



## Preparasi dan karakterisasi katalis asam padat berbasis niobia untuk produksi senyawa glukosa

### *Preparation and Characterization of Solid Acid Based on Niobia for Glucose Production*

Adid Adep Dwiatmoko<sup>1,2\*</sup>, Nino Rinaldi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Science and Technology, Yuseong-gu, Daejeon 34113, South Korea

<sup>2</sup>Pusat Penelitian Kimia – LIPI. Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314

#### INFO ARTIKEL

##### Sejarah Artikel :

Diterima 12 Juni 2017

Direvisi 10 September 2017

Disetujui 13 September 2017

Dipublikasikan online

21 November 2017

##### Keywords :

Niobia

Catalyst

Hydrolysis

Glucose

Cellobiose

#### ABSTRAK

Katalis asam padat berbasis niobia telah dibuat dan diuji coba untuk reaksi hidrolisis selobiosa membentuk senyawa glukosa. Untuk meningkatkan aktivitasnya, permukaan katalis dimodifikasi dengan menggunakan asam fosfat. Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), *X-ray diffraction* (XRD), dan *ammonia-temperature programmed desorption* (NH<sub>3</sub>-TPD). Modifikasi pada permukaan katalis telah meningkatkan selektivitas katalis untuk membentuk glukosa dari reaksi hidrolisis selobiosa. Berdasarkan karakterisasi yang dilakukan, telah dipercaya bahwa kontribusi utama yang menyebabkan peningkatan selektivitas katalis adalah terbentuknya spesies dihidrogen fosfat pada permukaan katalis yang telah dimodifikasi, yang merupakan bentukan hasil reaksi antara asam fosfat dan niobic acid. Studi ini menunjukkan bahwa modifikasi permukaan katalis niobic acid mendorong terbentuknya produk penting dari selobiosa, yang nantinya dapat dipergunakan juga untuk selulosa dari biomassa.

#### ABSTRACT

The niobia-based solid acid catalyst has been prepared and tested for hydrolysis reaction of cellobiose to produce glucose. To increase its activity, the catalyst surface is modified using phosphoric acid. Catalyst characterization was performed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), and ammonia-temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD). Surface modification of catalyst increased catalyst selectivity to glucose from the hydrolysis reaction. It is believed that the main contribution that causes the increased selectivity was the formation of the dihydrogen phosphate species on the surface of the catalyst, which was the resultant reaction between phosphoric acid and niobic acid. This study shows that surface modification of niobic acid catalyst promotes the formation of an important product of cellobiose, which can also be applied for cellulose from biomass.

## 1. PENDAHULUAN

Pengembangan konversi biomassa selulosa yang hemat energi menjadi bahan bakar cair yang berkelanjutan

adalah usaha yang cukup penting dalam rangka mengurangi ketergantungan bahan bakar fosil serta membatasi pemanasan global yang disebabkan oleh emisi karbon

\*Alamat korepondensi :

E-mail : [adid.adep.dwiatmoko@lipi.go.id](mailto:adid.adep.dwiatmoko@lipi.go.id) (A.A. Dwiatmoko)

Telp. +6281319326646

doi : <https://10.21771/jrtppi.2017.v8.no.2.p76-80>

2503-5010/2087-0965© 2017 Jurnal Riset Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri-BBTPPI (JRTPPPI-BBTPPI).

This is an open access article under the CC BY-NC-SA license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>).

Accreditation number : (LIPI) 756/Akred/P2MI-LIPI/08/2016

dioksida. Selulosa, senyawa organik yang paling melimpah dalam biomassa, dapat dikonversi menjadi glukosa pada reaksi hidrolisis, sedangkan 5-hidroksimetilfurfural (HMF) dapat diproduksi dari glukosa dengan dehidrasi air melalui isomerisasi glukosa-fruktosa. Glukosa adalah bahan kimia industri penting yang digunakan untuk membentuk gula alkohol dengan hidrogenasi (Tathod dkk., 2014) dan juga membentuk senyawa furan yang mengandung karbonil seperti 5-hidroksimetilfurfural (HMF) dan furfural melalui reaksi dehidrasi (Cui dkk., 2016; Zhang dkk., 2017). Selain itu, glukosa dan HMF adalah senyawa yang sangat menarik yang digunakan untuk mensintesis berbagai bahan bakar dan bahan kimia. Konversi katalitik yang efisien dari selulosa menjadi glukosa/HMF melalui hidrolisis/dehidrasi asam bisa menjadi jalur penting untuk menghasilkan alkana yang berasal dari biomassa lebih lanjut (Liu dkk., 2015; Weng dkk., 2016). Dengan cara ini, katalis yang sangat aktif dan selektif diperlukan untuk konversi.

