

TEKNOLOGI NANO DALAM STRUKTUR SILIKA ALUMINA LEMPUNG ALAM DAN TERAPANNYA DI MASA DEPAN

Yateman Arryanto

Kelompok Material Anorganik-Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia F.MIPA Universitas Gadjah Mada Sekip Utara Yogyakarta

ABSTRAK

TEKNOLOGI NANO DALAM STRUKTUR SILIKA ALUMINA LEMPUNG ALAM DAN APLIKASINYA DI MASA DEPAN, Teknologi nano dalam pembuatan material baru telah berkembang pesat di abad ke 21 ini. Material super konduktor, super magnetik, katalis dan foto katalis baru hasil teknologi nano telah dihasilkan oleh banyak peneliti. Material baru tersebut dapat dihasilkan secara sintetik maupun yang dikembangkan dari bahan alam. Salah satu material alam yang memungkinkan untuk direkayasa adalah material lempung. Material lempung memiliki struktur yang berlapis dan kemampuan untuk mengembang (swellability) yang tinggi. Berdasarkan sifat mengembang tersebut memungkinkan lempung untuk direkayasa secara nano guna menghasilkan material baru dengan aplikasi yang baru pula. Dalam makalah ini akan diuraikan bagaimana rekayasa nano terhadap lempung alam dengan cara pilarisasi dan diuraikan pula bagaimana aplikasi dari lempung terpillar hasil rekayasa. Dan secara khusus juga diuraikan rekayasa dan aplikasi lempung terpillar yang dibuat dari lempung bentonit alam Indonesia.

Kata kunci : Teknologi Nano, Lempung Alam, Silika Alumina, Bentonit Alam

ABSTRACT

NANO TECHNOLOGY ON THE SILICA ALUMINA STRUCTURE OF NATURAL CLAYS AND A FUTURE APPLICATIONS, The nano technology of preparing new material has been developed so fast in the 21st century. The new super conductor, super magnetic, catalyst and photo catalyst material have been produced by many researcher using nano technology. The new materials have been produced from synthetic and developed from natural material. One of the natural materials can be used as resources materials for producing a new material are clays. Clay materials have remarkable properties due to their layer structure and high swellability. Based on their swellability the clays have been synthesized successfully for producing new material with new promising application. In this paper the nano technology of clay to produced new material by using pillared process has been discussed and new application of the resulted pillared clays has also been discussed. It has specially been presented the pillared clays from Indonesian Natural Bentonite and their new application.

Key word : Nano technology, Natural clays, Silica Alumina, Natural Bentonite

PENDAHULUAN

Perubahan besar telah terjadi pada abad ke-21 dalam perilaku kehidupan manusia yang merupakan hasil dari perubahan revolusioner yang dilakukan oleh tiga teknologi, yaitu **teknologi informasi, bioteknologi dan teknologi nano**. Ketiga teknologi ini berkembang dengan sangat luar biasa dan saling berinteraksi dan saling memicu satu sama lain yang menghasilkan badai perubahan terbesar dalam sejarah kehidupan manusia. Dampak globalitas teknologi informasi di muka bumi telah dirasakan banyak orang. Komunikasi dan perdagangan lewat internet merupakan contoh dampak dari teknologi informasi. Bioteknologi serta pemanfaatannya dalam peternakan, pertanian,

kedokteran dan rekayasa genetika dalam teknologi kloning telah memberikan dampak positif dalam kehidupan manusia.

Dalam teknologi nano, terutama dalam sintesis material baru juga telah berkembang dengan pesat di abad ke 21 ini. Material super konduktor, super magnetik, katalis dan foto katalis merupakan material yang diperoleh dari hasil teknologi nano terhadap material aslinya yang biasanya tidak memiliki sifat-sifat tersebut. Salah satu material alam yang memungkinkan untuk direkayasa secara nano adalah material lempung, secara nasional potensi lempung ini sangat berlimpah di Indonesia. Material ini mempunyai struktur yang berlapis dan memiliki sifat yang khas, yaitu kemampuan untuk

mengembang (*swellability*) yang tinggi. Berdasarkan sifat mengembang tersebut memungkinkan lempung untuk direkayasa nano guna menghasilkan material baru dengan aplikasi yang baru pula.

Lempung bentonit merupakan mineral yang berlimpah di Indonesia, berdasarkan informasi dari Direktorat Sumber Daya Mineral dinyatakan bahwa cadangan lempung bentonit mencapai jumlah 380.156.000 ton yang tersebar di beberapa wilayah di Indonesia, khususnya pulau Jawa. Struktur lempung mempunyai lapisan yang dapat mengembang akibat adanya proses pertukaran kation. Ruang antar lapisan dalam struktur lempung dapat dimasuki gugus yang bermuatan positif baik yang berukuran kecil atau besar (meruah) (Figueras, 1988). Jika ruang antar lapisan dimasuki gugus berukuran besar (meruah), seperti senyawa polikation logam dan kemudian dikalsinasi akan terbentuk pilar-pilar penyangga berupa senyawa oksida logam (Vancant dan Cool, 1998). Dengan struktur terpillar ini lempung dapat dimanfaatkan sebagai katalis selektif, zat pemisah, adsorben, bahan pengemban dll.

Dalam makalah ini akan diuraikan bagaimana rekayasa secara nano terhadap lempung alam dan bagaimana aplikasi lempung hasil rekayasa dari lempung bentonit alam Indonesia. Sebelum uraian tentang proses pilarisasi akan diuraikan terlebih dahulu tentang struktur alumina silika dalam mineral lempung dan konsekuensi sifat yang dimilikinya.

