



Pengaruh Suhu Sintesis Katalis Partikel Ceria Zirconia terhadap Efektivitas Proses Delignifikasi

Okky Putri Prastuti*, Fandi Angga Prasetya, Ufafa Anggarini, Rifqi Putera Herwoto, Hesty Rahayu

Departemen Teknik Kimia, Universitas Internasional Semen Indonesia, Kompleks PT. Semen Indonesia
Jl. Veteran, Gresik 61122

*Email : okky.prastuti@uisi.ac.id

ABSTRAK

Biomassa adalah bahan organik yang dihasilkan melalui proses fotosintetik. Keberadaan lignin pada dinding sel akan menghambat selulosa untuk dikonversikan menjadi produk. Delignifikasi akan membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses. Proses delignifikasi dapat dilakukan dengan menambahkan katalis Ceria-Zirconia kedalam sampel biomassa. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan pengaruh suhu sintesis pada sintesis partikel Ceria Zirconia dan menguji kemampuan partikel Ceria Zirconia sebagai katalis delignifikasi. Katalis Ceria Zirconia dapat diproduksi melalui metode hidrotermal. Prekursor yang digunakan adalah larutan kimia berupa $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0.06 M dengan perbandingan 1:1, dengan variabel suhu sintesis 180°C, 200°C dan 220°C. Katalis Ceria Zirconia kemudian akan dianalisa melalui proses delignifikasi selama 10 dan 20 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin meningkatnya suhu sintesis akan meningkatkan kemampuan katalis *Ceria-Zirconia* dalam proses delignifikasi.

Kata kunci: *Ceria zirconia*, delignifikasi, katalis.

ABSTRACT

Biomass is organic material produced through photosynthetic processes. The presence of lignin on the cell wall will inhibit cellulose to be converted into products. Delignification will open the lignocellulose structure to make cellulose more accessible. The delignification process can be done by adding the Ceria-Zirconia catalyst to the biomass sample. The aim of this research is to determine the effect of synthesis temperature on Ceria Zirconia synthesis and to investigate the ability of Ceria Zirconia as a biomass delignification catalyst. Ceria-Zirconia Catalyst can be produced through the batch hydrothermal method. The precursors used were chemical solutions in the form of $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0.06 M with a ratio of 1: 1, the synthesis temperature variables used were of 180°C, 200°C dan 220°C. Ceria Zirconia Catalysts will then be analyzed for their abilities through a 10 and 20 minute delignification process. The results showed that the increasing synthesis temperature will increase the ability of Ceria-Zirconia catalyst in the delignification process.

Keywords : *Ceria zirconia*, delignification, catalyst.

1. PENDAHULUAN

Industri di Indonesia semakin meningkat setiap tahunnya, hal ini dikarenakan kebutuhan masyarakat juga mengalami peningkatan. Salah satu industri yang mengalami peningkatan adalah industri *pulp and paper*, dimana tercatat mengalami kenaikan 8,3% pada tahun 2018 dibandingkan tahun sebelumnya. Biomassa lignoselulosa merupakan biomassa yang

tersusun atas komponen selulosa, hemiselulosa dan lignin. [1]. Pemanfaatan biomassa untuk dijadikan suatu produk terbatas karena adanya kandungan lignin dalam strukturnya. Lignin merupakan senyawa polimer hidrofobik yang disusun dari molekul-molekul *phenylpropane* [2]. Lignin merupakan material yang kuat dan berperan penting dalam melindungi

komponen didalamnya, sehingga selulosa akan sulit untuk diakses secara langsung [3]. Hal ini menyebabkan perlunya suatu proses penghilangan senyawa lignin untuk secara efisien meningkatkan aksesibilitas selulosa. Penghilangan senyawa ini dapat dilakukan dengan proses delignifikasi.

Delignifikasi adalah suatu proses mengubah struktur kimia biomasa berlignoselulosa dengan tujuan mendegradasi lignin secara selektif sehingga menguraikan ikatan kimianya [4]. Delignifikasi akan membuka struktur lignoselulosa agar selulosa menjadi lebih mudah diakses. Proses delignifikasi dapat dilakukan dengan menambahkan katalis Ceria-Zirconia kedalam sampel biomassa yang telah ditambahkan aquadest. Berdasarkan penelitian, Zirconia dalam bentuk ZrO_2 memiliki stabilitas thermal yang tinggi dan stabilitas yang tinggi terhadap kimia [5]. Sedangkan, untuk komponen berbasis ceria mampu menyimpan dan melepaskan oksigen [6]. Pengkombinasian antara kedua senyawa tersebut dengan memanfaatkan masing-masing keunggulan yang dimiliki, sehingga mampu meningkatkan kinerja katalis dengan meningkatkan ketahanan material terhadap suhu tinggi, dan secara bersamaan meningkatkan kemampuan oksida untuk mengakomodasi kekosongan oksigen dalam strukturnya [7].