Sejak bertahun-tahun yang lalu, asam niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) telah dikenal sebagai katalis yang sangat efektif untuk reaksi yang membebaskan molekul air (Nowak & Ziolk, 1999; Okuhara, 2002). Katalis ini merupakan oksida polimer  $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{16}$  yang tak larut, yang mengandung air terhidrasi dengan jumlah yang tidak tertentu, tergantung pada metode preparasinya (Tanabe & Okazaki, 1995). Permukaan asam niobia memiliki kekuatan asam yang tinggi, bahkan di dalam lingkungan air, asalkan tetap dalam bentuk amorf (Okuhara, 2002; Tanabe & Okazaki, 1995). Pengembangan dan penerapan senyawa niobium dalam reaksi katalitik heterogen masih menarik perhatian besar (Reche dkk., 2016).

Telah umum diketahui bahwa perlakuan dengan asam mineral untuk memodifikasi permukaan asam niobia sangat efektif untuk menekan kristalisasi katalis dan untuk meningkatkan keasaman permukaan juga (de Pietre dkk., 2010). Di sini, kami melaporkan penelitian tentang perilaku katalis asam niobia yang dimodifikasi permukaannya oleh asam mineral untuk hidrolisis selobiosa menjadi glukosa. Karakterisasi katalis dengan berbagai metode telah dilakukan untuk mendeskripsikan lebih lanjut hasil reaksi tersebut.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Preparasi Katalis

Secara singkat, asam niobia (AN), sebanyak 1 gram, dihaluskan, direndam dan diaduk dalam 20 ml larutan 1 mol/L dari asam fosfat pada suhu kamar selama 72 jam. Suspensi kemudian disaring dan dicuci bersih dengan air berlebih sampai pH netral tercapai. Padatan yang diperoleh selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 12 jam, dan selanjutnya disimpan dalam vial (AN-F). Selain itu, modifikasi dengan asam sulfat pada asam niobia (AN-S), dilakukan sesuai dengan metode serupa yang dijelaskan di atas.

### 2.2 Karakterisasi Katalis

Struktur fasa katalis diidentifikasi analisis difraksi X-ray (*X-ray Diffraction analysis*) dengan menggunakan Rigaku dengan sumber radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) yang dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA. Nilai 2-theta dipindai di kisaran  $5-90^\circ$ . Analisis *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) dilakukan dengan menggunakan PHI 5000 VersaProbe (Ulvac-PHI). Sumber sinar matahari monokromator Al K $\alpha$  ( $h\nu \sim 1486,6$  eV) dioperasikan pada suhu 25 W dan 15 kV dengan ukuran spot  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Energi pengikatan data XPS direferensikan ke puncak C1 pada 284,6 eV dengan akurasi 0,1 eV dan netralisasi muatan digunakan. Pengukuran desorpsi amonia ( $\text{NH}_3$ -TPD) dilakukan untuk menentukan sifat asam katalis.

### 2.3 Reaksi Katalitik

Untuk mengevaluasi aktivitas katalitik dan selektivitas dari katalis yang telah disiapkan, reaksi hidrolisis selobiose dilakukan sebagai berikut: campuran yang mengandung substrat (0,2 g), air (20 mL), katalis (0,1 g) dipanaskan dengan pengadukan dengan gas  $\text{N}_2$  pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 4 jam di autoklaf *stainless steel*. Setelah reaksi, campuran didinginkan sampai suhu kamar dan kemudian disaring untuk analisis produk. Produk dalam larutan akhir ditentukan secara kuantitatif dengan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) menggunakan kolom Bio-Rad HPX-

87H (7,8 x 300 mm) pada suhu 35°C yang dilengkapi dengan detektor RI (Young Lin YL 9170 RID), dengan fase gerak adalah 5 mM asam sulfat dan laju alir 0,5 mL/menit.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivitas katalis yang telah disiapkan dievaluasi dalam reaksi hidrolisis selobiosa. Selobiosa, yang merupakan model substrat dari selulosa, dapat diubah menjadi glukosa melalui reaksi hidrolisis, yang diikuti oleh dehidrasi air untuk membentuk HMF dalam reaksi katalis asam. Selanjutnya, dengan adanya spesies asam, HMF dapat dikonversi menjadi asam organik, seperti asam levulinat dan asam format. Produk polimer dan humin yang tidak larut dapat dihasilkan dari produk ini melalui rekombinasi dengan gula atau oligosakarida melalui kondensasi aldol (Sievers dkk., 2009).