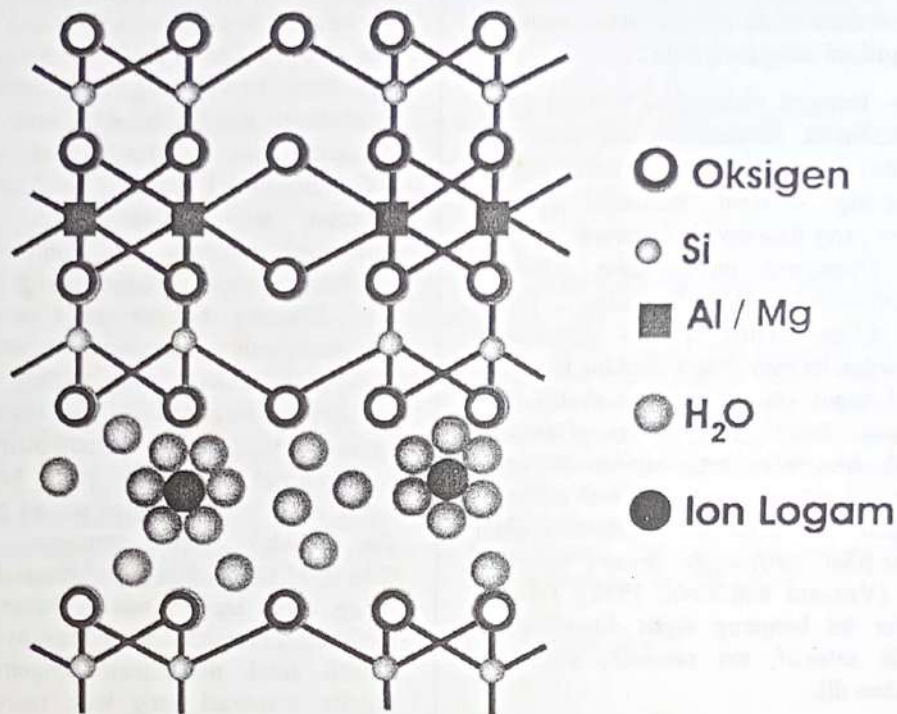
STRUKTUR ALUMINA SILIKA DALAM MINERAL LEMPUNG

Mineral lempung merupakan bagian dari pelapukan batuan bentonit yang terdiri atas partikel silika alumina yang berukuran kurang dari dua mikron yang terutama terdiri atas mineral montmorillonit. Lempung mempunyai banyak kegunaan diantaranya sebagai bahan tembikar, keramik, bahan pelapis, bahan kosmetik dan farmasi. Mineral lempung menarik karena muatan negatifnya yang dapat mengikat kation yang dapat ditukar. Selain itu lempung juga memiliki sifat dapat mengembang (*swellability*).

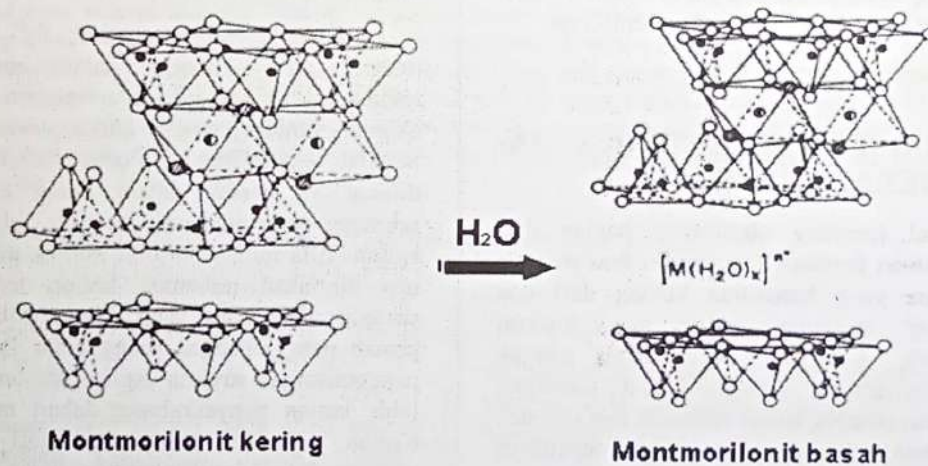
Lempung adalah mineral alam dari keluarga silikat atau filosilikat yang tersusun atas senyawa silika alumina yang berbentuk kristal dengan struktur berlapis (*layer structure*). Menurut Grimm (1968) dalam mineral lempung terdapat dua unit penyusun hedra, yaitu unit hedra pertama yang tersusun atas oksigen atau hidroksida dengan aluminium yang terkoordinasi dalam sistem oktahedral. Pada sistem

oktahedral ini juga dijumpai kation besi dan magnesium hasil isomorphis substitusi terhadap ion aluminium. Sedangkan unit hedra kedua tersusun atas oksigen dan hidroksida dengan silikon yang juga dapat diganti dengan aluminium dalam sistem tetrahedral. Rangkaian dari unit oktahedral dan tetrahedral ini tersusun secara berlapis dengan perbandingan 1:1 dan 2:1. Struktur montmorillonit tersusun atas lapisan-lapisan dengan setiap lapisannya tersusun atas unit oktahedral dan tetrahedral dengan perbandingan 2 : 1, lihat Gambar 1. Diantara banyak jenis mineral lempung, montmorillonit (termasuk kelompok smektit) merupakan mineral yang paling menarik karena kemampuan mengembang dan kapasitas pertukaran kationnya yang tinggi. Kemampuan pengembangan (*swellability*) bergantung pada kerapatan muatan ruang antar lapisan, kation dalam ruang antar lapis dan khuluk dari senyawa agen pemilar (Mortland, 1968). Bila gaya hidrasi dari kation dalam ruang antar lapisan adalah besar dan kerapatan muatannya rendah, lempungnya bersifat paling mudah untuk melakukan pengembangan. Dalam kondisi preparasi yang baik ruang antar lapisan dapat ditingkatkan menjadi 100 Å°. Sifat mengembang lempung memungkinkan untuk memasukkan ion kompleks yang besar dalam rangka membuat katalis. Informasi tentang ion kompleks yang digunakan dalam interkalasi lempung telah disajikan dalam review oleh Pinnavaia (1983).

Pada lembar tetrahedral, Si^{4+} dapat diganti dengan Al^{3+} sehingga dalam rangkaian unit tetrahedral terjadi kelebihan muatan negatif yang akan disetarakan oleh kation penyeimbang yang bersifat dapat ditukar. Posisi kation yang dapat ditukar ini berada dalam ruang antar lapisannya sehingga montmorillonit bersifat sebagai penukar kation. Bila montmorillonit kontak dengan air atau uap air akan terbentuk kation terhidrat dalam struktur antar lapis yang menyebabkan terjadinya proses pengembangan ruang antar lapis. Besarnya pengembangan struktur lapisan ini tergantung pada jenis kation penyeimbang dalam montmorillonit. Kation terhidrat dengan jari-jari yang besar menghasilkan pengembangan yang besar pula. Fenomena pengembangan (*swelling*) dan sifat penukar kation pada montmorillonit memungkinkan untuk direkayasa secara nano dengan cara proses interkalasi atau proses pilarisasi. Proses pilarisasi dilakukan dengan penambahan polikation logam atau kombinasi surfaktan dan sol logam. Gambar 2 menyajikan proses pengembangan (*swelling*) dalam montmorillonit yang memperlihatkan pengembangan dan penyusutan struktur lapisan dalam montmorillonit setelah penyerapan atau pelepasan molekul air.



