

Produksi, Karakteristik, dan Aplikasi Nanomaterial Fullarena

Fachmi Ridho'i^{1*} & Sovian Aritonang²

^{1,2)} Jurusan Fisika, Fakultas MIPA Militer, Universitas Pertahanan Republik Indonesia
Email: muhammadfachmisweg@gmail.com

ABSTRACT

This review provides an in-depth exploration of C60 fullerene-based polymers and their synthetic approaches, structural properties, and applications across various scientific fields, including material science, biomedicine, and nanotechnology. Starting from foundational developments in the synthesis of fullerenes, the review details the structural diversity of fullerene-based polymers, from cross-linked and end-capped polymers to more complex architectures such as star-shaped and side-chain polymers. It also discusses characterization techniques such as TEM, SEM, AFM, and DLS for assessing particle size, morphology, and distribution. Recent advancements in photovoltaic applications and supramolecular assemblies of fullerene-containing polymers illustrate the versatile applications of these materials. The review concludes with a discussion of fullerene's potential in various applications, from cosmetics and gas adsorption to biomedical applications like drug delivery, antioxidant therapies, and diagnostics.

Keywords: C60 Fullerene Polymer, Nanomaterial, Nanotechnology, Polymer Nanocomposites, Particle Characterization, Polymer Morphology

PENDAHULUAN.

Pengembangan makromolekul telah menjadi pencapaian penting dalam ilmu material. Meskipun ilmu polimer sudah mapan, polimer berbasis fullarena relatif baru, karena baru disintesis dalam dekade terakhir. Ditemukan oleh Curl, Kroto, dan Smalley, fullarena adalah molekul sangkar karbon-hanya yang sangat simetris yang telah dipelajari secara ekstensif sejak sintesis skala besarnya pada tahun 1990 [1]. Fullarena yang dimodifikasi secara kimia menunjukkan sifat struktural, magnetik, superkonduktor, elektrokimia, dan fotofisika yang beragam, yang memicu minat pada aplikasi potensialnya dalam biologi, ilmu material, nanosains, dan nanoteknologi [2]. Kombinasi fullarena dan kimia polimer menciptakan bidang interdisipliner di mana prinsip-prinsip dari makromolekul alami dan sintesis diterapkan pada fullarena, memungkinkan struktur berbasis fullarena baru dengan sifat unik dan aplikasi praktis. Struktur 3D fullarena dan polimer menjadikannya kerangka kerja yang sangat baik untuk membangun material dengan berat molekul tinggi. Integrasi ini memungkinkan pengembangan material baru dengan sifat yang dapat disesuaikan dengan menyesuaikan komposisi kimia dan hubungan antar komponen.

METODE PENELITIAN

Metodologi tinjauan ini didasarkan pada studi literatur komprehensif dari penelitian yang ada tentang fullarena C60 dan aplikasi polimernya. Sumbernya meliputi artikel jurnal yang ditinjau sejawat dan studi dasar tentang sintesis, karakterisasi, dan aplikasi polimer berbasis fullarena. Tinjauan ini mengkategorikan polimer fullarena menurut strategi sintesisnya (misalnya, teknik ikatan kovalen dan nonkovalen) dan kelas struktural, dan menekankan studi yang telah memelopori berbagai teknik analisis untuk menilai morfologi polimer fullarena, stabilitas, dan interaksi partikel dalam berbagai pelarut. Survei literatur ini juga menggabungkan studi terbaru dalam bahan fotovoltai organik dan pendekatan kabel ganda baru untuk meningkatkan efisiensi sel surya. Sumber sekunder meliputi temuan eksperimental tentang potensi biomedis turunan fullarena, khususnya untuk aplikasi antivirus, antioksidan, dan terapeutik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Struktur

1. C-60 Penuh dan Polimer Terkait

Poli [60] fullerenena karbon penuh, atau fullerenena polimer intrinsik, hanya terdiri dari molekul C60 yang dihubungkan oleh ikatan kovalen tanpa ikatan tambahan atau gugus samping. Definisi ini juga mencakup polimer dengan logam atau elemen lain di tulang punggungnya, yang disebut sebagai polimer C60 penuh yang mengandung heteroatom.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis polifullerenena karbon penuh, termasuk fotopolimerisasi, polimerisasi yang diinduksi tekanan, dan polimerisasi transfer muatan yang dimediasi logam. Selain itu, polimerisasi yang diinduksi sinar elektron dan plasma telah dieksplorasi. Sejak sintesis polifulleren bertekanan tinggi pertama pada tahun 1994, penelitian ekstensif telah difokuskan pada pemahaman dan karakterisasi proses polimerisasi. Penelitian telah meneliti efek tekanan dan suhu pada polimerisasi, bersama dengan sifat IR, Raman, vibrasi, fotoluminesensi, dan magnetik yang dihasilkan.

Polimerisasi fullerenena C60 kemungkinan terjadi melalui reaksi sikloadisi [2+2], membentuk cincin siklobutana yang menghubungkan dua sangkar fullerenena melalui ikatan rangkap 6-6 [3]. Bukti polimerisasi mencakup ketidaklarutan produk dalam pelarut yang melarutkan C60 dan perubahan mode getaran karena simetri yang berkurang. Polimer ini dapat kembali menjadi monomer setelah dipanaskan di atas 200°C. Dalam berbagai kondisi tekanan dan suhu, hasil yang berbeda diamati:

- a) Tekanan rendah menghasilkan bahan metastabil yang kembali setelah dekompresi.
- b) Tekanan dan suhu sedang menghasilkan bentuk polimer dan metastabil.
- c) Tekanan tinggi dengan suhu tinggi dapat memecah sangkar C60, menghasilkan bahan keras seperti berlian.

