinasi selengkapnya pada Tabel 1.

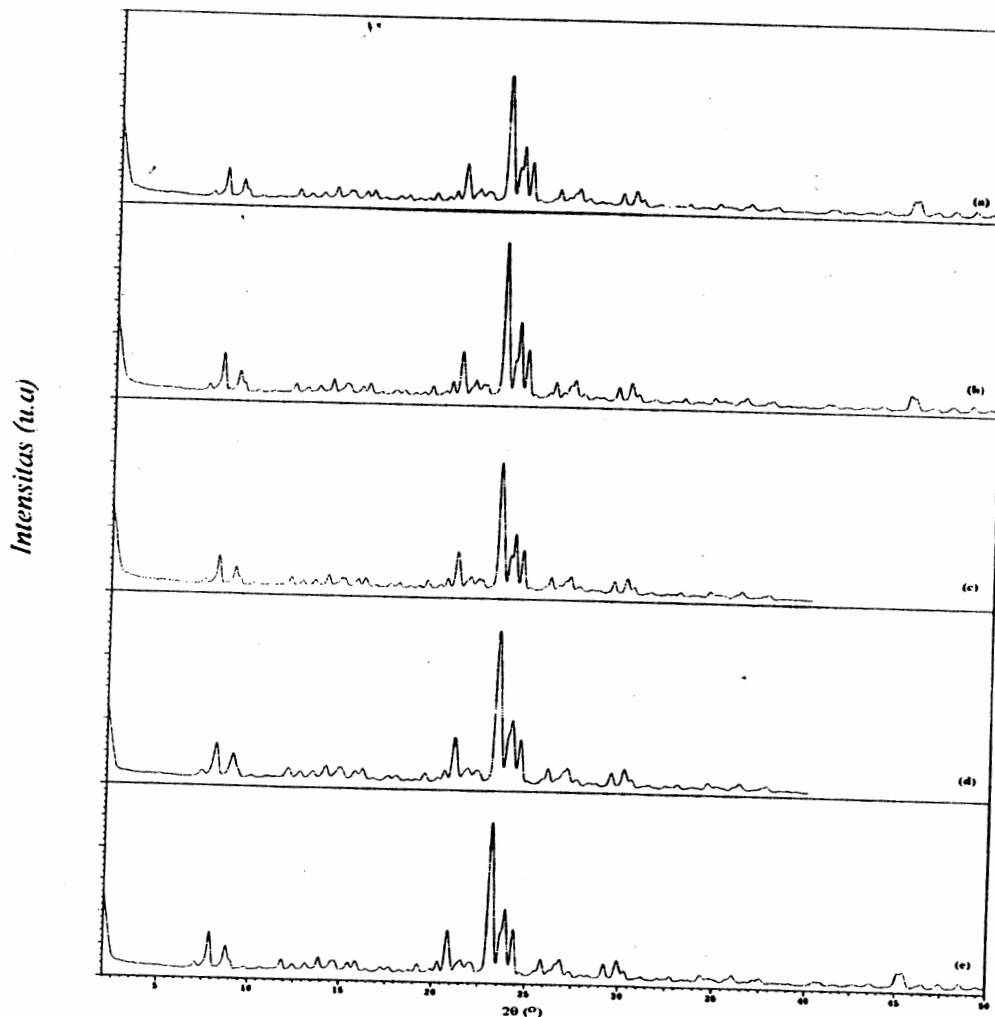
#### **Pola difraksi sinar-X**

Pola difraksi sinar-X dari semua TS-1 terlihat pada Gambar 1. Semua kristal yang dihasilkan merupakan kristal titanium silikat dengan tipe struktur MFI yang dicirikan munculnya puncak pada daerah  $2\theta = 8-9^\circ$  dan  $22-24^\circ$ . Semua kristal memiliki kristalinitas dan kemurnian tinggi yang ditandai ketidakhadiran spektra dengan intensitas cukup tinggi pada  $2\theta$  sekitar  $25^\circ$  yang merupakan ciri khas anatas ( $\text{TiO}_2$ ), demikian juga dari alotropik  $\text{TiO}_2$  lainnya seperti: rutil,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , brookit, holandit, ramsdelit dan tipe  $\alpha\text{-PbO}_2$ .

