

MULTIFUNCTION OF LAYERED AND POROUS MATERIALS

Bahan Berlapis dan Berpori Sebagai Bahan Multifungsi

Karna Wijaya

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

In this review, two sort of materials i.e layered and porous materias which were studied by the author and coworkers intensively and extensively will be described. These materials generally can be classified into two groups, namely layered organic and inorganic materials and porous organic and inorganic materials. To the materials which classified in the first group, it will be discussed the syntheses, characterization and application of layered organic materials of imidazolium-dimesylamidate and of layered inorganic materials of montmorillonite. For the second group, as examples we will analogically describe the syntheses, characterization and application of 2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)amidate porous organic material and zeolite and pillared clay porous inorganic materials.

Keywords: *layered materials, porous materials, syntheses, characterization, application.*

1. PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu bahan dewasa ini telah mencapai kemajuan yang begitu pesat dan penerapan ilmu tersebut telah menjangkau hampir semua aspek kehidupan kita sehari-hari, mulai dari alat-alat rumah tangga, kendaraan, perkakas-perkakas mesin, komputer, piranti elektronika dan lain-lainnya yang tak dapat diuraikan satu persatu. Sebagai suatu sains multidisiplin, ilmu bahan sesungguhnya telah dikenal sejak lama dan berkembang secara pesat pada abad ke 20 seiring dengan kemajuan yang dicapai dalam ilmu Fisika Kuantum, Kimia Bahan, Metalurgi dan Biologi [1,2,3].

Dalam riset ilmu bahan terkini, beberapa tema penelitian yang secara intensif dan ekstensif dipelajari antara lain penelitian dalam bidang nanomaterial, keramik, bahan berpori, bahan berstruktur lapis, komposit dan kristal cair. Di antara bahan-bahan tersebut, bahan berpori dan berlapis merupakan salah satu primadona riset karena beberapa jenis bahan-bahan tersebut bersifat cerdas (*smart*), dalam arti bahan tersebut bersifat multifungsi serta memiliki kemampuan rekognisi (*recognition*) yang tinggi [3,4,5].

Sementara itu di sisi lain riset tentang reaksi fotokromik pada permukaan padatan merupakan bidang riset yang sedang berkembang dengan pesat. Beberapa produk teknologi modern seperti penyimpan data optik bekerja berbasis reaksi fotokromik. Permasalahan serius yang

dihadapi dalam teknologi ini adalah bahwa senyawa fotokromik umumnya memiliki waktu hidup atau *color fading* yang relatif pendek sehingga sangat sulit untuk mempertahankan umur fotoproduk dalam waktu lama. Untuk memperpanjang waktu hidup fotoproduk, spesies fotokromik tersebut biasanya didispersikan ke dalam berbagai media atau matriks seperti parafin, glass dan bahan-bahan rigid lainnya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampai saat ini belum diketemukan matriks yang benar-benar mampu mempertahankan waktu hidup fotoproduk tersebut dalam waktu lama. Bentonit yang depositnya cukup banyak tersedia di Indonesia diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai media atau pendukung spesies fotokromik, karena bentonit dengan kandungan montmorillonit yang tinggi memiliki lapisan-lapisan yang dapat berekspansi dengan baik sehingga dapat mengakomodasi berbagai spesies fotokromik [5,6,7,8,9].

Di samping sebagai media pendukung material fotokromik, *pillared clay* berbahan baku bentonit yang merupakan material berpori dapat pula dimanfaatkan sebagai bahan pendukung senyawa *non linear optic* seperti p-nitroanilin yang mampu menggandakan frekuensi sinar laser (*Second Harmonic Generation*).

Mengingat arti penting bahan-bahan tersebut dalam industri bahan, energi dan lingkungan, maka penelitian yang berkaitan dengan bahan-bahan tersebut dilakukan. Makalah ini akan memaparkan

riset yang telah dikerjakan penulis dalam bidang bahan berlapis dan berpori. Ke dua jenis bahan tersebut dapat diklasifikasikan secara garis besar menjadi dua kelompok, yaitu bahan berlapis dan berpori yang terbuat dari bahan-bahan organik serta bahan berlapis dan berpori yang terbuat dari bahan-bahan anorganik. Beberapa aplikasi bahan tersebut juga akan dibicarakan dalam makalah ini [9,10,11].

2. BAHAN BERSTRUKTUR LAPIS

Bahan berstruktur lapis memiliki struktur berlapis-lapis. Contoh bahan berlapis yang populer adalah montmorillonit yang terdapat dalam bahan galian mineral bentonit. Bahan berlapis umumnya mampu menginterkalasi senyawa-senyawa organik, ion ataupun senyawa-senyawa anorganik. Selain itu bahan-bahan berlapis digunakan pula sebagai adsorben, pemucat, katalis dan bahan fotofungsional. Dewasa ini dikenal dua macam bahan berlapis, yaitu bahan organik berlapis dan bahan anorganik berlapis [1,3, 6, 12].

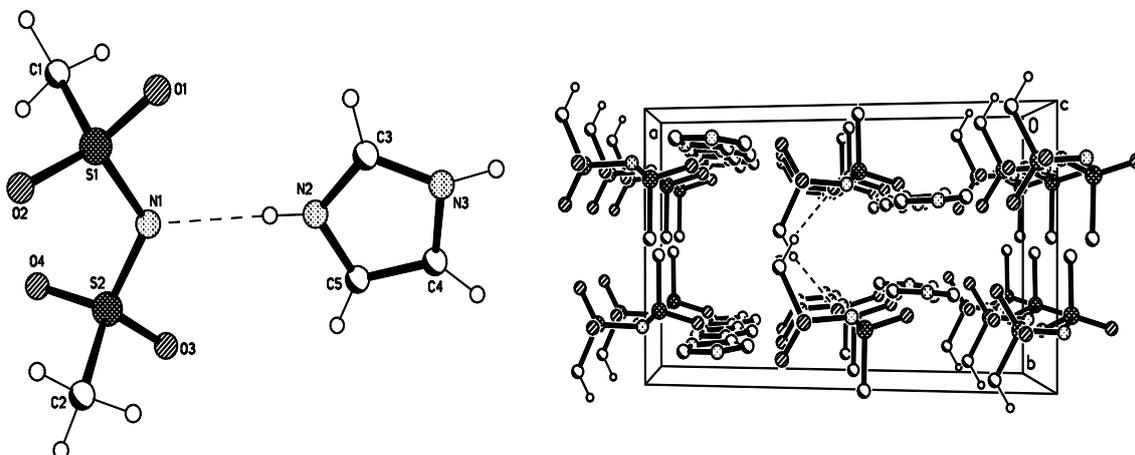
2.1 Bahan Organik Berstruktur Lapis

Bahan berstruktur organik lapis dapat disintesis berdasarkan prinsip-prinsip *recognition* yaitu seleksi dan pengikatan suatu substrat dengan suatu reseptor. Sebagai kekuatan perekat antara kedua spesies tersebut digunakan interaksi-interaksi lemah seperti ikatan hidrogen, van der Waals, dipol-dipol dan sebagainya. Desain, strategi dan teknik pembuatan bahan, khususnya kristal, sering disebut dengan *Crystal Engineering*. Dengan *crystal engineering* akan dapat diramalkan sifat-sifat serta bentuk kristal yang dibuat, misalnya kristal berstruktur lapis atau pori. Untuk suatu perencanaan kristal yang rasional, digunakan ikatan hidrogen kuat seperti O-H...O dan N-H...O, namun demikian beberapa ikatan lemah seperti C-

H...O dan C-H...N juga dapat digunakan. Dalam makalah ini akan dipaparkan bahan organik berlapis yang disintesis dengan perekat ikatan hidrogen kuat N-H...N.