2. Ikatan silang C-60

Polimer ikatan silang yang mengandung C60 dapat dilihat sebagai polimer yang kurang canggih dari perspektif struktural, tetapi desainnya dapat menghasilkan polimer tiga dimensi yang mengesankan, meskipun kasus seperti itu jarang terjadi. Sintesis polimer ini sering kali melibatkan reaksi acak dan cepat yang difasilitasi oleh sangkar C60, yang memerlukan kontrol cermat terhadap reaksi penambahan pada ikatan rangkap fullerenena reaktif. Tanpa kontrol ini, dimensionalitas produk akhir dapat meningkat secara signifikan. Contoh literatur menunjukkan bahwa pencampuran dan polimerisasi monomer dengan C60, seperti dalam kopolimerisasi radikal bebas stirena dan fullerenena, dapat menghasilkan kopolimer bercabang acak dengan komposisi heterogen.

Dalam persiapan polimer ikatan silang, polimer "klasik" seperti stirena dan turunannya umumnya digunakan sebagai komonomer dengan C60, bereaksi melalui polimerisasi anionik radikal bebas atau "hidup". Struktur molekul poli(C60-co-St) yang dihasilkan bervariasi dengan kandungan C60, menjadi lebih bercabang saat jumlah fullerenena meningkat. Sebuah studi yang membandingkan data berat molekul (Mw) dari berbagai metode menemukan bahwa nilai Mw dari detektor indeks bias lebih rendah daripada nilai Mw dari metode absolut seperti viskosimetri diferensial (DV) dan hamburan cahaya laser sudut siku-siku (RALLS) [4]. Ketika asam 4-vinilbenzoat menggantikan stirena dalam kopolimerisasi, kopolimer PS-C60 yang dihasilkan menunjukkan karakteristik polielektrolit, yang mengarah pada solvasi lengkap setelah menambahkan NaOH karena pembentukan anion polikarboksilat. Meskipun kopolimer ini membentuk larutan bening, mereka berperilaku sebagai dispersi mikrogel yang terlarut, yang ditunjukkan oleh hamburan radiasi UV dan hampir tampak yang signifikan. Fenomena hamburan ini juga muncul dalam kopolimer PS-co-C60 yang diproduksi melalui polimerisasi anionik hidup, seperti yang ditunjukkan oleh spektrum UV, meskipun penulis tidak mengomentarkannya.

3. Polimer ujung tertutup

Polimer ini disebut juga "telekelik", di mana unit fullerenena C60 diposisikan di ujung rantai polimer. Penambahan gugus C60 mengubah sifat hidrofobitas polimer dasar, yang memengaruhi perilakunya dalam campuran polimer donor/akseptor hidrogen. Goh dan rekan-rekannya mensintesis poli(etilen glikol) (PEG) bertutup ujung mono dan bi-C60 dengan memperlakukan PEG dengan tionil klorida, kemudian natrium azida, dan akhirnya bereaksi dengan C60 dalam klorobenzena [5]. Makromolekul C60-PEG ini menunjukkan ikatan hidrogen dan membentuk kompleks interpolimer (IC) dengan polimer pendonor hidrogen, termasuk poli(p-vinilfenol), poli(vinil klorida), poli(asam metakrilat), dan poli(asam akrilik). Lebih jauh, pencampuran C60-PEG dengan poli(asam L-laktat) (PLLA) secara signifikan meningkatkan regangan fraktur PLLA.

4. Polimer berbentuk bintang

Kelas polimer ini disebut juga "flagelena", yang memiliki struktur dengan 2 hingga 10 rantai polimer panjang dan fleksibel yang terikat secara kovalen pada molekul fullenera (C₆₀) pusat. Polimer ini memiliki bentuk seperti "bintang laut" atau protozoa, meskipun biasanya hanya mengandung satu atau dua unit C₆₀ di setiap "bintang". Ada catatan sejarah tentang pengembangan polimer ini. Sementara beberapa orang menganggap Olah dan rekan-rekannya sebagai penemu contoh pertama, mereka sebenarnya mensintesis multiadisi C₆₀-benzena menggunakan AlCl₃ sebagai katalis. Polimer fullenera berbentuk bintang pertama yang sebenarnya dibuat oleh Bohme setahun kemudian, yang memulai polimerisasi butadiena gas menggunakan ion C₆₀²⁺ dan C₇₀²⁺ [6]. Polimerisasi anionik hidup telah menjadi metode yang paling umum untuk membuat polimer ini, khususnya polimer bintang polistirena-C₆₀ (PS-C₆₀). Metode ini memungkinkan kontrol yang tepat atas berat molekul dan distribusi polimer, sehingga sangat berguna untuk menciptakan struktur berbentuk bintang yang terdefinisi dengan baik.

5. Polimer rantai utama

Kelas ini merupakan polimer C₆₀ di mana unit C₆₀ (fullenera) dimasukkan ke dalam rantai utama polimer, bukan sebagai ikatan rantai samping. Meskipun polimer C₆₀ rantai samping berkembang dengan baik, kopolimer C₆₀ rantai utama jarang ditemukan. Kelangkaan ini terutama disebabkan oleh tantangan dalam sintesis, termasuk regioselektivitas rendah (kesulitan dalam mengendalikan tempat penambahan terjadi pada molekul C₆₀), yang dapat menyebabkan campuran regioisomer dan potensi ikatan silang (struktur seperti jaringan yang tidak diinginkan) karena beberapa penambahan pada satu unit C₆₀. Ada dua pendekatan sintesis untuk membuat polimer C₆₀ dalam rantai ini:

- Reaksi Langsung: Ini melibatkan reaksi langsung sangkar C₆₀ dengan monomer yang difungsionalkan secara simetris.
- Polikondensasi: Metode ini menggunakan bisadukt fullenera (molekul C₆₀ yang dimodifikasi dengan dua situs reaktif) yang dikombinasikan dengan monomer yang difungsionalkan.

