

## BAB III

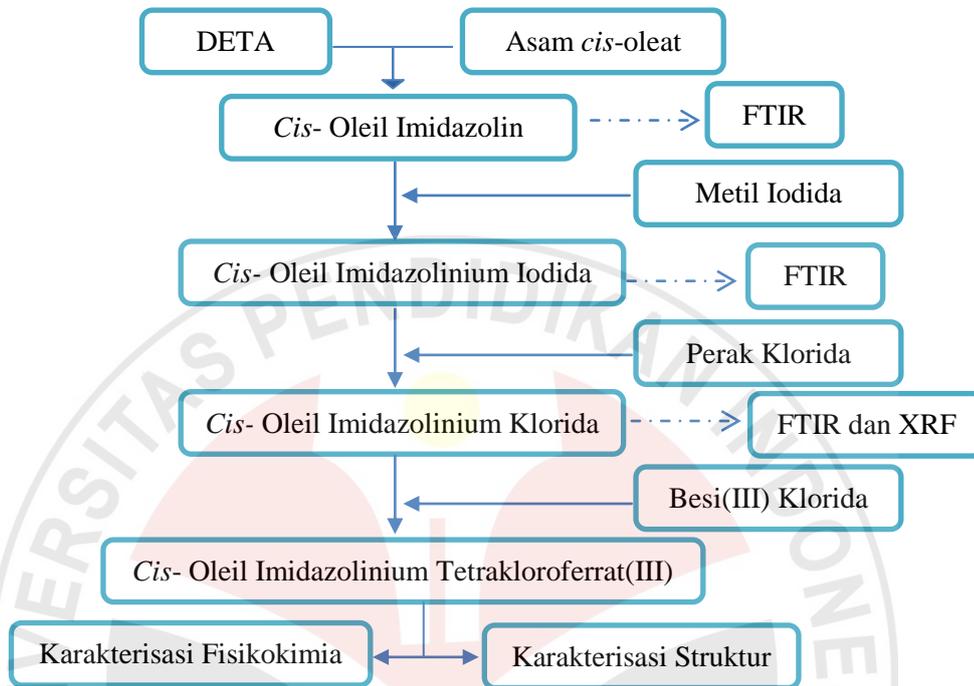
### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Waktu dan Lokasi Penelitian

Pelaksanaan penelitian dimulai dari Januari sampai Juli 2012. Sintesis *cis*-oleil imidazolinium tetrakloroferrat(III) dilakukan di Laboratorium Riset Kimia Makanan dan Material. Pengujian *Thermal Gravimetric-Differential Thermal Analysis* (TG-DTA) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Pendidikan Indonesia. Pengujian *Mass Spectroscopy* (MS) dilakukan di Laboratorium Instrumen 2 Kelompok Keilmuan Kimia Organik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Bandung. Pengujian *Magnetic Susceptibility* dilakukan di Laboratorium Paleomagnetik Jurusan Geofisika Institut Teknologi Bandung. Pengujian *X-Ray FLuorescence* (XRF) dilakukan di Laboratorium Kimia Balai Besar Bahan dan Barang Teknik, Bandung. Pengujian *Schwingung-Reibung-Verschleiss* (SRV) dilakukan di Laboratorium *Head Product Development*–PBD Pelumas, Jakarta.

### 3.2 Sistematika Penelitian

Penelitian akan dilakukan berdasarkan desain pada skema berikut:



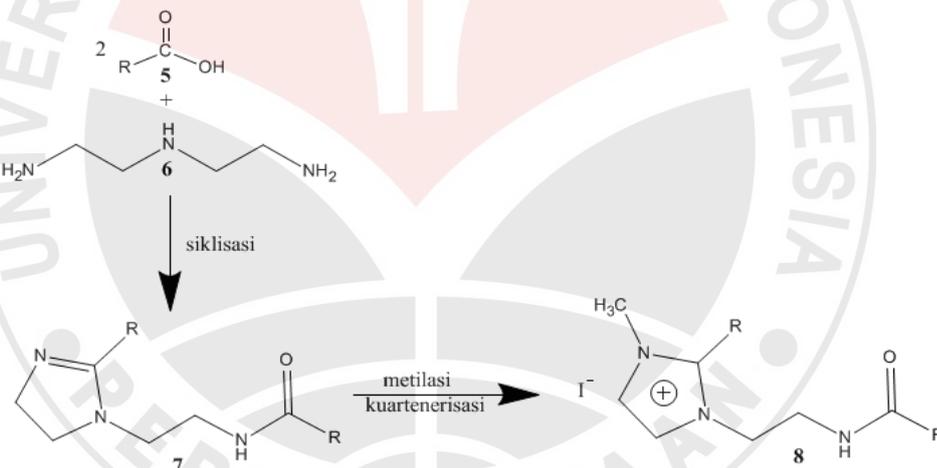
**Bagan 3.1** Desain Penelitian

Sintesis cairan ionik *cis*- oleil imidazolinium dilakukan berdasarkan prosedur yang dikembangkan Bajpai dan Tyagi (2008) dan Adijaya (2011). Cairan ionik *fatty* imidazolinium yang disintesis menggunakan gugus *cis*- oleil [*cis*- $\omega$ -9- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2$ -] sebagai gugus alkil pada kation dan  $\text{I}^-$  sebagai anionnya. Terhadap setiap garam hasil sintesis akan dilakukan karakterisasi struktur menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Selanjutnya pada garam *cis*-oleil imidazolinium dilakukan penggantian anion  $\text{I}^-$  dengan anion  $\text{Cl}^-$  serta penambahan senyawa logam besi(III) klorida sebagai pengkompleks. Terhadap hasil tersebut dilakukan uji karakterisasi struktur menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Mass Spectroscopy* dan *X-Ray Fluorescence*, uji fisikokimia dilakukan dengan menggunakan *Schwungung-Reibung-Verschleiss* (SRV), *Susceptibility Meter* dan *Termal Gravimetric-Differential Termal Analysis*.

### 3.2.1 Sintesis *Cis*- Oleil Imidazolinium Tetrakloroferrat(III)

Sintesis *cis*- oleil imidazolinium tetrakloroferrat(III) dilakukan secara empat tahap, yaitu:

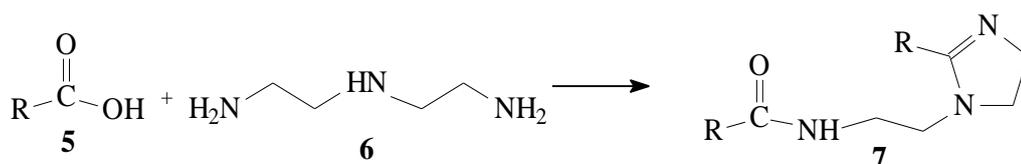
- Pembentukan *cis*- oleil imidazolin (7) dari asam lemak (5) dan dietilnetriamina (DETA, 6) melalui reaksi siklisasi
- Metilasi-kuartenerisasi terhadap *fatty* imidazolin (7) menggunakan metil iodida (Hardian,2009).
- Penggantian anion iodida dengan anion klorida
- Penambahan logam besi(III) klorida.



**Gambar 3.1** Sintesis Garam *Fatty* Imidazolinium Iodida

#### Tahap pertama: Pembentukan *Cis*- Oleil Imidazolin

Pada tahap ini digunakan asam lemak (5) *cis*- oleil sebagai gugus alkil dan dietilnetriamina (DETA, 6) melalui reaksi siklisasi (Bajpai dan Tyagi, 2008) dengan metode gelombang mikro (*microwave irradiation*) (gambar 3.2).



**Gambar 3.2** Persamaan Reaksi Pembentukan *Fatty* Imidazolin

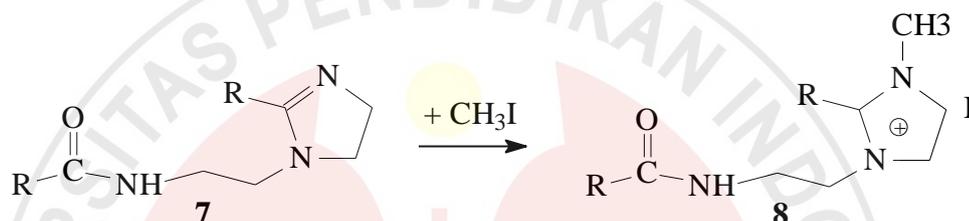
Ahmad Sanusi, 2012

Sintesis Dan Karakterisasi Material Pelumas Media Magnetik Berbasis *Cis*-Oleil Imidazolinium Tetrakloroferrat (III)