Hasil analisis spektra difraksi sinar-X dengan program Samson menunjukkan bahwa semua TS-1 memiliki sistem kristal ortorombik dan kisi Bravais: primitif (P). Sebagaimana tercantum dalam bagian pendahuluan, molekul mikropori redoks TS-1 dijumpai dalam 2 jenis sistem kristal dan grup ruang yaitu monoklinik,  $P_{21/n.1.1}$  dan ortorombik,  $Pnma$  (Marra dkk., 2000). Berdasarkan hal tersebut maka semua TS-1 hasil sintesis memiliki sistem kristal ortorombik dengan grup ruang  $Pnma$ . Selanjutnya, parameter kisi yang dihasilkan dari program Samson diperhalus menggunakan program U-fit melalui metode least squares refinement, dan diperoleh parameter kisi-kisi kristal, volume kisi dan bidang-bidang kristal (hkl) dari pola difraksi sinar-X.

Tabel 1. Waktu kristalisasi dan perbandingan mol Si/Ti dalam larutan bahan awal dan kristal TS-1

Simbol TS-1	Waktu Kristalisasi (jam)	Perb. mol Si/Ti dalam lar. bahan awal (teoritis)	Kadar dalam kristal TS-1 yang belum terkalsinasi (%)
TS-1(12)	12	20	1,266
TS-1(24)	24	20	2,970
TS-1(48)	48	20	1,257
TS-1(72)	72	20	1,089
TS-1(24)-0,15	24	6,67	3,111



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X material redoks TS-1: (a) yang dihasilkan melalui perbandingan mol Si/Ti bahan awal = 6,67 dan waktu kristalisasi 24 jam, sedangkan secara berturut-turut: (b), (c), (d) dan (e) pada perbandingan mol Si/Ti bahan awal = 20 dan waktu kristalisasi 12, 24, 48 dan 72 jam.



Parameter kisi dan volume yang disajikan dari penghalusan secara lengkap terlihat pada Tabel 2. Hasil analisis menghasilkan faktor karakteristik penghalusan (D) dan faktor kepercayaan yang memiliki nilai kecil (R) untuk semua kristal TS-1, hal ini menunjukkan besarnya ketepatan analisis yang dilakukan.

Volume kisi-kisi kristal semakin kecil seiring dengan penambahan waktu kristalisasi, seperti terlihat

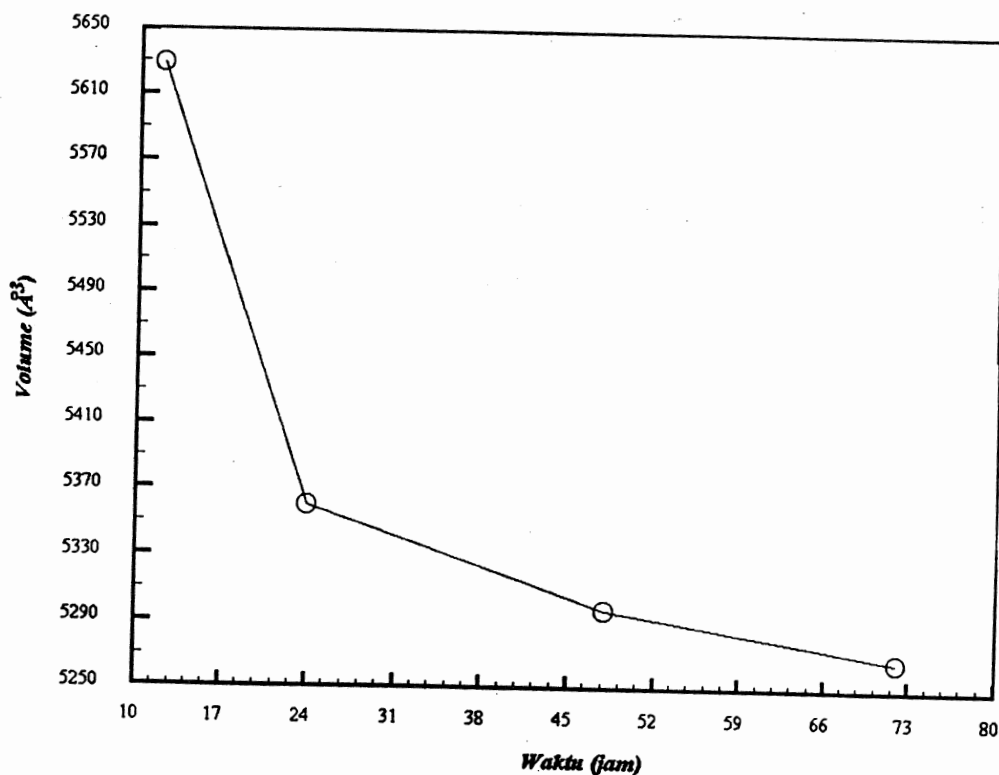
pada Gambar 2. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu kristalisasi mengakibatkan kristal semakin kompak dan keberadaan adanya defek kristal semakin kecil.

