

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS LEMPUNG TERPILAR ZIRKONIA TERSULFATASI SEBAGAI KATALIS PERENKAKAH

Ruslan, Jaya Hardi, Moh. Mirzan

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Tadulako Palu

E-mail: ruslan\_abdullah66@yahoo.co.id, mirzan\_mohamad@yahoo.co.id

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk membuat suatu model katalis untuk reaksi perengkahan berbasis lempung terpillar zirkonia tersulfatasi dan mengkarakterisasi sifat-sifat fisika kimianya. Katalis disintesis dengan cara pilarisasi mineral lempung (bentonit) dengan agen pemilar zirkonium dioksida dan kemudian dilapisi permukaannya dengan asam sulfat (sulfatasi). Pilarisasi lempung dilakukan dengan metode hidrolisis prekursor  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  sebagai sumber zirkonia ( $ZrO_2$ ), kemudian ditambahkan lempung 200 mesh dengan metode interkalasi. Tahap selanjutnya adalah kalsinasi menggunakan pembakar furnace pada suhu  $400\text{ }^\circ\text{C}$  dengan tujuan untuk mendapatkan agen pemilar dalam bentuk oksidanya yang stabil. Setelah katalis diperoleh, untuk meningkatkan keasaman katalis maka dilakukan proses sulfatasi dengan menambahkan asam sulfat 0,5 M. Tahap akhir adalah mengkarakterisasi sifat-sifat fisika kimianya dengan uji sifat asam menggunakan teknik penyerapan amoniak, XRF, XRD, FTIR dan BET. Hasil karakterisasi menunjukkan peningkatan sifat asam dari sampel katalis setelah dipilarisasi dengan zirkonium dioksida dan proses sulfatasi. Analisis pola difraksi sampel memperlihatkan puncak-puncak yang masih terbentuk setelah pilarisasi dan sulfatasi yang menunjukkan bahwa struktur pilar pada lempung tidak runtuh akibat penambahan asam sulfat. Luas permukaan, volume pori dan jejari pori mengalami peningkatan setelah proses pilarisasi.

**Kata kunci:** lempung, zirkonia, sulfatasi, pilarisasi

### PENDAHULUAN

Energi memegang peranan yang sangat penting dalam kehidupan masyarakat karena energi merupakan parameter penting bagi pembangunan dan pertumbuhan ekonomi. Hampir semua sektor kehidupan seperti industri, rumah tangga, transportasi, jasa dan lain-lain tidak bisa dipisahkan dari sektor energi. Kebutuhan manusia yang berkaitan dengan penggunaan energi yang meningkat menyebabkan terjadinya krisis. Salah satu krisis yang terjadi dan memiliki dampak yang luas adalah krisis energi. Persediaan minyak bumi di Indonesia sendiri saat ini semakin menipis, yaitu sekitar 3,5 miliar barel, yang hanya dapat mencukupi untuk 10 tahun ke depan (Murdjianto *et al.*, 2010)

Sumber energi terbarukan yang sekarang banyak diteliti adalah konversi minyak nabati menjadi *biogasoline*.

Metode yang paling banyak digunakan dalam proses konversi minyak nabati menjadi *biogasoline* adalah metode perengkahan katalitik. Proses ini merupakan suatu cara untuk memecah rantai karbon yang cukup panjang, menjadi suatu molekul dengan rantai karbon lebih pendek, dengan bantuan katalis yang merupakan substansi mempercepat reaksi kimia, meningkatkan kualitas dan kuantitas produk, berlangsung pada suhu dan tekanan yang rendah (Nurjannah *et al.*, 2007)

Berikut ini adalah beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam kaitannya dengan penggunaan katalis dalam reaksi perengkahan. Chew dan Bathia (2009) melakukan perengkahan menggunakan katalis HZSM-5 dengan variasi molar Si/Al 40 menghasilkan konversi produk minyak kelapa sawit

menjadi fraksi *gasoline* sebesar 40,9%, fraksi *kerosen* sebesar 15,9% dan fraksi diesel sebesar 2,5%. Nasikin *et al.*, (2009) telah mencoba merengkah minyak kelapa sawit menjadi *biogasoline* menggunakan katalis NiMo/zeolit hanya menghasilkan 11,93% yang terdiri dari C8-C13. Fatimah dkk. (2008) mensintesis katalis ZrO<sub>2</sub>-bentonit dan diaplikasikan pada reaksi perengkahan katalitik fraksi berat minyak kasar. Hasil penelitian menunjukkan katalis yang selektif pada fraksi *kerosene* lebih besar dari fraksi *gasoline*. Tamunaidu dan Bathia (2007) melakukan penelitian konversi minyak kelapa sawit menjadi fraksi *gasoline* menggunakan metode perengkahan dengan katalis zeolit REY (rare earth-Y) menunjukkan prosentase konversi fraksi *gasoline* sebesar 33,5%. Proses perengkahan menggunakan katalis MCM-41 yang dilakukan oleh Twaiq *et al.*, (2003) memperoleh hasil konversi minyak kelapa sawit dengan prosentase produk sebesar ± 41% fraksi *gasoline*, ± 16% untuk fraksi *kerosene* dan ± 14% untuk fraksi *diesel*.