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu

### Tahap kedua: Metilasi-Kuartenerisasi Terhadap *Cis*-Oleil Imidazolin

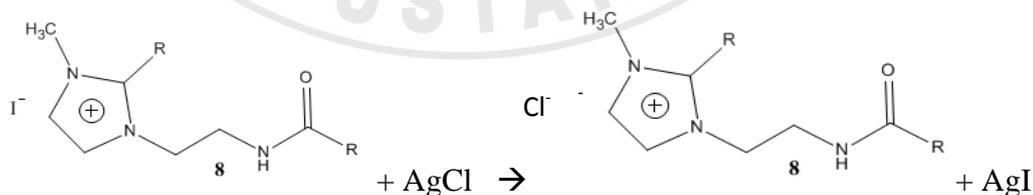
Setelah *cis*- oleil imidazolin terbentuk, maka dilakukan metilasi dan kuartenerisasi *cis*- oleil imidazolin menjadi *cis*- oleil imidazolinium iodida (gambar 3.3) dari reaksi antara *cis*- oleil imidazolin (7) dengan metil iodida ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) sesuai dengan metode yang dikembangkan oleh Rumpun Cairan Ionik, KBK Kimia Material UPI.



**Gambar 3.3** Persamaan Reaksi Metilasi-Kuartenerisasi terhadap *Fatty* Imidazolin

### Tahap ketiga: Penggantian Anion Terhadap *Cis*- Oleil Imidazolinium Iodida

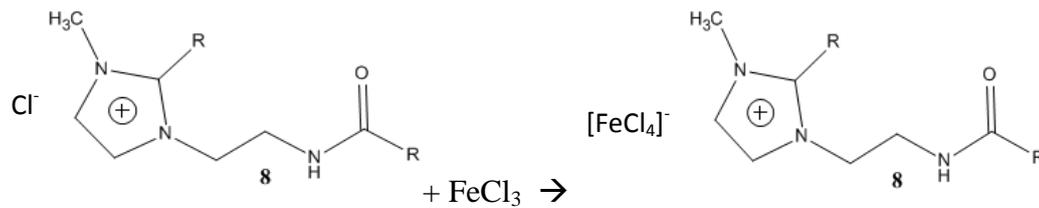
Penggantian anion iodida dengan anion klorida pada *fatty* imidazolinium iodida dapat dilakukan dengan berdasar pada prinsip *Hard-Soft Acid-Base* (HSAB). Untuk tahap ini dibutuhkan  $\text{AgCl}$  sebagai agen pengganti anion (gambar 3.4).



**Gambar 3.4** Persamaan Reaksi Penggantian Anion Pada *Cis*- Oleil Imidazolinium Iodida

### Tahap keempat: Pengompleksan *Cis*- Oleil Imidazolinium Klorida

Tahap terakhir dari sintesis senyawa ini adalah menambahkan logam pengompleks ( $\text{FeCl}_3$ ) (gambar 3.5) dengan menggunakan proses reaksi mekanik.

