

**STUDI PENGARUH SUHU KALSINASI
TERHADAP SINTESIS KATALIS ASAM
HETEROGEN ZIRKONIA TERSULFATASI
(SO₄/ZrO₂) DARI JENIS PREKURSOR
ZIRKONIUM OKSIDA (ZrO₂)**

Mega Fia Lestari

Program Studi Analisis Kimia

Akademi Komunitas Industri Manufaktur Bantaeng

Email: mefil.kemenperin18@gmail.com

Abstrak. Katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂ disintesis dari prekursor ZrO₂ dengan 0,7 M H₂SO₄ melalui metode impregnasi basah, kemudian dikaji pengaruh suhu kalsinasi (400 dan 500 °C) terhadap katalis tersebut melalui karakterisasi menggunakan XRD, FT-IR, SEM-EDX, dan uji keasaman menggunakan amoniak sebagai basa adsorbatnya. Katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂-400 memiliki dua jenis fase kristal yakni monoklinik dan suatu puncak kecil berupa metastabil tetragonal, sedangkan fase kristal 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 hanya berupa monoklinik. Hasil analisis FT-IR menunjukkan bahwa keempat pita khas ion sulfat yang terkoordinasi sempurna dengan kation zirkonium ditemukan baik pada suhu kalsinasi 400 maupun 500 °C dengan intensitas pita yang hampir sama besar. Namun, hasil uji keasaman menunjukkan bahwa katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂-400 memiliki total keasaman yang sedikit lebih besar dibandingkan 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 yakni berturut-turut sebesar 5,74 dan 5,59 mmol g⁻¹. Hasil analisis SEM-EDX menunjukkan pula bahwa permukaan katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂-400 juga lebih terang dibandingkan 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 yang menunjukkan bahwa ion sulfat terimpregnasi lebih banyak di permukaan zirkonia dengan massa spesi SO₃ sebesar 5,75% sedangkan massa spesi SO₃ pada 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 hanya sebesar 4,62%.

Kata Kunci: zirkonia, suhu kalsinasi, monoklinik, metastabil tetragonal

**INDONESIAN
JOURNAL OF
FUNDAMENTAL
SCIENCES
(IJFS)**

E-ISSN: 2621-6728

P-ISSN: 2621-671X

Submitted: June 10th, 2018

Accepted : August, 1st, 2018

Abstract. The 0.7 M SO₄/ZrO₂ catalyst was synthesized from the ZrO₂ precursor with 0.7 M H₂SO₄ through the wet impregnation method, then examined the effect of calcination temperature (400 and 500 °C) on the catalyst through characterization using XRD, FT-IR, SEM-EDX, and acidity test using ammonia as the adsorbate base. The 0.7 M SO₄/ZrO₂-400 catalyst had two types of crystalline phases namely monoclinic and a small peak of metastable tetragonal, while the crystalline phase of 0.7 M SO₄/ZrO₂-500 was only monoclinic. The results of FT-IR analysis showed that the four typical bands of sulfate ions that were perfectly coordinated with zirconium cations were found both at 400 and 500 °C calcination temperatures with almost the same band intensity. However, the acidity test results showed that the 0.7 M SO₄/ZrO₂-400 catalyst had a total acidity that was slightly greater than 0.7 M SO₄/ZrO₂-500 which was 5.74 and 5.59 mmol g⁻¹ respectively. The results of SEM-EDX analysis also showed that the surface of the 0.7 M SO₄/ZrO₂-400 catalyst was also brighter than 0.7 M SO₄/ZrO₂-500 which indicated that more sulfate ions were impregnated on the surface of zirconia with the SO₃ species mass was 5.75% while the SO₃ species mass of 0.7 M SO₄/ZrO₂-500 was only 4.62%.