Saat ini, penggunaan material dengan ukuran makro telah banyak digunakan pada berbagai bidang diantaranya yang membutuhkan karakteristik seperti luas permukaan yang cukup besar. Ukuran pada partikel akan menyebabkan mudahnya perpindahan massa pada partikel dengan hambatan difusivitas yang kecil [8]. Pemanfaatan katalis Ceria-Zirconia menunjukkan potensi untuk dimanfaatkan sebagai katalis pada proses delignifikasi biomassa melalui metode hidrotermal. Penggunaan metode hidrotermal dilakukan karena sifatnya yang ramah lingkungan, tidak memakan waktu lama dan penggunaan pelarut yang tidak mahal [9]. Kemampuan Ceria-Zirconia dalam mengoksidasi

senyawa lignin, menyebabkan berkurangnya kandungan lignin pada biomassa dan dapat memberikan kinerja yang lebih baik pada proses delignifikasi, sehingga pengurangan kadar senyawa lignin akan jauh lebih optimal.

2. METODE PENELITIAN

2.1. BAHAN DAN ALAT

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Cerium III Nitrate Hexahydrate* $Ce(NO_3)_3$ (Merck 102271, 98,5% berat), *Zirconium (IV) Oxynitrate Hydrate* $ZrO(NO_3)_2$ (Sigma Aldrich, 99,9% berat), aquades, dan *rapeseed wood*. Untuk alat yang digunakan dalam menunjang penelitian ini diantaranya adalah reaktor autoklaf hidrotermal [10], *oven* dan *furnace*.

2.2. PERSIAPAN BAHAN

Larutan $Ce(NO_3)_3$ dan $ZrO(NO_3)_2$ dipersiapkan dalam konsentrasi 0,06 M dengan perbandingan rasio pencampuran 1 : 1 sebagai larutan prekursor. Kemudian larutan prekursor di sintesis secara hidrotermal dengan suhu 180°C, 200°C dan 220°C. Waktu yang dibutuhkan untuk sintesis adalah 120 menit. Hasil sintesis kemudian dilanjutkan proses kalsinasi [11].

2.3 PROSES KALSINASI

Hasil sintesis yang telah ditampung diupkan pengotornya dalam oven selama 24 jam dengan suhu 100°C. Kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi dalam *furnace* selama 6 jam pada suhu 900°C. Partikel katalis Ceria Zirconia siap untuk di uji karakterisasi [12].

2.4 PROSES DELIGNIFIKASI

Kayu *rapeseed* sebanyak 0,2 gram dimasukkan ke dalam reaktor bersama dengan 0,04 gram katalis dan aquadest 70 ml dengan cara hidrotermal. Variabel waktu yang digunakan ialah 10 dan 20 menit. Setelah reaksi terjadi sempurna, reaktor dimasukkan ke dalam air dingin. Setelah sintesis selesai campuran dibiarkan selama beberapa menit untuk mengendapkan

produk [13]. Produk disaring sehingga mendapatkan kayu yang telah didelignifikasi dan diuji kadar lignin berdasarkan SNI 0494:2008 [14], dengan persamaan :

$$p = \frac{(b-a)N}{w} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Log } K = \log\left(\frac{p}{w}\right) + 0,00093 (p - 50) \dots\dots (2)$$

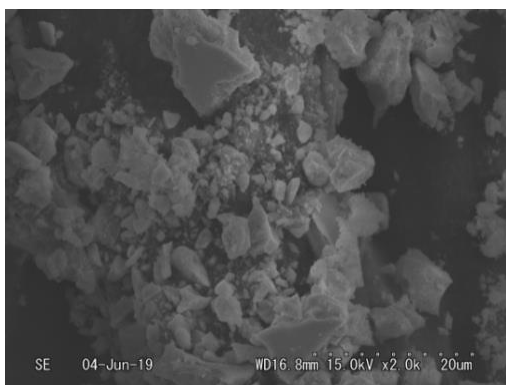
Keterangan :