Seperti ditunjukkan pada Tabel 1, asam niobia tanpa modifikasi (AN), menunjukkan aktivitas katalitik yang cukup moderat untuk konversi selobiosa. Konversi selobiosa sebesar 55% diperoleh setelah reaksi pada suhu 140°C selama 4 jam. Namun, selektivitas produk terhadap glukosa, HMF, atau asam organik sangat rendah ( $\leq 20\%$ ) (Tabel 1, entri 1). Selain produk yang disebutkan (glukosa, HMF dan asam), perlu dicatat bahwa fruktosa terdeteksi pada kromatogram HPLC. Namun, konsentrasinya sangat rendah dalam semua reaksi dibandingkan dengan konsentrasi produk lainnya. Menariknya, katalis yang dimodifikasi oleh asam mineral umum memiliki selektivitas glukosa yang jauh lebih tinggi. Bila asam niobia dimodifikasi dengan 1 M asam sulfat (AN-S) dan asam fosfat (AN-F), selektivitas glukosa adalah sebesar 40,8% dan 82,7% untuk AN-S dan AN-F (Tabel 1, entri 2 dan 3). Berdasarkan hasil tersebut, karakterisasi dilakukan untuk mencari sebab kenaikan selektivitas pada katalis yang sudah dimodifikasi dengan asam fosfat.

Analisis XRD dilakukan untuk menguji pengaruh modifikasi permukaan terhadap perubahan struktural katalis. Gambar 1 menunjukkan pola XRD dari katalis yang disiapkan. Asam niobia, yang memiliki struktur amorf (Nowak & Ziolk, 1999; Okuhara, 2002), hanya menunjukkan puncak difraksi lebar pada  $2\theta = 14,5^\circ, 28,7^\circ, 49,1^\circ$  dan  $57,7^\circ$ . Setelah perlakuan dengan asam fosfat ke

permukaan katalis, beberapa puncak ini dilemahkan atau dikurangi dan kemudian, muncul difraksi yang jelas pada  $2\theta = 11,8^\circ, 14,5^\circ, 19,6^\circ, 22,9^\circ, 27,8^\circ, 27,8^\circ, 39,7^\circ, 44,4^\circ, 57,2^\circ, 60,9^\circ$  dan  $64,7^\circ$  mulai muncul, yang mana menunjukkan pembentukan fase kristal dari struktur fosfat niobium terjadi pada permukaan katalis (Rocha dkk., 2008).

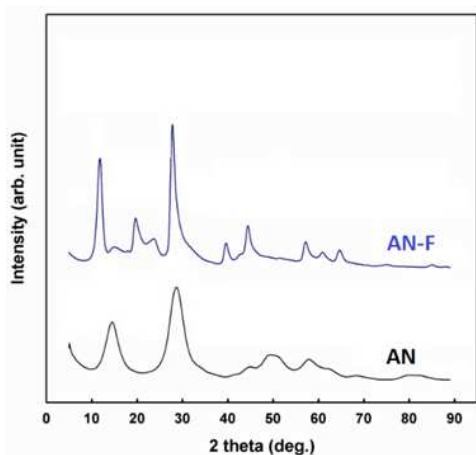
Gambar 2a menunjukkan hasil analisis XPS untuk spesies fosfor pada permukaan katalis. Tidak ada puncak energi ikat P2p yang diamati pada asam niobia tanpa modifikasi (AN). Spektrum XPS P2p terlihat sangat jelas pada katalis yang dimodifikasi permukaannya, yang menunjukkan adanya ion fosfat  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , yang sesuai dengan sinyal yang berpusat pada sekitar  $133,0 \pm 1,0$  eV dengan lebar penuh pada setengah maksimum (FWHM) 2,1 eV (de Pietre dkk., 2010; Francisco dkk., 2004), sesuai dengan hasil dari Analisis XRD. Hasil analisis XPS untuk spesies niobium pada permukaan katalis juga ditampilkan pada (Gambar 2b). Pergeseran energi ikat untuk Nb3d terjadi, dan ini mungkin disebabkan oleh sifat penyumbang elektron yang relatif kurang (yaitu lebih elektronegatif) dari susunan ikatan fosfor terdekat (ikatan Nb-O-P) relatif terhadap ikatan niobium (pengaturan ikatan Nb-O-Nb). Telah diketahui bahwa fosfor lebih elektronegatif daripada niobium. Di sisi lain, pergeseran ini juga bisa disebabkan oleh peningkatan kandungan oksigen di permukaan, karena oksigen ( $\text{O}^{2-}$ ) sangat elektronegatif, sehingga mempengaruhi lingkungan atom niobium dan fosfor.