#### Spektra FT-IR

Hasil karakterisasi semua kristal TS-1 dengan spektrofotometer FTIR terlihat pada Gambar 3. Pita vibrasi dari semua TS-1 hasil sintesis secara lengkap terdapat pada Tabel 3. Semua spektrum FTIR dari TS-1

Tabel 2. Parameter kisi dan volume TS-1 hasil sistesis

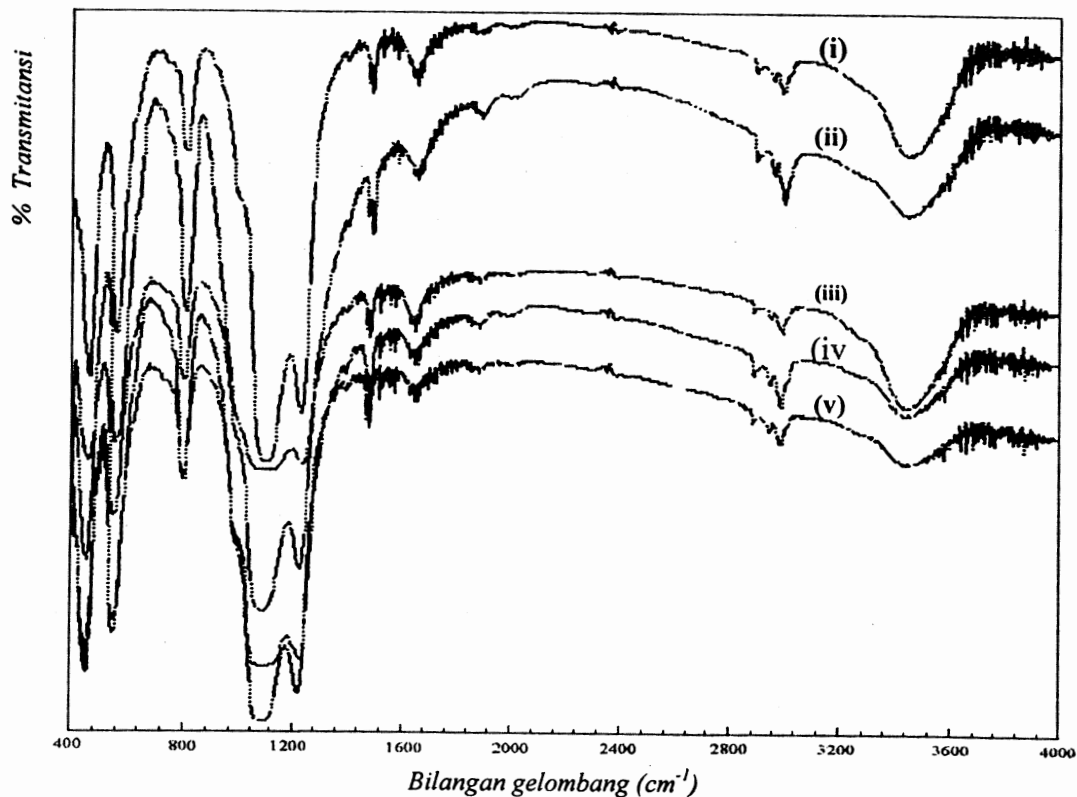
Simbol TS-1	a (Å)	B (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Sistem kristal dan grup ruang
TS-1(12)	20,8932	20,0743	13,4056	5622,52	Ortorombik, Pnma
TS-1(24)	19,9489	20,0399	13,4073	5359,91	Ortorombik, Pnma
TS-1(48)	19,9797	19,8631	13,3478	5297,19	Ortorombik, Pnma
TS-1(72)	20,0959	19,5425	13,4130	5267,61	Ortorombik, Pnma
TS-1(24)-0,15	20,0366	19,9451	13,3994	5354,85	Ortorombik, Pnma