- b : Larutan natrium thiosulfat yang digunakan pada titrasi blanko (ml)
- a : Larutan natrium thiosulfat yang digunakan pada titrasi sampel (ml)
- w : Berat sampel kayu yang digunakan (g)
- N : Normalitas larutan natrium thiosulfate
- K : Nilai Bilangan Kappa
- p : Larutan kalium permanganat yang terpakai (ml)

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 PENGARUH SUHU SINTESIS TERHADAP MORFOLOGI PARTIKEL

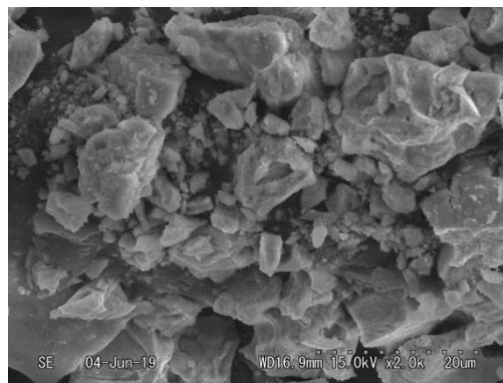
Berdasarkan hasil analisa SEM menunjukkan morfologi dari partikel katalis dengan variasi suhu sintesis 180°C, 200°C dan 220°C melalui metode *batch* hidrotermal.



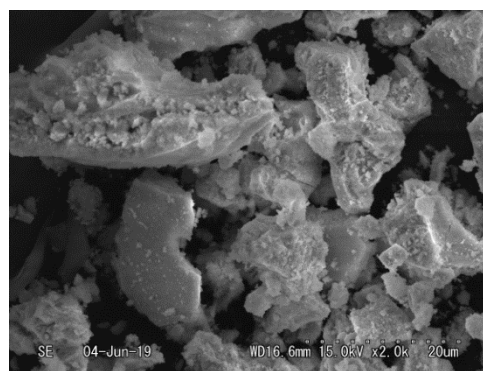
Gambar 1. Hasil Analisa SEM untuk Katalis dengan Metode *Batch* Hidrotermal suhu sintesis 180°C

Hasil menunjukkan distribusi partikel terlihat lebih baik dan jelas pada Gambar 3 dengan suhu sintesis 220°C. Hal ini membuktikan bahwa adanya perbedaan suhu mampu memberikan perubahan terhadap

struktur partikel katalis, yang disesuaikan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh [12] dimana pembuatan katalis yang baik dapat dilakukan dengan penambahan suhu sintesisnya.



Gambar 2. Hasil Analisa SEM untuk Katalis dengan Metode *Batch* Hidrotermal suhu sintesis 200°C



Gambar 3. Hasil Analisa SEM untuk Katalis dengan Metode *Batch* Hidrotermal suhu sintesis 220°C

3.2 HASIL UJI LIGNIN BERDASARKAN SNI 0494:2008

Hasil perhitungan %massa lignin yang dilakukan berdasarkan persamaan (1) dan (2) ditunjukkan melalui data pada Tabel 1. Semakin tinggi suhu pada sintesis katalis Ceria Zirconia dapat meningkatkan pembentukan partikel [19] dan menghasilkan peningkatan reaksi oksidasi untuk menguraikan lignin pada sampel biomassa [20]. Berdasarkan tabel menunjukkan bahwa hasil %massa lignin yang tersisa paling sedikit adalah dengan

menggunakan katalis [15] Ceria Zirconia yang disintesis pada suhu 220°C dengan waktu delignifikasi 20 menit dan %massa lignin yang tersisa pada kayu *rapeseed* adalah sebesar 13%.

Tabel 1. Hasil Uji Lignin Pada Kayu *Rapeseed*

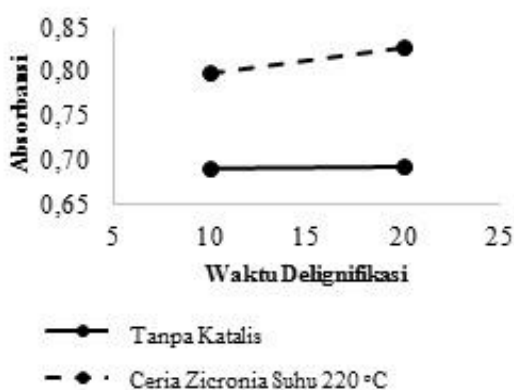
Delignifikasi	Waktu Delignifikasi (menit)	% Massa Lignin
Tanpa Katalis	10	18
	20	18
Ceria Zirconia suhu 180°C	10	18
	20	15
Ceria Zirconia suhu 200°C	10	17
	20	15
Ceria Zirconia suhu 220°C	10	15
	20	13

3.3 HASIL UJI

SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

Berdasarkan Gambar 4, dapat dilihat pada waktu delignifikasi 20 menit, diperoleh nilai absorbansi yang besar. Hal ini diakibatkan adanya proses pemecahan ikatan lignoselulosa pada sampel biomassa melalui proses delignifikasi sehingga, mengakibatkan terdegradasinya lignin pada tahap delignifikasi dan berpengaruh terhadap nilai absorbansi [16].