Hasil-hasil yang disebutkan di atas, jelas menunjukkan bahwa terjadi perubahan karakter permukaan katalis setelah modifikasi. Keberadaan fosfor yang teridentifikasi dari karakterisasi menggunakan XPS menunjukkan keberadaan gugus hidroksi fosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) di permukaan katalis, yang ini menjelaskan bahwa katalis yang sudah dimodifikasi mendapatkan tambahan keasamaan. Modifikasi pada permukaan katalis tersebut diyakini telah meningkatkan sifat asam dari permukaan katalis. Berdasarkan hal tersebut, kami mengukur kekuatan asam dari katalis dengan analisis TPD ammonia. Hasilnya, sebagaimana tertera pada Gambar 3, tingkat keasamaan katalis meningkat setelah modifikasi, yang ditandai dengan munculnya puncak pada suhu 300–400°C.

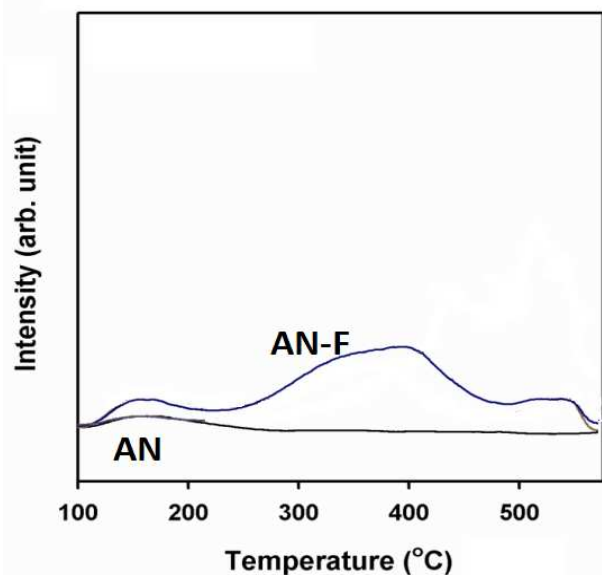
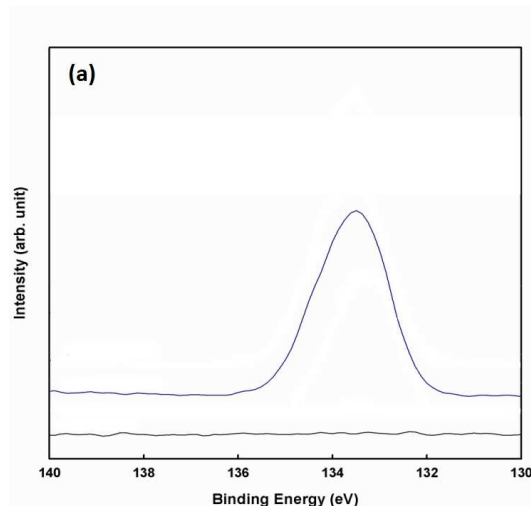
**Tabel 1.** Hidrolisis Selobiose dengan Katalis Asam Niobia

Nomor	Katalis	Konversi (%)	Selektivitas (%)			
			Glukosa	HMF	Asam Organik <sup>b</sup>	Senyawa lain <sup>c</sup>
1	AN	55.0	20.9	11.4	23.6	42.6
2	AN-S	52.4	40.8	17.4	5.0	33.7
3	AN-F	42.8	82.7	-	-	4.4

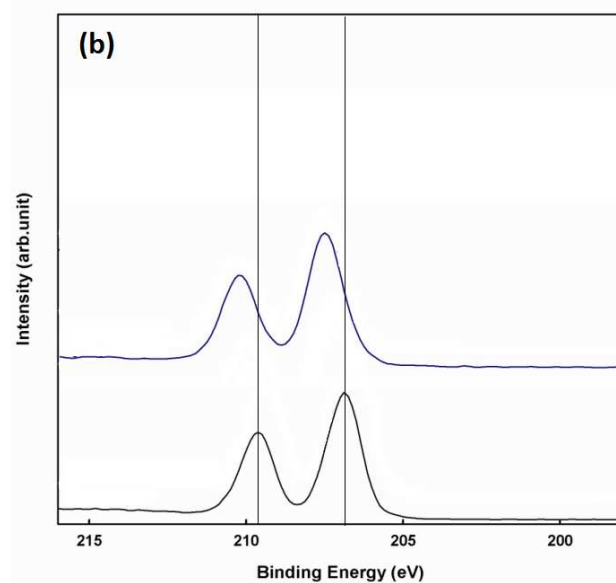
<sup>a</sup>Kondisi reaksi: selobiosa (0,2 g), air (20 mL) dan katalis (0,1 g) pada 140°C selama 4 jam. <sup>b</sup>Total selektivitas asam organik; meliputi asam format dan asam levulinat. <sup>c</sup>Total selektivitas produk lainnya; termasuk produk fruktosa dan tidak diketahui.