Gambar 1. Struktur kristal mineral montmorillonit.



Gambar 2. Proses pengembangan (swelling) dalam montmorillonit.

PROSES PILARISASI

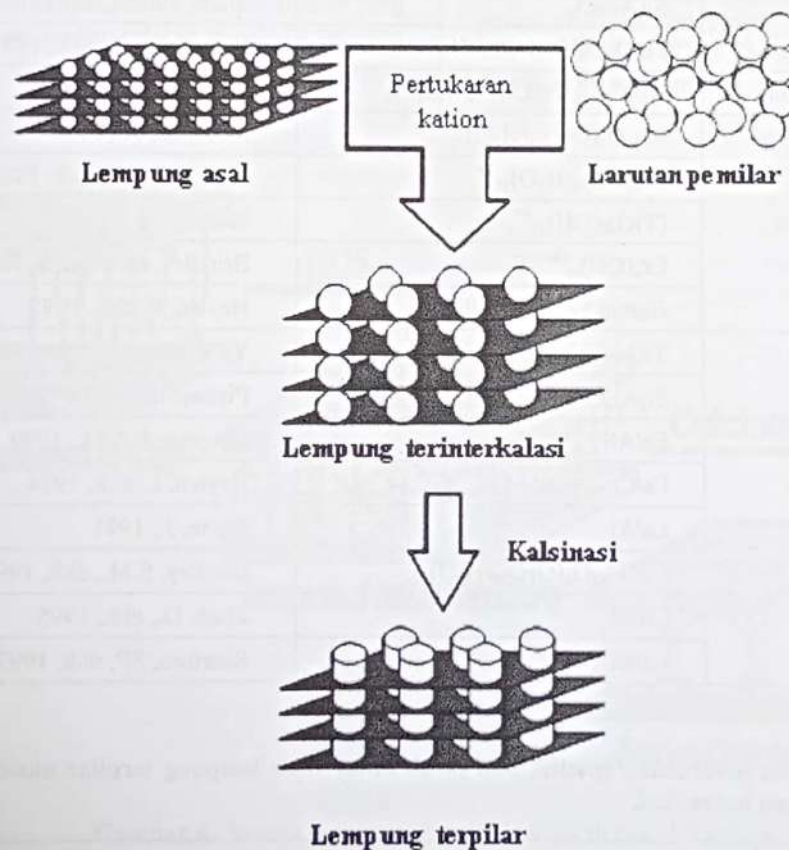
Proses pilarisasi adalah suatu proses rekayasa nano dimana senyawa berlapis diubah menjadi material mikropori atau mesopori dengan tetap mempertahankan struktur berlapisnya. Material hasil dari proses pilarisasi ini disebut dengan senyawa

terpilar atau padatan berlapis terpilar. Senyawa terpilar memiliki sifat yang khas yaitu (i) ruang antar lapisan dalam struktur material ditopang secara vertikal dan tidak rusak pada proses pelepasan pelarut, (ii) minimum peningkatan ruang *basal spacing* akibat proses pilarisasi adalah sebesar diameter molekul nitrogen (N₂), (iii) agen pemilar

memiliki dimensi molekular dan terletak secara lateral pada ruang antar lapisan. Ada dua tahapan proses dalam proses pilarisasi, tahapan pertama adalah proses pertukaran kation antara kation dalam ruang antar lapis (*interlamellar small cations*) dengan ruah kation (*bulky ions*) atau polioksikation dari agen pemilar. Tahapan kedua adalah pembentukan pilar oksida logam dengan cara kalsinasi. Pilar oksida yang terbentuk ini adalah senyawa yang stabil dan terikat kuat pada struktur lapisan lempung.

Ketika lempung didispersikan ke dalam larutan yang berisi senyawa pemilar akan terjadi proses pertukaran kation antara kation penyeimbang dalam lempung dengan kation pemilar sehingga kation pemilar akan masuk pada struktur lapisan lempung. Pada mulanya beberapa molekul organik mampu mempilarisasi ruang antar lapisan dalam

lempung, seperti molekul ion-ion alkil amonium dan 1,4-diaza-disiklo(2,2,2) oktana, dengan menghasilkan ruang antar lapisan dengan *basal spacing* pengembangan sebesar 2,2-4,0 Å. Tetapi pilar yang terbentuk biasanya kurang kuat dan stabilitas termalnya hanya sampai pada suhu 250°C (Vaughan,1998). Sedangkan agent pemilar jenis molekul anorganik menghasilkan pilar yang lebih stabil. Molekul anorganik yang banyak digunakan adalah hidroksi aluminium, aluminium klorohidrol $[Al_13O_4(OH)_{24}]^{7+} (H_2O)_{12}$, hidroksi kromium, larutan zirkonium klorida, larutan besi hidroksi (Han,1997). Skema proses pilarisasi dengan menggunakan senyawa agen pemilar diberikan dalam Gambar 3 dan Tabel 1 menyajikan beberapa senyawa agen pemilar yang sering digunakan. Untuk agen pemilar yang berbeda menghasilkan senyawa pemilar dengan sifat fisis yang berbeda, misal luas permukaan spesifik seperti yang terlihat dalam Tabel 2.



Gambar 3. Skema Proses Pilarisasi dalam lempung.