Lempung terpillar memiliki porositas tinggi yang diperoleh melalui pemisahan lembaran lempung dengan molekul penyangga atau agen pemilar. Preparasi dilakukan dengan pertukaran kation dari lempung asal dengan sebagian polimer hidrat atau kompleks kation logam oligomerik yang dipanaskan yang mengalami dihidrasi/dehidroksilasi menghasilkan susunan pilar dari kelompok oksida logam yang stabil secara termal. Selanjutnya, agen pemilar ukuran besar dapat membentuk saluran yang lebih luas dibanding zeolit (5 – 20 Å dibanding 3 – 11 Å) yang membuat lempung terpillar merupakan katalis yang cocok untuk perengkahan molekul-molekul besar, seperti hidrokarbon rantai panjang yang

tidak dapat tembus ke dalam sistem pori zeolit.

Karakter keasaman dari lempung terpillar diperoleh dari asam Bronsted (donor proton) atau asam Lewis (akseptor pasangan elektron). Sifat asam Bronsted nampak ketika bergabung dengan proton bebas selama proses dehidroksilasi dari agen pemilar dan lembaran-lembaran lempung, sementara sifat asam Lewis dihubungkan dengan oksida logam pemilar. Jumlah dan kekuatan kedua sifat asam ini berhubungan erat dengan tipe lempung dan agen pemilar (Zhao *et al.*, dalam Gyftopoulou *et al.*, 2005). Berdasarkan sifat asam yang dimilikinya sehingga lempung terpillar digunakan dalam reaksi-reaksi yang dikatalisis asam, seperti: perengkahan (*cracking*), hidroisomerisasi, dehidrogenasi, hidrogenasi, aromatisasi, disproporsionasi, esterifikasi, alkilasi, dan reduksi katalis selektif.

Minyak kasar di Indonesia terdiri dari fraksi berat dalam presentase yang tinggi, sangat penting untuk mengkonversi minyak kasar menjadi bahan bakar cair. Reaksi katalitik yang terdiri dari perengkahan dan hidrorengkah menjadi penting pada proses penyulingan. Beberapa investigasi difokuskan pada optimisasi sintesis katalis, utamanya pada pembentukan logam dan oksida logam yang didispersikan ke dalam padatan pendukung yang stabil. Seperti material alumina silika sintetik, montmorillonit alam, salah satu jenis lempung kelas smektit, merupakan mineral yang potensial sebagai padatan pendukung untuk katalis oksida logam. Stabilitas termal yang rendah dari lempung dapat dieliminasi dengan proses pilarisasi. Proses ini terdiri dari dua tahapan penting: interkalasi lembar silika pada lapisan smektit dengan

logam polioksokation dan kalsinasi oksida logam stabil.

Preparasi dan karakterisasi lempung terpillar berkembang secara kontinyu dengan tujuan untuk meningkatkan sifat fisika-kimia dan aktivitas katalitik pada beberapa reaksi penting. Beberapa oksida logam telah dilaporkan untuk maksud ini seperti Al, Zr, Ti, Cr, dan campuran logam seperti Ga-La, Cr-Al, untuk memperoleh model karakter dari material. Sejauh ini, pilarisasi montmorillonit dengan  $ZrO_2$  yang dilaporkan oleh beberapa penulis menunjukkan kemampuannya untuk diaplikasikan pada reaksi dengan suhu tinggi. Lempung terpillar oksida zirkonium memperlihatkan nilai  $d(001)$  yg tinggi sampai  $\sim 20 \text{ \AA}$  dan area permukaan yang luas (sebesar  $200 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tergantung dari beberapa variabel preparasi (Kloprogge, 1998, Gil *et al.*, 2000)

Pada penelitian ini akan dilakukan, sintesis dan karakterisasi lempung terpillar zirkonia tersulfatasi sebagai katalis perengkah. Penambahan asam sulfat (sulfatasi) dimaksudkan untuk meningkatkan sifat asam pada katalis. Sifat fisika-kimia lempung terpillar akan dikarakterisasi dengan melihat pola difraksi sinar-X material (menggunakan XRD), keasaman permukaan dengan metode penyerapan amoniak, analisis gugus fungsi dengan FTIR. analisa area permukaan dengan BET, dan analisis kandungan Zr dengan XRF (*X-ray Fluorescence*).

Permasalahan dalam penelitian ini menyangkut metode sintesis katalis untuk mendapatkan katalis dengan karakter yang baik untuk diaplikasikan pada reaksi perengkahan dan sejauh mana perubahan sifat fisika kimia katalis, sedangkan tujuan penelitian ini adalah mensintesis dan

mengkarakterisasi sifat fisika kimia katalis lempung terpillar zirkonia tersulfatasi. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang metode sintesis katalis berbasis lempung (bentonit) terpillar dan perubahan sifat-sifat fisika kimia katalis setelah karakterisasi menggunakan beberapa instrumen penelitian.

## METODE PENELITIAN

### Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian berlangsung pada bulan April-Agustus 2017 dan dilaksanakan di laboratorium jurusan Kimia FMIPA UNTAD Palu dan laboratorium kimia fisika Departemen Kimia FMIPA UGM Yogyakarta.