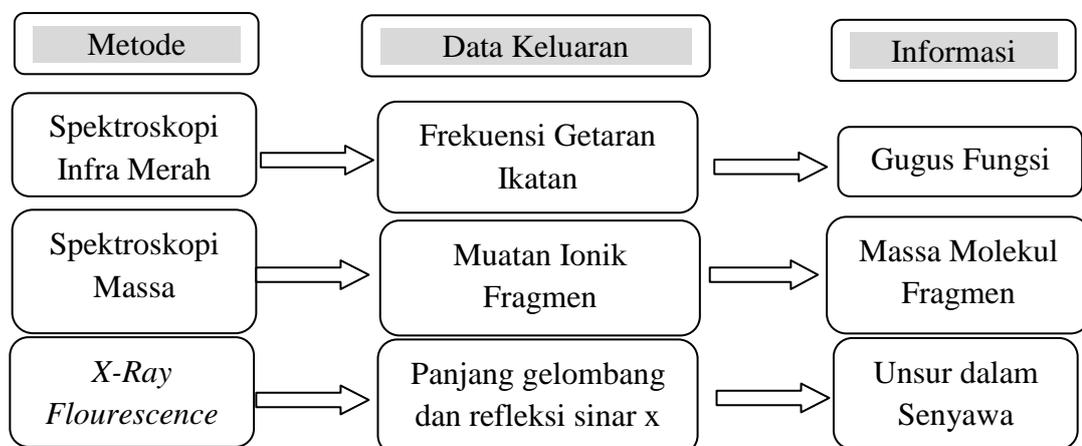


**Gambar 3.5** Persamaan Reaksi Pengompleksan *Cis*- Oleil Imidazolium Klorida

### 3.2.2 Karakterisasi Struktur

Karakterisasi struktur *cis*- oleil imidazolium tetrakloroferrat dilakukan dengan metode spektroskopi infra merah (FTIR), spektroskopi massa (MS) dan *X-Ray Fluorescence* (XRF). Metode FTIR berperan besar dalam mengungkap pola interaksi sekunder kation-anion yang terjadi pada bahan. Frekuensi getaran tarik dan ulur ikatan -CH- pada kation serta pergeserannya karena pengaruh perubahan struktur kation. Metode spektroskopi massa berperan dalam penentuan massa molekul suatu senyawa dengan memanfaatkan fraksi-fraksi yang ada didalam senyawa. Metode XRF dapat menentukan panjang gelombang dan jumlah sinar x yang kembali setelah suatu senyawa ditembaki sinar x berenergi tinggi.

Metode karakterisasi struktur dan keluaran yang diharapkan dapat digambarkan berdasarkan bagan 3.2 berikut:



**Bagan 3.2** Metode Karakterisasi Struktur

### 3.2.3 Karakterisasi Fisikokimia

Karakter fisikokimia *cis*- oleil imidazolinium tetrakloroferrat(III) dilakukan dengan metode *Schwingung-Reibiung-Verschleiss* (SRV), *susceptibility meter* SM) dan TG-DTA. Tabel 3.1 berikut memperlihatkan metode dan instrumen yang digunakan untuk mengukur karakter tribologi yang relevan dan data keluaran yang diharapkan.

**Tabel 3.1** Metode Uji Karakter Fisikokimia

Metode (Instrumen)	Data Keluaran	Informasi
<i>Schwingung-Reibiung-Verschleiss</i> (SRV)	Koefisien Friksi, <i>Wear</i> , dan Ketahanan Friksi	Friksi, <i>Wear</i> , Dan Ketahanan Friksi
<i>Susceptibility Meter</i> (Bartington SM2)	Suseptibilitas magnetik	Respon Senyawa Terhadap Magnet
<i>Termal Gravimetry – Differential Termal Analysis</i> (TG-DTA)	Suhu Dekomposisi	Ketahanan Senyawa Terhadap Suhu

## 3.3 Alat dan Bahan

### 3.3.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis cairan fatty imidazolinium tetrakloroferrat(III) antara lain: *microwave* LG 850W, alat-alat gelas, satu set alat refluks, pemanas mantel, termometer raksa, *magnetic stirrer*, pemanas listrik, corong Buchner, pompa vakum, satu set alat *rotary evaporator*, neraca analitik, *aluminium foil*, *wrapping plastic*. Alat-alat untuk karakterisasi

unsur digunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), *mass spectroscopy* (LCT Premier XE) dan tribologi digunakan *Schwungung-Reibung-Verschleiss* (SRV TIPE 3), *susceptibility meter* (BARTINGTON SM2), *Termal Gravimetric-Differential Termal Analysis* (TG-DTA, SHIMADZU DTG-60H) dan *X-ray Fluorescence* (HORIBA XGT-1000WR).

### 3.3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis airan ionik *fatty* imidazolinium tetrakloroferrat(III) antara lain: asam *cis*-oleat *ekstrak pure* produk Merck, metil iodida p.a produk Aldrich, dietilenatriamina p.a produk Aldrich, metilen klorida teknis produk Bratachem, etil asetat teknis produk Bratachem, dan kalsium oksida p.a produk Merck, methanol teknis produk Bratachem, AgNO<sub>3</sub> p.a, natrium klorida p.a, besi(III) klorida p.a.