Mikroporositas yang permanen, luas permukaan dan stabilitas termal yang tinggi adalah sifat-sifat fisis yang dibutuhkan untuk berbagai aplikasi lempung terpilar, terutama untuk kebutuhan sebagai katalis. Lempung terpilar oksida logam Fe,

Al dan Cr tidak memiliki kestabilan termal yang cukup. Montmorillonit yang dipilar dengan oksida logam Fe, Al dan Cr mulai rusak pada suhu 550 °C. Untuk memperoleh senyawa pilar dengan stabilitas yang tinggi dan memiliki luas permukaan yang besar

dikembangkan sintesis montmorillonit terpillar campuran sol SiO_2 Fe_2O_3 oleh Han (1997). Lempung terpillar yang dihasilkan memiliki luas permukaan 850 m^2/gr dengan basal spacing sebesar 60 A° . Meskipun terjadi peningkatan jarak antar lapis yang besar pada lempung terpillar sol silika, pori yang

diperoleh kebanyakan berukuran mikropori yang diameternya kurang dari 10 A° . Diameter pori yang kecil ini disebabkan adanya lapisan ganda partikel sol dalam ruang antar lapisan lempung sehingga ruang kosong dalam ruang antar lapisan menjadi terbatas.

Tabel 1. Agen pemilar yang sering digunakan dalam pembuatan lempung terpillar.

Jenis Agen Pemilar	Contoh Senyawa Pemilar	Nama Pustaka
Kation Organik	alkyl amonium	Barrer, R.M, 1978
	dialkylamonium	Barrer, R.M, 1990
	DABCO	Van Leemput, L, dkk, 1983
Kation Organo Logam	Co(en)_3^{3+}	Knudson MJ, Jr, dkk, 1974
	M (2,2 biperidin) kompleks	Berkheiser VE, dkk, 1977
	M (o-fenantrolin) kompleks	Loeppert RH, Jr., dkk, 1979
	Si(Acac)_3^{3+}	Endo, T., dkk, 1981
	$\text{Fe}_3\text{O(OCOCH}_3)_6 \text{CH}_3\text{COOH}^+$	Yamanaka, S., dkk, 1984
Kluster Logam	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$, $\text{Mo}_8\text{Cl}_8^{n+}$	Pinnavaia, TJ, 1986
Polioksikation	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$,	Molinar, A., 1994
	$\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{7+}$,	Yamanaka, S., dkk, 1987
	$(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}^{4+}$,	Sterte, J., 1986
	$\text{Cr}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$,	Brindley, G.W., dkk, 1979
	Garam Fe terhidrolisa	Heylen, I., dkk, 1995
Sol Oksida	TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol	Yamanaka, S., dkk, 1988
	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_6(\text{OH})_6$ atau imogilit	Pinnavaia, TJ, 1992
Pilar Oksida Logam	Fe/Al	Bergaya, F., dkk, 1993
	Fe/Cr, Fe/Zr	Heylen, I., dkk, 1994
	La/Al	Sterte, J., 1991
	Ga $\text{Al}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$	Bradley, S.M., dkk, 1992
	Cr/Al	Zhao, D., dkk, 1995
	LaNiO _x	Skaribas, SP, dkk, 1992

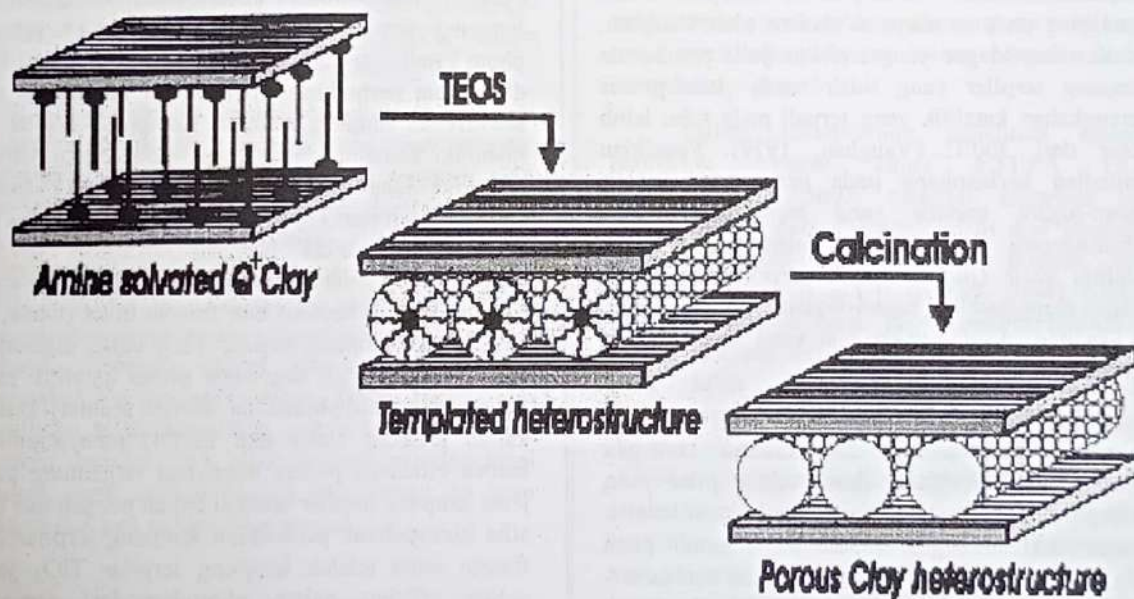
Tabel 2. Luas permukaan spesifik dan jarak antar lapis lempung terpillar oksida logam yang bervariasi.

Senyawa Pilar	Luas Permukaan Spesifik (m^2/gr)	Jarak antar lapisan (A°)
Al_2O_3	200 – 400	7 – 10
ZrO_2	200 – 300	4 – 14
Cr_2O_3	± 300	± 12
Fe_2O_3	100 – 300	± 15 dan mesopori
TiO_2	± 300	± 14 – 18 dan mesopori