Bahan berstruktur lapis berbahan dasar senyawa-senyawa organik dapat disintesis antara lain dari senyawa imidazol dan dimesylamina yang menghasilkan suatu garam onium imidazolium-dimesylamidat dengan rentang titik lebur 120-122°C. Reaksi dilakukan secara equimolar pada temperatur kamar dalam suatu labu gelas dengan menggunakan pelarut methanol. Produk berupa kristal tunggal diperoleh setelah larutan reaktan didinginkan pada temperatur kurang lebih -30°C selama beberapa hari. Produk kristal tunggal ini selanjutnya dianalisis dengan *X-ray diffractometry* untuk kristal tunggal. Struktur asimetris dan *packing structure* dalam arah sumbu -z dapat dilihat pada gambar 1. Kation imidazolium mempunyai dua donor NH. Donor N(2)-H(1) membentuk ikatan hidrogen yang relatif kuat dengan panjang (H(1)...N(1) adalah 204(3) pm, serta sudut ikatan N(2)-H(1)...N(1) sebesar 164(3). Di sisi lain N(3)-H membentuk ikatan hidrogen tiga pusat dengan atom O dari anion dimesylamida. Kedua ikatan Hidrogen tersebut memiliki panjang ikatan dan sudut ikatan yang relatif dekat [3,4,22,28].

Bila dipandang dari arah sumbu-z, tampak bahwa barisan supermolekul-supermolekul tersebut membentuk suatu struktur supramolekul berlapis. Dari ikatan hidrogen N-H...N/O terbentuk lapisan kation-kation yang paralel terhadap bidang 101 seperti yang terlihat pada gambar 1. Di samping itu interaksi C_{ar}-H...O dengan H...O yang berjarak relatif pendek, yaitu 240 pm, ikut pula menstabilkan lapisan tersebut [24,25,33].



Gambar 1 Struktur asimetris supermolekul imidazolium-dimesylamidat (kiri) dan struktur berlapis supermolekul tersebut dipandang dari arah sumbu-z (kanan) [27].

Tabel 1 Data NMR dan analisis unsur dari imidazolium-dimesylamidat

KARAKTERISTIK	IMIDAZOLIUM-DIMESYLAMIDAT
Yield	0,92 g (76%)
¹ H-NMR (200MHz, CD ₃ CN)/TMS	δ = 2.92 (s,6H, SCH ₃), 8,56 (s,3H, CH)
melting point	120-122 °C
Elemental analysis	C H N S
Calculated (%)	24,89; 4,59; 17,42; 26,59
Found (%)	24,93; 4,55; 17,44; 26,28

Tabel 2 Data kristalografis Imidazolium-dimesylamidat

KARAKTERISTIK KRISTAL	IMIDAZOLIUM-DIMESYLAMIDAT
Formula	C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₄ S ₂
M _r	241,29 g/mol
Crystall system	Monoklin
Space group	Cc
Lattice constant (pm, °)	
a	1490,3(3)
b	872,5(2)
c	825,2(2)
α	90
β	106,00(2)
γ	90
Z	4
Temperature (°C)	-130
R (F, F > 4σ (F))	0,027
WR (F ² , all refl.)	0,073
measured reflexion	3735
Independent reflexion	2320
Number of parameter	138

Dalam struktur supramolekul tersebut, donor dalam kation maupun akseptor dalam anion terlibat semua dalam pembentukan ikatan hidrogen. Selain itu, adanya ikatan C-H...O dalam arah sumbu-y yang berasal dari gugus metil memberi kontribusi pula terhadap stabilitas struktur. Namun demikian, dari struktur tersebut belum berhasil ditentukan jarak antarlapisnya. Data kristalografis senyawa supramolekul ini dirangkum dalam tabel 1 dan 2 [28,29,30,31].

2.2 Bahan Anorganik Berstruktur Lapis

Montmorillonit merupakan mineral lempung berstruktur lapis dengan tipe 2:1. Lempung Montmorillonit memiliki lapisan-lapisan

silikat bermuatan negatif dengan kation-kation di dalam antarlapisnya dan memiliki kemampuan mengembang, sifat penukar ion dan luas permukaan yang besar sehingga kajian proses-proses katalitik, fotofungsional dan adsorpsi pada permukaannya sangat menarik untuk dipelajari.

Agar unjuk kerja montmorillonit meningkat, bahan tersebut perlu dimodifikasi terlebih dahulu. Modifikasi dilakukan dengan cara memanaskan (fisik) atau secara kimiawi dengan penambahan asam sulfat atau asam khlorida atau gabungan keduanya. Pengasaman dan pemanasan akan membersihkan antarlapis dari bahan-bahan organik atau mineral lain yang tidak diperlukan [13,14,15,22,24].

3. BAHAN BERPORI

Menurut IUPAC, bahan berpori dapat diklasifikasikan atas 3 kelompok yaitu bahan mikropori (diameter $\geq 20 \text{ \AA}$), bahan mesopori (diameter 20-500 \AA) dan bahan makropori (diameter lebih besar dari 500 \AA). Menurut jenis bahan yang digunakan dikenal dua macam bahan berpori, yaitu bahan berpori organik dan bahan berpori anorganik.

3.1 Bahan Organik Berpori

Seperti juga bahan organik berlapis, bahan organik berpori seperti yang akan dipaparkan dalam makalah ini disintesis berdasarkan prinsip-prinsip *recognition* dengan menggunakan gaya pengikat ikatan hidrogen kuat N-H...N. Namun demikian beberapa ikatan hidrogen lemah seperti juga pada bahan organik berlapis di atas ternyata terlibat pula dalam membantu pembentukan struktur berpori. Dalam makalah ini akan dipaparkan sintesis dan karakter bahan organik berpori 2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)amidat.