Contoh pertama polimer C₆₀ dalam rantai dilaporkan pada tahun 1992 oleh Loy dan Assink. Akan tetapi, analisis termogravimetri (TG) menunjukkan bahwa kopolimer C₆₀-xilylene yang dihasilkan sebagian besar berikatan silang [7]. Bahan serupa telah disintesis dengan menempelkan fragmen PPV (poli(p-fenilena vinilena)) ke unit C₆₀. Hal ini dicapai dengan mereduksi senyawa xilylene yang dibrominasi dengan adanya C₆₀ atau dengan mereduksi C₆₀ dalam larutan dengan prekursor PPV.

6. Polimer rantai samping

Kelas polimer ini merupakan polimer berbasis C₆₀ yang mana unit C₆₀ dilekatkan sebagai rantai samping di sepanjang rantai polimer utama. Polimer rantai samping ini memberi ahli kimia fleksibilitas desain yang signifikan, yang memungkinkan mereka membuat berbagai jenis polimer, dari struktur sederhana hingga kompleks, dengan menyesuaikan sifat kimia dan perlekatannya. Dua pendekatan sintesis utama digunakan untuk membuat polimer ini:

- Pengenalan Langsung: Menambahkan fullenera (C₆₀) atau monomer yang mengandung C₆₀ ke polimer yang sudah ada sebelumnya.
- Sintesis dan Polimerisasi Derivatif C₆₀: Mensintesis derivatif C₆₀ yang kemudian dapat dipolimerisasi atau dikopolimerisasi dengan monomer lain untuk membentuk polimer akhir.

Contoh pertama polimer rantai samping C₆₀ dilaporkan pada tahun 1992 oleh Wudl dan rekan-rekannya. Mereka mensintesis poliester dan poliuretan melalui reaksi polikondensasi menggunakan derivatif C₆₀ yang disebut bis-hydroxydiphenylmethanofullenera (DPM) [8]. Polimer ini memiliki tingkat polimerisasi rendah (menunjukkan rantai polimer pendek) dan tidak larut dalam sebagian besar pelarut organik umum.

7. Polimer rantai ganda

Sejak tahun 1992, ketika transfer elektron fotoinduksi (PET) yang efisien dari polimer semikonduktor terkonjugasi π ke C₆₀ ditemukan, bahan-bahan ini telah diteliti secara mendalam untuk aplikasi sel surya. Awalnya, sel fotovoltaik p/n (dengan lapisan donor-elektron dan akseptor-elektron yang terpisah) memiliki efisiensi terbatas karena antarmuka datar antara bahan donor

(tipe-p) dan akseptor (tipe-n), yang membatasi area interaksinya. Pengenalan sel surya heterojunction massal (BHJ) meningkatkan hal ini dengan mencampur polimer terkonjugasi π yang larut (tipe-p) dengan fullerena (tipe-n) untuk memungkinkan interaksi donor dan akseptor elektron di seluruh volume sel [9]. Hal ini menghasilkan peningkatan efisiensi yang signifikan, karena interaksi transfer elektron sekarang dapat terjadi di seluruh bahan. Namun, pemisahan fase (pemisahan spontan dari dua komponen) dan pengelompokan fullerena mengurangi efisiensi transfer muatan, sehingga membatasi kinerja sel PV.

Untuk mengatasi masalah ini, para peneliti mengembangkan pendekatan "kabel ganda". Dalam desain ini, polimer terkonjugasi π (kabel donor) diikat secara kovalen ke molekul fullerena (kabel akseptor). Struktur ini menawarkan beberapa keuntungan:

- Peningkatan luas antarmuka donor-akseptor: Meningkatkan transfer muatan dengan menyediakan lebih banyak lokasi interaksi.
- Properti yang dapat disesuaikan: Properti donor dan akseptor, dan panjang konektor, dapat disetel untuk mengoptimalkan interaksi elektronik.
- Pencegahan pemisahan fase dan pengelompokan: Penempelan kovalen mencegah pemisahan fase dan pengelompokan, sehingga meningkatkan transportasi muatan dan efisiensi perangkat secara keseluruhan.

Dengan demikian, desain kabel ganda meningkatkan stabilitas dan kinerja sel surya organik dengan mengatasi keterbatasan utama dari pendekatan sebelumnya.

8. Polimer supramolekul

Kimia supramolekuler berkembang pesat di berbagai bidang kimia, memanfaatkan interaksi nonkovalen (seperti ikatan hidrogen dan gaya van der Waals) untuk membentuk struktur makromolekul alami. Meskipun interaksi ini penting dalam sistem biologis, penerapannya dalam ilmu material belum begitu meluas. Meskipun banyak polimer supramolekuler telah dibuat, polimer supramolekuler yang mengandung fullerena masih kurang dieksplorasi dibandingkan dengan rakitan berbasis C60 lainnya. Tantangan utama C60 dalam polimer adalah pemisahan fase. C60 cenderung membentuk gugus besar saat dicampur dengan matriks polimer, yang menyebabkan dispersi yang buruk dan efektivitas yang berkurang. Namun, interaksi supramolekuler menawarkan solusi potensial. Mendispersikan turunan C60 yang difungsikan ke dalam matriks polimer menggunakan interaksi nonkovalen dapat mencegah pemisahan fase dan meningkatkan sifat struktural dan elektronik [10]. Interaksi ini juga dapat memperkenalkan tatanan tambahan dalam keadaan padat, yang dapat memungkinkan kontrol sifat material yang lebih baik, meskipun sedikit penelitian yang mengeksplorasi potensi ini.

