

## EKSFOLIASI LAPISAN $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$ DAN UJI AKTIVITAS KATALITIKNYA PADA PEMBENTUKAN ETIL ASETAT

Atiek Rostika Noviyanti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran  
Jl. Raya Bandung-Sumedang km. 21 Jatinangor, Sumedang 45363 - Jawa Barat, Indonesia  
Alamat korespondensi: atiek.noviyanti@unpad.ac.id

---

**Abstrak:** Penggunaan asam cair sebagai katalis di industri kimia sekurang-kurangnya menimbulkan dua masalah yaitu biaya produksi (karena asam tidak bisa digunakan ulang) dan masalah limbah yang dapat mencemari lingkungan. Kondisi ini mendorong pencarian pengganti asam cair dengan suatu katalis asam padat yang memiliki kestabilan tinggi dan merupakan suatu asam Brønsted kuat. Penelitian ini bertujuan memperoleh suatu asam kuat berupa lembaran  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$  yang tereksfoliasi (EHBBT). Lembaran EHBBT diperoleh dari eksfoliasi lapisan asam  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$  yang sebelumnya dikonversi dari fasa Aurivillius ( $BaBi_4Ti_4O_{15}$ , BBT) melalui pelepasan lapisan bismutoksida. Struktur, morfologi dan luas permukaan EHBBT dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X, SEM, dan metode BET. Luas permukaan lapisan HBBT adalah  $21,072 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , dan lembaran EHBBT mencapai  $57,53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Aktivitas katalitik lembaran EHBBT dibuktikan pada reaksi pembentukan etil asetat dengan indeks refraksi 1,3625. Pada umumnya material yang dihasilkan memiliki aktivitas katalitik yang lebih tinggi dibandingkan material yang tidak dieksfoliasi. Kebanyakan material hasil eksfoliasi juga dapat digunakan berulang tanpa mengurangi kinerjanya.

*Kata kunci:* Fasa Aurivillius, Lapisan Bismut Oksida, Exfoliasi,  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$ , Pelepasan Selektif.

**Abstract:** The use of liquid acids as catalysts in chemical industry generates at least two problems, namely the high cost of production (because the acids are not re-useable) and the problem of pollution to the environment caused by the waste. These conditions prompted a search for solid acid catalysts, which are required to be strong Bronsted acids with high stability, as substitutes for liquid acids. The purpose of this study was to prepare  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$  exfoliated sheets (EHBBT) by exfoliating layered  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$  through soft-solution processing. Layered  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$  was prepared from Aurivillius phases ( $BaBi_4Ti_4O_{15}$ , BBT) through selective leaching of bismuth oxide sheets. EHBBT has been characterized using X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), and the Brunauer, Emmet, and Teller (BET) methods. The surface area of the layered HBBT was found to be only  $21.072 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , as compared to that of EHBBT sheets which reached  $57.534 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . The acid catalytic activity of EHBBT sheets has been demonstrated through the reaction formation of ethyl acetate with a refractive index of 1.3625. In general, the materials had a much higher catalytic activity than the non-exfoliated acid-exchanged layered materials had. Most of the materials could be recycled several times without loss of their performance.

*Keywords:* Aurivillius Phases, Bismuth Oxide Sheets, Exfoliation,  $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$ , Selective Leaching

---

### PENDAHULUAN

Reaksi kimia di industri kimia seperti reaksi alkilasi, esterifikasi, isomerisasi, dan hidrolisis dikatalisis secara homogen oleh suatu asam cair seperti asam sulfat, alumunium klorida, hidrogen fluorida, dan asam fosfat. Katalis asam cair mempunyai beberapa kekurangan seperti sifat korosif terhadap peralatan sehingga dibutuhkan perawatan antikorosi, sulit dipisahkan dari reaktan setelah reaksi selesai sehingga tidak dapat dipakai kembali dan menghasilkan banyak limbah. Katalis heterogen (katalis asam padat) merupakan salah satu solusi untuk mengatasi kekurangan katalis cair.