PENDAHULUAN

Zirkonia (ZrO_2 , zirkonium oksida) adalah oksida yang memiliki stabilitas termal yang tinggi dengan titik leleh sekitar $2700\text{ }^\circ\text{C}$ (Yamaguchi, 1994) dan bersifat amfoter yakni memiliki sifat asam maupun basa (Omar dan Amin, 2011) sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pengemban. Zirkonia memiliki tiga jenis fase kristal yaitu monoklinik yang stabil hingga suhu $1200\text{ }^\circ\text{C}$, tetragonal yang stabil hingga suhu $1900\text{ }^\circ\text{C}$, dan kubik yang stabil di atas suhu $1900\text{ }^\circ\text{C}$. Di antara tiga jenis fase kristal tersebut, terdapat fase metastabil tetragonal yang diketahui stabil hingga suhu $650\text{ }^\circ\text{C}$ (Yamaguchi, 1994).

Sifat keasaman zirkonia dapat ditingkatkan melalui metode impregnasi basah menggunakan suatu larutan asam misalnya H_2SO_4 sehingga diperoleh zirkonia tersulfatasi (SO_4/ZrO_2) (Heshmatpour dan Aghakhanpour, 2012). Katalis zirkonia tersulfatasi (SO_4/ZrO_2) adalah material yang paling sering digunakan saat ini sebagai katalis asam heterogen dikarenakan sifat katalitik yang dimilikinya misalnya pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel (Fadhil dkk., 2016; Suwannakarn dkk., 2008; dan Shi dkk., 2016). Sifat katalitik zirkonia tersulfatasi bergantung terhadap beberapa faktor yaitu metode sintesis (Schmidt, 2001), jenis prekursor (Patil dan Shaikh, 2013), fase kristal zirkonia (Vera dkk., 2002), sumber sulfur (Barthos dkk., 2000), dan suhu kalsinasi (Resofszki dkk., 2003; Fu dkk., 2009; dan Shi dkk., 2016).

Resofszki dkk. (2003) mensintesis zirkonia tersulfatasi dari prekursor zirkonium (VI) oksiklorida oktahidrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) dengan menggunakan agen presipitasi amonium hidroksida (NH_4OH) lalu membandingkan hasil karakterisasi XRD antara zirkonia tersulfatasi dalam keadaan kering (*fresh*) dan setelah kalsinasi pada suhu 900 K . Hasilnya diperoleh bahwa aktivitas katalitik maksimum ditemukan setelah zirkonia tersulfatasi dikalsinasi. Kemudian Fu dkk. (2009) dan Shi dkk. (2016) mensintesis zirkonia tersulfatasi dengan menggunakan jenis prekursor yang berbeda lalu mengkalsinasinya dengan beragam suhu kalsinasi. Fu dkk. (2009) mensintesis zirkonia tersulfatasi dari prekursor $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dengan agen presipitasi amonia (NH_3) sedangkan Shi dkk. (2016) mensintesis zirkonia tersulfatasi dari prekursor zirkonium n-butoksida [$Zr(OC_4H_9)_4$] dengan agen presipitasi amonium persulfat [$(NH_4)_2S_2O_8$] lalu masing-masing mengamati perubahan fase kristal zirkonia tersulfatasi melalui XRD dengan menggunakan variasi suhu kalsinasi 400 , 500 , dan $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Pada penelitian ini, dikaji pengaruh suhu kalsinasi terhadap katalis zirkonia tersulfatasi yang disintesis menggunakan jenis prekursor lain yakni prekursor zirkonium oksida (ZrO_2). Jenis prekursor ini dapat langsung digunakan tanpa menggunakan agen presipitasi seperti halnya penelitian-penelitian sebelumnya (Resofszki dkk., 2003; Fu dkk., 2009; Shi dkk., 2016).

METODE PENELITIAN

Bahan kimia yang digunakan adalah zirkonia (ZrO_2 , zirkonium oksida) yang diperoleh dari Jiaozou Huasu Chemical Co., Ltd (Henan, Cina) dan bahan kimia *pro analysis* dari Merck, yakni H_2SO_4 dan NH_4OH . Peralatan yang digunakan adalah neraca analitik (KERN ABT 220-4M), oven (Memmert), tanur (Carbolite), *centrifuge* (Thermo Scientific SL 16R), dan *hot plate stirrer* (AS ONE Magnetic Stirrer REXIM RSH-1D). Peralatan penunjang identifikasi dan karakterisasi terdiri dari spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR, Shimadzu Prestige-21), difraktometer X-Ray *Diffraction* (XRD, Rigaku MiniFlex 600 dan Rigaku Ultima IV), dan *Scanning Electron Microscope* (SEM, JEOL JSM-6510) yang dikombinasikan dengan *Energy Dispersive X-Ray* (EDX, JED-2300 Analysis Station).