Beberapa contoh polimer yang mengandung C60 supramolekuler yang ada dapat dikelompokkan ke dalam empat kategori berdasarkan strategi sintesis:

- Interaksi antara polimer fungsional dan turunan C60.
- Perakitan sendiri turunan C60.
- C60 multifungsi dan kerangka polimer komplementer.
- Interaksi komplementer antara C60 murni dan molekul berbentuk cekung khusus.

Pendekatan ini merupakan upaya awal untuk memanfaatkan interaksi supramolekuler dengan C60, yang menawarkan jalur baru untuk desain material.

B. Produksi

Terdapat beberapa metode dalam produksi fullerena yang umumnya digunakan untuk produksi skala besar.

1. Metode busur listrik

Reaktor meja kerja Wudl digunakan untuk memproduksi fullerena, yang memiliki desain sederhana dan murah yang menarik bagi ahli kimia sintesis. Dalam metode ini, arus AC atau DC sebesar 40-60 A dialirkan ke batang grafit tipis yang disangga oleh selongsong tembaga dengan ujung yang tajam, yang menyebabkan penguapan grafit. Batang tersebut digunakan hingga tidak lagi menyentuh batang yang lebih tebal, dan pada saat itu daya dimatikan. Teknik ini menghasilkan 5-10% fullerena.

2. Metode pemanasan busur grafit

Smalley mengembangkan alternatif untuk penguapan busur grafit, di mana daya listrik dihamburkan di antara dua batang grafit tajam yang ditempatkan berdekatan dan tidak bersentuhan langsung. Dikenal sebagai "penguapan busur kontak", metode ini secara efisien menguapkan karbon dan meningkatkan hasil fullerenena hingga sekitar 15% [11].

3. Ablasi Laser

Ablasi laser dalam atmosfer helium merupakan teknik yang ampuh dan ramah lingkungan untuk memproduksi gugusan fullerenena, karena teknik ini menghindari paparan pelarut dan bahan kimia. Proses ini melibatkan penyinaran grafit dengan sinar laser, yang menyebabkan penghilangan material. Pada fluks laser yang lebih tinggi, material berubah menjadi plasma, yang mendingin secara perlahan pada suhu tinggi, yang memungkinkan gugusan karbon untuk tersusun ulang menjadi fullerenena yang stabil.

4. Pirolisis hidrokarbon

Fullerenena juga dapat diproduksi melalui pirolisis hidrokarbon, khususnya aromatik. Contoh pertama melibatkan pirolisis naftalena pada suhu 1000°C dalam aliran argon, karena naftalena menyerupai fragmen struktur C₆₀. Koranulena dan naftalena berbentuk mangkuk telah digunakan sebagai prekursor C₆₀. Pirolisis laser, menggunakan benzena dan asetilena sebagai sumber karbon, juga memungkinkan sintesis fullerenena.

C. Karakterisasi

Metode paling umum untuk mengidentifikasi fullerenena adalah mikroskop elektron transmisi (TEM), mikroskop elektron pemindaian (SEM), dan mikroskop gaya atom (AFM). Dari semua itu, TEM menawarkan perbesaran tertinggi dan rentang ukuran yang lebar (0,1-1000 nm), sehingga sangat berguna untuk memperoleh informasi struktural terperinci tentang partikel. TEM resolusi tinggi (HRTEM) disorot sebagai metode yang sangat efektif untuk mempelajari fullerenena C₆₀ — molekul karbon berbentuk bola. Misalnya:

1. Goel dkk. menggunakan HRTEM untuk mengamati C₆₀ dalam toluena, mengidentifikasi struktur kristal dengan diameter sekitar 0,7 nm dan simetri dua kali lipat.
2. Smith dkk. dan Sloan dkk. menggunakan HRTEM untuk menangkap gambar fullerenena dalam tabung nano karbon berdinding tunggal (SWCNT). Mereka melaporkan diameter fullerenena berkisar antara 0,4 hingga 1,6 nm — lebih kecil dan lebih besar dari C₆₀.
3. Burden dan Hutchison memberikan bukti waktu nyata pembentukan C₆₀ dan C₇₀ pada partikel karbon hitam di bawah penyinaran berkas elektron.

Namun, keterbatasan TEM adalah sampel harus dikeringkan sebelum dilakukan pencitraan. Proses pengeringan ini dapat menyebabkan penggumpalan partikel, yang berpotensi mengubah struktur asli partikel dan memengaruhi integritasnya. Oleh karena itu, gambar TEM mungkin tidak selalu mencerminkan keadaan alami partikel.

Hamburan cahaya dinamis dan statis (DLS dan SLS) sering digunakan untuk menentukan distribusi ukuran partikel dalam cairan, yang mencakup rentang ukuran 10 hingga 1000 nm. Teknik-teknik ini populer untuk mempelajari stabilitas, derajat agregasi, pembentukan kompleks, dan konformasi molekuler partikel dengan cara yang memungkinkan sampel untuk dipulihkan setelahnya. DLS telah diterapkan secara khusus untuk mempelajari partikel fullerenena dalam berbagai pelarut organik dan campuran pelarut, yang menunjukkan bahwa fullerenena membentuk agregat dengan ukuran yang berbeda tergantung pada pelarut yang digunakan. Untuk meningkatkan karakterisasi dan pemisahan, hamburan cahaya sering dikombinasikan dengan fraksinasi medan aliran-aliran (Flow-FFF), yang sangat berguna dalam larutan berair. Flow-FFF dapat memisahkan partikel tanpa fase stasioner (seperti dalam kromatografi cair), yang meminimalkan tekanan mekanis pada sampel. Aliran asimetris-FFF (AF4), dikombinasikan dengan teknik hamburan cahaya, telah digunakan untuk karakterisasi agregat fullerenena. Misalnya:

- a) AF4 dengan DLS digunakan untuk mempelajari agregat aqu/C₆₀ dengan ukuran 80 hingga 260 nm.
- b) AF4 dengan hamburan cahaya multi-sudut (MALS) membantu menentukan distribusi ukuran untuk aqu/nC₆₀ dan dua turunan C₆₀, yang menghasilkan nilai jari-jari girasi (R_g) dari 20 hingga 80 nm.