## 3.4 Prosedur Penelitian

### 3.4.1 Sintesis *Cis*- Oleil Imidazolinium Tetrakloroferrat(III)

Sintesis cairan ionik *fatty* imidazolinium dibagi ke dalam dua tahap diantaranya sintesis *fatty* imidazolin dan metilasi-kuartenerisasi. Dalam sintesis *fatty* imidazolin seringkali digunakan metode refluks, namun pada penelitian ini digunakan metode *microwave* yang berhasil diuji coba oleh Divya Bajpai dan Tyagi (2008) serta modifikasi yang dilakukan oleh Adijaya (2011) dan hasilnya sangat baik. Sedangkan dalam sintesis *fatty* imidazolinium (metilasi-kuatenerisasi) digunakan metode refluks sesuai dengan yang digunakan dalam penelitian Divya Bajpai dan Tyagi (2008).

### 3.4.1.1 Sintesis *Cis*- Oleil Imidazolin

Ke dalam gelas kimia *pyrex* berukuran 50 mL dimasukkan 2,0635 gram (20 mmol) dietilenatriamina (DETA), 40 mmol asam lemak *cis*- oleat dan diaduk hingga merata. Campuran pereaksi diiridiasi menggunakan *microwave* pada daya 800 watt selama 30 detik.

Campuran reaksi dibiarkan hingga mencapai suhu ruangan. Setelah mencapai suhu ruangan, campuran dipindahkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Etilasetat ditambahkan sebanyak 80 mL dan campuran kemudian dipanaskan sampai mendekati titik didih etilasetat (40 °C), kurang lebih dibutuhkan waktu 30 menit. Campuran disaring dalam keadaan panas menggunakan corong *Büchner* yang dihubungkan dengan pompa vakum. Filtrat yang diperoleh dipekatkan dengan evaporator guna memisahkan pelarut etil asetat. Produk merupakan semi-padatan berwarna kuning kecoklatan dengan bau yang khas. Pada hasil reaksi dilakukan pengujian FTIR untuk mengetahui keberhasilan reaksi.

### 3.4.1.2 Sintesis *Cis*- Oleil Imidazolinium Iodida

Sebanyak 0,01 mol *fatty* imidazolin ditambahkan metilen klorida hingga larut dan dimasukkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Ke dalam labu dasar bulat ditambahkan 0.02 mol metil iodida, selanjutnya campuran di refluks pada suhu konstan 40 °C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* kurang lebih selama 4 jam. Hasilnya didinginkan hingga mencapai suhu ruangan, dan selanjutnya dikeringkan dengan menggunakan *rotatory evaporator* pada suhu 80 °C kurang lebih selama 2 jam.