Senyawa 2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)amidat merupakan garam onium kristalin dengan titik lebur 90-95°C. Senyawa ini dibentuk dari pencampuran ekuimolar di(methanesulfonyl)amin dengan 2,6-dimethylpyridinin di dalam asetonitril kering. Larutan yang terbentuk dibiarkan selama beberapa hari dalam lemari pendingin pada temperatur kurang lebih -30°C sampai terbentuk suatu kristal tunggal. Kristal tunggal tersebut dianalisis dengan *X-ray diffractometry* untuk mengetahui strukturnya. Selain metode analisis

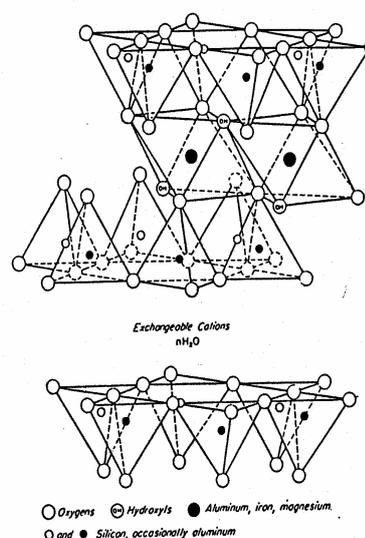
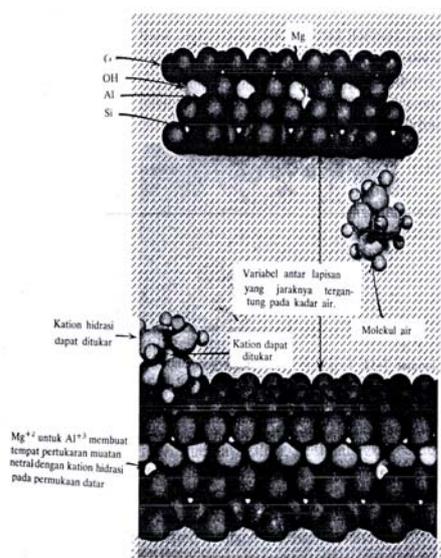
difraksi, dilakukan pula analisis unsur/elemen, Resonansi Magnet Inti dan penentuan titik lebur. Struktur

2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)amidat memiliki konformasi C_2 . Kation dan anion bertautan melalui ikatan hidrogen N-H...N yang sedikit bengkok [27, 28,29,30,31,33].

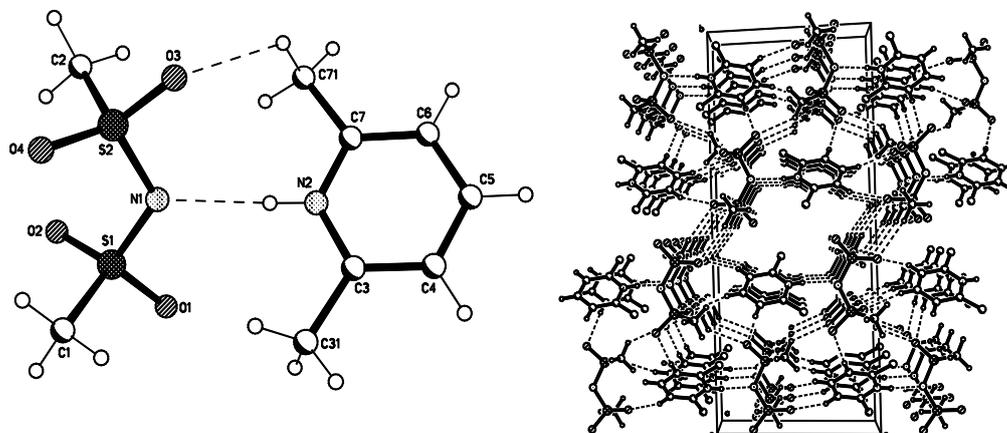
Struktur asimetris senyawa supermolekul tersebut memperlihatkan bahwa tidak kedua gugus metil berikatan hydrogen dengan oksigen dari anion di(methanesulfonyl)amidat. Kepincangan ikatan ini menyebabkan senyawa tersebut memiliki titik lebur relatif tidak begitu tinggi. *Crystal packing* struktur tersebut membentuk pori-pori yang menyerupai pori-pori zeolit sehingga ada kemungkinan dapat digunakan sebagai bahan adsorben. Namun karena karakter senyawa ini, termasuk karakter pori-porinya belum sepenuhnya dipelajari, maka informasi kuantitatif tentang bahan ini belum banyak diketahui. Pembentukan pori-pori melalui ikatan hirdogen menyulitkan aplikasi secara langsung bahan tersebut sehingga untuk menyerap bahan lain, maka bahan tersebut harus direaksikan bersamaan dengan proses sintesis bahan berpori tersebut (kokristalisasi) [18,19,20,21]. Karakteristik kristal yang meliputi antara lain parameter kristal, system kristal, Data NMR dan analisis unsur dirangkum dalam tabel 3 dan 4.

3.2 Bahan Anorganik Berpori

Bahan anorganik berpori merupakan bahan berpori yang terbuat dari bahan-bahan anorganik. Dewasa ini bahan anorganik berpori yang secara giat dipelajari adalah lempung terpillar atau *pillared clay* (PILC) dan zeolit.



Gambar 2 Struktur berlapis lempung smektit/montmorillonit (bentonit).



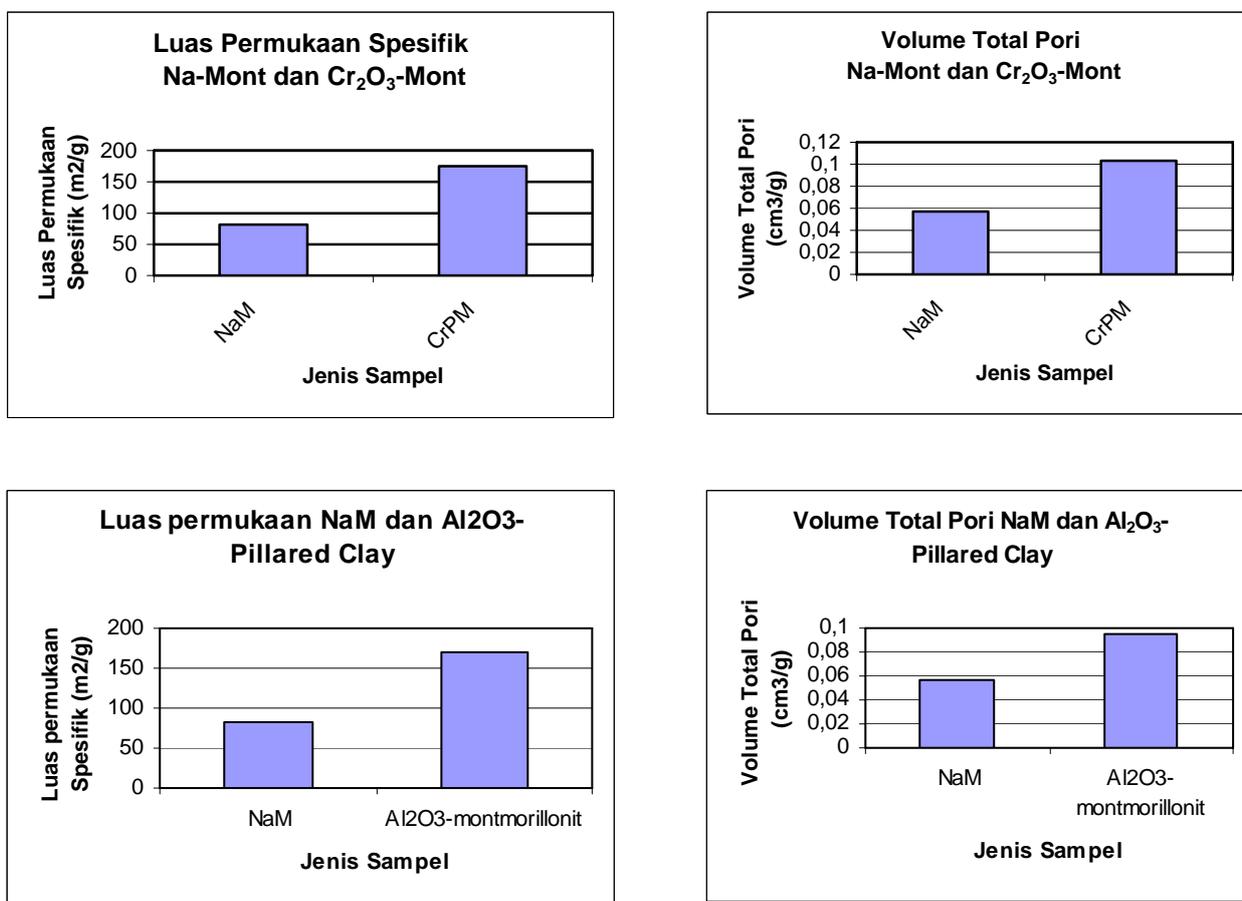
Gambar 3 Struktur asimetris 2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)amidat (kiri) dan crystall packing dari 2,6-dimethylpyridinium-di(methanesulfonyl)amidat rangkaian ikatan hidrogen yang membentuk struktur berpori-pori (27).