Penting untuk dicatat bahwa nilai R_g dari MALS berbeda dari jari-jari hidrodinamik dari DLS, sehingga pengukuran ini tidak dapat dibandingkan secara langsung. Mikroskop gaya atom (AFM) juga disebutkan sebagai teknik yang berguna jika dikombinasikan dengan AF4 [12]. AFM dapat menganalisis morfologi dan ukuran agregat di lingkungan alamnya dengan resolusi atom (rentang ukuran: 0,5 hingga 1000 nm). Tidak seperti mikroskop elektron, AFM tidak memerlukan persiapan sampel yang ketat, memberikan informasi 3D, dan mempertahankan struktur partikel asli, bahkan di dalam air. Misalnya, AFM digunakan untuk memeriksa nanopartikel fullerol, menghasilkan ukuran sekitar 2 nm.

Analisis pelacakan nanopartikel (NTA) adalah teknik laser yang mampu memvisualisasikan dan menentukan distribusi ukuran partikel dan konsentrasi partikel dalam cairan dari 10 hingga 1000 nm (tergantung pada bahannya). Baru-baru ini, Sanchis dkk. menggunakan NTA untuk analisis fullerena dalam sampel air sungai, melaporkan keberadaan C60 dan C70 sebagai fraksi koloid (<450 nm) dan aglomerat besar (<450 nm). Metode Brauner, Emmett, dan Teller (BET) juga digunakan sebagai alat tambahan untuk penentuan luas permukaan spesifik dan porositas partikel. Baru-baru ini, spektrometri lensa termal, metode yang cocok untuk studi optik dan termofisika, digunakan untuk karakterisasi suspensi berair fullerena yang mengonfirmasi pembentukan gugus besar (>130 nm).

1. Purifikasi dan Ekstraksi

Fullerena yang paling banyak dipelajari, C60 dan C70, pertama kali diekstraksi dengan benzena, toluena, atau CS₂ dan kemudian dipisahkan pada kolom kromatografi alumina. Kebutuhan untuk mendapatkan C60 dan C70 murni di satu sisi dan untuk memisahkan fullerena yang lebih besar di sisi lain menyebabkan pengembangan teknik ekstraksi dan pemisahan. Ekstraksi fullerena yang terkandung dalam jelaga mentah pada dasarnya dipandu oleh masalah kelarutan bentuk baru karbon organik ini. Ekstraksi merupakan langkah penting pertama dalam memperoleh fullerena dan dapat dianggap sebagai tahap prapemurnian: berbagai ukuran fullerena dapat diisolasi dengan memvariasikan sifat pelarut ekstraksi. Penggunaan nheksana mengarah pada ekstraksi C60 dan C70 dari campuran mentah fullerena, meskipun pelarut titik didih tinggi seperti NMP dan quinoline memungkinkan ekstraksi fullerena dengan berat molekul tinggi di antara produk massa molekul tinggi tertentu lainnya [13].

Saat ini, kromatografi cair merupakan metode pilihan untuk pemisahan fullerena. Fase stasioner yang paling banyak digunakan (alumina netral, silika, atau fase terbalik C18) tidak cukup selektif; oleh karena itu, kolom yang lebih spesifik telah dirancang dan diperiksa. Proses retensi kolom ini pada dasarnya didasarkan pada transfer muatan elektron pi. Sayangnya, kolom yang efisien ini tidak dapat digunakan dalam skala preparatif karena alasan biaya dan ketersediaan. Pemisahan skala besar telah diuji dengan fase yang lebih mutakhir seperti silika atau silika terbalik C18, tetapi selektivitas dalam kasus ini terlalu rendah [14]. Teknik paralel lainnya telah diperiksa, yang lebih menjanjikan adalah fase stasioner yang tersusun dari karbon, meskipun hasil pemisahannya tidak cukup memuaskan; beberapa C60, C70 dan, yang terpenting, fullerena yang lebih tinggi tertahan secara ireversibel pada kolom. Memiliki C60 dan C70 murni merupakan tantangan bagi kimia fullerena.

2. Aplikasi

a. Aplikasi pada industri

i. Kosmetik

Fullerena menunjukkan sifat-sifat penangkal radikal bebas yang kuat yang melindungi kulit dari stres oksidatif dan kerusakan lingkungan, serta meningkatkan hidrasi, elastisitas, dan mengurangi kerutan [15]. Rudolf dkk. mempelajari fullerena terhidroksilasi ("3HFWC-W") dalam formulasi kosmetik dan menemukan bahwa fullerena meningkatkan kinerja membran dasar pada sebagian besar produk, dengan efek yang nyata pada kualitas kolagen dermal dalam losion tubuh dan krim regenerasi [16]. Krim anti-penuaan dan krim tangan dengan 3HFWC-W juga meningkatkan regenerasi kolagen dan transduksi sinyal, yang mendorong regenerasi epidermis yang lebih cepat dan meningkatkan ketahanan kulit. Krim regenerasi, khususnya, menunjukkan manfaat yang signifikan bagi struktur kolagen dan kekuatan membran dasar.

