

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Lokasi Penelitian**

Pelaksanaan penelitian dimulai sejak Februari sampai Juli 2011. Sintesis cairan ionik, studi kelarutan selulosa dan hidrolisis pengkompositan selulosa ganggang hijau - fatty imidazolinium - grafit dilakukan di Laboratorium Riset Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia. Analisis spektroskopi infra merah (FTIR) dan analisis termal TG- DTA dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI. Analisis *scanning electron microscopy* (SEM) dan *X-ray diffraction* (XRD) dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi dan Kelautan Bandung (PPP GL).

#### **3.2 Sistematika Penelitian**

Secara garis besar sistematika penelitian dibagi menjadi enam tahap yaitu preparasi (sintesis) cairan ionik benzotriazolium dan fatty imidazolinium, karakterisasi cairan ionik, studi pelarutan dan rekonstitusi selulosa ganggang hijau dalam cairan ionik benzotriazolium, tahap karakterisasi selulosa ganggang hijau sebelum dan setelah dilarutkan dalam cairan ionik benzotriazolium, pembuatan komposit selulosa ganggang hijau- fatty imidazolinium- grafit, dan karakterisasi material komposit yang terbentuk.

Secara keseluruhan penelitian dapat digambarkan seperti bagan alir berikut:

### **Gambar 3.1** Bagan Alir Penelitian

- **Sintesis Cairan Ionik Berbasis Garam Benzotriazolium**

Pada tahap ini akan dilakukan sintesis tiga jenis cairan ionik yaitu 1,3-metiloktil-1,2,3-benzotriazolium bromida ([MOBzt]Br), 1,3-metiloktil-1,2,3-benzotriazolium tiosianat ([MOBzt]SCN), 1,3-metiloktil-1,2,3-benzotriazolium asetat ([MOBzt]CH<sub>3</sub>COO). Cairan ionik ini disintesis berdasarkan adaptasi prosedur yang telah dikembangkan dalam literatur (Forsyth, *et al.*, 2003; Masahiro, *et al.*, 1976; dan Mudzakir, 2004).

- **Alat dan Bahan**

#### **Alat**

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis cairan ionik antara lain 1 set alat *rotary evaporator* (BUCHI); 1 set alat refluks; neraca analitik;

alat-alat gelas; *melting block*; spatula; *magnetic stirrer*; *mantle heater*; *freezer* , corong *Buchner*, *aluminum foil*, *microwave* LG MS-2327ARB 850W dan waterbath shaker EYELA. Adapun untuk karakterisasi struktur ditentukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (SHIMADZU, FTIR-8400).

## **Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan untuk keseluruhan penelitian ini adalah: 1H-benzotriazol p.a. produk *Merck* dan *Fluka*; dimetil sulfat p.a. produk *Bratachem*; oktil bromida p.a. produk *Fluka*; NaOH p.a. produk *Merck*; MgSO<sub>4</sub> p.a. produk *Merck*; etil asetat teknis produk *Bratachem*; n-heksan teknis produk *Bratachem*; asetonitril p.a. produk *Merck*; metanol teknis produk *Bratachem*; etanol teknis produk *Bratachem*; perak nitrat p.a. produk *Merck* ; kalium tiosianat p.a. produk *Merck*, natrium asetat p.a. produk *Merck*; dan aquades.

### **• Prosedur Penelitian**

Tahap sintesis cairan ionik dibagi ke dalam dua tahap, yaitu pembentukan kation yang diinginkan dan pergantian anion untuk membentuk produk yang diinginkan (Gordon, 2003). Pada penelitian ini, tahap pembentukan kation dilakukan melalui dua tahapan reaksi, yaitu metilasi 1H-benzotriazol dan alkilasi-kuartenerisasi 1-metil benzotriazol dengan menggunakan oktil bromida untuk mendapatkan kation [MOBzt]<sup>+</sup>. Tahap selanjutnya adalah reaksi pergantian anion melalui reaksi metatesis dengan menggunakan garam perak yaitu perak tiosianat dan perak asetat dalam pelarut metanol. Alur preparasi cairan ionik berbasis benzotriazolium digambarkan secara rinci pada gambar 3.2.