Tabel 3 Data NMR dan analisis unsur dari 2,6-dimethylpyridinium-di(methane-sulfonyl)amidat

KARAKTERISTIK	2,6-DIMETHYLPYRIDINIUM-DI(METHANESULFONYL)AMIDAT
Yield	2.52 g (90%)
¹ H-NMR (60 MHz, CD ₃ CN)/TMS	δ = 2.73 (6H, CCH ₃), 2,90 (6H, SCH ₃), 7.54-7.58 (d3H, Har)
melting point	90-95 °C
Elemental analysis	C H N S
Calculated (%)	38.56; 5.75; 9.99; 22.87
Found (%)	38.49; 5.74; 9.96; 23.03

Tabel 4 Data kristalografis 2,6-dimethylpyridinium di(methanesulfonyl)amidate

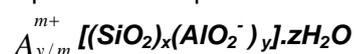
KARAKTERISTIK KRISTAL	2,6-DIMETHYLPYRIDINIUM-DI(METHANESULFONYL)AMIDAT
Formula	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂
M _r	280,36
Crystall system	Monoklin
Space group	P2 ₁ /c
Lattice constant (pm, °)	
a	567,09(10)
b	2337,0(6)
c	998,7(3)
α	90
β	101,76(3)
γ	90
Z	4
Temperature (° C)	-130
R (F, F > 4σ (F))	0,039
wR (F ² , all refl.)	0,100
measured reflexion	3661
Independent reflexion	2980
Number of parameter	163



Gambar 4 Diagram batang Luas Permukaan Spesifik dan Volume Total Pori Lempung Terpillar Oksida Anorganik Chrom dan Aluminium.

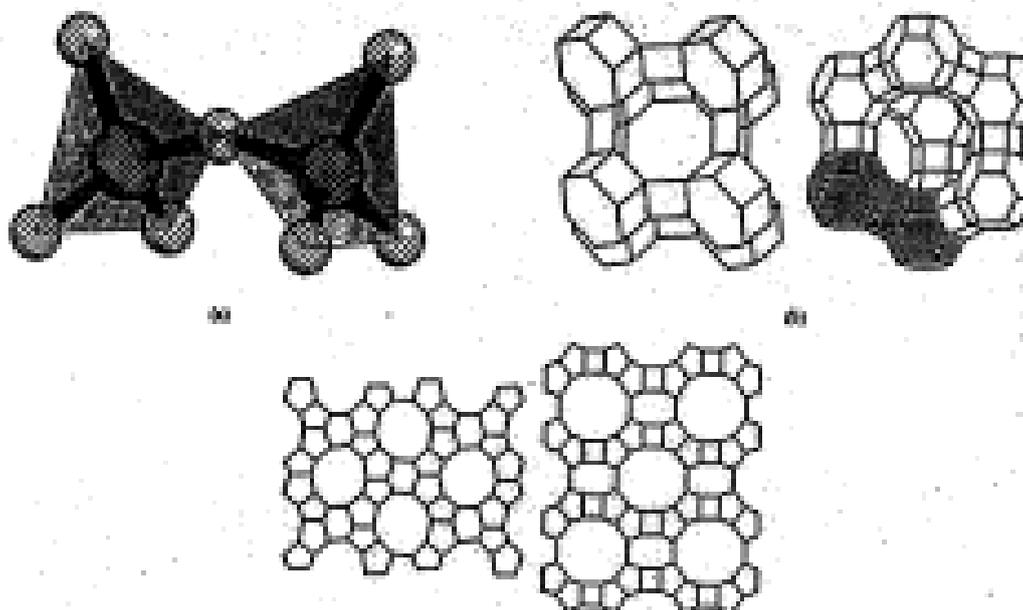
3.2.2 Zeolit

Zeolit merupakan mineral berstruktur pori yang dewasa ini sangat intensif dipelajari. Satuan pembangun dasar zeolit adalah tetrahedra SiO₄ dan AlO₄. Tetrahedra yang berdekatan terikat pada sudut-sudutnya melalui atom oksigen menghasilkan makromolekul anorganik dengan struktur tiga dimensi dengan saluran-saluran berdimensi 0,2 sampai 1 nm (mikropori). Di dalam saluran-saluran tersebut terdapat molekul-molekul air dengan kation-kation kecil yang bersifat mengkompensasi muatan negatif kerangka. Komposisi kimia zeolit secara representatif dapat dituliskan sebagai berikut:



Dimana A adalah kation dengan muatan m, (x + y) adalah jumlah tetrahedral per satuan sel zeolit dan x/y disebut perbandingan Si/Al. Dari rumus struktur itu menunjukkan bahwa zeolit terdiri dari kation-kation yang bersifat dapat dipertukarkan dan menetralkan muatan kerangka, kerangka

alumina-silika dan molekul-molekul air dalam rongga-rongganya. Kerangka struktur zeolit merupakan kristal tetrahedral dari atom-atom oksigen dengan silikon (SiO₄)⁴⁻ atau oksigen dengan aluminium (AlO₄)⁵⁻. Tetrahedral-tetrahedral tersebut berhubungan satu dengan lainnya membentuk kerangka tiga dimensi, dengan atom oksigen sebagai penghubung antara tetrahedral satu dengan tetrahedral lainnya. Pori-pori zeolit merupakan potensi terbesar yang dimiliki oleh bahan ini. Di dalam pori-pori tersebut proses adsorpsi, pertukaran ion dan katalisis terjadi. Zeolit sintetik umumnya telah memiliki ukuran yang sesuai dengan keinginan penggunaan, namun untuk zeolit alam karena mungkin proses pembentukannya yang tidak sempurna dan adanya pengotor-pengotor di dalam pori-pori tersebut maka zeolit alam tersebut perlu dimodifikasi terlebih dahulu baik secara kimiawi atau secara fisik (dengan pemanasan) seperti pada lempung bentonit alam [2,8,13,14,15,16].