Salah satu katalis asam padat yang saat ini sudah dikenal diperoleh dari fasa Aurivillius yaitu asam niobat ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) suatu asam Brønsted yang sudah banyak digunakan di industri pada produksi metil *tert*-butil eter, metil metakrilat, dan 2,5-dimetil-2,4-heksadiena. Asam Brønsted padat lain diperoleh dari konversi fasa Aurivillius  $HNb_3O_8$  yang memiliki

kemampuan asam yang lebih baik dibandingkan asam niobat (Tagusagawa *et al.*, 2009 & Takagaki, *et al.*, 2005). Asam padat  $HNb_3O_8$  hasil eksfoliasi memiliki daya katalitik enam kali lebih baik pada reaksi esterifikasi daripada asam  $HNb_3O_8$  yang tidak dieksfoliasi. Pada paper ini dilaporkan eksfoliasi barium bismut titanat terprotonasi ( $H_2BaBi_2Ti_4O_{13}$ , HBBT) fasa Aurivillius lapis empat, karena sepanjang penelusuran literatur belum pernah dilaporkan. Selain itu juga dipaparkan uji katalitiknya terhadap reaksi esterifikasi.

### BAHAN DAN METODE

Untuk memperoleh EHBBT dilakukan sintesis bertahap yang dimulai dari sintesis BBT, yang dilanjutkan dengan protonasi untuk memperoleh HBBT. Bahan-bahan yang digunakan harus kemurnian tinggi yaitu barium karbonat (Aldrich; 99,98%), bismut oksida, titanium oksida (Aldrich; 99,999%). Untuk protonasi BBT menjadi HBBT

diperlukan asam klorida, air suling. Eksfoliasi HBBT menjadi lembaran HBBT dilakukan dengan memasukkan *n*-butilamina pada lapisan struktur HBBT. Pengujian daya katalitik EHBBT dilakukan pada reaksi esterifikasi.

Untuk sintesis BBT digunakan tungku yang memiliki daerah kerja pada 750-1200°C. Penentuan struktur BBT, HBBT dan HBBT tereksfoliasi dilakukan dengan difraktometer sinar-X (XRD, PW1710) dan spektroskopi infra merah (FTIR, IR PRESTIGE-21 SHIMADZU), sedangkan morfologi dilakukan dengan *scanning Electron Microscope* (SEM, JEOL JSM-6360LA). Refraktometer ATAGO 1T digunakan untuk menentukan ester yang terbentuk pada reaksi esterifikasi.

#### **Sintesis BBT dengan metode reaksi kimia padat**

BBT disintesis dari 0,4215 g barium karbonat, 1,9902 g bismut oksida dan 0,6825 g titanium oksida. Campuran pereaksi digerus menggunakan mortar dan pestel (*agate*) selama 15 menit dengan bantuan aseton untuk mempermudah kontak antar reaktan dan memperkecil ukuran partikel. Campuran dimasukkan ke dalam krus alumina dan dibakar pada suhu 750, 900, 1050 dan 1100°C secara bertahap masing-masing selama 24 jam. Penggerusan ulang dilakukan pada setiap tahap pembakaran.

#### **Konversi BBT dengan asam**

Konversi BBT ke dalam bentuk asamnya dilakukan dengan mereaksikan 0,5 g BBT dengan 100 mL asam klorida 1 M yang dilakukan pada suhu ruang (Noviyanti & Ismunandar, 2006). Campuran pereaksi kemudian diaduk pada suhu ruang selama 12 hari. Produk yang terbentuk dicuci sebanyak dua kali dengan 30 mL air suling dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 120°C selama 24 jam. Produk asam yang terbentuk dinamakan HBBT.