Dalam upaya meningkatkan kualitas ukuran pori dalam lempung terpillar silika, Han dan Choy (1998) melakukan penelitian lanjutan dengan memodifikasi struktur pori ruang antar lapisan montmorillonit dengan menggunakan surfaktan sebagai senyawa *template* organik (cetakan dari senyawa organik). Tiga jenis surfaktan kationik yang digunakan, yaitu *oktadecyl ammonium chloride*, *trimethylstearyl ammonium chloride* dan *distearyldimethyl ammonium chloride*. Ketiga surfaktan kationik tersebut memiliki ukuran dan geometri molekular yang berbeda. Selama interkalasi surfaktan, sebagian dari partikel sol campuran silika dan besi akan digantikan dan ditata ulang oleh surfaktan yang berfungsi sebagai cetakan molekular. Dalam proses kalsinasi pada 550°C cetakan molekular senyawa organik akan hilang dan menghasilkan lempung terpillar sol dengan ukuran pori yang lebih besar dengan bentuk yang terkontrol. Lempung terpillar sol campuran SiO_2 Fe_2O_3 yang diperoleh memiliki luas permukaan dan volume yang bervariasi sesuai dengan cetakan molekular senyawa organik yang digunakan. Untuk surfaktan kationik

oktadecyl ammonium chloride, *trimethylstearyl ammonium chloride* dan *distearyldimethyl ammonium chloride*, luas permukaan dan volume pori lempung terpillar yang dihasilkan masing-masing adalah $767 \text{ m}^2/\text{gr} - 1,45 \text{ ml/gr}$, $705 \text{ m}^2/\text{gr} - 0,63 \text{ ml/gr}$ dan $752 \text{ m}^2/\text{gr} - 0,83 \text{ ml/gr}$, sedangkan tanpa surfaktan hanya memiliki luas permukaan dan volume pori $540 \text{ m}^2/\text{gr} - 0,39 \text{ ml/gr}$.

Pinnavaia (1998) melakukan penelitian pada lempung jenis saponit guna mensintesis *Porous Clay Heterostructure* (PCH) dengan menginterkalasikan *cetyltrimethylammonium* (CTMA) sebagai penukar kation dan *decylamine* sebagai ko-surfaktan untuk menghasilkan organoclay yang disebut dengan *Q' clay* dan kemudian molekul TEOS sebagai agen pemilar ditambahkan. Penghilangan alkilamonium dan ion ammonium kwarterner pada proses kalsinasi menghasilkan PCH dengan basal spacing 33-35 Å, luas permukaan 800-920 m^2/gr dan volume mikropori sebesar 0,38-0,44 ml/gr. Interkalasi atau proses pilarisasi dan proses kalsinasi memberikan sifat asam pada PCH. Skema pembentukan PCH diberikan dalam Gambar 4.



Gambar 4. Skema pembentukan PCH dengan templat galeri.

Rofiq, A. (2004) dan Harno (2004) telah berhasil mensintesis dua jenis bentonit terpillar sol silika dengan bahan dasar bentonit alam. Untuk jenis pertama dilakukan dengan cara menginterkalasikan *cetyltrimethylammonium* (CTMA) dan sol silika TEOS, sedangkan jenis kedua dilakukan dengan cara menginterkalasikan *tridecyltrimethylammonium*

(DTMA) dan sol silika TEOS. Kedua jenis bentonit terpillar sol silika memiliki luas permukaan kira-kira sebesar 197 – 400 m^2/g , dimana bentonit alamnya hanya memiliki luas permukaan sebesar 70 m^2/g . Uji adsorpsi kedua bentonit pilar tersebut pada adsorpsi pengotor pada minyak daun cengkeh menunjukkan hasil yang sangat memuaskan.

KEGUNAAN DAN APLIKASI LEMPUNG TERPILAR

Kegunaan dan aplikasi utama lempung terpilal adalah dalam bidang katalis dan adsorpsi. Sifat keasaman dari sisi aktif lempung terpilal adalah sifat yang sangat penting untuk diperhatikan dalam upaya mengontrol reaksi katalisasi. Sedangkan dalam adsorpsi sifat keasaman ini penting sebagai gaya pengendali terjadinya adsorpsi, khususnya untuk adsorbat terlarut yang bermuatan positif. Dalam bagian sub bab ini akan dibahas beberapa hal tentang kegunaan dan aplikasi dalam bidang katalis dan adsorpsi, termasuk beberapa hasil penelitian yang telah dilakukan di Kelompok Riset Material Anorganik, Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia F.MIPA UGM Yogyakarta.

Kegunaan dan Aplikasi Dalam Bidang Katalis

Lempung terpilal pertama kali dibuat pada akhir tahun 1974 dalam suatu program untuk menemukan katalis baru untuk perengkahan minyak bumi sebagai pengganti zeolit yang memiliki keterbatasan dalam ukuran pori dan luas permukaan. Penelitian pada awalnya dilakukan oleh Vaughan, Lussier dan Magee yang terfokus pada pembuatan lempung terpilal yang tidak rusak pada proses perengkahan katalitik yang terjadi pada suhu lebih besar dari 300°C (Vaughan, 1979). Penelitian kemudian berkembang pada penggunaan katalis logam-logam transisi yang memiliki aktivitas dehidrogenasi yang tinggi dalam perengkahan katalitik zair (*fluid catalytic cracking* = FCC) dengan menggunakan logam-logam Si, Al, B, Zr, Ti, P, Mg dan oksida-oksida lain yang menunjukkan sifat asam (Vaughan, 1988).

Sifat katalitik dari lempung terpilal tergantung pada khuluk dari struktur kerangka alumina dalam lempung dan struktur pilar yang biasanya menentukan reaktivitas permukaan katalis. Muatan dari kerangka silikat berpengaruh pada reaktivitas lempung dan keberadaan pilar dari unsur-unsur logam transisi, seperti Fe, Ni, Ti, Cu dalam struktur lempung sangat berguna dalam mendorong terjadinya reaksi-reaksi organik dalam lempung terpilal. Lempung terpilal-Al yang teremban dengan logam Fe telah berhasil digunakan sebagai katalis dalam degradasi phenol menjadi cathecol dan hidroquinolin (Leatief dkk, 2002). Penggunaan Fe sebagai logam pengemban dalam pembuatan katalis dikarenakan logam Fe lebih bersifat ramah lingkungan dibanding dengan logam Ni, V dan Cu.

Lempung terpilal bentonit aluminum dengan logam Ni teremban sebagai katalis perengkah

hidrogen minyak bumi telah berhasil disintesis oleh Darmawan (2002). Katalis tersebut mampu mengkonversi fraksi C₁₈-C₂₅ dari minyak bumi walaupun hanya sebesar 20-30%. Hal ini mungkin disebabkan oleh keterbatasan ukuran rongga yang dimiliki oleh lempung terpilal aluminium dan stabilitas termal yang hanya 500°C. Bertitik tolak fakta tersebut dikembangkan sintesis lempung terpilal lain yang memiliki ukuran rongga yang lebih besar, yaitu lempung terpilal sol silika dengan logam nikel teremban (Darmawan, 2003). Katalis baru ini mampu mengkonversi fraksi C₁₈-C₂₅ dari minyak bumi sebesar 34-69 % tergantung pada jumlah logam nikel dalam katalis karena jumlah nikel menentukan derajat keasaman katalis.

