

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Deskripsi Penelitian**

Penelitian ini dilakukan dari bulan Februari sampai Juli 2010 di Laboratorium Riset Jurusan Pendidikan Kimia UPI. Karakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen FPMIPA UPI. Karakterisasi TG/DTA dilakukan di Laboratorium Pengujian tekMIRA (Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batu Bara) dan XRD dilaksanakan di Batan Serpong dan Laboratorium Pengujian tekMIRA (Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batu Bara).

#### **3.2 Alat dan Bahan**

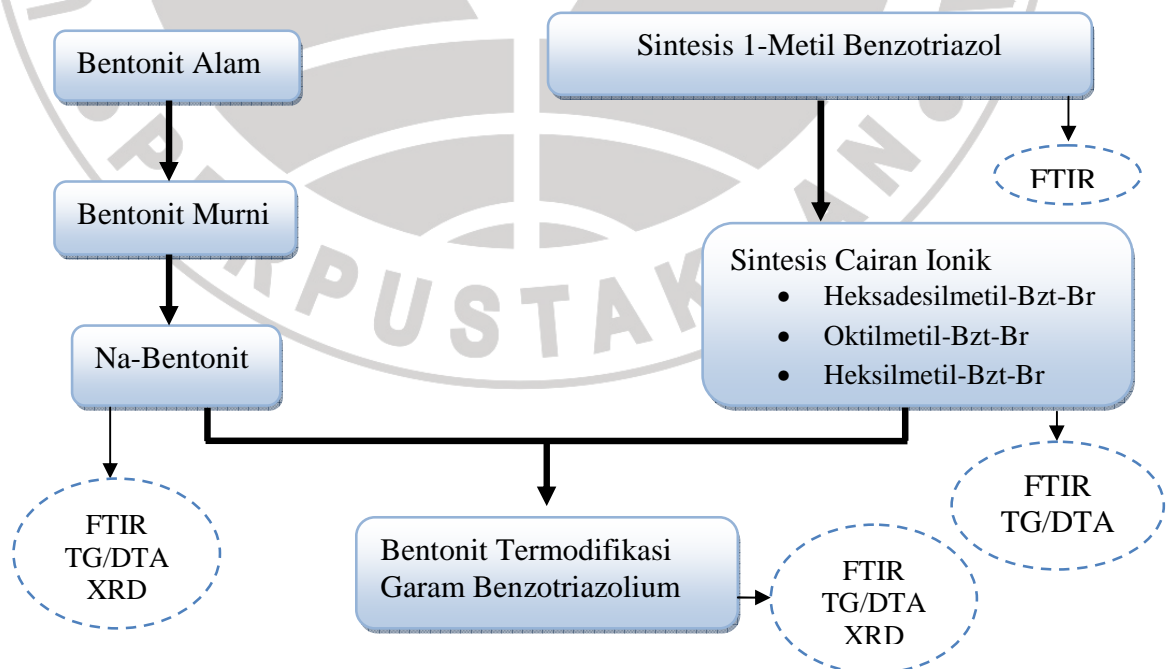
Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah microwave 800W, satu set alat refluks, pemanas mantel, termometer raksa, pemanas listrik, kaca arloji, batang pengaduk, spatula, pipet tetes, lumpang dan alu, cawan penguap, satu set glassware, magnetik stirer, corong buchner, pompa vakum, aluminium foil, satu set alat *rotary evaporator* merk Sibata Japan, kertas saring suhattman 41, oven, desikator, timbangan analitik. Karakterisasi struktur dan analisis termal menggunakan FTIR (SHIMATZU FTIR-8400),

termogravimetry/differential thermal analyzer (TG/ DTA) 200 Seiko SSC tipe 5200H dan X-ray diffractometer XRD Panalytical.