#### **Eksfoliasi Barium bismuth titanat terprotonasi (HBBT)**

Eksfoliasi HBBT diperoleh dengan mereaksikan 0,5 g HBBT dengan 100 mL *n*-butilamina 0,5 M. Campuran pereaksi kemudian diaduk pada suhu ruang selama 15 hari, kemudian campuran disentrifugasi dan didekantasi. Endapan yang diperoleh dimasukkan ke dalam 30 mL larutan asam klorida (1M) dan didekantasi kembali. Endapan lembaran HBBT dicuci sebanyak dua kali dengan 30 mL air suling. Endapan hasil dekantasi dikeringkan di dalam oven pada 120°C selama 24 jam. Produk yang terbentuk merupakan HBBT tereksfoliasi .

#### **Karakterisasi**

Struktur produk yang diperoleh pada tahap sintesis, protonasi dan eksfoliasi dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X serbuk (PW 1710), sumber radiasi Cu-K $\alpha$  dengan filter Ni. Untuk mengetahui adanya proton pada strukturnya, produk dikarakterisasi dengan spektroskopi infra merah (IR

PRESTIGE-21 SHIMADZU), sedangkan morfologinya dikarakterisasi dengan SEM.

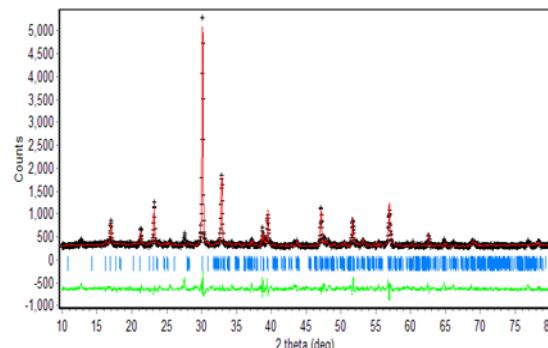
Pengukuran luas permukaan lembaran HBBT dilakukan dengan *Gas Sorbtion Analyzier* dengan metode Brunauer, Emmet, Teller (BET). Sebanyak 0,2 g sampel lembaran HBBT kering dimasukkan ke dalam tempat sampel alat BET.

#### ***Uji Katalitik Melalui Reaksi Esterifikasi Pembentukan Etil Asetat***

Aktivitas katalitik dari lembaran HBBT ditentukan dengan reaksi esterifikasi pembentukan etil asetat. Sebanyak 0,2 g katalis EHBBT (dipanaskan terlebih dahulu pada 120°C sebelum digunakan) dimasukkan ke dalam campuran 12 mL asam asetat dan 15 mL etanol. Pada campuran dilakukan refluks dan distilasi, hasil ester yang terbentuk dianalisis dengan menggunakan refraktometer.

#### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Untuk memastikan struktur BBT hasil sintesis, difraktogram XRD BBT diolah dengan metode Le Bail dari *software Rietica* yang hasilnya ditunjukkan pada Gambar 1..



**Gambar 1.** Plot Le Bail difraktogram BBT, data percobaan (+), data perhitungan (garis merah), dan selisih antara data percobaan dengan perhitungan (garis hijau) yang indeks dengan grup ruang  $A2_{1}am$  (ortorombik).

Dari plot Le Bail terlihat data percobaan dan data hitung nampak berimpit menandakan bahwa struktur hasil sintesis sesuai dengan struktur BBT standar (PDF ICSD No. 35-0757). Kemiripan struktur hasil sintesis dengan struktur standar diperkuat dengan perbandingan nilai parameter kisi keduanya. Parameter kisi kristalnya hasil penghalusan dengan metode Le Bail ditunjukkan dalam Tabel 1.