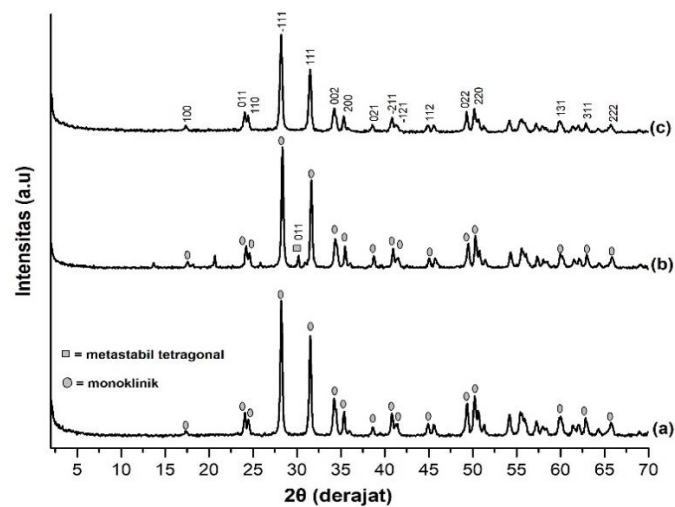
Katalis SO_4/ZrO_2 disintesis menggunakan metode impregnasi basah antara 10 g ZrO_2 dengan 150 mL larutan 0,7 M H_2SO_4 selama 24 jam dengan pengaduk magnet. Campuran kemudian disentrifugasi selama 15 menit pada kecepatan 3000 rpm. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada temperatur 105 °C selama 24 jam lalu diayak dengan ukuran 250 mesh. Material yang dihasilkan diberi label sebagai 0,7 M SO_4/ZrO_2 lalu dikarakterisasi menggunakan FTIR dan uji keasaman (Lestari, 2018). Material tersebut kemudian dikalsinasi pada variasi suhu 400 dan 500 °C selama 4 jam. Material yang diperoleh diberi label sebagai 0,7 M SO_4/ZrO_2 -400 dan 0,7 M SO_4/ZrO_2 -500 lalu dikarakterisasi menggunakan FTIR, uji keasaman, dan XRD. Kedua material tersebut selanjutnya dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Lestari (2018) telah melakukan penelitian tentang sintesis katalis SO_4/ZrO_2 dari prekursor ZrO_2 dengan berbagai variasi konsentrasi H_2SO_4 yakni 0,2; 0,5; 0,7; dan 0,9 M H_2SO_4 . Hasilnya diketahui bahwa katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 adalah katalis yang paling optimum untuk digunakan karena memiliki total keasamaan yang terbesar. Selanjutnya, katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 yang telah kering (*fresh*) dikalsinasi untuk meningkatkan aktivitas katalitik katalis tersebut (Resofszki dkk., 2003). Suhu kalsinasi yang digunakan adalah 400 dan 500 °C dan hasil analisisnya dapat diamati pada Gambar 1.

Berdasarkan Gambar 1, teramati bahwa zirkonia murni (ZrO_2) yang belum diimpregnasi dengan H_2SO_4 memiliki fase kristal yang seluruhnya berupa monoklinik yang mana ciri khas puncak monoklinik teramati pada $2\theta = 28,22^\circ$ dan $31,52^\circ$ dengan nilai d_{hkl} masing-masing adalah d_{-111} dan d_{111} (Li dkk., 2013 dan Takase dkk., 2014). Namun setelah ZrO_2 diimpregnasi dengan 0,7 M H_2SO_4 dan dikalsinasi pada suhu 400 °C, terdapat dua jenis fase kristal yakni secara umum monoklinik dan satu puncak kecil berupa fase metastabil tetragonal di $2\theta = 30,18^\circ$ dengan d_{hkl} (d_{011}) (Igawa dan Ishii, 2001). Hasil serupa diperoleh oleh Fu dkk. (2009) yang mana ketika sampel ZrO_2