### Peralatan dan Bahan Penelitian

#### 1. Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, ayakan ukuran 100 dan 200 mesh, *magnetic stirrer/hot plate*, oven, desikator, krus porselen, *furnace/tungku kalsinasi*, Difraktometer Sinar-X XRD-Shimadzu X6000, XRF, FT-IR Shimadzu 8201 PC, dan BET NOVA package versi 2,00.

#### 2. Bahan kimia

Bahan kimia yang digunakan adalah lempung alam, amoniak {25% (v/v)},  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $H_2SO_4$  pekat,  $AgNO_3$ , dan aquades.

### Prosedur

#### 1. Penyiapan sampel

Lempung diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh. Kemudian dicuci beberapa kali dengan aquades, selanjutnya disaring dengan penyaring vakum dan dikeringkan dalam oven pada temperatur  $110-120^\circ\text{C}$ . Lempung kering digerus

sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh.

## 2. Preparasi katalis bentonit terpillar zirkonia tersulfatasi

Larutan pemilar berupa oligo-kation zirkonia disintesis dengan metode hidrolisis, yaitu sebanyak 240 mL larutan  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  0,1 M direfluks selama 2 jam pada suhu 70 °C. Lalu 8 g bentonit ditambahkan ke dalam larutan oligomer secara perlahan dan diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Lalu, suspensi bentonit oligo-kation zirkonia disentrifugasi untuk mendapatkan bentonit yang terinterkalasi Zr. Endapan dinetralisasi melalui pencucian dengan akuades sehingga filtrat bebas dari ion klorida. Hal ini ditunjukkan dengan uji negatif filtrat dengan  $AgNO_3$  yaitu tidak terbentuk endapan putih. Endapan yang diperoleh dikeringkan dengan oven pada suhu 70 °C untuk kemudian digerus dan diayak 200 *mesh*. Untuk mendapatkan bentonit terpillar  $ZrO_2$  maka dilakukan kalsinasi. Metode kalsinasi menggunakan pembakar *furnace* pada suhu 400 °C selama 2 jam dengan laju pemanasan 10 °C permenit sehingga diperoleh  $ZrO_2$ -bentonit.

$ZrO_2$ -bentonit yang diperoleh kemudian disulfatasi dengan cara, 5 g  $ZrO_2$ -bentonit ditambahkan dengan 75 mL  $H_2SO_4$  0,5 M lalu diaduk selama 24 jam dan kemudian dipisahkan dengan sentrifugasi. Padatan yang diperoleh kemudian dikeringkan, digerus dan diayak kembali menggunakan ayakan 200 *mesh*. Selanjutnya katalis bentonit terpillar zirkonia tersulfatasi dikeringkan dalam oven. Produk hasil kalsinasi kemudian diberi label  $ZrO_2$ -bentonit/ $SO_4^{2-}$ .

Sampel yang diperoleh kemudian dikarakterisasi sifat fisika-kimia yang meliputi analisis area permukaan (adsorpsi nitrogen pada 77 K) menggunakan

NOVA1000, identifikasi pola difraksi bubuk menggunakan difraksi sinar-X (XRD-Shimadzu X6000), struktur kerangka dianalisis dengan menggunakan FT-IR Shimadzu 8201 PC, keasaman permukaan menggunakan metode gravimetri dengan uap  $NH_3$ , dan XRF.

## HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

### 1. Penyiapan sampel

Lempung dipreparasi dengan cara digerus dan diayak dengan menggunakan ayakan ukuran 200 mesh dengan maksud untuk mendapatkan partikel dengan luas permukaan yang besar. Luas permukaan yg besar dari katalis berbasis mineral lempung diharapkan akan memberikan interaksi yang baik antara katalis dan reaktan sehingga pembentukan produk reaksi dapat berlangsung secara maksimum. Tahap selanjutnya adalah lempung dicuci dengan akuades, disaring dengan penyaring vakum dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110-120 °C. Pencucian dilakukan dengan maksud untuk membersihkan lempung dari pengotor-pengotor (*impurity*). Pengeringan dilakukan dengan tujuan untuk menguapkan molekul air yang masih terperangkap pada antarlapis lempung.

### 2. Preparasi katalis bentonit terpillar zirkonia tersulfatasi

Proses pemiliran lempung dengan prekursor  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  sebagai sumber zirkonium dioksida diawali dengan proses hidrolisis  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Metode hidrolisis dilakukan dengan maksud untuk mendapatkan larutan pemilar berupa oligo kation zirkonia, karena proses pemiliran merupakan proses pertukaran kation-kation yang terdapat pada antarlapis mineral lempung dengan agen pemilar

dalam bentuk kationnya. Untuk mendapatkan lempung terpillar  $ZrO_2$  maka dilakukan kalsinasi. Metode kalsinasi menggunakan pembakar *furnace* pada suhu  $400\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Kalsinasi merupakan perlakuan panas pada suatu senyawa agar terjadi dekomposisi sehingga senyawa berubah menjadi bentuk oksidanya (dalam hal ini oksida zirkonium).  $ZrO_2$ -bentonit yang diperoleh kemudian disulfatasi dengan cara, 5 g  $ZrO_2$ -bentonit ditambahkan dengan 75 mL  $H_2SO_4$  0,5 M. Proses sulfatasi dilakukan dengan maksud untuk melapisi permukaan katalis dengan asam dan meningkatkan sifat asam katalis karena sifat asam memegang peranan penting dalam proses perengkahan katalitik.