Gambar 2. Hubungan volume kisi-kisi kristal TS-1 vs waktu kristalisasi

Tabel 3. Vibrasi utama dalam TS-1 hasil sintesis

[TS-1(12)] (cm-1)	[TS-1(24)] (cm-1)	[TS-1(48)] (cm-1)	[TS-1(72)] (cm-1)	[TS-1(24)-0,15] (cm-1)	Jenis Vibrasi
3431,1	3415,7	3423,4	3423,4	3421,5	Ulur OH dari H <sub>2</sub> O
2854,5 - 2981,7	2881,5 - 2981,7	2858,3 - 2981,7	2881,5 - 2981,7	2881,5 - 2981,7	Ulur-tekuk C-H dari kation TPA
1629,7	1629,7	1624,0	1624,0	1624,0	Tekuk OH dari H <sub>2</sub> O
1458,1 - 1473,5	1458,1 - 1473,5	1458,1 - 1473,5	1458,1 - 1473,5	1458,1 - 1473,5	Tekuk simetris-asimetris dari CH <sub>3</sub>
1218,9	1219,3	1220,9	1220,9	1218,9	Tekuk simetris Si-O-Si
1099,3	1066,6	1089,7	1078,1	1101,3	Ulur asimetris Si-O
960,1	960,5	960,5	960,3	960,5	Vibrasi Ti-O-Si
794,6	794,6	794,6	796,5	794,6	Ulur simetris Si-O
549,7	545,8	545,8	545,8	547,7	Vibrasi Si-O-Si tipe MFI / MEL
455,2	449,4	451,3	451,3	453,2	Tekuk asimetrik Si-O-Si



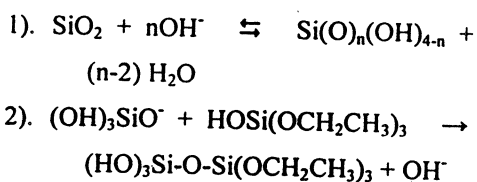
Gambar 3. Spektra FTIR material redoks TS-1: (i), (ii), (iii) dan (iv) berturut-turut dihasilkan dengan perbandingan mol Si/Ti = 20 dan waktu kristalisasi: 12, 24, 48 dan 72 jam, sedangkan (v) pada perbandingan mol Si/Ti bahan awal = 6,67 dan waktu kristalisasi 24 jam.

yang dihasilkan identik dan sesuai dengan spektru FTIR silikat-1 (S-1) murni sebagaimana dilaporkan dalam literature yang menunjukkan perbedaan vibrasi tetrahedral dan kerangka atom tipe struktur MFI, terutama pada lima pita vibrasi yaitu 1220, 1100, 795, 545 and 450  $\text{cm}^{-1}$ . Pita pada 551  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan kehadiran cincin 5 ganda dan umumnya sebagai bukti adanya struktur MFI atau MEL (Fu dkk., 1999 & Gao dkk., 2000), sementara pada 450, 795, 1100 and 1220  $\text{cm}^{-1}$  masing-masing merupakan suatu tekuk asimetri, ulur simetris, ulur asimetri dan tekuk simetri (Zhao dkk., 2000). Pita karakteristik pada daerah 960  $\text{cm}^{-1}$  merupakan pita sidik jari vibrasi Ti-O-Si (Serrano dkk., 1995). Semua TS-1 yang dihasilkan belum melalui proses kalsinasi, sehingga senyawa organik yaitu kation tetra propil ammonium masih terdapat dalam lorong. Hal tersebut ditandai adanya pita sekitar daerah 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$  merupakan ulur dan tekuk C-H dari kation tetrapropil ammonium, sedangkan pada daerah sekitar 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  merupakan tekuk simetri dan asimetri  $-\text{CH}_3$ . Kehadiran air dapat dideteksi adanya pita sekitar 3420 dan 1624  $\text{cm}^{-1}$  yang masing-masing merupakan ulur dan tekuk O-H dari H<sub>2</sub>O (Colthup dkk., 1990).

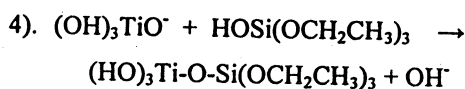
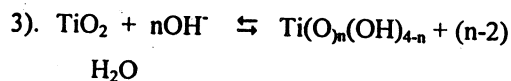
#### Mekanisme reaksi

Mekanisme masuknya atom Ti(IV) ke dalam kerangka silikat-1 tipe MFI sangatlah menarik untuk dipelajari.