ii. Adsorpsi gas

Khan dkk. mengeksplorasi penggunaan fulleren C₂₄N₂₄ yang dihiasi fosfor untuk pemisahan CO₂ selektif dari campuran N₂/CO₂ di bawah medan listrik, menggunakan perhitungan teori fungsi kerapatan (DFT) terpolarisasi spin [17]. Penelitian ini, yang dimotivasi oleh proporsi CO₂ dan N₂ di atmosfer, meneliti bagaimana variasi medan listrik dapat mengendalikan penyerapan dan desorpsi CO₂, yang memberikan wawasan untuk mengembangkan bahan penangkap CO₂ yang efisien. Ding dkk. menggunakan perhitungan DFT untuk mengevaluasi fulleren B₂₄N₂₄ sebagai sensor untuk gas seperti COS, H₂S, CS₂, dan SO₂ [18]. Mereka menemukan bahwa B₂₄N₂₄ menunjukkan penginderaan yang kuat untuk SO₂ dan CS₂, dengan energi penyerapan yang berkorelasi dengan momen dipol gas. B₂₄N₂₄ menunjukkan perilaku penginderaan tipe U, yang membedakan SO₂ dan CS₂ bahkan dalam lingkungan gas campuran dan memungkinkan pemisahan elektronik CS₂ dari SO₂. Waktu pemulihan pada suhu ruangan adalah 0,4 μs untuk CS₂ dan 0,19 detik untuk SO₂, dengan kinerja yang sedikit lebih baik pada suhu tinggi, yang menunjukkan potensi B₂₄N₂₄ sebagai sensor gas respons cepat.

iii. Kain

Obradović dan rekan-rekannya mengembangkan kelas baru komposit kain dengan memperkuatnya dengan nanopartikel tungsten disulfida (IF-WS₂) anorganik seperti fulleren dan nanotube karbon ber dinding tunggal (SWCNT) [19]. Mereka mensintesis nanopartikel hibrida o-SWCNT/m-IF dengan mengoksidasi SWCNT (o-SWCNT) dan melapisi nanopartikel IF-WS₂ dengan silana AMEO (m-IF), menciptakan hibrida melalui interaksi gugus karboksil dan amino. Sampel paramid yang ditingkatkan dengan hibrida ini menunjukkan peningkatan yang nyata dalam energi yang diserap, ketangguhan tarik, dan modulus penyimpanan. Marjanović dkk. menciptakan komposit laminasi karbon-epoksi dengan sifat mekanis yang ditingkatkan dengan menggabungkan polivinil butiral dan penguat nano—nanopartikel seperti fulleren dan nanotube tungsten disulfida ber dinding ganda [20]. Dengan menggunakan orientasi serat bervariasi, mereka mencapai peningkatan keuletan pada material komposit.

iv. Konduktor

Juárez dkk. menggunakan perhitungan DFT dan TD-DFT untuk mempelajari fulleren boron nitrida, B₁₁₆N₁₂₄, yang menunjukkan bahwa fulleren tersebut memiliki stabilitas terendah dalam keadaan netral dan singlet [21]. Namun, sifat kuantumnya menunjukkan potensi penggunaan dalam sensor dan pengiriman obat karena reaktivitasnya dan polaritas sedang. Fungsi kerja rendah B₁₁₆N₁₂₄ juga menunjukkan aplikasi dalam optoelektronik, dengan penyerapan sinar UV/tampak antara 244–281 nm [22]. Zheng dkk. mensintesis turunan fulleren konduktif (misalnya, FEDA-I, FPDA-I) untuk digunakan dalam sel surya perovskit (PVSC) [23]. Turunan ini meningkatkan mobilitas elektron dan mengurangi rekombinasi dengan mempasifkan cacat permukaan, berinteraksi dengan ion timbal bermuatan positif dan ion iodida bermuatan negatif. Pasivasi ganda ini meningkatkan kinerja PVSC, meminimalkan histeresis J-V dan meningkatkan efisiensi konversi daya dari 14,96% menjadi 17,63%, karena dinamika pengangkutan muatan dan rekombinasi yang lebih baik.

v. Biomedis

Christy dkk. mengembangkan metode yang terjangkau untuk memproduksi fulleren tersulfonasi menggunakan dietil eter sebagai pelarut, yang bertujuan untuk meningkatkan sifat superparamagnetik (SPM) mereka untuk digunakan dalam penghantaran obat yang ditargetkan secara magnetis dalam biomedis [24]. Bentuk fulleren yang bulat memungkinkan penempelan gugus fungsi yang lebih mudah dibandingkan dengan nanomaterial karbon lainnya seperti grafena dan nanotube karbon. Fulleren tersulfonasi menunjukkan perilaku superparamagnetik pada suhu rendah (4,2 K), dengan magnetisasi saturasi 0,145 emu/g, yang meningkat ke nilai yang lebih tinggi pada suhu kamar (300 K). Khususnya, perilaku ini diamati tanpa adanya oksida besi atau kontaminan magnetik lainnya, yang menunjukkan potensi fulleren tersulfonasi sebagai sistem penghantaran obat yang efektif.

b. Aplikasi diagnostik

i. Aktivitas antivirus

Turunan fullerenes bertindak sebagai agen anti-HIV dengan cara menyesuaikan diri dengan tepat pada situs aktif protease virus. Turunan fullerenes dari tipe kationik dan anionik menghambat replikasi virus HIV-RT dan hepatitis C. Fullerenes tipe anionik memiliki aktivitas antioksidan dan tipe kationik menunjukkan sifat antiproliferasi dan antibakteri.