Gambar 5 Satuan pembangun dasar kerangka zeolit, dua tetrahedral TO_4 (a) dua kerangka struktur Faujasite dan Chabazite(b) dan Mordenite dan ZSM-5(c) [1,3,5,6,7,8].

Zeolit dapat dijumpai dalam dua bentuk, yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit sintetis dapat dibuat antara lain melalui proses hidrogel dan konversi. Sebagai bahan dasar pada proses hidrogel digunakan natrium silikat, natrium aluminat dan natrium hidroksida, sedangkan pada proses konversi digunakan bahan dasar lempung kaolin.

4. APLIKASI BAHAN BERLAPIS DAN BERPORI

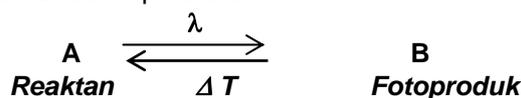
Karena belum diketahuinya karakter bahan berlapis dan berpori yang terbuat dari senyawa organik, maka dalam makalah ini akan dibicarakan aplikasi bahan berlapis dan berpori yang terbuat dari senyawa-senyawa anorganik saja.

4.1 Bahan berpori sebagai pendukung Photo-Functional Materials dan Adsorben : Inklusi Senyawa Fotokromik Azobenzena ke dalam Pori-Pori Al_2O_3 -Montmorillonit

Bahan-bahan organik seperti azobenzena, spiropyran, silylideneanilin dan viologen dapat memperlihatkan gejala fotokromik, yaitu perubahan kimia/struktur akibat radiasi gelombang elektromagnetik. Reaksi fotokromik memegang peranan penting dalam sintesis kimia

baik dalam skala laboratorium maupun komersial.

Reaksi fotokromik ini bersifat terbalikkan. Dengan radiasi sinar ultra violet atau perubahan temperatur, fotoproduk akan kembali menjadi reaktan. Secara skematis reaksi fotokromisme dapat dituliskan seperti di bawah ini.



Gambar 6 Skema reaksi fotokromisme.

Di dalam larutan atau dalam keadaan padat pada temperatur kamar, reaksi balik sering berlangsung dengan sangat cepat atau dengan kata lain waktu hidup dari fotoproduk sangat singkat. Dengan demikian eksistensi fotoproduk sangat sulit dideteksi. Untuk mengurangi pengaruh temperatur yang dapat menyebabkan fotoproduk kembali menjadi reaktan, maka biasanya spesies fotokromik didispersikan kedalam matrik pejal atau kristal cair. Dengan kata lain matrik atau kristal tersebut berfungsi sebagai pelindung atau perisai yang dapat mengurangi efek panas dari lingkungan yang dapat membalikkan fotoproduk menjadi reaktan. Hasil-hasil penelitian dewasa ini menunjukkan bahwa dispersi bahan-bahan fotokromik kedalam paraffin, glass, atau kristal dibenzyl tidak berhasil

meningkatkan performa fotokromik bahan, atau dengan kata lain *color decay* dari fotoproduk tidak dapat dipertahankan lama dalam bahan seperti itu. Bahan-bahan berpori dengan distribusi pori yang homogen berpeluang dijadikan *host material* yang baik untuk material fotokromik di atas.

Metode analisis utama yang digunakan untuk mengarakterisasi Al₂O₃-montmorillonit yang telah terinklusi oleh azobenzena adalah melalui analisis sorpsi gas serta spektroskopi inframerah. Analisis sorpsi gas akan memberikan informasi mengenai keadaan porositas dari sistem lempung-azobenzena dibandingkan dengan lempung dalam keadaan terpilir saja [1,2,6,17,27].

Data yang diperoleh dari analisis dengan metode ini dibandingkan terhadap Al₂O₃-montmorillonit seperti yang teramati dalam tabel 5.

Data tersebut menunjukkan terjadinya penurunan luas permukaan spesifik dari sekitar 170 m²/g menjadi 164 m²/g. Sementara itu hasil volume pori berkurang menjadi 0.08 mL/g dari 0,09 mL/g. Hal ini membuktikan bahwa proses inklusi telah berhasil memasukkan senyawa organik azobenzena ke dalam pori-pori lempung terpilir. Namun berdasarkan data yang diperoleh, tidak ada bukti pendukung yang signifikan yang dapat menerangkan bagaimana keadaan

molekular senyawa tersebut di dalam pori lempung.

Orientasi molekul azobenzena di dalam pori lempung terpilir alumina sangat dipengaruhi oleh jarak antar pilar (*lateral distance*), serta densitas pilar selain ukuran molekul azobenzena itu sendiri.

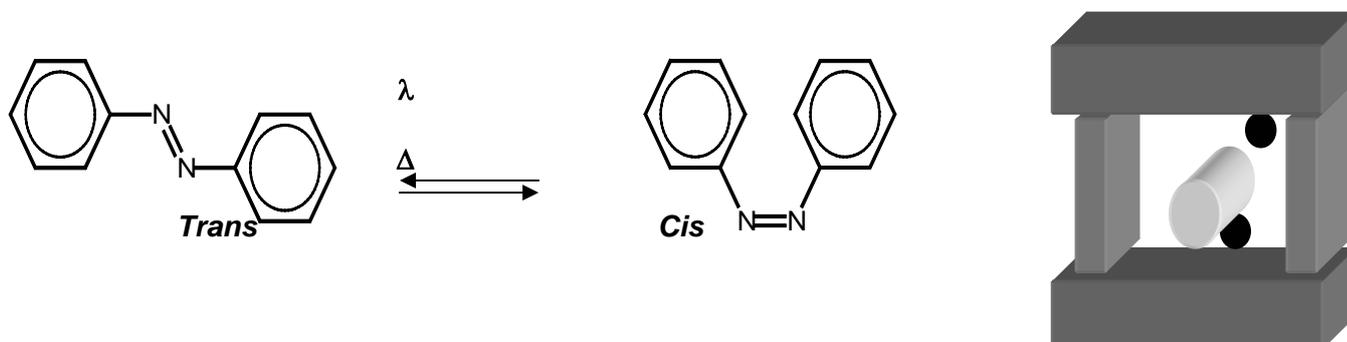
Pada material hasil sintesis ada serapan pada daerah panjang gelombang di sekitar 1544,9 cm⁻¹ dimana hal ini kemungkinan merupakan serapan dari tarikan antara gugus N=N walaupun sedikit bergeser ke kanan. Dari hasil analisis spektroskopi infra merah tersebut dapat diketahui gugus-gugus fungsi yang terdapat di dalam material induk (Al₂O₃-montmorillonit) maupun hasil sintesisnya, yaitu Azobenzena-Al₂O₃-montmorillonit.