Bahan yang akan digunakan yaitu bentonit alam (hibah PT Lingga Madu Perkasa Gresik), aquades, HCl 30%, NH<sub>4</sub>Cl 20%, natrium karbonat, 1H-Benzotriazol, NaOH, dimetilsulfat, HCl ± 6M, etil asetat teknis, etanol teknis, magnesium sulfat anhidrat, asetonitril teknis, heksadesilbromida 97%, oktilbromida 98%, heksilbromida 98%, dan n-heksana.

### 3.3 Desain Penelitian

Penelitian dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu preparasi bentonit, preparasi (sintesis) cairan ionik, dan modifikasi bentonit dengan garam benzotriazolium, untuk lebih jelas, tahap-tahap penelitian disajikan pada gambar 3.1.

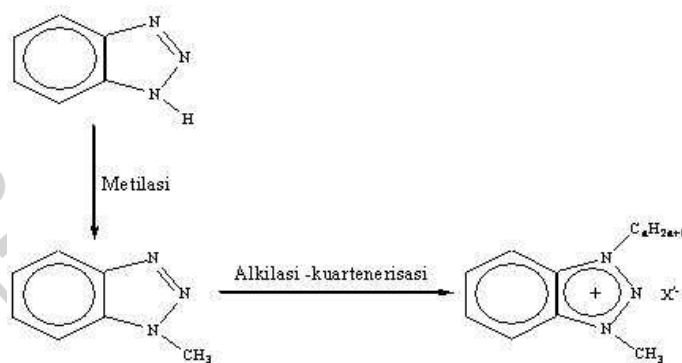


**Gambar 3.1** Skema Desain Penelitian

### 3.4 Prosedur Penelitian

#### 3.4.1 Sintesis Cairan Ionik

Pada tahap sintesis cairan ionik dapat 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 melalui dua tahapan reaksi, yaitu metilasi 1H-benzotriazol dan alkilasi-kuartenerisasi 1-metil benzotriazol dengan menggunakan heksadesilbromida untuk mendapatkan kation [MHDBzt]<sup>+</sup>, oktilbromida untuk mendapatkan kation [MOBzt]<sup>+</sup>, dan heksilbromida untuk mendapatkan kation [MHBzt]<sup>+</sup>. Alur preparasi cairan ionik berbasis kation benzotriazolium dapat digambarkan pada Gambar 3.2 (Mudzakir, 2006).



**Gambar 3.2** Alur Preparasi Cairan Ionik Berbasis Kation Benzotriazolium

### 3.4.1.1 Metilasi 1H-Benzotriazol

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

Sebanyak 50 gram 1H-benzotriazol (0,42 mol) dilarutkan kedalam larutan natrium hidroksida dalam air (0,84 mol). Kedalam 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 dimasukan ke dalam freezer hingga terbentuk kristal murni 1-metil-benzotriazol. Kristal tersebut diuji titik lelehnya dengan menggunakan melting block dan dilakukan analisa menggunakan FTIR.

### 3.4.1.2 Alkilasi-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 tiga jenis alkil bromida. Jenis alkil yang digunakan adalah heksadesil, oktil dan heksil.

#### Sintesis Cairan Ionik Heksadesilmetil-Bzt-Br

Cairan ionik Heksadesilmetil-Bzt-Br disintesis melalui reaksi kuarternerisasi yaitu reaksi antara 1-metil benzotriazol dan heksadesilbromida. Sebanyak 5 gram kristal 1-metil benzotriazol (75 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. Sebanyak 6,4 gram heksabromida (78 mmol) ditambahkan ke dalam set alat kemudian dilakukan proses refluks selama 24 jam pada suhu 75-85°C. Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi dengan menggunakan rotary evaporator vacuum pada suhu 80°C. Cairan ionik Heksadesilmetil-Bzt-Br yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan aluminium foil.

#### Sintesis Cairan Ionik Oktilmetil-Bzt-Br

Cairan ionik Oktilmetil-Bzt-Br disintesis melalui reaksi kuarternerisasi yaitu reaksi antara 1-metil benzotriazol dan oktilbromida. Sebanyak 5 gram kristal 1-metil benzotriazol (75 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. Sebanyak 6,4 gram

oktilbromida (78 mmol) ditambahkan ke dalam set alat kemudian dilakukan proses refluks selama 24 jam pada suhu 75-85°C. Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi dengan menggunakan rotary evaporator vacuum pada suhu 80°C. Cairan ionik Oktimetil-Bzt-Br yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan aluminium foil.