ii. Aktivitas antioksidan dan neuroprotektif

Fullerenes memiliki aktivitas neuroprotektif karena fullerenes memiliki kemampuan untuk bereaksi dengan spesies oksigen seperti radikal O₂ (Superoksida) dan -OH (Hidroksil) yang dapat menyerang lipid, protein, DNA, dan makromolekul lainnya tanpa dikonsumsi [25]. Fullerenes disebut sebagai spons radikal karena dianggap sebagai agen pemulung radikal paling efisien di dunia. Fullerenes juga bertindak sebagai antioksidan medis. Dalam kondisi penyakit, produksi ROS seluler (spesies oksigen reaktif) dapat menyebabkan apoptosis. Jadi, turunan fullerenes dapat mempertahankan apoptosis dengan menetralkan ROS.

iii. Terapi obat dan gen

Fullerenes termasuk dalam golongan nanopartikel anorganik yang berukuran kecil (~ 1 nm). Inti fullerenes sangat hidrofobik, sehingga fullerenes dapat larut dalam air dan mampu membawa obat dan gen untuk pengiriman seluler dengan menempelkan bagian hidrofobik. Turunan fullerenes mampu melintasi membran sel untuk mengikat mitokondria.

iv. Agen kontras sinar x

Turunan fullerenes dapat digunakan sebagai agen kontras sinar-X. Fullerenes C₆₀ telah diusulkan sebagai agen kontras untuk metode MRI. Yang paling menjanjikan untuk pencitraan NMR in vitro dan in vivo adalah kompleksnya dengan gadolinium (mengandung ion Gd³⁺ yang terperangkap di dalam sangkar fullerenes) yang dikenal juga sebagai gadofullerenes. Logam radio berat yang beracun tidak dapat keluar dari sangkar fullerenes setelah ditempatkan. Sifat ini menunjukkan penerapan fullerenes sebagai pelacak radio in vivo.

v. Aktivitas antimikroba

Fullerenes ditemukan memiliki potensi aktivitas antimikroba karena interkalasinya ke dalam membran biologis. Berbagai strain jamur dan bakteri seperti *Candida albicans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, dan *Mycobacterium avium* menunjukkan hasil positif.

c. Aplikasi dental

i. Diagnosis dan pengobatan kanker mulut

Eksosom adalah vesikel sekretori terikat membran yang mengandung penanda proteomik dan genomik yang kadarnya meningkat pada keganasan. Penanda ini telah dipelajari dengan menggunakan mikroskopi gaya atom, yang menggunakan nanopartikel. Sistem elektromekanis nano, uji nanosensor cairan oral, dan nanobiosensor optik juga dapat digunakan untuk mendiagnosis kanker mulut. Nanoshell yang merupakan manik-manik sangat kecil merupakan alat khusus dalam terapi kanker. Nanoshell memiliki lapisan logam luar yang secara selektif menghancurkan sel kanker sambil membiarkan sel normal tetap utuh [26]. Yang sedang diuji adalah sumber radioaktif berlapis nanopartikel yang ditempatkan di dekat atau di dalam tumor untuk menghancurkannya. Fullerenes endohedral yang mengandung gadolinium merupakan agen kontras MRI untuk mendiagnosis beberapa penyakit.

ii. Rekayasa jaringan

Aplikasi potensial rekayasa jaringan dan penelitian sel punca dalam kedokteran gigi meliputi perawatan fraktur orofasial, pembesaran tulang, regenerasi tulang rawan sendi temporomandibular, perbaikan pulpa, regenerasi ligamen periodontal, dan osseointegrasi implan. Rekayasa jaringan memungkinkan penempatan implan yang menghilangkan periode pemulihan yang lama, yang secara biologis dan fisiologis lebih stabil daripada implan yang digunakan sebelumnya, dan yang dapat mendukung pemuatan awal dengan aman. Cangkok tulang dapat dikembangkan lebih baik dengan penggunaan hidroksiapatit nanokristalin karena merangsang proliferasi sel yang diperlukan untuk pemodelan ulang jaringan periodontal.

iii. Anestesi lokal

Gingiva pasien ditetesi suspensi koloid yang mengandung jutaan robot gigi berukuran mikron yang aktif, analgesik, yang merespons masukan yang diberikan oleh dokter gigi. Setelah menyentuh permukaan mahkota atau mukosa, nanorobot yang bergerak mencapai pulpa melalui sulkus gingiva, lamina propia, dan tubulus dentin, dipandu oleh gradien kimia, perbedaan suhu yang dikontrol oleh dokter gigi. Begitu berada di pulpa, mereka menghentikan semua sensasi dengan membangun kendali atas lalu lintas impuls saraf di setiap gigi yang memerlukan perawatan. Setelah perawatan selesai, mereka mengembalikan sensasi yang memberikan pasien kenyamanan yang bebas kecemasan dan tidak perlu. Anestesi bekerja cepat, dan reversibel, tanpa efek samping atau komplikasi yang terkait dengan penggunaannya.

iv. Pengobatan hipersensitivitas

Perubahan tekanan yang ditransmisikan secara hidrodinamik ke pulpa dapat menyebabkan hipersensitivitas. Tubulus dentin pada gigi hipersensitif memiliki diameter dua kali lipat dan kepadatan permukaan delapan kali lipat dari tubulus pada gigi yang tidak sensitif. Nanorobot gigi dapat secara selektif dan tepat menutup tubulus tertentu dalam hitungan menit menggunakan bahan alami, sehingga memberikan pasien penyembuhan yang cepat dan permanen.