4.2 Bahan berpori sebagai pendukung senyawa non-linear optik Lempung Terpilir Sebagai Bahan Fotofungsional dan Adsorben, Inklusi p-Nitroanilin ke dalam Lempung Terpilir TiO₂

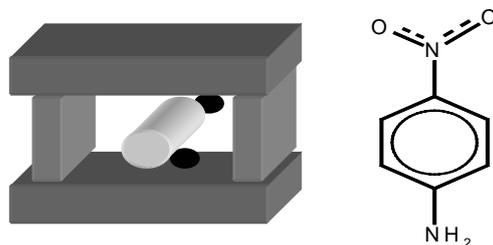
Salah satu fenomena optik yang dewasa ini banyak menarik perhatian peneliti adalah fenomena *Second Harmonic Generation (SHG)*. *Second Harmonic Generation (SHG)* merupakan salah satu proses optik yang bersifat tidak linear (*Non Linear Optic/NLO*) yang dapat mengubah gelombang optik masukan menjadi gelombang keluaran dengan frekuensi dua kali lipat frekuensi mula-mula.

Tabel 5 Keadaan porositas dari Al₂O₃-montmorillonit dan Al₂O₃-montmorillonit-Azobenzena

Data	Al ₂ O ₃ -Montmorillonit	Azo-Montmorillonit
Luas permukaan spesifik	170,38 m ² /g	164,35 m ² /g
Volume pori	0,09 mL/g	0,08 mL/g



Gambar 7 Struktur Azobenzena: Disebelah kiri merupakan struktur **Trans** dan di sebelah kanan adalah struktur **Cis**. Akibat radiasi struktur trans berubah menjadi **Cis**. Bentuk trans merupakan bentuk paling stabil dan di dalam pori-pori lempung terpilir azobenzena kemungkinan mengambil bentuk terstabil **Trans** (gambar paling kanan)



Gambar 8 Salah satu kemungkinan orientasi *p*-nitroanilin di dalam pori-pori lempung terpilars oksida titan. Gambar paling kanan adalah struktur *p*-nitroanilin.

Tabel 6 Data Luas Permukaan dan Volume Total Pori

JENIS SAMPEL	LUAS PERMUKAAN SPESIFIK (M ² /G)	VOLUME TOTAL PORI (CM ³ /G)
Mont-alam	74,702	50,877 x 10 ⁻³
TiO ₂ -mont.	218,235	164,867 x 10 ⁻³
TiO ₂ -mont-pNA	206,162	160,096 x 10 ⁻³

Senyawa organik seperti *p*-nitroanilin yang terdispersi dalam matriks dengan orientasi dipolar searah mampu memperlihatkan gejala SHG apabila diradiasi sinar laser dengan frekuensi atau panjang gelombang tertentu. Sifat-sifat SHG suatu material dapat ditingkatkan dengan cara mendispersikan spesies-spesies tersebut kedalam *matrix* seperti paraffin, glass dan sebagainya. Salah satu *host material* yang memiliki potensi sebagai pendukung spesies SHG tersebut adalah lempung terpilars. Bentonit terpilars dengan pori-pori yang relatif besar cukup prospektif untuk dipakai sebagai bahan pendukung senyawa-senyawa NLO. Ruang antar lapisnya dapat mengakomodasi molekul-molekul NLO seperti tersebut di atas.

Pada penelitian ini pori-pori lempung montmorillonit terpilars TiO₂ dimanfaatkan sebagai inang senyawa *p*-nitroanilin melalui sebuah metode inklusi. Proses inklusi dilakukan dengan cara mendispersikan lempung montmorillonit terpilars TiO₂ ke dalam larutan *p*-nitroanilin-etanol sambil diberi tegangan searah 1,5 V. Pemberian tegangan searah bertujuan supaya keberadaan senyawa *p*-nitroanilin di dalam pori-pori lempung terpilars mempunyai orientasi penataan yang seragam sehingga dapat menunjukkan gejala efek SHG (*Second Harmonic Generation*).

Analisis spektroskopi inframerah dilakukan untuk mengetahui keberadaan senyawa *p*-nitroanilin pada lempung terpilars TiO₂. Selanjutnya untuk mengetahui bahwa senyawa *p*-nitroanilin telah terinklusi ke dalam pori-pori atau hanya teradsorpsi pada permukaan lempung

terpilars TiO₂, dilakukan analisis luas permukaan dan porositas dengan *Gas Sorption Analyzer*.

Hasil analisis dengan spektroskopi inframerah untuk kristal *p*-nitroanilin murni, montmorillonit terpilars TiO₂ terinklusi *p*-nitroanilin dan montmorillonit terpilars TiO₂ menunjukkan bahwa *p*-nitroanilin telah terinklusi ke dalam pori-pori lempung terpilars titan oksida tersebut.

Dari spektra infra merahnya terlihat bahwa *p*-nitroanilin telah berada pada lempung montmorillonit terpilars TiO₂ yang ditunjukkan oleh vibrasi rentangan asimetri N-O pada bilangan gelombang 1541,0 cm⁻¹ dan serapan khas aromatis benzena pada bilangan gelombang 1508,2 cm⁻¹.

Hasil analisis dengan menggunakan *Gas Sorption Analyzer* ditunjukkan pada tabel 6. Data pada tabel 6 menunjukkan bahwa *p*-nitroanilin telah terinklusi ke dalam lempung montmorillonit terpilars TiO₂ dan telah menutupi permukaan pori. Hal ini ditandai oleh penurunan luas permukaan spesifik sebesar 12,073 m²/g dan berkurangnya volume total pori sebesar 4,771 x 10⁻³ cm³/g. [2,11,14,15,17].

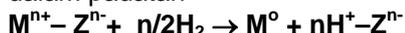
4.3 Aplikasi Bahan Berlapis dan Berpori sebagai Katalis.

Katalis merupakan salah satu bahan teknologi yang sangat penting. Katalis banyak digunakan dalam industri dan manufaktur bahan-bahan kimia, produksi bahan bakar, industri makanan, pakaian dan industri farmasi. Secara kimiawi katalis adalah substansi kimia yang dapat mempercepat laju reaksi kimia. Pada proses katalitik tersebut, katalis terlibat dalam reaksi akan tetapi pada akhir proses akan dikembalikan lagi ke keadaan semula.

Dewasa ini jenis katalis yang banyak digunakan dalam industri dan manufaktur kimia adalah katalis padat, seperti $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, logam terimpregnasi dalam zeolit, lempung terpilir dan sebagainya.

Kualitas katalis ditentukan antara lain oleh aktivitas, selektivitas, stabilitas, yield dan regenerabilitasnya. Katalis yang baik adalah katalis dengan semua aspek di atas yang tinggi.