**Gambar 1.** Analisis XRD dari Katalis yang Sudah Disiapkan



**Gambar 3.** Analisis TPD dari Katalis yang Sudah Disiapkan.



**Gambar 2.** Analisis XPS dari Katalis yang Sudah Disiapkan; (a) P2p (b) Nb3d

Dari hasil analisis dan karakterisasi di atas, peningkatan selektivitas katalis untuk menghasilkan glukosa memiliki keterkaitan peningkatan sifat keasamannya.

Keasaman katalis yang meningkat, menjadikan selektivitasnya lebih tinggi dibandingkan dari katalis tanpa modifikasi

#### 4. KESIMPULAN

Kami telah mendemonstrasikan bahwa modifikasi permukaan katalis asam niobia dengan asam fosfat telah meningkatkan selektivitas dalam pembentukan glukosa dari hidrolisis selobiosa. Selektivitas glukosa meningkat hingga 82,7%. Berdasarkan hasil-hasil karakterisasi, dipercaya bahwa penyumbang utama peningkatan selektivitas adalah adanya dihidrogen-fosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) sebagai spesies aktif pada permukaan katalis yang terbentuk dari reaksi yang terjadi antara asam fosfat dan asam niobia, yang dikonfirmasi oleh XPS. Studi ini menunjukkan modifikasi permukaan katalis asam niobik mendorong pembentukan produk berharga dari selobiosa dan, lebih lanjut, dari bahan lignoselulosa.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih atas supervisi dari Dr. Dong Jin Suh dan Dr. Young-Woong Suh dalam pelaksanaan penelitian ini. Selain itu, penulis juga berterima kasih atas dukungan finansial dari University of Science and Technology dan Korea Institute of Science dan Technology.

#### DAFTAR PUSTAKA

Cui J., Tan J., Deng T., Cui X., Zhu Y., Li Y., 2016, Conversion of carbohydrates to furfural via selective cleavage of the carbon-carbon bond: the cooperative effects of zeolite and solvent, *Green Chem* 18(6):1619-1624.

de Pietre MK., Almeida LC., Landers R., Vinhas RC., Luna FJ., 2010,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production, *React Kin Mech Catal* 99(2):269-280.

Francisco M., Cardoso W., Gushikem Y., Landers R., Kholin Y., 2004, Surface modification with phosphoric acid of  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  prepared by the Sol-Gel method: structural-textural and acid sites studies and an ion exchange model, *Langmuir* 20(20):8707-8714.

Liu C., Zhang C., Liu K., Wang Y., Fan G., Sun S., Li Y., 2015, Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals, *Biomass Bioenergy* 72:189-199.

Nowak I., Ziolk M., 1999, Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis, *Chem Rev* 99(12):3603-3624.

Okuhara T., 2002, Water-tolerant solid acid catalysts, *Chem Rev* 102(10):3641-3666.

Reche MT., Osatiashtiani A., Durndell LJ., Isaacs MA., Silva Â., Lee AF., Wilson K., 2016, Niobic acid nanoparticle catalysts for the aqueous phase transformation of glucose and fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *Catal Sci Tech* 6(19):7334-7341.

Rocha AS., Forrester AM., de la Cruz MH., da Silva CT., Lachter ER., 2008, Comparative performance of niobium phosphates in liquid phase anisole benzylation with benzyl alcohol, *Catal Commun* 9(10):1959-1965.

Sievers C., Musin I., Marzioletti T., Olarte MBV., Agrawal PK., Jones CW., 2009, Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase, *ChemSusChem* 2(7):665-671.

Tanabe K., Okazaki S., 1995, Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials, *Appl Catal A: Gen* 133(2):191-218.

Tathod A., Kane T., Sanil ES., Dhepe PL., 2014, Solid base supported metal catalysts for the oxidation and hydrogenation of sugars, *J Mol Catal A: Chem* 388:90-99.

Weng Y., Qiu S., Wang C., Chen L., Yuan Z., Ding M., Wang T., 2016, Optimization of renewable C5 and C6 alkane production from acidic biomass hydrolysate over Ru/C catalyst, *Fuel* 170:77-83.

Zhang L., Xi G., Chen Z., Jiang D., Yu H., Wang X., 2017, Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites, *Chem Eng J* 307:868-876.