KESIMPULAN

Polimer berbasis Fullerene mewakili kelas material unik dengan fleksibilitas luas karena beragam sifat struktural dan elektronik yang diberikan oleh molekul C₆₀. Berbagai bentuk polimer fullerene, dari rantai samping hingga struktur supramolekul, telah menunjukkan penerapannya dalam nanoteknologi, ilmu material, dan biomedis. Teknik karakterisasi seperti TEM, AFM, dan DLS memainkan peran penting dalam memahami ukuran dan morfologi polimer fullerene, memandu desain dan fungsionalitasnya. Meskipun tantangan masih ada, khususnya dalam mengendalikan agregasi dan meningkatkan kompatibilitas dengan bahan lain, pendekatan kabel ganda dan interaksi supramolekul menjanjikan peningkatan efisiensi dan stabilitas fotovoltaik. Bahan berbasis Fullerene memiliki potensi besar untuk penerapan masa depan dalam energi terbarukan, diagnostik medis, dan sistem terapeutik, sehingga menyoroti perlunya penelitian berkelanjutan dalam menyempurnakan metode sintetik dan memperluas penerapan praktis.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Langa, F., & Nierengarten, J. *Fullerenes: Principles and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012
- [2] Martin, N., & Giacalone, F. *Fullerene Polymers*. Weinheim: Wiley, 2009.
- [3] Georgakilas et al. "Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures" in *Chem. Rev.* 2015, 115, 11, 4744-4822
- [4] Chen et al. "Reversibly cross-linked fullerene/polyamide composites based on Diels-Alder reaction" in *Composites Science and Technology*, 2019.
- [5] Isakova et al. "Diels – Alder Cyclo Addition and RAFT Chain End Functionality: An Elegant Route to Fullerene End – Capped Polymers with Control Over Molecular Mass and Architecture" in *Polymer Chemistry*, 2017, 18.
- [6] Vinogradova et al. "Star – Shaped Polymers with the Fullerene C₆₀ Branching Center" in *Russian Chemical Bulletin*, 2013, 61, 907-925.
- [7] Hiorns et al. "Main – Chain Fullerene Polymers for Photovoltaic Devices" in *Macromolecules*, 2009, 42, 10, 3549 – 3558.
- [8] Kranthiraja et al. "Side chain functionalization of conjugated polymer on the modulation of photovoltaic properties of fullerene and non-fullerene organic solar cells" in *Macromolecular Research*, 2023, 31, 897 – 905.
- [9] Wang et al. "A Porphyrin – Fullerene Dyad with a Supramolecular "Double – Cable" Structure as a Novel Electron Acceptor for Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells" in *adv. Mater.* 2011, 23, 2951 – 2956
- [10] Chang, X., Xu, Y., & Delius, M. . "Recent Advances in Supramolecular Fullerene Chemistry" in *Chem. Soc. Rev.*, 2024, 53, 47-83

- [11] Aritonang, S., & Murniati, R. . *Material Pertahanan*. Garut: Aksara Global Akademia, 2024.
- [12] Astefanei, A., Núñez, O., & Galceran, M. T. . “Characterisation and determination of fullerenes: A critical review” in *Analytica Chimica Acta*, 2015, 882, 1 – 21.
- [13] Aritonang, S. . *Dasar – Dasar Ilmu dan Teknik Material pada Sektor Pertahanan*. Garut: Aksara Global Akademia, 2023
- [14] Aritonang, S. . *Materials Science and Engineering: Implementation of Cases within the Defense Sector*. Garut: Aksara Global Akademia, 2023
- [15] Sam, M., & Akbari, S. . “An Overview of Functionalized Fullerenes and Their Applications in Industry” in *NanoScience Technology*, 2024, 13, 1 – 11.
- [16] Rudolf et al. “A gold nanoparticles and hydroxylated fullerene water complex as a new product for cosmetics” in *Advances in Production Engineering and Management*, 2022, 17, 1, 89 – 107.
- [17] Khan et al. “Modelling, Selective adsorption of CO₂ from gas mixture by P-decorated C₂₄N₂₄ fullerene assisted by an electric field: A DFT approach” in *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2021, 103.
- [18] Ding, S., & Gu, W. ”Evaluate the potential utilization of B₂₄N₂₄ fullerene in the recognition of COS, H₂S, SO₂, and CS₂ gases (environmental pollution). In *Journal of Molecular Liquids*, 345.
- [19] Obradovic et al. “Novel hybrid nanostructures of carbon nanotube/fullerene-like tungsten disulfide as reinforcement for aramid fabric composites” in *Fibers and Polymers*, 2021, 22, 2.
- [20] Marjanovic et al. ”Inorganic fullerenelike nanoparticles and nanotubes of tungsten disulfide as reinforcement of carbon-epoxy composites” in *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, 29, 12, 1 – 11.
- [21] Juarez et al. ”The boron nitride (B₁₁₆N₁₂₄) fullerene: Stability and electronic properties from DFT simulations” in *Chemical Physics Letters*, 2020, 741.
- [22] Lai, Y., Cheng Y., & Hsu, C. “Applications of Functional Fullerene Materials in Polymer Solar Cells” in *Energy & Environmental Science*. 2014, 6.
- [23] Zheng et al. ”Engineering of electron extraction and defect passivation via anion-doped conductive fullerene derivatives as interlayers for efficient invert perovskite solar cells” in *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020.
- [24] Christy et al. “Superparamagnetic behavior of sulfonated fullerene (C₆₀SO₃H): Synthesis and characterization for biomedical applications” in *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 240, 1.
- [25] Gokhale, M., & Somani, R. “Fullerenes: Chemistry and Its Applications” in *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2015, 12, 4.
- [26] Bhakta, P., & Barthunia, B. “Fullerene and Its Application: A Review” in *Journal of Indian Academy of Oral Medicine & Radiology*, 32, 2.