Sistem katalis padat pada umumnya menggunakan sistem logam-padatan berpori atau berlapis. Logam-logam tersebut dimasukkan kedalam pori-pori atau lapisan-lapisan padatan dengan cara impregnasi kompleks logam katalis kedalam lapisan-lapisan/pori-pori padatan yang diikuti dengan reduksi sehingga terbentuk logam bervalensi nol. Reduksi juga dapat mengakibatkan bertambahnya situs-situs asam dalam padatan



Adanya situs-situs asam (Lewis dan/atau Bronsted) dalam padatan tersebut dapat meningkatkan unjuk kerja katalitik bahan tersebut, terutama jika digunakan sebagai katalis perengkah.

Di antara bahan-bahan berpori yang dikenal berpotensi sebagai katalis adalah lempung dan zeolit. Pada awal-awal abad ini kebanyakan katalis perengkah menggunakan lempung alam terasamkan. Akan tetapi daya tahan termal lempung ini tidak terlalu tinggi sehingga kurang baik untuk dijadikan katalis. Pada tahun 1977 Brindly memperkenalkan lempung terpilir (PILC) sebagai katalis. Lempung jenis ini memiliki ketahanan termal, luas permukaan serta keasamaan yang lebih tinggi daripada lempung tak terpilir sehingga dapat digunakan sebagai katalis, khususnya katalis yang beroperasi pada suhu tinggi. Dalam

beberapa hal lempung terpilir memiliki kemampuan yang lebih baik daripada zeolit dan juga lempung tak terpilir [2,4,17,19].

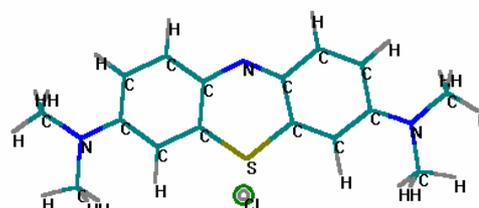
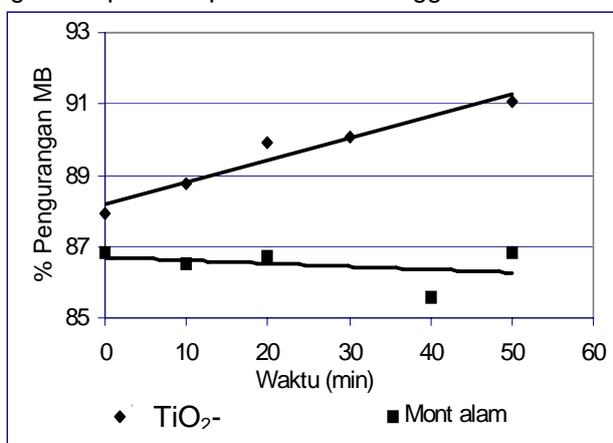
4.4 Bahan berpori sebagai Fotokatalis

Fotodegradasi metilen biru dengan menggunakan montmorilonit terpilir TiO_2 sebagai katalis dilakukan dengan bantuan sinar UV dengan panjang gelombang 350 nm. Dalam hal ini montmorilonit digunakan sebagai inang dari bahan semikonduktor titanium dioksida yang memiliki kemampuan untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik. Reaksi yang terjadi pada degradasi metilen biru adalah reaksi redoks dimana terjadi pelepasan dan penangkapan elektron yang diakibatkan oleh energi foton $h\nu$.

Dalam penelitian ini telah dipelajari pengaruh waktu penyinaran terhadap pengurangan metilen biru. Degradasi metilen biru dengan menggunakan montmorilonit terpilir TiO_2 dilakukan dengan beberapa variasi waktu yaitu 10, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit serta dengan bantuan sinar UV.

Dari hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 665 nm menunjukkan terjadinya penurunan konsentrasi metilen biru setelah ditambah montmorilonit terpilir TiO_2 disertai penyinaran dengan sinar UV. Hasil pengamatan yang disajikan dalam gambar 9

menunjukkan bahwa secara umum semakin lama waktu penyinaran, maka pengurangan jumlah metilen biru semakin besar. Hal ini disebabkan karena semakin lama kontak antara fotokatalis dengan metilen biru dan semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak foton yang terserap oleh fotokatalis yang selanjutnya energi foton yang diserap tersebut digunakan untuk proses transfer muatan antar muka fotokatalis dan substrat metilen biru.



Gambar 9 Pengaruh waktu penyinaran terhadap pengurangan jumlah metilen biru untuk fotodegradasi dengan katalis montmorilonit terpilir TiO_2 dan montmorilonit alam (kiri) dan struktur metilen biru (kanan)

Gambar 9 juga menunjukkan bahwa fotodegradasi metilen biru dengan menggunakan montmorilonit terpillar TiO_2 menunjukkan penurunan yang cukup signifikan dengan kenaikan waktu penyinaran. Hal ini menunjukkan bahwa efektivitas dari katalis TiO_2 -montmorilonit cukup baik, sedangkan pada montmorilonit yang tidak terpillar menunjukkan adanya penurunan namun tidak begitu signifikan. Secara umum terlihat bahwa penggunaan montmorilonit yang tidak terpillar tidak menurunkan konsentrasi metilen biru pada larutan. Adapun penurunan serta peningkatan persentase metilen biru setelah dikatalis montmorilonit alam kemungkinan disebabkan oleh adsorpsi oleh montmorilonit alam [2,3,4, 17,18].

Telah banyak dilaporkan bahwa sebagian besar degradasi senyawa organik mengikuti reaksi tingkat satu [19]. Reaksi fotodegradasi metilen biru dapat dituliskan sebagai berikut [19]

$$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCI} \text{ (teradsorp + terlarut)} + 51/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{HNO}_3$$

4.7 Bahan Berlapis dan Berpori Sebagai Bahan Penukar Ion

Pertukaran ion di dalam bahan berpori didefinisikan sebagai adanya kation-kation dalam bahan tersebut yang dapat dipertukarkan dengan kation dari larutan lain. Melalui mekanisme pertukaran ini sifat-sifat padatan berpori dapat dimodifikasi. Pilarisasi smektit dengan menggunakan *oligocation* adalah salah satu contoh modifikasi lempung dengan metode pertukaran ion.

Proses pertukaran ion pertama kali ditemukan di dalam tanah oleh Thompson serta Way dan Ray. Senyawa aktif yang berperan dalam proses tersebut kemudian diidentifikasi oleh Lemberg dan Wiegner sebagai lempung, zeolit, asam humat dan glaukonit. Prinsip pertukaran ion ini kemudian diterapkan untuk pelunakan air sadah. Secara komersial bahan penukar ion pertamakali menggunakan senyawa alumino-silikat amorfus. Karena kemampuan katalitik bahan ini tidak begitu tinggi maka peranan alumino-silikat selanjutnya digantikan oleh resin organik yang memiliki stabilitas kimiawi cukup tinggi. Kelemahan resin organik ini adalah tidak dapat dipakai pada temperatur tinggi dan pada proses-proses pertukaran ion dalam medan radiasi tinggi.

Dewasa ini perhatian peneliti lebih difokuskan kepada bahan-bahan anorganik sintetik atau alamiah berpori seperti zeolit, lempung terpillar dan turunan fosfat. Bahan-bahan berpori/berlapis di atas memiliki stabilitas kimiawi, rigiditas dan kestabilan panas yang tinggi

sehingga baik digunakan untuk hampir semua aplikasi penukar ion.