### 3. Karakterisasi Katalis

#### Analisis menggunakan XRF (X-Ray Fluorescence)

Untuk menganalisa komposisi kimia beserta konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam suatu mineral digunakan X-Ray Fluorescence (XRF). Analisis unsur dilakukan secara kualitatif maupun kuantitatif. Komposisi unsur yang terdapat pada sampel lempung (bentonit) setelah perlakuan pencucian dan pengeringan disajikan pada tabel 1 di bawah ini.

**Tabel 1.** Komposisi Unsur Dalam Sampel Lempung (Bentonit)

Komposisi	Konsentrasi unit (%)
Al	7,2
Si	25,3
K	0,22
Ca	40,3
Ti	2,01
V	0,087
Cr	0,083
Mn	0,15
Fe	21,4
Ni	0,20
Cu	0,14

Nampak bahwa dalam mineral lempung yang digunakan sebagai sampel dalam penelitian ini tidak mengandung zirkonium (Zr). Tabel 2 memperlihatkan keberadaan zirkonium setelah perlakuan dengan proses pemiliran menggunakan prekursor  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  sebesar 52,9%.

**Tabel 2.** Komposisi Unsur Dalam Sampel Lempung (Bentonit) Terpillar  $ZrO_2$  ( $ZrO_2$ -Bentonit)

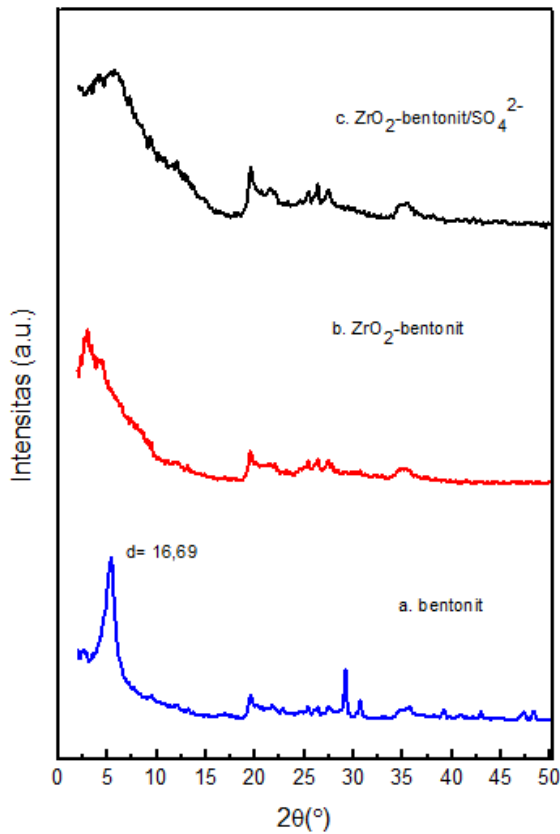
Komposisi	Konsentrasi unit (%)
Al	6,1
Si	26,2
K	0,43
Ca	1,65
Ti	1,27
V	0,05
Cr	0,061
Mn	0,043
Fe	9,92
Ni	0,04
Zr	52,9

#### Analisis menggunakan XRD (X-Ray Diffractometer)

Untuk mengetahui jenis mineral dalam lempung, tingkat kristalinitas dan perubahan *basal spacing*  $d_{001}$  dari sampel bentonit,  $ZrO_2$ -bentonit, dan  $ZrO_2$ -bentonit/ $SO_4^{2-}$  digunakan instrumen XRD. Perubahan basal spacing penting untuk diketahui untuk membuktikan berhasil tidaknya proses pemiliran pada lempung (bentonit). Gambar 1 memperlihatkan difraktogram dari sampel bentonit,  $ZrO_2$ -bentonit, dan  $ZrO_2$ -bentonit/ $SO_4^{2-}$ .

Puncak-puncak spesifik untuk mineral montmorillonit yaitu pada  $2\theta = 5,29^\circ$   $d = 16,69\text{ \AA}$ ;  $2\theta = 19,445^\circ$   $d = 4,561\text{ \AA}$ ;  $2\theta = 29,197^\circ$   $d = 3,056\text{ \AA}$  dan  $2\theta = 35,57^\circ$   $d = 2,522\text{ \AA}$ . Sedangkan puncak spesifik pada  $2\theta = 25,41^\circ$   $d = 3,502\text{ \AA}$  dan  $2\theta = 26,40^\circ$   $d = 3,373\text{ \AA}$  merupakan karakteristik untuk kuarsa. Secara

keseluruhan, difraktogram menunjukkan bahwa sampel merupakan mineral montmorillonit. Puncak-puncak tajam dengan intensitas yang tinggi memperlihatkan kristalinitas yang baik dari mineral lempung.