dikalsinasi di bawah suhu 600 °C, maka akan menghasilkan dua jenis fase kristal yakni metastabil tetragonal dan monoklinik. Tetapi, ketika katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂ dikalsinasi kembali pada suhu 500 °C, puncak metastabil tetragonal tersebut telah hilang. Menurut Yamguchi (1994), fase metastabil tetragonal dapat stabil hingga suhu 650 °C tetapi dalam penelitian ini hanya stabil pada suhu 400 °C. Perbedaan ini disebabkan oleh faktor jenis prekursor yang digunakan dimana Yamaguchi (1994) menggunakan bijih *Baddeleyite* atau bijih alami zirkon (ZrSiO₄) yang masih membutuhkan agen presipitasi seperti NH₄OH untuk memperoleh zirkonia, sedangkan pada penelitian ini digunakan prekursor yang dapat langsung digunakan tanpa membutuhkan agen presipitasi terlebih dahulu yakni zirkonium oksida (ZrO₂).



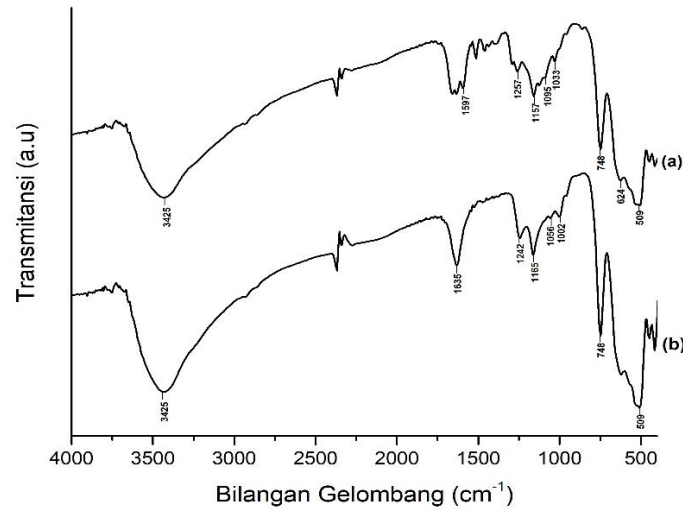
Gambar 1.

Difraktogram dari (a) ZrO₂, (b) 0,7 M SO₄/ZrO₂-400, dan (c) 0,7 M SO₄/ZrO₂-500

Gambar 2 menunjukkan spektra FT-IR dari katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂ setelah dikalsinasi pada suhu 400 dan 500 °C. Keberhasilan dari sintesis katalis ini dapat diketahui melalui terbentuknya 4 pita khas serapan ion sulfat yang terkoordinasi sempurna dengan kation zirkonium (Zr⁴⁺). Melalui Gambar 2 teramati bahwa keempat pita khas serapan ion sulfat tersebut muncul baik saat dikalsinasi pada suhu 400 maupun 500 °C yakni di 1257-1242 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi asimetri S=O, 1165-1157 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi simetri S=O, 1095-1056 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi asimetri S-O, dan di 1033-1002 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi simetri S-O (Kaur dan Ali, 2015).

Uji keasaman selanjutnya dilakukan untuk menentukan suhu mana yang paling efektif dalam mengkalsinasi katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂ melalui penentuan total keasaman dari masing-masing katalis menggunakan perhitungan dari Lestari (2018). Hasil uji keasaman masing-masing katalis disajikan pada Tabel 1. Katalis yang telah

diuji keasamannya di karakterisasi pula menggunakan FT-IR yang spektranya dapat diamati pada Gambar 3.