### 3.4.1.3 Sintesis *Cis*- Oleil Imidazolinium Klorida

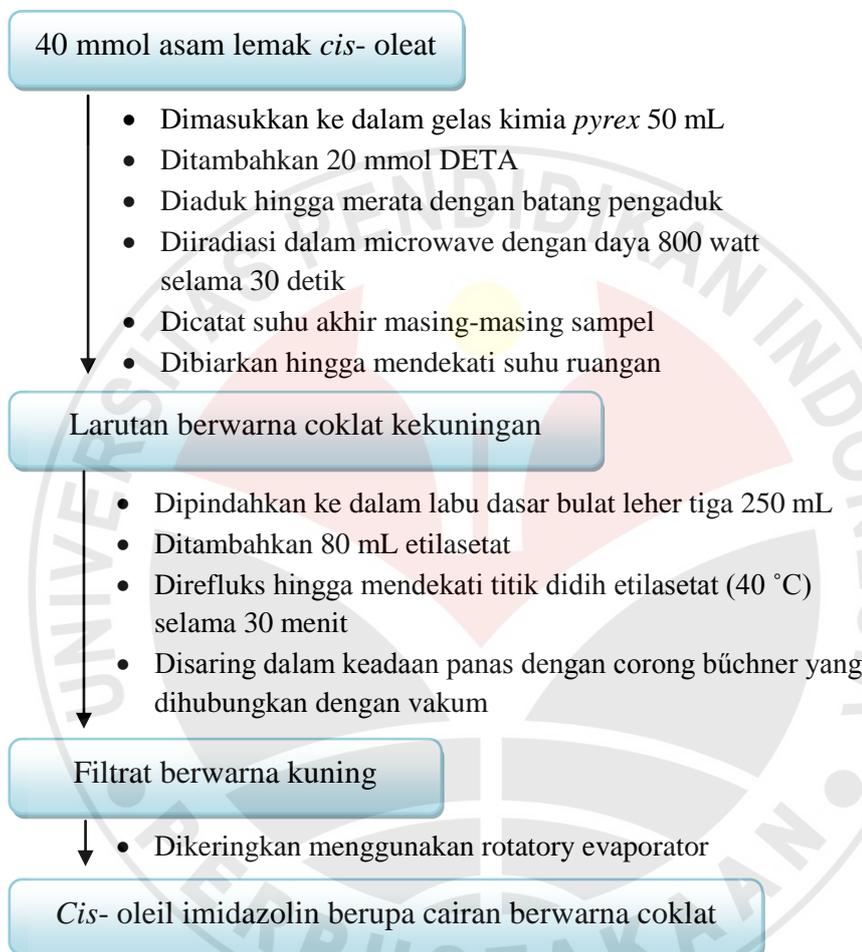
Sebanyak 0,01 mol *fatty* imidazolinium iodida dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer yang telah dibungkus oleh *aluminium foil* kemudian dilarutkan dalam 100 mL methanol dan ditambahkan 0,01 mol AgCl. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Hasil yang diperoleh didekantasi dan diuapkan pada lemari asam selama 3 hari.

### 3.4.1.4 Sintesis *Cis*- Oleil Imidazolinium Tetrakloroferrat(III)

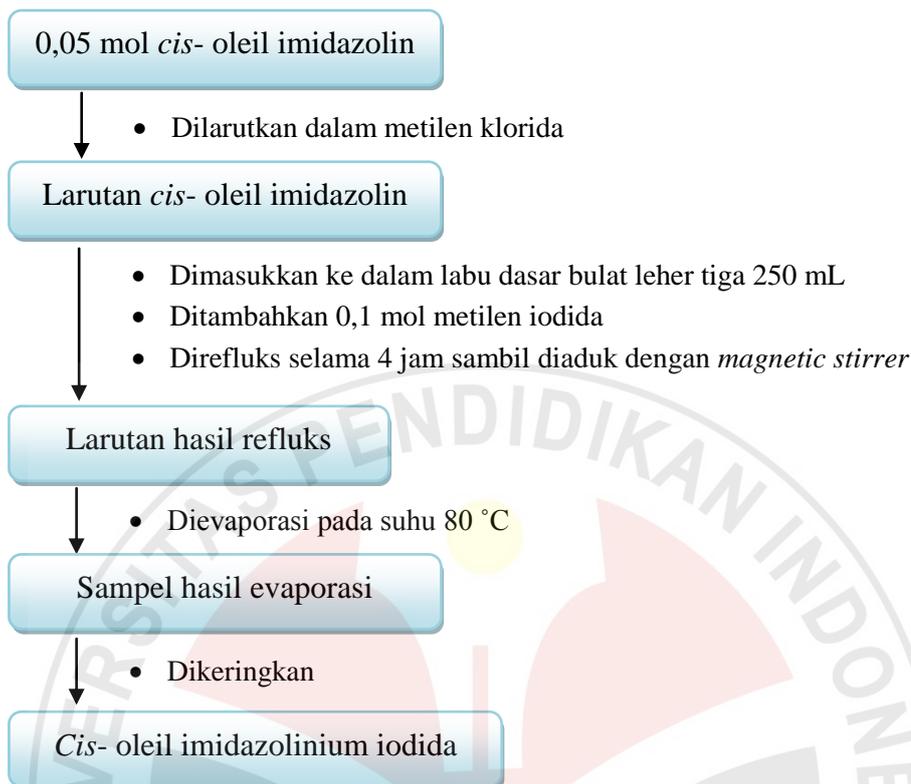
Sintesis ini dilakukan dengan metode padat-padat tanpa menggunakan pelarut. Sebanyak 0,005 mol *fatty* imidazolinium dimasukkan ke dalam gelas kimia *pyrex* 25 mL dan ditambahkan dengan 0,005 mol besi(III) klorida. Campuran diaduk selama 2 jam.