**Tabel 1.** Data parameter kisi BBT hasil penghalusan metode Le Bail

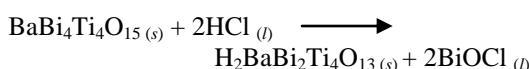
Parameter kisi	<i>A2<sub>1</sub>am</i> (ortorombik pada suhu kamar)	
	BBT	Data percobaan
<i>a</i> (Å)	5,4309	5,4331
<i>b</i> (Å)	5,4554	5,4565
<i>c</i> (Å)	49,4921	49,5031
<i>R<sub>p</sub></i>	4,35	4,39
<i>R<sub>w</sub></i>	5,32	6,07

Nilai parameter kisi BBT hasil metode Le Bail sedikit lebih tinggi dibandingkan paramater kisi BBT standar, namun nilai ini masih berada dalam batas yang diperbolehkan. Hal ini dibuktikan dengan nilai  $R_p$  yang lebih kecil dari 10% artinya data hasil penghalusan struktur bisa diterima kebenarannya.

### **Protonasi BBT**

Untuk memperoleh BBT terprotonasi (HBBT), BBT diprotonasi dengan asam klorida. Reaksinya melibatkan pelepasan selektif lapis bismut oksida ( $Bi_2O_2$ )<sup>2+</sup> dan masuknya proton secara simultan ke dalam lapisan ruang kosong yang terbentuk antara lapis perovskit  $[A_nB_{n-1}O_{3n+1}]^{2-}$ . Masuknya proton dapat menjaga muatan oksida ini tetap netral dan menjaga struktur dua dimensi lapis perovskit (Tahara, 2007).

Waktu protonasi BBT dilakukan 12 hari, sampai lapisan bismut oksida larut dan tergantikan dengan lapisan proton (Noviyanti & Ismunandar, 2006). Reaksi yang terjadi pada proses protonasi BBT adalah:



Protonasi yang selektif terhadap lembar bismut oksida dapat dipahami karena adanya perbedaan kestabilan antara lapisan perovskit dengan lembar bismut oksida dalam larutan asam. Lapisan bismut oksida lebih mudah larut di dalam larutan asam, apabila dibandingkan dengan lapisan perovskit  $[A_nB_{n-1}O_{3n+1}]^{2-}$ . Setelah diaduk selama 12 hari endapan HBBT didekantasi. Air suling sebanyak 30 mL ditambahkan untuk menghilangkan sisa asam klorida yang tidak bereaksi kemudian didekantasi lagi. Untuk menghilangkan sisa air, HBBT yang terbentuk dipanaskan di dalam oven pada 120°C selama 24 jam.

Protonasi dilakukan untuk menambah kereaktifan antar lapis pada BBT. Untuk menambah luas permukaan HBBT yang terbentuk dilakukan reaksi eksfoliasi dengan suatu molekul organik *n*-butilamina. Lapisan proton atau ion hidronium pada oksida berlapis dapat dengan mudah bereaksi dengan kation logam alkali atau molekul organik dalam suatu larutan encer, sebaliknya bila tidak dilakukan protonasi maka penggantian harus dilakukan pada kondisi ekstrim seperti suhu dan tekanan yang tinggi hal ini dapat menyebabkan struktur dari senyawa berlapis berubah.

### **Eksfoliasi HBBT**

Eksfoliasi merupakan pelepasan atau pemecahan lapisan dari senyawa oksida berlapis menjadi lembaran berukuran nano pada kondisi reaksi yang tepat. Eksfoliasi merupakan hasil dari reaksi asam basa yang terjadi antara oksida berlapis dan molekul pelarut seperti alkilamina atau tetrabutil ammonium hidroksida (Sasaki & Watanabe, 1998).

Eksfoliasi HBBT juga dilakukan untuk memperluas permukaan supaya fungsi katalis asam padat HBBT meningkat secara signifikan. Senyawa HBBT sendiri merupakan suatu katalis asam padat Bronsted seperti yang sudah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Murdani & Noviyanti, 2009).