**Gambar 3.2** Skema Sintesis Garam 1,3 – Alkilmetil - 1,2,3 –Benzotriazolium

(Sumber: Mudzakir, 2006)

### **Tahap I : Metilasi 1H-Benzotriazol**

#### *Sintesis Kristal 1-Metil Benzotriazol (MBzt)*

Sebanyak 50 gram 1H-benzotriazol (0,42 mol) dilarutkan ke dalam larutan natrium hidroksida dalam air (0,84 mol). Ke dalam larutan tersebut ditambahkan 40 mL dimetilsulfat (0,42 mol) dan diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah melalui proses pengadukan, larutan ditambahkan dengan asam klorida dan selanjutnya diekstrak menggunakan etil asetat. Larutan tersebut membentuk dua lapisan yang kemudian dipisahkan. Fasa organik (lapisan atas) kemudian ditambahkan dengan magnesium sulfat anhidrat untuk menghilangkan air. Setelah melalui proses penyaringan, dilakukan proses evaporasi terhadap filtrat yang dihasilkan menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada suhu sekitar 60-70°C.

Setelah itu, hasil evaporasi didinginkan dengan cara dimasukkan dalam *freezer* sehingga terbentuk kristal 1-metil-benzotriazol. Kristal ini disaring secara cepat dengan menggunakan corong buchner dalam keadaan dingin kemudian dimurnikan dengan cara rekristalisasi menggunakan n-heksan. Kristal yang terbentuk dilarutkan dalam n-heksan dengan bantuan pemanasan. Setelah didekantasi, larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *freezer* hingga terbentuk kristal murni 1-metil-benzotriazol. Kristal tersebut diuji titik lelehnya dengan menggunakan *melting block* dan dilakukan analisa menggunakan FTIR.

### **Tahap II : Oktilasi-Kuartenerisasi Terhadap 1-Metil-1,2,3-Benzotriazol**

Pada tahap ini akan dilakukan alkilasi dan pembentukan garam kuartener benzotriazolium dari reaksi antara 1-metil-1,2,3-benzotriazol dengan menggunakan

oktil bromida.

#### *Sintesis Cairan Ionik 1,3-Metiloktil-1,2,3-Benzotriazolium Bromida ([MOBzt]Br)*

Cairan ionik 1,3-metiloktil-benzotriazolium bromida disintesis melalui reaksi antara 1-metil benzotriazol dan oktilbromida. Sebanyak 10 gram kristal 1-metil benzotriazol (75 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. 15 mL oktilbromida (85 mmol) ditambahkan dan direfluks selama 24 jam pada suhu 75-85°C. Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi dengan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 80°C. Cairan ionik yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan *aluminium foil*.

#### **Tahap III: Reaksi Metatesis Anion**

Pada tahap ini, dilakukan pergantian anion dengan mereaksikan garam 1,3-metiloktil benzotriazolium bromida dengan garam perak dari anion yang digunakan.

#### *Sintesis Cairan Ionik 1,3-Metiloktil-1,2,3-Benzotriazolium Tiosianat ([MOBzt]SCN)*

Cairan ionik 1,3-metiloktil-benzotriazolium tiosianat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara [MOBzt]Br dengan AgSCN berlebih dalam pelarut metanol. Sebanyak 1,655 gram [MOBzt]Br (5,07 mmol) ditambahkan dengan 0,872 gram AgSCN (5,25 mmol) dalam pelarut metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 6 jam pada suhu kamar. Produk kemudian disaring dan dievaporasi hingga diperkirakan pelarut tersebut menguap seluruhnya. Cairan ionik [MOBzt]SCN kemudian disimpan dalam botol vial kecil.

#### *Sintesis Cairan Ionik 1,3-Metiloktil-1,2,3-Benzotriazolium Asetat ([MOBzt]CH<sub>3</sub>COO)*

Cairan ionik 1,3-metiloktil-benzotriazolium asetat disintesis melalui reaksi metatesis antara [MOBzt]Br dengan CH<sub>3</sub>COOAg berlebih dalam pelarut metanol. Sebanyak 1,413 gram [MOBzt]Br (4,33 mmol) ditambahkan dengan 0,840 gram

CH<sub>3</sub>COOAg (5,03 mmol) dalam pelarut metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 6 jam pada suhu kamar. Produk kemudian disaring dan dievaporasi hingga diperkirakan pelarut tersebut menguap seluruhnya. Cairan ionik [MOBzt]CH<sub>3</sub>COO kemudian disimpan dalam botol vial kecil.

### 3.2.2 Karakterisasi Struktur Cairan Ionik Benzotriazolium

Karakterisasi struktur senyawa hasil sintesis dilakukan dengan metode spektroskopi infra merah (FTIR). Analisis FTIR ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia dengan menggunakan alat FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400).