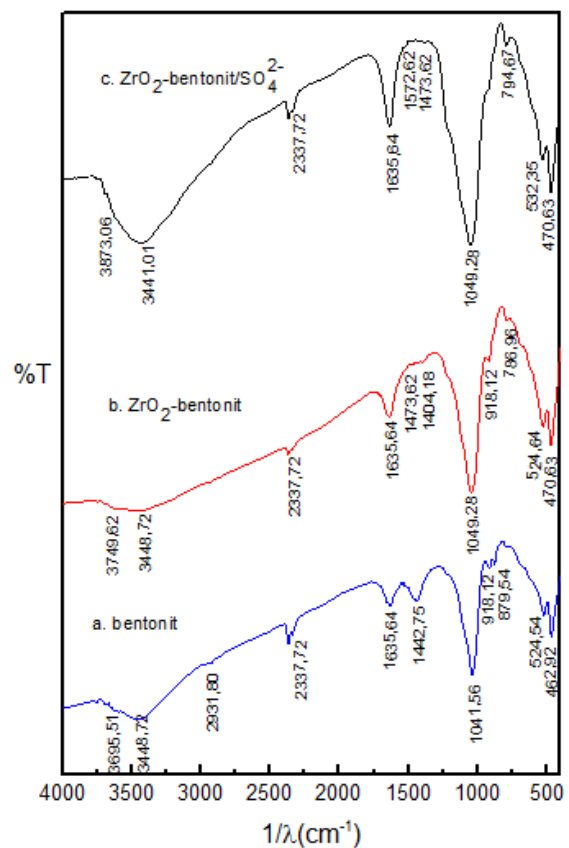


**Gambar 1.** Pola Difraksi: a) Bentonit b) ZrO<sub>2</sub>-Bentonit dan c) ZrO<sub>2</sub>-Bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Gambar 1 a) dan b) menunjukkan pola difraksi dari ZrO<sub>2</sub>-bentonit dan ZrO<sub>2</sub>-bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Puncak khas montmorillonit masih terlihat namun mengalami pergeseran ke arah kiri (sudut  $2\theta < 5^{\circ}$ ). Terjadi pergeseran refleksi  $d_{001}$  pada sudut rendah yang berkaitan dengan peningkatan  $d_{001}$  sebagai akibat proses interkalasi dan pilarisasi. Secara teoritis, jika pilarisasi mampu menaikkan jarak antar lapis silika montmorillonit, akan terlihat pergeseran puncak khas yang menunjukkan *basal spacing*  $d_{001}$  ( $2\theta = 5,29^{\circ}$ ) ke arah kiri (Fatimah dan Wijaya, 2006). Intensitas refleksi dari ZrO<sub>2</sub>-

bentonit dan ZrO<sub>2</sub>-bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> lebih rendah dari bentonit, yang menunjukkan bahwa perlakuan termal dan reaksi kimia berpengaruh pada struktur montmorillonit. Berdasarkan beberapa penelitian sebelumnya yang mensintesis lempung terpillar oksida logam, data ini menunjukkan adanya transformasi termal yang melibatkan reaksi dehidrasi selama proses kalsinasi (Gil, *et al.*, 2000). Puncak karakteristik untuk ZrO<sub>2</sub> berada pada  $2\theta = 34,09^{\circ}$   $d = 2,627\text{\AA}$ .

**Analisis gugus fungsi Menggunakan FTIR (Fourier Transform Infra Red)**



**Gambar 2.** Spektrum FTIR: a) Bentonit b) ZrO<sub>2</sub>-Bentonit dan c) ZrO<sub>2</sub>-Bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Untuk menentukan gugus fungsi katalis digunakan instrumen *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Spektra inframerah mineral lempung (bentonit), ZrO<sub>2</sub>-bentonit dan ZrO<sub>2</sub>-bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diamati pada panjang gelombang 500-4000

$\text{cm}^{-1}$ . Gambar 2 a) memperlihatkan pita serapan mineral bentonit seperti pada bilangan gelombang  $3448,72 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik vibrasi ulur OH dari Si-OH dan  $3695,51 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi OH dari Al-OH. Pita serapan pada bilangan gelombang  $1635,64 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi tekuk OH dari molekul air,  $1442,75 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur Si-O-Al dan  $1041,56 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur dari Si-O-Si. Bilangan gelombang  $524,54 \text{ cm}^{-1}$  merupakan karakteristik untuk vibrasi tekuk Si-O-Al dan  $462,92 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi tekuk dari Si-O-Si.

Pada gambar 2 b) dan c) memperlihatkan spektrum serapan inframerah pada bentonit yang telah mengalami modifikasi dengan cara pemiliran dengan  $\text{ZrO}_2$  dan peningkatan sifat asam katalis dengan penambahan asam sulfat (sulfatasi). Pita serapan karakteristik untuk vibrasi ulur OH dari Al-OH mengalami pergeseran dari bilangan gelombang  $3695,51 \text{ cm}^{-1}$  menjadi  $3749,62 \text{ cm}^{-1}$  pada  $\text{ZrO}_2$ -bentonit dan  $3873,06 \text{ cm}^{-1}$  pada  $\text{ZrO}_2$ -bentonit/ $\text{SO}_4^{2-}$  yang kemungkinan disebabkan perubahan lingkungan dari ikatan tersebut karena terbentuknya ikatan antara pilar  $\text{ZrO}_2$  dengan lapisan tetrahedral. Pita serapan  $1041,56 \text{ cm}^{-1}$  yang karakteristik untuk vibrasi ulur Si-O-Si mengalami sedikit pergeseran pada sampel  $\text{ZrO}_2$ -bentonit dan  $\text{ZrO}_2$ -bentonit/ $\text{SO}_4^{2-}$  dengan pita serapan yang semakin lebar yang kemungkinan disebabkan proses pilarisasi dan penambahan asam pada sampel katalis. Pada gambar 2 b) dan c) memperlihatkan pita serapan pada bilangan gelombang yang menunjukkan situs asam Lewis ( $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ ) yang semakin tajam yang mengindikasikan bahwa setelah pilarisasi