HBBT tereksfoliasi dilakukan dengan mereaksikan 0,5 g HBBT dengan 100 mL *n*-butilamina 0,5 M (konsentrasi optimum) dengan waktu pengadukan selama lima belas hari pada suhu ruang. Konsentrasi *n*-butilamina merupakan faktor penting dalam reaksi eksfoliasi. Jika konsentrasi *n*-butilamina terlalu tinggi biasanya reaksi eksfoliasi sulit dan bahkan tidak berjalan sempurna. Ketika ruang antar lapisan (yang mengandung H<sup>+</sup>) pada HBBT bereaksi dengan molekul *n*-butilamina maka gaya *van der waals* antar rantai karbon pada molekul *n*-butilamina akan menghalangi proses pemisahan lapisan (Bizeto & Constantino, 2004).

Setelah 15 hari proses eksfoliasi pada suhu ruang, endapan lembaran EHBBT dipisahkan dengan cara sentrifugasi dan dekantasi. Endapan yang diperoleh ditambahkan larutan asam klorida (1 M, 30 mL) agar ion ammonium (yang terbentuk dari reaksi H<sup>+</sup> dan *n*-butilamina) dapat digantikan kembali oleh H<sup>+</sup> yang berasal asam klorida sehingga produk hasil eksfoliasi dapat berfungsi sebagai katalis asam padat Bronsted. Setelah ditambahkan larutan asam klorida, campuran kemudian didekantasi. Endapan yang diperoleh merupakan lembaran EHBBT. Untuk menghilangkan sisa *n*-butilamina, produk dicuci dengan air suling, kemudian dikeringkan pada 120°C selama 24 jam.

Ketika lapisan oksida yang bersifat asam berinteraksi dengan molekul *n*-butilamina maka molekul ini akan berpenetrasi dan memperluas ruang antar lapisan sehingga menyebabkan gaya tarik yang lemah antar lapisan satu dengan yang lainnya dan terjadi gaya tolak. Akibatnya lapisan tersebut akan terpisah membentuk lembaran tunggal tanpa menghilangkan sifat kristalnya. EHBBT yang dihasilkan dari reaksi eksfoliasi dikarakterisasi dan diuji sifat aktivitas katalitiknya.

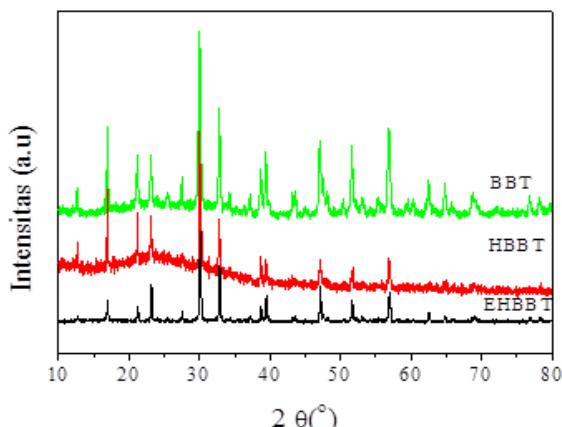
### **Karakterisasi EHBBT**

Perbandingan pola difraksi BBT, HBBT dan lembaran EHBBT ditunjukkan pada Gambar 2.

Terjadinya protonasi (difraktogram HBBT) ditandai dengan munculnya puncak baru pada 2θ di bawah 20° yang diiringi dengan menurunnya intensitas puncak pada 2θ 30,1° pada difraktogram HBBT. Munculnya puncak di bawah 2θ 20° menunjukkan bahwa lapisan bismut oksida telah digantikan oleh proton (Sugimoto & Shirata, 2002).

Proses eksfoliasi ditandai dengan semakin melemahnya intensitas puncak difraksi pada 2θ 30,1°. Penurunan intensitas pada 2θ menandakan lapisan perovskit tidak hilang walaupun proses eksfoliasi telah dilakukan. Melemahnya intensitas puncak difraksi setelah dilakukan proses eksfoliasi

ditunjukkan juga pada pola difraksi fasa Aurivillius lain hasil eksfoliasi menghasilkan lembaran nano HTiNbO<sub>5</sub> (Takagaki & Lu, 2005).