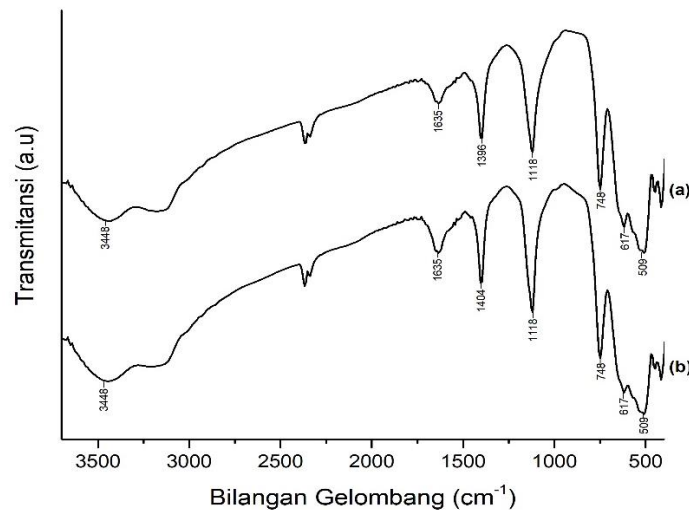


Gambar 2. Spektra FT-IR dari (a) 0,7 M SO_4/ZrO_2-400 dan (b) 0,7 M SO_4/ZrO_2-500

Tabel 1.

Hasil uji keasaman katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 yang dikalsinasi pada suhu 400 dan 500 °C

Katalis	Total Keasaman (mmol g ⁻¹)
0,7 M SO_4/ZrO_2-400	5,74
0,7 M SO_4/ZrO_2-500	5,59

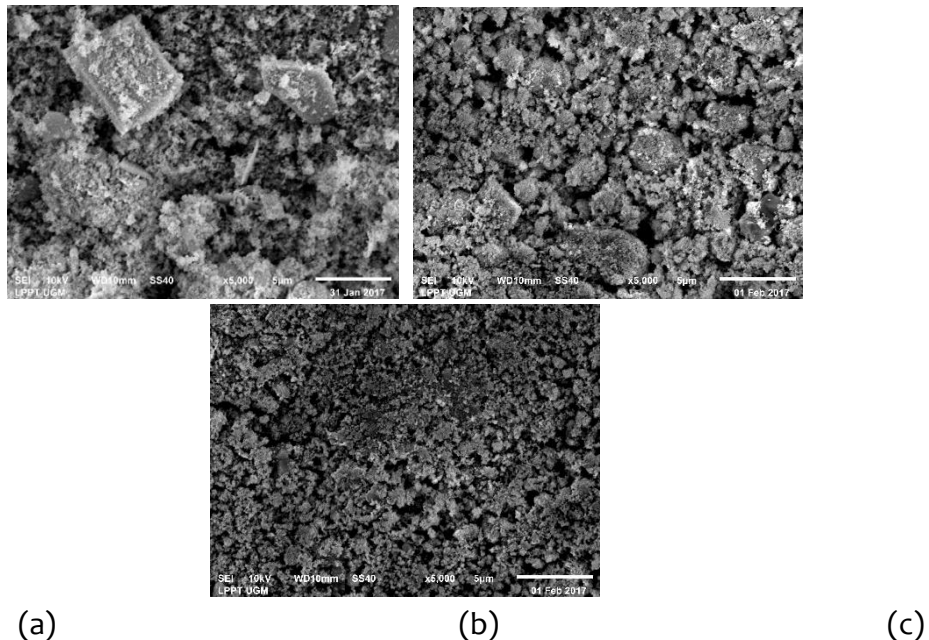


Gambar 3. Spektra FT-IR setelah uji keasaman dari (a) 0,7 M SO_4/ZrO_2-400 dan (b) 0,7 M SO_4/ZrO_2-500

Data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa total keasaman dari katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 yang dikalsinasi pada suhu 400 dan 500 °C memiliki total keasaman yang

tidak berbeda jauh dimana secara berturut-turut sebesar 5,74 mmol g⁻¹ dan 5,59 mmol g⁻¹. Hal ini juga didukung oleh intensitas pita serapan ion sulfat pada Gambar 2 yang terlihat hampir sama besar, tidak ada perbedaan yang signifikan antara keduanya. Selain itu pula, spektra FT-IR setelah uji keasaman yang dapat diamati pada Gambar 3 menunjukkan bahwa intensitas pita serapan NH₄⁺ yang terbentuk melalui transfer proton dari situs asam Bronsted ke NH₃ di 1404-1396 cm⁻¹ dan pita serapan NH₃ yang terkoordinasi dengan situs asam Lewis di 1118 cm⁻¹ (Bueno dkk., 1995 dan Spielbauer dkk., 1996) pada suhu kalsinasi 400 dan 500 °C juga memiliki intensitas yang hampir sama besar pula.