4.8 Aplikasi Lainnya

Dari bahan-bahan yang telah di bahas di atas, zeolit dan lempung merupakan bahan yang sangat luas bidang penerapannya. Selain bidang penerapan tersebut, zeolit dan lempung digunakan pula dalam bidang pertanian sebagai pengatur kelembaban tanah, dalam bidang kedokteran gigi sebagai campuran bubuk pasta, dalam bidang bangunan sebagai campuran semen, bidang lingkungan untuk pengolahan air, penanganan limbah radioaktif dan penanganan udara tercemar, dalam bidang industri kertas, industri ban, industri plastik, industri deterjen dan sabun, industri minyak bumi, serta dalam bidang industri makanan sebagai pengering dan anti bakteri. Penulis juga telah berhasil memodifikasi baik lempung bentonit maupun zeolit sebagai bahan pemucat CPO (*Crude Palm Oil*). Pemanfaatan bentonit dan zeolit sebagai bahan inang senyawa azobenzena dan par-nitroanilin juga telah dilakukan penulis bersama tim peneliti ilmu bahan di Lab. Kimia Fisika, Jurusan Kimia FMIPA-UGM [2,17,19].

KESIMPULAN

Sampai saat ini penulis telah berhasil mengembangkan dua macam bahan berlapis, yaitu bahan berlapis organik dan anorganik (untuk bahan jenis ini hanya dilakukan modifikasi saja) serta bahan berpori organik dan anorganik. Pengungkapan karakter bahan-bahan tersebut dengan berbagai macam alat karakterisasi belum berhasil sepenuhnya, terutama bahan-bahan organik berlapis dan berpori. Desain dan strategi sintesis bahan organik berlapis berpori juga masih sangat sukar. Dalam kedua kasus itu, produk yang terbentuk masih bersifat kebetulan.

Aplikasi bahan-bahan tersebut (terutama bahan anorganik) sebagai bahan adsorben, pemucat dan katalis telah menunjukkan hasil yang memuaskan, namun demikian improvisasi karakter bahan masih harus terus dilakukan, agar kemampuan bahan-bahan tersebut semakin meningkat.

Dari bahan-bahan yang dibicarakan di atas lempung bentonit dan zeolit sangat banyak dijumpai depositnya di Indonesia (dalam jutaan ton. Deposit tersebut apabila diolah dan dikembangkan dapat menjadi sumber komoditi yang bernilai jual tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Tim Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Jenderal pendidikan Tinggi, Depdinas yang telah memberikan bantuan finansial kepada kami melalui Proyek Riset Hibah Bersaing X tahun 2002, Kementerian Ristek atas bantuan dananya melauai proyek RUT X tahun 2003 serta TORAY Science Foundation melauai Grant Penelitian 2002 sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baikn. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada tim penelitian lempung : Ahmad Baiquni, I Kadek Sumerta, Fendy Asean, Robert dan mahasiswa lainnya yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, karena bantuan merekalah maka penelitian ini dapat terlaksana. Tak lupa pula penulis ucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada Prof.Dr.A. Blaschette, Prof.Dr. P.G. Jones dan Dr. Oliver Mours dari TU-Braunschweig, Germany serta Dr Anwar Usman dari Pusat Pengajian Fizik, Universiti Sains Malaysia yang telah membantu penulis dalam pemecahan masalah dan analisis kristalografi.

DAFTAR PUSTAKA

- Baksh, M.S., Kikkides, E.S., and Yang, R.T., 1992, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2181-2189.
- Alim, Sahirul, 2001, *Eksakta*, Vol.1, No.5, 1-15.
- Cheng, L.S., and Yang, R.T., 1995, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2021-2028.
- Ding, Z, Klopogge, J.T and Prost, R.L., 2001, *Journal of Porous Materials*, 8, 273-293.
- Drljaca, A., Spiccia, L., Anderson, J.R., and Turney, T.W., 1997, *Inorg. Chemi. Acta*, 254, 219-224.
- Go Cho, Y., and Nan-Ko, A., 2000, *Journal of Chinese Chem. Soc.*, Vol. 47, p.1205-1210.
- Kumar, P., Jasra, R.V., and Bhat, T.S.G., 1995, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1440-1448.
- Leonard, V.I., 1995, ACS, Washington.
- Mokaya, R. and Jones, W.I., 1995, *J. of Catal.* 153, 76-85.
- Ogawa, M., 1992, Dissertation, Waseda University, Tokyo.
- Pinnavaia, T.J., M.-S. Tzou., S.D. Landau., 1985, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.107, No.16, 4783-4785.
- Rightor, E.G., and Tzou, M.S., 1991, *J. Catal.*, 130, 29.
- Tan, K. H., 1982, *Dasar Kimia Tanah*, edisi pertama, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta, 93-192.
- Yang, R.T., Chem, J.P., Kikkides, E.S., and Cheng, L.S., 1992, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1440-1445.
- Urabe, K and Sakurai, H., 1986, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1074-1075.
- Vansant, E.F., 1990, *Pore Size engineering in Zeolites*, J. Wiley and Sons, Chichester, New York.
- Wijaya, K., 2000, *Eksakta*, FMIPA UII, Jogyakarta, 1, No 2, Hal 1-10.
- Zulkarnaen, Wardoyo, S., dan Marmer, D.H., 1990, *Buletin PPTM*, Vol. 12, No. 6, Bandung.
- Nogueira, R.F.P and Jardim, W.F., 1993, *Journal of Chemical Education*, Vol. 70, Nr. 10.
- Lehn, J.M., 1995, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim.
- Voegtle, F., 1992, *Supramoleculare Chemie*, Teubner Studienbuecher, Stuttgart.
- Lindoy, L.F. and Akinson, I.M., 2000, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, New South Wales.
- Grant, G.H., 1995, *Computational Chemistry*, Oxford Science Publication, Oxford.
- Desiraju, G.R., (1995), *Angew. Chem.* 107, 2541-2558.
- Subramanian, S and Zaworotko, M.J. (1994), *Coord. Chem. Rev.* 137, 357-401.
- Braga, D. and Grepioni, F., (1998), *New J. Chem.* 22, 1159-1161.
- Wijaya, K., 1999, Dissertation, TU Braunschweig.
- Allen, F.H., Motherwell, W.D.S., Raitby, P.R., Shields., G.P. and Taylor, R., (1999), *New J. Chem.* 23, 25-34.
- Aakeröy, C.B. (1997), *Acta Cryst.* B53, 569-586.
- Aakeröy, C.B. and Seddon, K.R., (1993), *Chem. Soc. Rev.*, 22, 397-407.
- Mascal, M., Fallon, P.S., Batsanov, A.S., Heywood, B.R., Champ, S., and Colclough, M., (1995), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pp.805-806.
- Subramanian, S and Zaworotko, M.J. (1994), *Coord. Chem. Rev.* 137, 357- 401.