Menurut Kerr yang dikutip oleh Li dkk. (2001), mekanisme reaksi pembentukan TS-1 melalui tahap kesetimbangan reaksi berikut :

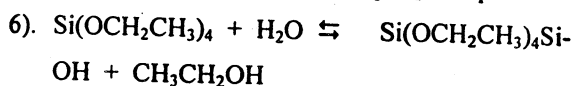
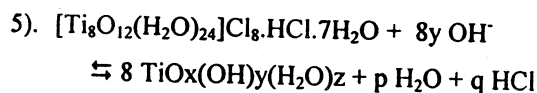


sedangkan kesetimbangan yang melibatkan spesies titanium yaitu :

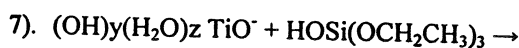


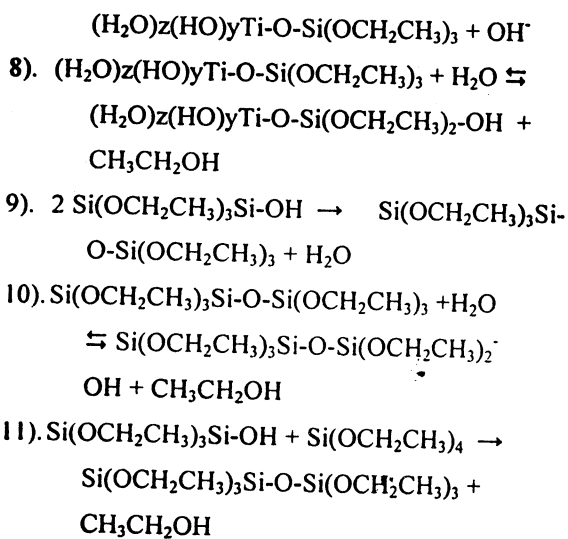
Menurut Brohan dkk. (2003) dalam patent PCT WIPO No. WO 03/064324 A3, senyawa  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dalam air akan terhidrolisis menjadi senyawa netral titanium aquo-hidroksido dengan rumus molekul  $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$  dengan  $x+y+z = 3$ .

Berdasarkan mekanisme reaksi keterlibatan Si(IV) dari TEOS dengan rumus molekul  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_4$  di atas, serta hidrolisis kristal  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , maka beberapa mekanisme reaksi yang mungkin terjadi pada pembentukan TS-1 dengan bahan awal berupa TEOS, kristal  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dan anion OH<sup>-</sup> yang berasal dari tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH):



Selanjutnya, polimerisasi terjadi secara acak oleh reaksi yang berasal dari spesies turunan TEOS ataupun  $\text{TiO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ , tergantung posisi rantai jembatan okso yang dibentuk oleh kation tetrapropilamonium. Reaksi polimerisasi terjadi melalui proses oksolasi untuk membentuk jembatan okso secara acak Ti-O-Si dan Si-O-Si. Jembatan Ti-O-Si terbentuk melalui reaksi kimia dari sisi spesies Ti(IV) dengan spesies Si(IV), sedangkan jembatan Si-O-Si melalui reaksi kimia dari sisi spesies Si(IV) dengan spesies Si(IV). Beberapa tipe reaksi yang terjadi pada pembentukan TS-1 antara lain :





Akhir reaksi berupa polimer dari rantai oksida logam  $SiO_2-TiO_2$  yang membentuk struktur MFI dengan kation tetrapropilamonium sebagai pengarah bentuk.

#### IV. KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan di atas, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Semua kristal mikropori redoks titanium silikat tipe MFI memiliki sistem kristal ortorombik dan grup ruang Pnma dengan kristalinitas dan kemurnian tinggi.
2. Waktu kristalisasi optimum yang diperlukan untuk menghasilkan TS-1 yang kaya titanium selama 24 jam. Kadar Ti dalam kristal TS-1 belum terkalsinasi yang dapat dicapai berdasarkan waktu kristalisasi optimum 24 jam sebesar 3,111%.
3. Volume kisi-kisi kristal semakin kecil seiring lamanya waktu kristalisasi, hal ini menunjukkan bahwa kristal semakin kompak dan semakin baik karena kemungkinan adanya defek kristal semakin kecil. Mekanisme reaksi yang terjadi pada pembentukan TS-1, diawali melalui proses hidrolisis kristal  $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot 7H_2O$  dan TEOS oleh air dan anion  $OH^-$ , dilanjutkan