Morfologi permukaan dari katalis ZrO₂; 0,7 M SO₄/ZrO₂-400, dan 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 dengan ukuran 5µm dan perbesaran 5000x disajikan pada Gambar 4. Foto SEM antara ZrO₂ dan 0,7 M SO₄/ZrO₂ setelah dikalsinasi pada suhu 400 dan 500 °C terlihat sangat berbeda dimana ukuran partikel ZrO₂ terlebih besar dan tidak seragam, sedangkan ukuran partikel dari 0,7 M SO₄/ZrO₂ yang telah dikalsinasi terlihat lebih teratur dan seragam. Jika dibandingkan antara morfologi permukaan 0,7 M SO₄/ZrO₂ yang dikalsinasi pada suhu 400 dan 500 °C, terlihat bahwa permukaan katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂-400 lebih bersinar dibandingkan permukaan 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 yang mengindikasikan bahwa ion sulfat terimpregnasi lebih banyak di permukaan zirkonia (Patel dkk., 2013). Hal ini ditunjang melalui data pada Tabel 2 yang menunjukkan bahwa ada pada katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂-400 terdapat massa spesi SO₃ sebesar 5,75% sedangkan pada katalis 0,7 M SO₄/ZrO₂-500 terdapat massa spesi SO₃ sebesar 4,62%.



Gambar 4.
Foto SEM dari (a) ZrO₂, (b) 0,7 M SO₄/ZrO₂-400 dan (c) 0,7 M SO₄/ZrO₂-500

Tabel 2. Persentase senyawa yang terdapat di permukaan ZrO_2 ; 0,7 M SO_4/ZrO_2 -400; dan 0,7 M SO_4/ZrO_2 -500

Katalis	Masa (%)		
	ZrO_2	SO_3	d.l.l
ZrO_2	94,82	-	5,18
0,7 M SO_4/ZrO_2 - 400	86,73	5,75	7,52
0,7 M SO_4/ZrO_2 - 500	87,11	4,62	8,27

KESIMPULAN

Suhu kalsinasi merupakan salah satu faktor penting dalam mensintesis katalis SO_4/ZrO_2 . Suhu kalsinasi 400 dan 500 °C sama-sama memberikan pengaruh yang besar terhadap sifat katalitik dari katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 . Namun, diantara kedua suhu tersebut, suhu kalsinasi 400 °C memberikan sifat katalitik yang lebih baik dikarenakan katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 -400 memiliki total keasaman dan persentase massa spesi SO_3 yang lebih besar dibandingkan katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 -500. Sehingga katalis 0,7 M SO_4/ZrO_2 -400 lebih efektif digunakan sebagai katalis misalnya dalam reaksi esterifikasi untuk memproduksi biodiesel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) yang telah membiayai penuh penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Barthos, R., Lonyi, F., Engelhardt, J., dan Valyon, J. (2000) A study of the acidic and catalytic properties of pure and sulfated zirconia–titania and zirconia–silica mixed oxides, *Top. Catal.*, 10, 79-87.
- Bueno, F. D. R., Rodriguez, A. G., Arjona, A. M., and Caballero, F. J. D. R. P. (1995) Acidity of Montmorillonite-(Ce or Zr) Phosphate Cross-Linked Compounds, *Clays Clay Miner.*, 43, 554-561.
- Fadhil, A. B., Aziz, A. M., dan Al-Tamer, M. H. (2016). Biodiesel Production from *Silybum marianum* L. Seed Oil with High FFA Content Using Sulfonated Carbon Catalyst for Esterification and Base Catalyst for Transesterification, *Energy Convers. Manage.*, 108, 255-265.
- Fu, B., Gao, L., Niu, L., Wei, R., and Xiao, G. (2009). Biodiesel from Waste Cooking Oil via Heterogeneous Superacid Catalyst SO_4^{2-}/ZrO_2 , *Energy Fuels*, 23, 569-572.