### 3.2.3 Sintesis Cairan Ionik Fatty Imidazolinium

#### 3.2.3.1 Alat dan Bahan

##### Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis kristal cair ionik *fatty imidazolinium* 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*, kertas saring *Whatman 41*. Alat-alat untuk karakterisasi struktur, studi elektrokimia, dan analisis termal digunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

#### 3.3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis kristal cair ionik fatty imidazolinium antara lain: asam oleat-*cis ekstrak pure* produk Merck, metil iodida p.a produk Aldrich, dietilenatriamina p.a produk Aldrich, asetonitril teknis produk

Bratachem, metilen klorida teknis produk Bratachem, etil asetat teknis produk Bratachem, metanol teknis produk Bratachem, n-butanol p.a. produk Merck, dan n-heksana teknis produk Bratachem.

### **3.2.3.2 Prosedur Penelitian**

#### **Sintesis Garam *Fatty Imidazolinium Iodida***

Sintesis kristal cair ionik *fatty imidazolinium* dibagi ke dalam dua tahap diantaranya sintesis *fatty imidazoline* dan metilasi-kuartenerisasi. Dalam sintesis *fatty imidazoline* seringkali digunakan metode refluks, namun pada penelitian ini digunakan metode *microwave* yang berhasil diujicobakan oleh Divya Bajpai dan Tyagi (2008) dan hasilnya sangat baik. Sedangkan dalam sintesis *fatty imidazolinium* (metilasi-kuartenerisasi) digunakan metode refluks sesuai dengan yang digunakan dalam penelitian Divya Bajpai dan Tyagi, 2008.

#### **Sintesis *Fatty Imidazoline***

Ke dalam gelas kimia pyrex ukuran 500 mL, dimasukkan 2,06 gram (20 mmol) dietilenatriamina, 40 mmol asam lemak (asam oleat-cis) dan diaduk hingga merata. Campuran pereaksi diiradiasi menggunakan *microwave* dengan daya 800W selama waktu tertentu dan suhu akhir dicatat. Pertama kali, dilakukan penentuan waktu optimal reaksi dengan cara mengukur suhu dari campuran setiap 1 menit. Setelah menunjukkan dua suhu maksimum, maka kemudian reaksi dihentikan. Setelah waktu optimal reaksi diketahui, untuk reaksi selanjutnya *microwave* di set pada waktu tersebut.

Campuran reaksi dibiarkan hingga mencapai suhu ruangan. Kemudian campuran dipindahkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Etilasetat ditambahkan

sebanyak 80 mL dan campuran kemudian dipanaskan sampai mendekati titik didih (40°C) etilasetat, kurang lebih dibutuhkan waktu 30 menit. Campuran disaring dalam keadaan panas menggunakan corong buchner yang dihubungkan dengan pompa vakum. Kemudian filtrat dipekatkan dengan evaporator dengan cara memisahkan pelarut etil asetat. Produk merupakan semi-padatan berwarna coklat kekuningan.

### **Sintesis *Fatty Imidazolinium Iodida***

Sebanyak 1 mol *fatty imidazoline* ditambahkan metilen klorida hingga larut dan kemudian dimasukkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Ke dalam labu dasar bulat ditambahkan 2 mol metil iodida, selanjutnya campuran di refluks pada suhu konstan 40°C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* kurang lebih selama 4 jam. Kemudian hasilnya didinginkan hingga mencapai suhu ruangan, dan selanjutnya dikeringkan dengan menggunakan evaporator pada suhu 80°C kurang lebih selama 2 jam.

#### **3.2.4 Karakterisasi Struktur Cairan Ionik *Fatty Imidazolinium***

Pada penentuan struktur atau gugus fungsi dari *fatty imidazolinium* dilakukan analisis menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) di Laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI Bandung. Analisis tersebut bertujuan untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa.

Walaupun sebuah molekul yang paling sederhana sekalipun dapat memberikan spektrum yang sangat rumit, namun dari hal itu 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 (Silverstein, 1984).



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 struktur senyawa yang dihasilkan.

### **3.2.5 Preparasi Ganggang Hijau**

Ganggang hijau diambil dari pantai Santolo Pameungpeuk, Garut Selatan . Sebelumnya ganggang hijau diberikan perlakuan awal yaitu pencucian menggunakan air untuk menghilangkan pengotor seperti pasir dan sebagainya, selanjutnyadicuci dengan aquabides untuk menghilangkan debu-debu yang melekat pada sampel kemudian ganggang hijau tersebut dijemur di bawah sinar matahari samapai kering. Sampel yang telah dikeringkan siap untuk diproses, setelah sebelumnya dihaluskan menggunakan blender.