Kegunaan dan Aplikasi dalam Bidang Foto Katalitik

Kegunaan dan aplikasi lempung terpilal dalam bidang fotokatalitik telah berhasil dikaji oleh banyak peneliti. Salah satunya adalah lempung terpilal TiO₂ yang memiliki struktur mesopori dengan pilar partikel kecil TiO₂ dalam ukuran nano meter ada dalam ruang antar lapisan silikat lempung. Partikel nano meter kecil TiO₂ menyebabkan lempung terpilal TiO₂ dapat digunakan sebagai photo katalis., sedangkan struktur pore dan sifat fisis dan kimia permukaan menentukan reaktivitas dan selektivitas lempung terpilal. Lempung terpilal ini memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi karena memiliki luas permukaan spesifik yang besar. Lempung terpilal TiO₂ yang bersifat tidak suka air (*hydrophobic*) telah berhasil disintesis dengan menggunakan bahan dasar lempung montmorillonit, saponit, fluorin hectorit dan fluorin mika (Ooka, C. dkk, 2004). Lempung terpilal TiO₂ dapat digunakan untuk adsorpsi dan degradasi photo katalitik ester phtalat (di-n.butil phtalat dan dimetil phtalat). Dalam kajian tersebut Ooka dkk (2004) menyimpulkan bahwa efisiensi proses degradasi tergantung pada jenis lempung terpilal sebagai bahan pengemban dan sifat hidropobitas permukaan lempung terpilal dan fluorin mika adalah lempung terpilal TiO₂ yang paling efisien dalam photodegradasi senyawa organik dalam air. Keberhasilan fluorin mika terpilal TiO₂ dalam degradasi heksaklorosiklohexana juga telah berhasil ditemukan (Murayama, H, 2002). TiO₂ kristal telah berhasil disintesis oleh Ooka (1999) dalam montmorillonit terpilal dengan cara hidrotermal dengan menjaga porositas lempung terpilal tidak berubah. Ukuran partikel TiO₂ kristal yang dihasilkan sebesar 40-90 Å sesuai dengan kondisi reaksi hidrotermalnya. Sifat fotokatalitik diuji untuk degradasi trikholoroetilen dalam air, lempung montmorillonit terpilal TiO₂ kristal

memberikan aktivitas katalitik yang tinggi. Kristalisasi secara hidrotermal meningkatkan kemampuan fotokatalitik dari lempung terpillar.

Sejak Fujishima dan Honda melaporkan peruraian photo katalitik molekul air oleh elektroda TiO_2 (1972). Bubuk TiO_2 banyak digunakan untuk menghilangkan polutan berbahaya dengan cara photo katalisasi. Hidrogen telah berhasil diuraikan dari air dengan cara meradiasi suspensi TiO_2 dengan ultra violet (Abe, T., dkk, 1999). Seperti telah diketahui bahwa kandungan sinar ultra violet pada sinar matahari yang sampai pada permukaan bumi adalah sangat kecil dan intensitasnya maksimum sebesar 470 nm. Sehingga pengembangan fotokatalis dengan sumber radiasi sinar ultra violet dalam rangka menghasilkan hidrogen menjadi mahal karena tidak dapat memanfaatkan sumber radiasi murah yang berasal dari sinar matahari. Berdasarkan asumsi tersebut, Dhanalakshmi (2000) mengembangkan katalis stabil fotokimia untuk menghasilkan dihidrogen dari air dengan menggunakan sinar tampak yang berasal dari sinar matahari. Fotokatalis tersebut disintesis dengan cara sensitisasi (*sensitization*) permukaan katalis Pt/TiO_2 dengan senyawa zat warna kompleks ruthenium 4,4-dikarboksi,2,2-bipiridin 2,3-bis-(2-piridil)-quinoxaline ($[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{dpg})]^{2+}$) dalam upaya meningkatkan efisiensi reduksi air.

Dalam upaya mengembangkan fotokatalis untuk reaksi dengan menggunakan sinar tampak, disintesis photo katalis lempung terpillar TiO_2 dengan bahan dasar lempung bentonit alam Indonesia (Thio, K.H, 2004). Uji unjuk kerja fotokatalitik dari katalis lempung bentonit terpillar TiO_2 dilakukan untuk degradasi senyawa zat warna dengan menggunakan sinar matahari sebagai sumber cahaya. Sebagai model senyawa zat warna digunakan larutan metil orange. Dalam unjuk kerja penelitian telah dibuktikan bahwa katalis lempung bentonit terpillar TiO_2 telah berhasil mendegradasi larutan metil orange dengan konsentrasi 10 ppm selama dua jam radiasi sinar tampak.

Kegunaan dan Aplikasi dalam Bidang Adsorpsi

Aplikasi lempung terpillar dalam memisahkan molekul-molekul dari campurannya telah banyak dilaporkan oleh para peneliti. Cheng dan Yang (1995) memisahkan N_2 dari O_2 dari udara dengan menggunakan lempung terpillar-Li. Mishael, dkk (1999) melaporkan penggunaan lempung terpillar untuk menyerap kation organik, zat warna (dyes) dan turunan benzil, sedangkan Sychev dkk (20001) memakai lempung terpillar-Cr untuk memisahkan

bensen dari campuran bensen dan air. Aplikasi tersebut didasarkan pada kesesuaian ukuran pori lempung terpillar dengan ukuran molekul yang akan dipisahkan.

Dalam beberapa tahun terakhir ini pemanfaatan lempung aktif sebagai adsorben untuk menghilangkan zat warna mulai diteliti oleh para ilmuwan. Orthman (2000) telah menggunakan beberapa jenis lempung teraktivasi, misal lempung teraktivasi asam, lempung anion hydrotalcite, lempung terpillar Al_3 dan Porous Clay Heterostructure (PCH) untuk mengadsorpsi zat warna sintetik seperti acid blue 29, basic blue 66, reactive blue 4, disperse red 1, eosin B dan Thioflavin T. Kemampuan adsorpsi PCH pada zat warna kationik lebih besar daripada zat warna anionik karena permukaan PCH memiliki sifat sebagai muatan negatif.