Grafik Uji Spektrofotometri UV-Vis



Gambar 4. Grafik Uji Spectrofotometri UV-Vis

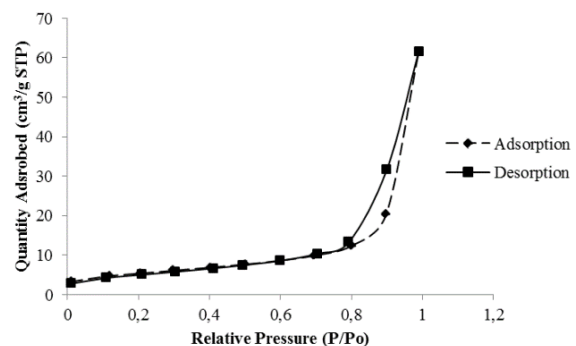
Nilai absorbansi bergantung pada kadar zat yang terkandung di dalamnya, semakin

banyak kadar zat yang terkandung dalam suatu sampel maka semakin banyak molekul yang akan menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu sehingga nilai absorbansi semakin besar [18].

3.4 HASIL KARAKTERISASI BET

Grafik isoterm *langmuir* ditunjukkan pada Gambar 5 yang menggambarkan grafik tipe IV yang merupakan sifat khas material mesopori dimana terdapat loop histerisis. Berdasarkan grafik pada Gambar 5, dapat diketahui bahwa pada tekanan (P/P_0) rendah, gas mulai teradsorp. Ketika tekanan dinaikkan terjadi perubahan adsorpsi. Pada tekanan 0,8 – 1 terjadi perubahan yang tajam dimana menunjukkan terjadinya pengisian mesopori [21].

Grafik Adsorpsi Desorpsi Ceria Zirconia 220°C



Gambar 5. Grafik Adsorpsi dan Desorpsi Katalis Ceria Zirconia suhu sintesis 220°C

Tabel 2. Hasil Karakterisasi BET Katalis Ceria Zirconia suhu sintesis 220°C

Hasil Karakterisasi BET	
Luas Permukaan (m^2/g)	18.4892
Diameter Pori (nm)	20,4177
Volume Pori (cm^3/g)	0,00053

Dengan menggunakan metode BET didapat luas permukaan spesifik, volume pori, dan diameter pori yang disajikan pada Tabel 2. Hasil menunjukkan bahwa katalis termasuk

kedalam mesopori karena berada dalam rentang ukuran 2 – 50 nm [22].

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian, dapat diambil kesimpulan bahwa morfologi katalis paling baik pembentukan strukturnya ditunjukkan pada suhu sintesis 220°C. Melalui analisa uji lignin dan spektrofotometri menunjukkan semakin tinggi suhu sintesis katalis akan meningkatkan kemampuan dari katalis [17] dalam delignifikasi lignin. Hasil uji lignin menunjukkan %massa lignin yang dihasilkan adalah sebesar 13% untuk kayu *rapeseed* yang didelignifikasi menggunakan katalis Ceria Zirconia pada suhu 220°C dengan %Lignin Removal sebesar 67,08%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterimakasih kepada RISTEKDIKTI karena telah memberi kesempatan kepada penulis dan mendukung dalam melaksanakan penelitian ini melalui Skema Penelitian Dosen Pemula (PDP)