dengan  $\text{ZrO}_2$  sifat asam semakin bertambah kuat. Hal ini salah satunya disebabkan oleh  $\text{ZrO}_2$  yang merupakan oksida logam transisi dimana sifat asam Lewisnya berasal dari atom zirkonium (Ward and Ko, 1994). Pita serapan yang menunjukkan situs asam Bronsted pada bilangan gelombang  $1442,75 \text{ cm}^{-1}$  semakin tidak tampak yang mengindikasikan semakin berkurangnya kekuatan asam Bronsted yang disebabkan proses dehidrasi melalui kalsinasi pada suhu  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dehidrasi juga menyebabkan berubahnya situs asam Bronsted menjadi asam Lewis.

### **Penentuan keasaman permukaan secara kuantitatif dan kualitatif**

#### **1) Secara kuantitatif dengan metode penyerapan amoniak**

Uji keasaman sampel bentonit,  $\text{ZrO}_2$ -bentonit, dan  $\text{ZrO}_2$ -bentonit/ $\text{SO}_4^{2-}$  dilakukan dengan metode penyerapan amonia. Penentuan jumlah situs asam dilakukan secara kuantitatif dengan teknik gravimetri menggunakan adsorpsi basa amonia. Mula-mula disiapkan krus porselin kosong kemudian dioven pada suhu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 1 jam dan ditimbang sebagai *W1*. Selanjutnya sebanyak 0,1 g sampel dimasukkan ke dalam krus porselin kemudian dioven pada suhu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  selama 1 jam dan ditimbang sebagai *W2*. Krus porselin yang berisi sampel kemudian dimasukkan ke dalam desikator, selanjutnya desikator dijenuhkan dengan uap amonia. Desikator ditutup rapat dan sampel dibiarkan kontak dengan uap amonia selama 24 jam. Desikator lalu dibuka dan dibiarkan dalam udara terbuka selama 30 menit untuk menguapkan amonia yang tidak teradsorpsi. Krus porselin yang berisi sampel selanjutnya ditimbang sebagai *W3*. Keasaman sampel

(mmol amonia/g) ditentukan menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Keasaman} = \frac{W3 - W2}{(W2 - W1)M} \times 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

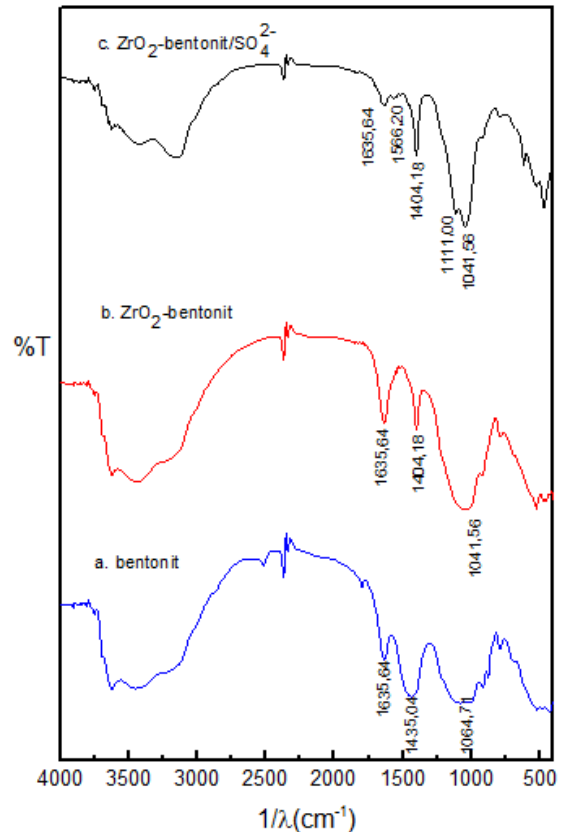
M adalah berat molekul amonia sebesar 17,007 g/mol.

Dari hasil perhitungan nilai keasaman menggunakan persamaan di atas diperoleh nilai keasaman bentonit, ZrO<sub>2</sub>-bentonit, dan ZrO<sub>2</sub>-bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> berturut-turut adalah: 2,883; 4,340; dan 6,795 mmol/g. Berdasarkan hasil penentuan jumlah keasaman tersebut di atas, tampak bahwa proses pilarisasi dan sulfatasi akan meningkatkan jumlah situs asamnya.