Dias dan Santos (2001) melakukan penelitian dengan cara mengaktivasi lempung smektit dengan menggunakan HCl dan H_2SO_4 dan kemudian digunakan untuk menghilangkan warna minyak kedelai, minyak jarak, minyak biji kapas, minyak jagung dan minyak bunga matahari. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa lempung teraktivasi asam mempunyai kemampuan yang bagus untuk menghilangkan zat warna pengotor dalam minyak nabati tersebut.

Dalam laboratorium penelitian material anorganik jurusan kimia F.MIPA UGM dikembangkan sintesis material adsorben baru dengan bahan dasar bentonit alam dan kemudian digunakan untuk menjernihkan minyak daun cengkeh (Rofiq, A.,2004) (Harno, 2004). Sintesis material adsorben baru, yaitu bentonit terpillar sol silika, disintesis berdasarkan metoda Kwon (2001) yang telah dimodifikasi dengan mengganti dodecylamine sebagai cetakan molekular organik dengan *tridecyltrimethylammonium bromide* (DTMA) dan penambahan sol TEOS (*Tetra Etyl Ortho Silicate*) dilakukan secara bertahap. Dari hasil penelitian yang dilakukan diperoleh hasil bahwa material adsorben memiliki luas permukaan yang bervariasi dari 274 – 400 m^2/gr dengan distribusi pori sebesar 60% untuk ukuran pori 17-40 A° dan sebanyak 40% untuk ukuran pori 40-100 A° . Adsorben tersebut telah digunakan dengan sukses untuk menjernihkan 100 ml minyak cengkeh per gram adsorben. Sebagai perbandingan bentonit alam sendiri tidak mampu digunakan untuk menjernihkan pengotor dalam minyak daun cengkeh, sedangkan dengan pilar senyawa hidrolisa logam besi, 1 gram adsorben bentonit terpillar besi hanya mampu menjernihkan 20 ml minyak daun cengkeh.

KESIMPULAN

Teknologi nano pada lempung telah berhasil mengubah lempung menjadi material baru dengan berbagai variasi aplikasi yang sangat berguna bagi masa depan kehidupan manusia. Peluang penelitian dalam rangka mensintesis katalis lempung terpillar baru bagi reaksi perengkahan hidrogen untuk fraksi berat hidro karbon minyak bumi adalah masih terbuka lebar. Karena hingga saat ini berdasarkan kajian pustaka penulis belum didapat informasi tersebut tentang penelitian sejenis. Termasuk didalamnya mensintesis katalis baru bagi reaksi perengkahan hidrogen fraksi berat hasil pirolisis asphalt. Katalis atau adsorben yang disintesis dari lempung alam memiliki keunggulan kompetitif karena material lempung sebagai bahan dasar mudah didapat dan harganya murah, khususnya lempung bentonit yang jumlahnya berlimpah di Indonesia. Dalam upaya pemanfaatan sumber daya mineral bagi kehidupan bangsa, khususnya bentonit dan zeolit, sudah saatnya pemikiran dibentuknya institusi penelitian yang mengkhususkan dalam penelitian tentang aplikasi teknologi nano dalam upaya merubah material alam menjadi material baru yang lebih bermanfaat bagi kehidupan bangsa.

DAFTAR PUSTAKA

1. ABE, T., SUZUKI, E., NAGOSHI, K., MIYASHITA, K., KANEKO, M., *J. Phys. Chem.*, 103, 1119, 1999.
2. BARRER, R.M., *Zeolites and Clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978.
3. BARRER, R.M., dalam MITCHELL, *Pillared Layered Structure ; Current Trends and Application*, Elsevier Science Publishers, London, 1990.
4. BERGAYA, F., HASSOUN, N., BARRAULT, J., GATINEAY, L., *Clay Mineral*, 28, 109, 1993.
5. BERKHEISER VE, MORTLAND, M.M., *Clays and Clays Mineral*, 25, 105, 1977.
6. BRADLEY, S.M., KYDD, R.A., YAMDAGNI, R., FYFE, C.A., dalam VANSANT, E.F. (ed.) *Separation Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
7. BRINDLEY, G.W., YAMANAKA, S., *American Mineral*, 64, 830, 1979.
8. DIAZ, F.R.V., SANTOS, P.S., *Quim. Nova*, 24, 345, 2001.
9. DARMAWAN, A., *Sintesis Katalis Lempung Terpillar Aluminium Berpengemban Ni dari Lempung Bentonit Alam Boyolali untuk Hidrorengkah Fraksi Minyak Berat Minyak Bumi Minas*, Tesis S-2 Program Studi Kimia Fakultas Pasca Sarjana Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, 2002.
10. DARMAWAN, A., ARRYANTO, Y., *Sintesis Katalis Mesopori Lempung Terpillar Sol Silika Berpengemban Ni dari Lempung Bentonit Alam Boyolali untuk Hidrorengkah Fraksi Minyak Berat Minyak Bumi Minas*, Laporan Penelitian Hibah Pekerti Tahun Anggaran 2003, Direktorat P3M, Dirjen Dikti, Departemen Pendidikan Nasional, 2003.
11. ENDO, T., MORTLAND, M.M., PINNAVAIA, T.J., *Clays and Clays Mineral*, 29, 153, 1981.
12. FUJISHIMA, A., HONDA, K., *Nature*, 37, 238, 1972.
13. GRIM, R.E., *Clay Mineralogy*, Second Edition, Mc Graw hill Book Company, New York, 1968.
14. HAN, Y.S., MATSUMOTO, H., YAMANAKA, S., *Chem. Mater*, 8, 2013, 1997.
15. HAN, Y.S., CHOI, J.H., *J. Mater. Chem.*, 8, 1459, 1998.
16. HARNO, *Sintesis Lempung Terpillar Silika Dengan Metoda "Preswelling" dari Bentonit Alam Punung Pacitan dan Uji Pemanfaatannya dalam Penjernihan Minyak Daun Cengkeh*, Skripsi S-1, Jurusan Kimia, F.MIPA UGM, Yogyakarta, 2004.
17. HEYLEN, I., MAES, N., MOLINARD, A., VANSANT, E.F., dalam VANSANT E.F., (ed) *Separation Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
18. HEYLEN, I., VANHOOF, C., VANSANT, E.F., *Microporous Material*, 5, 53, 1995.
19. KNUDSON M.J., JR., MCATEE, J.L. JR., *Clays and Clay Mineral*, 22, 59, 1974.
20. KWON, O.Y., PARK, K., JEONG, S., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 678, 2001.
21. LETAIEF, S, CASL, B., ARANDA, P., MARI ANGELES, M.L, HITZKY, E.R, *Applied Clay Science*, 22, 263, 2003.