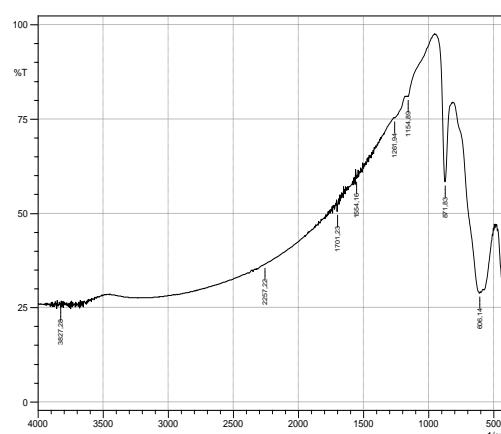


**Gambar 2.** Pola difraksi BBT, HBBT dan lembaran EHBBT.

Untuk melengkapi karakterisasi struktur EHBBT dengan XRD dilakukan pula karakterisasi dengan FTIR untuk melihat adanya gugus proton pada EHBBT. Spektrum FTIR lembaran EHBBT ditunjukkan pada Gambar 3.

Dua buah puncak serapan pada daerah 606,14 dan 871,83 cm<sup>-1</sup> masing-masing berasal dari serapan sistem oktaedral TiO<sub>6</sub> yang terdapat pada struktur Aurivillius senyawa oksida asalnya, BBT. Selain itu, terdapat puncak serapan pada daerah 1154,89 cm<sup>-1</sup> berasal dari ikatan M-OH ( $M = \text{logam Ti}$ ), yang menandakan bahwa proton dalam lembaran EHBBT muncul sebagai gugus OH (Bhat & Gopalakrishnan, 1986). Ikatan Ti-OH ini merupakan sisi asam Brønsted yang menyebabkan lembaran EHBBT merupakan suatu katalis asam padat Brønsted (Takagaki & Lu, 2005).

Untuk mengetahui morfologi permukaan BBT, HBBT dan lembaran EHBBT dilakukan karakterisasi SEM, hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4. Berdasarkan morfologinya, terlihat bahwa morfologi BBT tidak homogen dengan tingkat pengelompokan/aglomerasi yang tinggi.



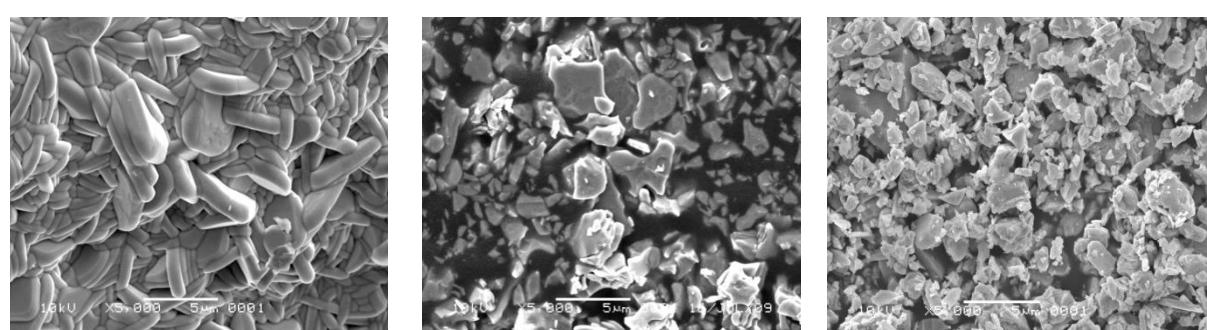
**Gambar 3.** Spektrum FTIR lembaran EHBBT menunjukkan adanya dua puncak serapan pada daerah 606,14 cm<sup>-1</sup> dan 871,83 cm<sup>-1</sup>.