## 2) Secara kualitatif dengan FTIR

Spektra IR dapat digunakan untuk mengetahui distribusi situs asam Lewis dan Bronsted pada permukaan katalis. Gambar 3 memperlihatkan perubahan yang terjadi pada pita serapan dengan bilangan gelombang karakteristik untuk situs asam Lewis (1635,64 cm<sup>-1</sup>) dan situs asam Bronsted (1404,18 cm<sup>-1</sup>) setelah penyerapan amoniak. Adanya gugus silanol (Si-OH) hasil pemutusan ikatan Si-O-Si pada lapisan tetrahedral melalui perlakuan asam atau kontak dengan air memberikan kontribusi terhadap keasaman Bronsted pada lempung (Barrer dalam Kou *et al.*, 2000). Pada gugus hidroksil akan mengalami transfer proton dengan basa kuat seperti amoniak. Pilarisasi meningkatkan keasaman padatan secara signifikan. Rasio keasaman Lewis terhadap Bronsted (L/B) meningkat oleh pilarisasi yang berarti bahwa distribusi keasaman Lewis lebih besar dari keasaman Bronsted (Fatimah, 2010). Namun pada bentonit terpillar ZrO<sub>2</sub> tersulfatasi (gambar 3c), terjadi hal sebaliknya dimana keasaman Bronsted lebih besar dari keasaman Lewis setelah penyerapan amoniak, hal ini

diperlihatkan dengan semakin mengecilnya pita serapan pada bilangan gelombang 1635,64 cm<sup>-1</sup>. Hal ini mungkin disebabkan oleh kontribusi proton (H<sup>+</sup>) dari asam sulfat yang ditambahkan (sulfatasi).



**Gambar 3.** Spektrum FTIR: a) Bentonit b) ZrO<sub>2</sub>-Bentonit dan c) ZrO<sub>2</sub>-Bentonit/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Setelah Penyerapan Amoniak

## Analisis BET

Pengukuran luas permukaan, rerata jejari pori dan volume pori ditentukan dengan alat BET *Surface Area Analyzer* (SAA). Tabel 3 memperlihatkan luas permukaan spesifik bentonit (27,385 m<sup>2</sup>/g) mengalami peningkatan yang cukup signifikan menjadi 89,115 m<sup>2</sup>/g pada ZrO<sub>2</sub>-bentonit. Kenaikan luas permukaan ini menandakan berhasilnya pilarisasi ZrO<sub>2</sub> pada antar lapis bentonit, hal ini terjadi karena meningkatnya jarak antar lapis silika akibat proses interkalasi

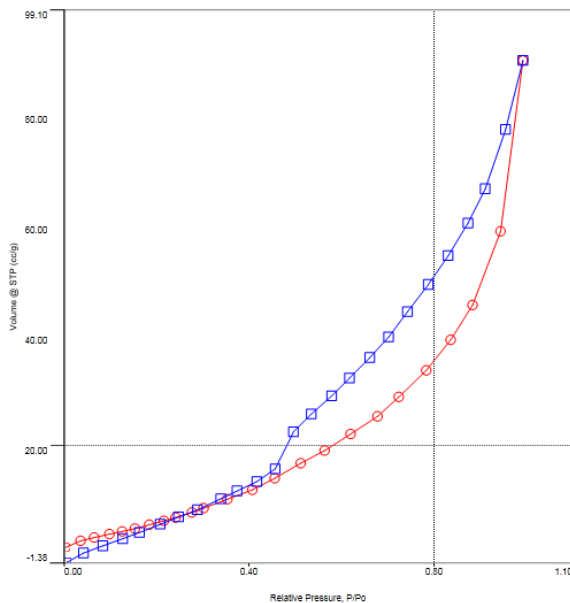


agen pemilar ke dalam antar lapis silika pada bentonit.

**Tabel 3.** Hasil Analisis *Surface Area Analyzer*

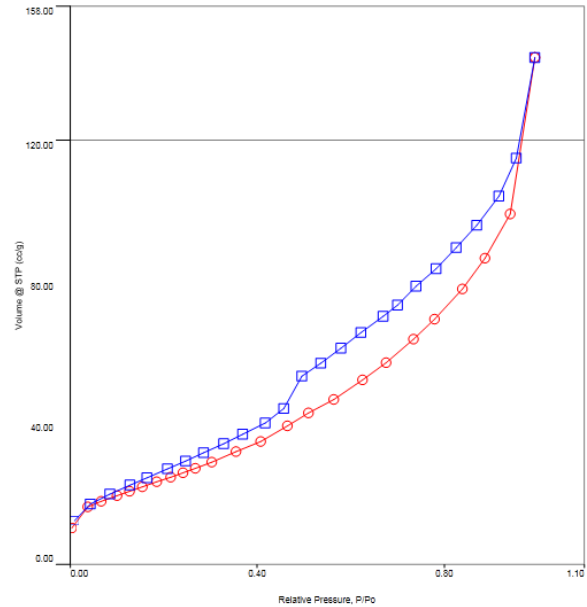
Sampel	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Rerata Diameter Pori (Å)	Volume Pori (cc/g)
Bentonit	27,385	1,017.10 <sup>2</sup>	1,392.10 <sup>-1</sup>
ZrO <sub>2</sub> -bentonit	89,115	4,977.10 <sup>1</sup>	2,218.10 <sup>-1</sup>

Pola isotherm adsorpsi-desorpsi terhadap gas N<sub>2</sub> pada sampel bentonit dan ZrO<sub>2</sub>-bentonit diperlihatkan pada gambar 4 dan 5. Berdasarkan isotherm adsorpsi menurut klasifikasi BDDT, pola isotherm bentonit mengikuti tipe III yang menunjukkan adsorpsi padatan pada material dengan diameter pori lebih besar dari mikropori. Sedangkan ZrO<sub>2</sub>-bentonit mengikuti tipe IV yang menunjukkan pembentukan mesopori.