proses olasi membentuk 2 tipe jembatan okso yaitu Si-O-Si dan Ti-O-Si.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Proyek Penelitian Ilmu Pengetahuan Dasar dengan nomor kontrak : 019/P21PT/DPPM/PID/III/2003. Terima kasih, kami ucapkan kepada Mendiknas dan Direktur DP3M Depdiknas.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Barohan, L., Sutrisno, H., Puzenat, E., Rouet, A., & Terrise, H., 2004, *PCT WIPO No. WO 2004/101436 A3*.
- Brohan, L., Sutrisno, H., Joubert, O., Caldes-Rouillon, M.T., Piffard, Y., Puzenat, E. & Rouet, A., 2003). *PCT WIPO No. WO 03/064324 A3*.
- Clerici, M. G. & Ingalina, P., 1998). *Oxidation Reactions with In Situ Generated Oxidants*. Catal. Today. 41 : 351-364.
- Colthup, N.B., Daly, L.H. & Wiberley, S.E., 1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. London : Academic Press.
- Evain, M., 1992, *U-fit*. France : IMN-Université de Nantes.
- Evain, M. & Barbet, J. M., 1992, *Samson*. France : IMN-Université de Nantes.
- Fu, Z., Yin, D., Yen., D., Li, Q., Zhang, L. & Zhang, Y., 1999, *Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Titanium and Boron Co-Substituted Silicate Zeolites*. Micropor. and Mesopor. Mater. 29 : 351-359.
- Gao, H., Lu, W. & Chen, Q., 2000, *Characterization of Titanium Silicate-1 Prepared from Aqueous  $TiCl_3$* . Micropor. and Mesopor. Mater. 34 : 307-315.
- Grieneisen, J. L., Kessler, H., Fache, E., & Govic, A.M., 1999, *A new Way to Cheap and Efficient Catalyst for Phenol Hydroxylation*. Micropor. and Mesopor. Mater. 37 : 379-386.

- Hulea, V., Moreau, P. & Di Renzo, P., 1996, *Thioether Oxidation by Hydrogen Peroxide Using Titanium-Containing Zeolites as Catalysts*. J. Mol. Catal. A : Chem. 111 : 325-332.
- Jorda, E., Tuel, A., Teissier, R. & Kervennal, J., 1997, *TiF<sub>4</sub> : As Precursor of Titanium Silicate-1*. Zeolites. 19 : 238-241.
- Li, G., Wang, X., Guo, X, Zhao, Q., Liu, S. Bao, X. H. & Lin, L.W., 2001, *Titanium Species in Titanium Silicalite TS-1 Prepared by Hydrothermal Method*. Mater. Chem. and Phys. 71 : 195-201.
- Li, G., Wang, X., Guo, X, Zhao, Q., Bao, X. H., Lin, L.W. & Han, X. W., 1999, *Synthesis of Titanium in Different Template Systems and Their Catalytic Performance*. Appl. Catal. A : General. 185 : 11-18.
- Lin, M., Shu, X., Wang, X., & Zhu, N., 2002, *U.S. Pat. 6 475 465*.
- Marra, G.L., Artioli, G., Fitch, A.N., Milanesio, M. & Lamberti, C., 2000, *Orthorhombic to Monoclinic Phase Transition in High Ti-loaded TS-1 : an Attempt to Locate in the MFI Framework by Low temperature XRD*. Micropor. and Mesopor. Mater. 40 : 85-94.
- Serrano, D. P., Uguina, M.A., Ovejero, G., Van Grieken, R. & Camacho, M., 1995, *Synthesis of TS-1 by Wetness Impregnation of Amorphous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Solids Prepared by the Sol-Gel Method*. Micropor. and Mesopor. Mater. 4 : 273-282.
- Taramasso, M., Perego, G. & Notari, B., 1983, *U.S. Pat. 4 410 501*.
- Taramasso, M. & Neri, C., 1983, *U.S. Pat. 4 396 783*.
- Tatsumi, T., Nakamura, M., Negishi, S. & Tominaga, H., 1990, *Shape-selective Oxidation of Alkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalysed by Titanosilicate*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 476-477.
- Thangaraj, A., Eapen, M.J., Sivasanker, S., & Ratnasamy, P., 1991, *Studies on the Synthesis of Titanium Silicate (TS-1)*. Zeolites. 12 : 943-950.
- Wang, X. & Guo, X., 1999, *Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Low Cost Titanium Silicate*. Catal. Today. 51 : 177-186.
- Zhao, Q., Bao, X.H., Han, X.W., Liu, X.M., Tan, D.L., Lin, L.W., Guo, X.W., Li, G., & Wang, X.S., 2000, *Studies on the Crystallization Process of Titanium Silicalite-1 (TS-1) Synthesized Using Tetrapropylammonium bromide as a Template*. Mater. Chem. Phys. 66 : 41-50.