Pada morfologi HBBT terjadi penurunan tingkat pengelompokan/ aglomerasi dengan ukuran butir lebih kecil dibandingkan dengan BBT seperti yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Murdani & Noviyanti, 2009).

Pada morfologi permukaan lembaran EHBBT terjadi peningkatan homogenitas butiran dan penurunan ukuran butir. Ukuran butir lembaran EHBBT berkisar 500 nm. Penurunan ukuran butir pada lembaran EHBBT membuktikan bahwa eksfoliasi dapat memperkecil ukuran butir walaupun ukurannya masih lebih besar dari 100 nm.

Dengan ukuran butir yang lebih kecil diharapkan lembaran EHBBT mempunyai luas permukaan yang lebih besar yang dibuktikan dengan karakterisasi BET. Luas permukaan dari lembaran EHBBT hasil karakterisasi BET adalah 57,53 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> lebih besar daripada luas permukaan HBBT yaitu 21,072 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Semakin luas permukaan katalis, maka semakin banyak pula molekul-molekul zat pereaksi teradsorpsi pada permukaan katalis sehingga akan meningkatkan aktivitas katalisnya. Aktivitas katalitik lembaran EHBBT diuji pada reaksi esterifikasi pembentukan etil asetat.

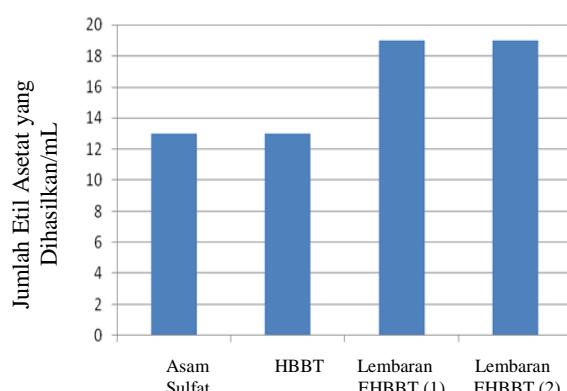


**Gambar 4.** Morfologi (a) BBT (b) HBBT dan (c) Lembaran EHBBT.

### **Uji Katalis EHBBT pada Reaksi Esterifikasi Pembentukan Etil Asetat**

Uji katalis pada reaksi esterifikasi pembentukan etil asetat dilakukan sebanyak dua kali dengan menggunakan katalis EHBBT yang sama. Hal ini dilakukan untuk mengetahui apakah katalis lembaran EHBBT dapat digunakan kembali setelah satu kali pemakaian.

Aktivitas katalitik dari lembaran EHBBT yang dibandingkan dengan HBBT dan katalis asam sulfat pada reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Perbandingan jumlah etil asetat yang dihasilkan pada reaksi esterifikasi dengan katalis lembaran EHBBT, HBBT dan asam sulfat.

Indeks refraksi ester hasil reaksi esterifikasi dengan katalis lembaran EHBBT ke-1 dan ke-2 sama yaitu 1,3625 pada suhu 25,6°C sedangkan indeks refraksi etil asetat murni dari literatur yaitu 1,3723 dengan kesalahan relatif (KSR) yaitu sekitar yaitu sekitar 0,7%. Terbentuk etil asetat pada reaksi esterifikasi dengan katalis lembaran EHBBT menandakan bahwa lembaran EHBBT dapat berfungsi sebagai katalis. Selain itu juga penggunaan lembaran EHBBT pada reaksi esterifikasi pada reaksi ke-2 menandakan bahwa katalis ini juga dapat digunakan berulang, tanpa mengurangi aktivitas katalitiknya.