- **Studi Pelarutan dan Rekonstitusi Selulosa Ganggang Hijau**

Dalam tahap ini tiga jenis cairan ionik yang telah disintesis disiapkan dengan menimbang dan menempatkannya dalam cawan krus. Sampel serbuk ganggang hijau disiapkan dengan menimbang sampel tersebut sebanyak 1% dari massa cairan ionik yang digunakan. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *oven microwave* menggunakan *microwave* LG MS-2327ARB dengan daya rendah (*low*) yaitu sebesar 90 W. Selama pemanasan, cawan krus dikeluarkan dan dikocok dan dimasukkan kembali dalam *microwave* hingga serbuk ganggang hijau tersebut melarut seluruhnya. Panambahan serbuk ganggang hijau ke dalam cairan ionik tersebut dilakukan terus menerus hingga cairan ionik sudah tidak mampu lagi melarutkan serbuk ganggang hijau.

Dalam proses rekonstitusi ganggang hijau, larutan serbuk ganggang hijau

dalam cairan ionik ini disimpan dalam tempat yang rata kemudian ditambahkan dengan metanol. Serbuk ganggang hijau yang terbentuk kembali tersebut kemudian dipisahkan dari larutannya dan dikeringkan. Untuk mengetahui pengaruh proses pelarutan terhadap serbuk ganggang hijau maka serbuk ganggang hijau ini kemudian dianalisis menggunakan metode *X-ray diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan TG- DTA sedangkan filtrat hasil penyaringan dilakukan proses evaporasi sehingga cairan ionik dapat diperoleh kembali.

Secara keseluruhan tahap studi pelarutan dan rekonstitusi ganggang hijau dapat digambarkan sebagai berikut.

### **Gambar 3.3** Diagram Alir Studi Pelarutan dan Rekonstitusi Ganggang Hijau

- **Karakterisasi Serbuk Ganggang Hijau Sebelum dan Setelah Proses Pelarutan**

Kajian pengaruh proses pelarutan pada ganggang hijau dibatasi pada struktur selulosa dan kristalinitas. Struktur permukaan ganggang hijau dianalisa menggunakan alat *Scanning Electron Microscope* (JEOL JSM-6360LA), kristalinitas selulosa ganggang hijau menggunakan alat *X-ray diffraction* (XRD) Panalytical dan gugus fungsi menggunakan alat *fourrier transform infra red* (FTIR), serta sifat termal ganggang hijau dengan instrumen TG- DTA. Analisis SEM dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi dan Kelautan Bandung, XRD di laboratorium tambang ITB, FTIR dan TG-DTA di laboratorium kimia instrumen UPI. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui sampel serbuk ganggang hijau awal dan serbuk ganggang hijau hasil proses rekonstitusi setelah melalui proses pelarutan

menggunakan cairan ionik.

Indeks kristalinitas dari selulosa yang ada di dalam ganggang hijau (CrI) dapat diketahui dari hasil pengukuran menggunakan XRD dan FTIR. Penentuan indeks kristalinitas untuk XRD menggunakan rumus:

$$\text{CrI} = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002} \times 100$$

dimana  $I_{002}$  dan  $I_{\text{am}}$  adalah intensitas pada saat  $2\theta = 22,6^\circ$  dan  $2\theta = 18,7^\circ$  (M. Yoshida, *et al.*, 2008).

- **Proses Preparasi Komposit Ganggang Hijau- Fatty Imidazolinium- Grafit**

Langkah awal dalam preparasi material komposit ini adalah menimbang sebanyak 0,46 g serbuk ganggang hijau dan 1/5 bagian serbuk ganggang hijau dilarutkan ke dalam cairan ionik benzotriazolium asetat dengan pengadukan hingga campuran homogen. Dalam wadah yang berbeda 0,003 g grafit dilarutkan dalam cairan ionik benzotriazolium asetat hingga terbentuk pasta homogen. Pasta grafit dimasukkan ke dalam larutan selulosa homogen dengan pengadukan selama 2-3 jam dan suhu 80°C. Serbuk selulosa sisa yang belum dilarutkan dicampurkan ke dalam campuran selulosa-grafit yang telah homogen dengan pengadukan dan suhu 80°C. Pengadukan dilakukan hingga campuran komposit homogen. Selanjutnya campuran komposit dicuci dengan methanol, sehingga diperoleh padatan material komposit ganggang hijau- fatty imidazolinium- grafit.

- **Penentuan Gugus Fungsi Komposit**

Untuk mengetahui keberhasilan terbentuknya komposit yang diinginkan, dari komposit yang telah berhasil dipreparasi dilakukan uji FTIR untuk meramalkan strukturnya berdasarkan gugus fungsi yang teridentifikasi.

- **Penentuan Konduktivitas Komposit**

Komposit yang dihasilkan lalu diuji dengan menggunakan alat *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* untuk mengetahui konduktivitas dari komposit yang dihasilkan.

- **Penentuan Sifat Termal Komposit**

Kestabilan termal material komposit yang berhasil dipreparasi diuji menggunakan instrumen TG- DTA.