- Heshmatpour, F., dan Aghakhanpor, R.B. (2012). Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route, *Adv. Powder Technol.*, 23, 80-87.
- Igawa, N. and Ishii, Y. (2001). Crystal Structure of Metastable Tetragonal Zirconia up to 1473 K, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1169-1171.
- Kaur, N. and Ali, A. (2015). Preparation and Application of Ce/ZrO₂-TiO₂/SO₄²⁻ as Solid Catalyst for the Esterification of Fatty Acids, *Renew. Energy*, 81, 421- 431.
- Lestari, M. F. (2018). Impregnasi Zirkonia dengan Variasi Konsentrasi H₂SO₄ sebagai Katalis Asam Heterogen SO₄/ZrO₂, *Seminar Nasional Teknologi Industri VI Politeknik ATI Makassar*. Makassar, 10 Oktober 2018.
- Li, Y., Ye, B., Shen, J., Tian, Z., Wang, L., Zhu, L., Ma, T., Yang, D., and Qiu, F. (2013). Optimization of Biodiesel Production Process from Soybean Oil using the Sodium Potassium Tartrate Doped Zirconia Catalyst under Microwave Chemical Reactor, *Bioresource Technology*, 137, 220-225.
- Omar, W. N. N. W. and Amin, N. A. S. (2011). Optimization of Heterogeneous Biodiesel Production from Waste Cooking Palm Oil via Response Surface Methodology, *Biom. Bioenergy*, 35, 1329-1338.
- Patel, A., Brahmkhatri, V., and Singh, N. (2013). Biodiesel Production by Esterification of Free Fatty Acid over Sulfated Zirconia, *Renew. Energy*, 51, 227-233.
- Patil, M. K. and Shaikh, S. (2013). Nano-Sized and -Crystalline Sulfated Zirconia Solid Acid Catalysts for Organic Synthesis, *Materials Science Forum*, 757, 69-83.
- Resofszki, G., Muhler, M., Sprenger, S., Wild, U., dan Paal, Z. (2003). Electron spectroscopy of sulfated zirconia, its activity in n-hexane conversion and possible reasons of its deactivation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 240, 71-81.
- Schmidt, F. (2001). New catalyst preparation technologies—observed from an industrial viewpoint, *Appl. Catal. A: Gen.*, 221, 15-21.
- Shi, G., Yu, F., Wang, Y., Pan, D., Wang, H., and Li, R. (2016). a Novel One-Pot Synthesis of Tetragonal Sulfated Zirconia Catalyst with High Activity for Biodiesel Production from the Transesterification of Soybean Oil, *Renew. Energy*, 92, 22-29.
- Spielbauer, D., Mekhemer, G. A. H., and Knozinger, H. (1996). Acidity of Sulfated Zirconia as Studied by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO and NH₃ as Probe Molecules, *Catal. Lett.*, 40, 71-79.
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin, J. G., and Lu, C. (2008). Stability of Sulfated Zirconia and the Nature of the Catalytically Active Species in the Transesterification of Triglycerides, *J. Catal.*, 255, 279-286.
- Takase, M., Zhang, M., Feng, W., Chen, Y., Zhao, T., Cobbina, S. J., Yang, L., and Wu, X. (2014). Application of Zirconia Modified with KOH as Heterogeneous Solid Base Catalyst to New Non-Edible Oil for Biodiesel, *Energy Convers. Manage.*, 80, 117-125

Vera, C. R., Pieck, C. L., Shimizu, K., Parera, J. M., Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ catalysts for n-butane isomerization, *Appl. Catal. A: Gen.*, 230, 137–151.

Yamaguchi, T. (1994). Application of ZrO_2 as a Catalyst and a Catalyst Support, *Catal. Today*, 20, 199-218.