Aktivitas katalitik dari lembaran EHBBT dua kali lebih tinggi bila dibandingkan dengan katalis asam sulfat dan HBBT. Sehingga dapat disimpulkan bahwa lembaran EHBBT merupakan suatu katalis asam padat yang aktivitas katalitiknya lebih baik bila dibandingkan dengan asam sulfat dan HBBT. Namun demikian aktivitas katalitik EHBBT pada reaksi esterifikasi belum menunjukkan peningkatan laju reaksi yang tinggi bila dibandingkan dengan lembaran nano-HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> yang mampu meningkat enam kali lebih tinggi pada reaksi pembentukan etil asetat (Takagaki & Lu, 2005). Hal ini bisa dipahami karena hasil eksfoliasi HBBT menjadi lembaran EHBBT masih berukuran mikron (0,5 μm), sedangkan eksfoliasi HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> berhasil membentuk lembaran HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> berukuran nanometer. Perbedaan ukuran butir

lembaran material berlapis diduga berpengaruh terhadap tingginya aktivitas katalitiknya.

### **KESIMPULAN**

Berdasarkan hasil pemaparan di atas dapat disimpulkan bahwa barium bismut titanat terprotonasi (HBBT) dapat dieksfoliasi dengan *n*-butylamina 0,5 M selama 15 hari. Lembaran EHBBT yang dihasilkan memiliki ukuran butir 0,5 μm. Lembaran EHBBT terbukti sebagai katalis asam padat yang lebih baik pada reaksi esterifikasi etila setat dibandingkan dengan HBBT dan asam sulfat. Selain itu juga lembaran EHBBT merupakan katalis padat yang dapat digunakan ulang.

### **UCAPAN TERIMA KASIH**

Penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada Isma Nuraeni yang banyak membantu dalam penelitian ini dan Dr. Muhamad Ali atas saran-saran pada pengujian katalitiknya.

### **DAFTAR PUSTAKA**

- Bhat, V., & Gopalakrishnan, J. (1986). HNbWO<sub>6</sub> and HTaWO<sub>6</sub>: Novel Oxides Related to ReO<sub>3</sub> Formed by Ion Exchange of Rutile-Type LiNbWO<sub>6</sub> and LiTaWO<sub>6</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, **63**, 278-283.
- Bizeto, M. A., & Constantino, V. R. L. (2004). Layered H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> exfoliation promoted by *n*-butylamine. *Materials Research Bulletin*, **39**, 1811-1820.
- Murdani, L., & Noviyanti, A. R. (2009). Bentuk Terprotonasi BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Sebagai Katalis Asam Padat Pada Reaksi Esterifikasi. Proseding pada Seminar Nasional Kimia-Jurusan Kimia FMIPA-ITS, Surabaya, ISBN: 978.979-95845-9-5, p. 113-116.
- Noviyanti, A. R., & Ismunandar (2006). Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Ba<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>: Hydrothermal Synthesis and Their Protonation. Paper presented at International Conference on Mathematics and Natural Sciences (ICMNS). Bandung-Indonesia.
- Sasaki, T., & Watanabe, M. (1998). Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate. *Journal American Chemical Society*, **120**, 4682-4689.
- Sugimoto, W., Shirata, M., Kuroda, K., & Sugahara, Y. (2002). Conversion of Aurivillius Phase Bi<sub>2</sub>ANaNb<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (A = Sr or Ca) into the Protonated Forms of the Layered perovskite via Acid Treatment. *Chemistry of Material*, **14**, 2946-2952.
- Tagusagawa, C., Takagaki, A., Hayashi, S., & Domen, K. (2009). Evaluation of strong acid properties of layered HNbMoO<sub>6</sub> and catalytic activity for Friedel-Crafts alkylation. *J. Cat. Today*, **142**, 267.

- Tahara, S. (2007). *Preparation of Inorganic-Organic Hybrids via Intercalation and Grafting Reactions of Protonated Forms of Ion-Exchangeable Layered Perovskites*, Tokyo, Waseda University.
- Takagaki, A., Lu, D., Kondo, J. N., Hara, M., Hayashi, S., & Domen, K. (2005). Exfoliated  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  Nanosheets as a Strong Protic Solid Acid. *Chemistry of Material*, **17**, 2487-2489.