22. LOEPPERT RH, JR., MORTLAND, M.M., PINNAVAIA, T.J., *Clays and Clay Mineral*, 27, 201, 1979.
23. MOLINARD, A., *Physicochemical and Gas Adsorption Properties of Ion Exchanged Alumina Pillared Clays*, Phd thesis, University of Antwerp, Belgia, 1994.
24. MORTLAND, M.M., *Trans 9th Int. Congr. Soil. Science*, 1, 691, 1968.
25. MURAYAMA, H., SHIMIZU, K., TSUKADA, N., SHIMADA, A., KODAMA, TATSUYA dan KITAYAMA, Y., *Chem. Commun.*, 2678, 2002.
26. ORTHMAN, J., *Adsorption Studies : Development of Superior Adsorbents from Bentonite to Remove Colour Organics*, Individual Inquiry, 2000.
27. PINNAVAIA, T.J., *Science*, 220, 365, 1983.
28. PINNAVAIA, T.J., dalam SETTON, R., (eds.) *Chemical Reaction in Organic and Inorganic Constrained Systems*, Reidel, Boston, 1986.
29. PINNAVAIA, TJ, dalam OCELLI M.L., ROBSON, H.E., (eds.) *Expanded Clays and Other Micro Porous Solids*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
30. PINNAVAIA, T. J. , GALARNEAU, A.H., BARODAWALLA, A.F., *United State Patent*, 5, 834, 391, 1998.
31. ROFIQ, A., *Pembuatan Adsorben Lempung Terpillar Silika Dengan Metoda Cetakan Molekul Organik dan Aplikasinya Pada Proses Penjernihan Minyak Daun Cengkeh*, Skripsi S-1, Jurusan Kimia, F.MIPA UGM, Yogyakarta, 2004.
32. SKARIBAS, S.P., POMONIS, P.J., GRANGE, P., DELMON, B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 88, 3217, 1992.
33. STERTE, J., *Clays and Clay Mineral*, 34, 658, 1986.
34. STERTE, J., *Clays and Clay Mineral*, 39, 167, 1991.
35. THIO, K. H., *Sintesis Lempung Bentonit Terpillar Sol TiO₂ dengan Cara Sol Gel dan Aplikasinya pada Reaksi Degradasi Larutan Metil Orange*, Skripsi S-1, Jurusan Kimia, F.MIPA UGM, Yogyakarta, 2004.
36. VAUGHAN, D.E.W, LUSSIER, R.J. dan MAGEE, J.S. Jr., *US Patent* 4, 176, 90, 1979.
37. VAUGHAN, D.E.W., *Pillared Clays - A historical Prespective*, *Catalysis Today*, 2, 187-198, 1988.
38. VAN LEEMPUT, L, STUL, M.S., MAES, A., UYTTERHOEVEN, J.B., CREMERS, A., *Clays and Clay Mineral*, 31, 261, 1983.
39. YAMANAKA, S., DOI, T., SAKO, S., HATTORI, M., *Mat. Res Bull*, 19, 161, 1984.
40. YAMANAKA, S., NISHIHARA, T., HATTORI, M., *Mater. Chem.Phys.*, 17, 87, 1987.
41. YAMANAKA, S., NISHIHARA, T., HATTORI, M., *Mater. Res Soc Symp Proc* 111, Pittsburgh, 283, 1988.
42. ZHAO, D., YANG, Y., GUO, X., *Zeolites*, 15, 58, 1995.

TANYA JAWAB

Dr. Usman

- Lempung yang berasal dari tempat yang berbeda, apakah berbeda cara preparasinya, terutama yang mengandung logam-logam transisi?
- Konduktor dan semikonduktor dari lempung, bagaimana sifatnya dan bagaimana dengan forbidden band sehubungan dengan aplikasinya?

Yateman Arryanto

- Berdasarkan lokasi yang berbeda lempung memiliki komposisi mineral yang berbeda pula, apalagi faktor proses geologi dan waktu yang berbeda. Untuk lempung dengan kandungan utama mont morilonit; perlakuan preparasinya relatif sama. Kecuali jika diinginkan mengusir logam-logam yang ada dalam lempung dengan proses pertukaran kation.
- Sifat konduktor dan semikonduktor lempung akan terjadi jika kita menginter kolasi logam-logam yang memiliki elektron tak berpasangan, misal Fe²⁺ dan Fe³⁺ sebagai Fe₂O₃, Cd²⁺ sebagai CdS. Sifat konduksi ini dapat diamati pada daerah $\lambda = 470 \mu\text{m}$, khususnya untuk TiO₂ dalam lempung.

Karyono

- Apakah struktur layer kristal lempung sama atau berbeda?
- Apakah struktur layer itu tersusun atas silikat atau silikat aluminat?
- Apakah hasil rekayasa lempung merubah kerangka silikat atau tidak?

Yateman Arryanto

- Lempung adalah penamaan yang bersifat umum. Lempung terdiri atas mineral-mineral dengan komposisi kimia dan struktur yang tertentu.

Misal, mineral montmorilonit tersusun atas layer struktur aluminium okta hedra dan tetra hedra silikat dengan perbandingan 1 : 2, sedangkan untuk perbandingan 1 : 1 disebut mineral mika.

- Layer struktur dari lempung tersusun atas silikat dan kemungkinan juga ada sebagai silikat aluminat.
- Rekayasa lempung dapat merubah ukuran layer atau pori tanpa merubah sifat kimia layer itu sendiri, terutama untuk proses pilarisasi. Tetapi layer silikat juga dapat dirubah dengan cara rekayasa surface dengan ditambah TMS.