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. Harmsen, W. J. J. Huijgen, L. Bermudez, R. R. Bakker, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. *Food & Biobased Research*, 2010.
- [2] R. D. Mutepe, Ethanol production from sweet sorghum, M.S. Thesis, Dept. Chem. Eng., North-West Univ., Potchefstroom, South Africa, 2012.
- [3] N. Hastuti, L. Efiyanti, G. Pari, Komponen Kimia dan Potensi Penggunaan Lima Jenis Kayu Kurang Dikenal Asal Jawa Barat, *J. Penelit. Has. Hutan*, vol. 3, no. 1, hal. 15-27, 2017.
- [4] L. Agustini, L. Efiyanti, Pengaruh perlakuan delignifikasi terhadap hidrolisis selulosa dan produksi etanol dari limbah berlignoselulosa, *J. Penelit. Has. Hutan*, vol. 30, no. 1, hal. 69-80, 2015.
- [5] F. Namavar, G. Wang, C. L. Cheung, Thermal stability of nanostructurally stabilized zirconium oxide. *Nanotechnology IOP Science*, vol.18, no. 41, hal: 1-7, 2017.
- [6] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂ - containing materials, *Catalysis Reviews*, vol. 38, no. 4, hal. 439-520, 2006.
- [7] R. D. Monte, P. Fornasiero, S. Desinan, J. Kaspar, Thermal stabilization of C_xZr_{1-x}O₂ oxygen storage promoters by addition of Al₂O₃: effect of thermal aging on textural, structural, and morphological properties, *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 22, hal. 4273-4285, 2005.
- [8] S. Y. Lee, W. Widiyastuti, F. Iskandar, K. Okuyama, Morphology and particle size distribution controls of droplets-to macroporous/hollow particles formation in spray drying process of colloidal mixtures precursor, *Aerosol Sci. Tech.*, vol. 43, no. 12, hal. 1184-1191, 2009.
- [9] I. Saputra, G. Prihandini, S. Zulaika, Ekstraksi senyawa bioactive dari daun *Moringa oleifera*, *Jurnal Teknik POMITS*, vol. 2, no. 1, hal. 1-5, 2013.
- [10] Z. L. Ridwani, O. P. Prastuti, Sintesis partikel makropori zirconia dengan menggunakan batch hydrothermal, S.T. Skripsi, Jur. Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia, 2012.
- [11] S. Machmudah, W. Widiyastuti, S. Winardi, W. Wahyudiono, Synthesis of Ceria zirconia oxides using

- solvothermal treatment, *MATEC Web of Conferences*, vol. 156, hal. 1-5, 2018.
- [12] S. Machmudah, O. P. Prastuti, W. Widiyastuti, M. Goto, Macroporous zirconia particles prepared by subcritical water in batch and flow process. *Res. Chem. Intermediat.*, vol. 42, no. 6, hal. 5367-5385, 2015.
- [13] X. S. Chai, J. Y. Zhu, Rapid pulp Kappa Number determination using spectrophotometry, *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 25, no. 11, hal. 387-394, 2014
- [14] Standar Nasional Indonesia, Pulp - Cara Uji Bilangan Kappa, Badan Standarisasi Nasional, SNI 0494-2008, 2008.
- [15] C. A. Daniel, S. Sugunan, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of Ceria-Zirconia nanostructured materials for catalytic applications, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 5, no. 1, hal. 23-29, 2013.
- [16] D. Wijaya, P. Yanti, N. Novia, Pengaruh waktu delignifikasi terhadap lignin dan waktu SSF terhadap etanol pembuatan bioetanol dari sekam padi, *Jurnal Teknik Kimia*, vol. 23, no. 1, hal. 19-27, 2017.
- [17] K. J. R. Lee, K. Y. Suh, M. J. Ihm, Ceria-zirconia mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as catalyst support, *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, hal. 25-34, 2012.
- [18] N. Neldawati, R. Ratnawulan, G. Gusnedi, Analisis nilai absorbansi dalam penentuan kadar flavonoid untuk berbagai jenis daun tanaman obat, *Pillar of Physics*, vol. 2, hal. 76-83, 2013.
- [19] V. Cabuil, V. Dupuis, D. Talbot, S. Neveu, Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 10, hal. 1238-1241, 2011.
- [20] S. Machmudah, M. R. Ceaser, M. F. Alwajdy, W. Widiyastuti, S. Winardi, W. Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto, Hydrothermal and solvothermal synthesis of cerium-zirconium oxides for catalyst applications, *Int. J. Technol.*, vol. 10, no. 3 hal. 582-592, 2019.
- [21] G. A. Eimer, I. Diaz, E. Sastre, S. G. Casuscelli, M. E. Crivello, E. R. Herrero, J. P. Pariente, Mesoporous titanosilicates synthesized from TS-1 precursors with enhanced catalytic activity in the α -pinene selective oxidation, *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 343, hal. 77-86, 2008.
- [22] A. Metta, S. B. Ginting, H. Saputra, Sintesis ZSM-5 dari coal fly ash (cfa) dengan sumber silika penambah yang berasal dari abu sekam padi: pengaruh rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap kristalinitas produk, *Jurnal Rekayasa Proses*, vol. 8, no. 2, hal. 62-68, 2014.