### 3.4.2 Diagram Alir Sintesis

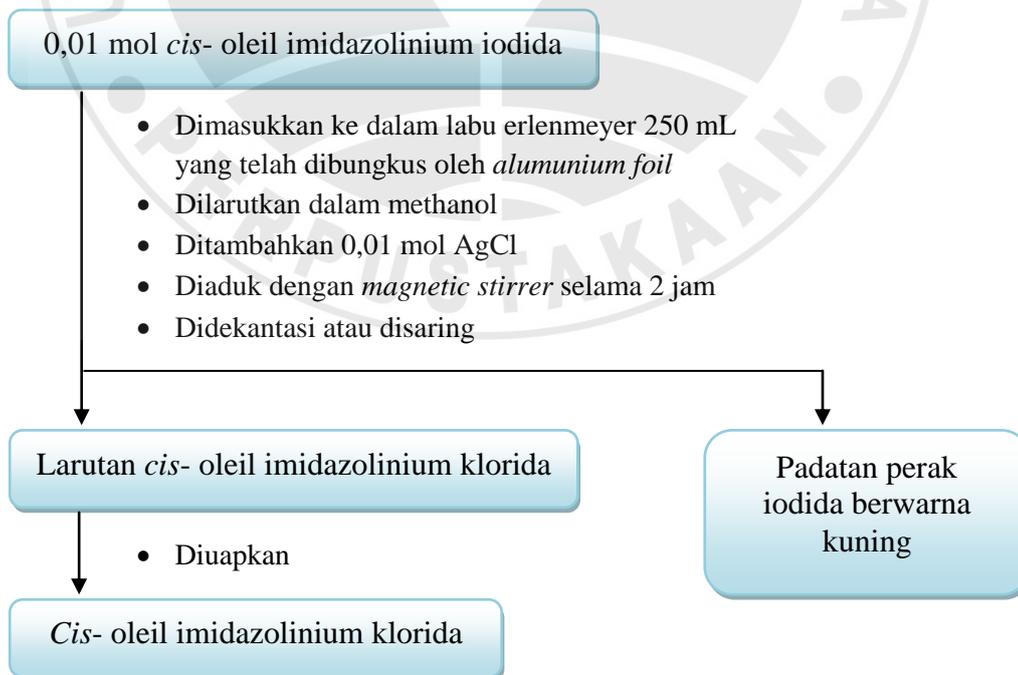
Tahapan kerja dari metode penelitian ini ditunjukkan dengan bagan 3.3, bagan 3.4, bagan 3.5 dan bagan 3.6 dibawah ini:



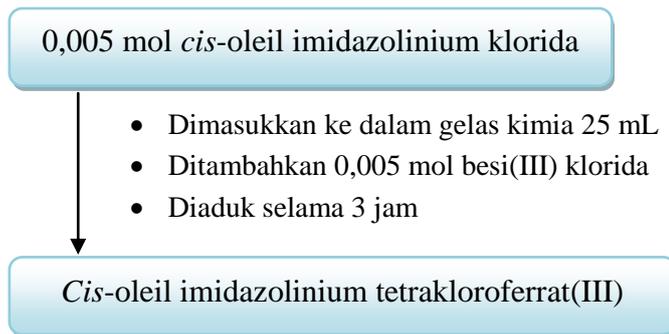
**Bagan 3.3** Sintesis Senyawa *Cis*- Oleil Imidazolin