**Gambar 4.** Isotherm Adsorpsi-Desorpsi Bentonit

Adanya *knee* pada grafik menunjukkan adanya pori di dalam material. Pola isotherm tipe IV mempunyai empat macam tipe *loop* histerisis menurut IUPAC, tipe *loop* histerisis pada gambar 5 merupakan tipe *loop* histerisis IV yang mewakili material mesopori yang tidak teratur.



**Gambar 5.** Isotherm Adsorpsi-Desorpsi ZrO<sub>2</sub>-Bentonit

## SIMPULAN DAN SARAN

### Simpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Sintesis katalis bentonit terpillar zirkonia tersulfatasi menghasilkan katalis dengan sifat asam yang semakin meningkat melalui uji keasaman dengan penyerapan amoniak.
2. Terjadi pergeseran refleksi d<sub>001</sub> pada sudut rendah yang berkaitan dengan peningkatan d<sub>001</sub> sebagai akibat proses interkalasi dan pilarisasi.
3. Pola difraksi sampel katalis setelah pilarisasi dan sulfatasi menunjukkan penurunan intensitas puncak namun tidak menyebabkan runtuhnya struktur terpillar ZrO<sub>2</sub>-bentonit.

### Saran

1. Perlu dilakukan penelitian dengan variasi konsentrasi asam sulfat yang ditambahkan pada katalis ZrO<sub>2</sub>-bentonit.
2. Karakterisasi lebih lanjut untuk mengetahui stabilitas termal katalis.

## DAFTAR PUSTAKA

- Chew, T. L., Bathia, S., 2009, Effect of Catalyst Additives on The Production of Biofuels from Palm Oil Cracking in a Transport Riser Reactor, *Biosources Technology*, 100, pp.2540-2545.
- Fatimah, I., dan Wijaya, K., 2006, Pengaruh Metode Preparasi Terhadap Karakter Fisikokimiawi Montmorillonit Termodifikasi  $ZrO_2$  *Akta Kimindo*, Vol.1 no.2; 87-92.
- Fatimah, I., Wijaya, K., and Setyawan, K.H., 2008, Synthesis  $ZrO_2$ -Montmorillonite And Application as Catalyst in Catalytic Cracking of Heavy Fraction of Crude Oil, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*,3(1-3), 9-13.
- Fatimah, I., 2010, Smektit Terpillar  $Al_2O_3$  sebagai Pengembangan Katalis  $TiO_2$  dan  $ZrO_2$ , Disertasi FMIPA, UGM.
- Giftopoulou, M.E., Millan, M., Bridgwater, A.V., Dugwell, D., Kandiyoti, R., Hriljac, 2005, Pillared Clays as Catalysts for Hydrocracking of Heavy Liquid Fuels, *Applied Catalysis A:General* 282: 205-214.
- Gil, A., Vicente, A., and Gandia, M., 2000, Main Factor Controlling the Texture of Zirconia and Alumina Pillared Clay, Microporous and Mesoporous Materials, 34, 115-125.
- Kloprogge, J. T., 1998, Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review, *Journal of Porous Materials*, 5, 5-41.
- Kou, M.R.S., Mendioroz, S., and Munoz, V., 2000, Evaluation of The Acidity of Pillared Montmorillonites by Pyridine Adsorption, *Clays Clay Miner.*, 48 (5), 528-536.
- Murjianto, N. D., Setiabudi, A., dan Eko, R., 2010, Sintesis, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis  $Ni/Al_2O_3$  pada Reaksi Hydrocracking Minyak Nabati, *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia*, ISSN 2087-7412, I (I), pp 30-37.
- Nasikin, M., Susanto, B. H., Hirsaman, M. A., Wijanarko, A., 2009, Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and hydrogenation Reaction Over Nimo/zeolite Catalyst, *World Applied Sciences Journal*, 5, pp. 74-79.
- Nurjannah., Irmawati., Roesyadi, A., Danawati., 2007, Perngkahan Katalitik Asam Oleat untuk menghasilkan Biofuel Menggunakan HZSM-5 Sintesis, Jurusan Teknik Kimia Institut teknologi Sepuluh November, Surabaya, pp. 1-8.
- Tamunaidu, P., dan Bhatia, S., 2007, Catalytic Cracking of Palm Oil for The Production of Biofuels: optimization Studies, *Biosource Technology*, 98, pp. 3593-3601.
- Twaiq, F. A., Mohamed, A. R., Bathia, S., 2003, Liquid Hydrocarbon fuels from Palm Oil by Catalytic Cracking over Aluminosilicate Mesoporous Catalyst with Variuos Si/Al Ratios, *Microporous and Mesoporous Materials*, 64, pp. 100-107.
- Ward, D.A., and Ko, E.I., 1994, One-Step Synthesis and Characterization Zirconia-Sulfate Aerogels as Solid Superacids, *J. Catal.*, 150,18-33.