**Bagan 3.4** Sintesis Senyawa *Cis*- Oleil Imidazolinium Iodida



**Bagan 3.5** Sintesis Senyawa *Cis*- Oleil Imidazolinium Klorida



**Bagan 3.6** Sintesis Senyawa *Cis*- Oleil Imidazolinium Tetrakloroferrat(III)

### 3.4.3 Tahapan Karakterisasi

#### 3.4.3.1 Karakterisasi Struktur

##### 3.4.3.1.1 Analisis FTIR (*Fourier Transform Infra Red*)

Analisis FTIR yang dilakukan di laboratorium kimia instrumen FPMIPA UPI bertujuan untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa. Analisis ini dilakukan dengan menggunakan alat FTIR-8400 merk SHIMADZU. Dengan berdasar pada sebuah pendapat Silverstein (1984) bahwa sebuah molekul yang paling sederhana sekalipun dapat memberikan spektrum yang sangat rumit, namun dari hal tersebut dapat diambil keuntungan dengan membandingkan spektrum senyawa yang tidak diketahui terhadap spektrum cuplikan yang asli. Suatu kesesuaian puncak demi puncak merupakan bukti yang kuat tentang identitasnya. Hal itu pula yang diterapkan pada penelitian ini yaitu dengan membandingkan spektra sebelum dan sesudah sintesis, adanya kesesuaian ataupun perbedaan puncak yang teramati dapat menjelaskan gugus fungsi pada struktur senyawa yang dihasilkan.

### 3.4.3.1.2 Analisis Spektroskopi Massa

Karakterisasi dengan *Mass Spectroscopi* (MS) dilakukan dengan menggunakan instrumen LCT Premier XE dan bertujuan untuk mengetahui seberapa besar massa molekul atau senyawa yang terdapat di dalam cuplikan. Prinsip kerja dari alat ini adalah terjadinya pemberian muatan terhadap komponen bermuatan positif yang terdapat didalam sampel sehingga komponen tersebut menjadi terpisahkan dengan komponen lainnya. Analisis ini dilakukan di laboratorium instrumen 2 kelompok keilmuan kimia organik, gedung Basic Science Center A ITB.

### 3.4.3.1.3 Analisis XRF

Uji Karakter kandungan unsur senyawa fluoresensi sinar-X (XRF) digunakan untuk mengetahui jenis unsur yang terdapat didalam senyawa, khususnya logam. Analisis XRF dilakukan dengan menggunakan alat Horiba tipe XGT-1000WR dan bertempat di laboratorium kimia Balai Besar Bahan dan Barang Teknik, Bandung.

## 3.4.3.2 Karakterisasi Fisikokimia

### 3.4.3.2.1 Analisis SRV

Tahapan studi karakter friksi dan wear dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui nilai koefisien friksi dan *wear* dari ketiga senyawa *fatty* imidazolinium yang disintesis. Pengujian karakter friksi dan *wear* ini dilakukan di Laboratorium *Head Product Development*–PBD Pelumas Jakarta. Spesifikasi instrumen yaitu SRV tipe III, metode uji yang digunakan adalah metode standar D

5707-05. Rangkaian alat dikondisikan pada temperatur 80 °C, beban 300 N, frekuensi 50 Hz, amplitudo 1,00 mm, dan durasi pengujian selama 2 jam.

#### **3.4.3.2.2 Analisis Suseptibilitas Magnetik**

Analisis suseptibilitas magnetik dilakukan untuk mengetahui respon senyawa terhadap medan magnet yang mana senyawa diletakkan pada sebuah holder yang telah diberi medan magnet kemudian dilakukan pengukuran. Dilakukan pengukuran pula terhadap udara sebelum dan sesudah pengukuran sampel untuk mengetahui kondisi awal dan akhir pengukuran. Analisis ini dilakukan dengan menggunakan alat Bartington SM2 yang bertempat di laboratorium paleomagnetik basic science center A ITB.

#### **3.4.3.2.3 Analisis TG-DTA**

Uji TG-DTA dilakukan untuk mengetahui suhu dekomposisi dari senyawa yang telah disintesis. Analisis terhadap karakter stabilitas termal menggunakan teknik termogravimetri. Termogravimetri adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Pada prinsipnya, sampel dengan berat beberapa miligram dipanaskan pada laju konstan (berkisar 1-20°C/menit) hingga suhu tertentu. Pengujian ini dilakukan di laboratorium kimia instrumen FPMIPA UPI Bandung dengan menggunakan alat TG-DTA SHIMADZU tipe DTG-60H.