#### **Sintesis Cairan Ionik Heksimetil-Bzt-Br**

Cairan ionik Heksimetil-Bzt-Br disintesis melalui reaksi kuarternisasi yaitu reaksi antara 1-metil benzotriazol dan heksilbromida. Sebanyak 5 gram kristal 1-metil benzotriazol (75 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. Sebanyak 6,4 gram heksilbromida (78 mmol) ditambahkan ke dalam set alat kemudian dilakukan proses refluks selama 24 jam pada suhu 75-85°C. Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi dengan menggunakan rotary evaporator vacuum pada suhu 80°C. Cairan ionik Heksimetil-Bzt-Br yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan aluminium foil.

#### **3.4.2 Pemurnian Bentonit**

Bentonit alam ditimbang sebanyak 100 gram kemudian dipanaskan pada suhu 105°C selama 2 jam. Setelah kering bentonit dimasukkan ke dalam gelas kimia 1L lalu ditambahkan aquades sampai volumenya 800 mL, kemudian diaduk selama 2 jam. Setelah didapatkan suspensi bentonit

(berwarna coklat) didiamkan selama 5-15 menit lalu dipisahkan antara suspensi coklat dengan endapannya (diulang 2X). suspensi coklat yang dihasilkan dimasukkan kedalam gelas kimia 1L, kemudian ditambahkan aquades sampai volume 800 mL lalu diaduk selama 3 hari. Setelah itu didiamkan selama 5-15 menit, sampai terbentuk endapan dan suspensi lalu endapan dan suspensi tersebut dipisahkan. Setelah itu suspensi yang dihasilkan disaring dengan kertas whatman kemudian dikeringkan pada suhu 70°C dan digiling sampai halus.

#### **3.4.3 Preparasi Na-Bentonit**

Sebanyak 50 gram bentonit ditambahkan 500 mL 0,2-0,6% (w/v) larutan natrium karbonat. Setelah itu diaduk selama 1 jam sambil dipanaskan pada suhu 90°C kemudian ditambahkan 0,6-2,7 gram HCl 30% dan 1,7-7,7 gram NH<sub>4</sub>Cl 20%. Campuran yang dihasilkan didiamkan selama 24 jam lalu disaring dengan menggunakan corong buchner. Penyaringan dilakukan secara berulang-ulang sampai kandungan CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dan Cl<sup>-</sup> dalam campurannya hilang. Untuk mengetahui CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dan Cl<sup>-</sup> masih ada atau tidaknya maka diuji filtratnya dengan penambahan AgNO<sub>3</sub>. Na-bentonit yang bebas dari CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dan Cl<sup>-</sup> dikeringkan pada suhu 90°C kemudian dihaluskan dan disaring dengan menggunakan penyaring yang berukuran 140 mesh.

### 3.4.4 Sintesis Organobentonit

Cairan ionik yang dihasilkan ditimbang sebanyak 0,25 gram kemudian dilarutkan dalam etanol lalu ditambahkan 1 gram Na-bentonit yang telah dilarutkan dalam air. Campuran yang dihasilkan direfluks selama 8 jam dengan suhu 70-80°C. Setelah itu disaring dengan corong buchner sambil ditambahkan etanol hangat. Penyaringan dilakukan secara berulang-ulang sampai kandungan bromida dalam campuran tersebut hilang. Untuk mengetahui bromida masih ada atau tidak maka diuji dengan penambahan AgNO<sub>3</sub>. Campuran yang dihasilkan lalu dikeringkan pada suhu (100-120)°C.

### 3.4.5 Proses Modifikasi Bentonit Menggunakan Cairan Ionik Hasil

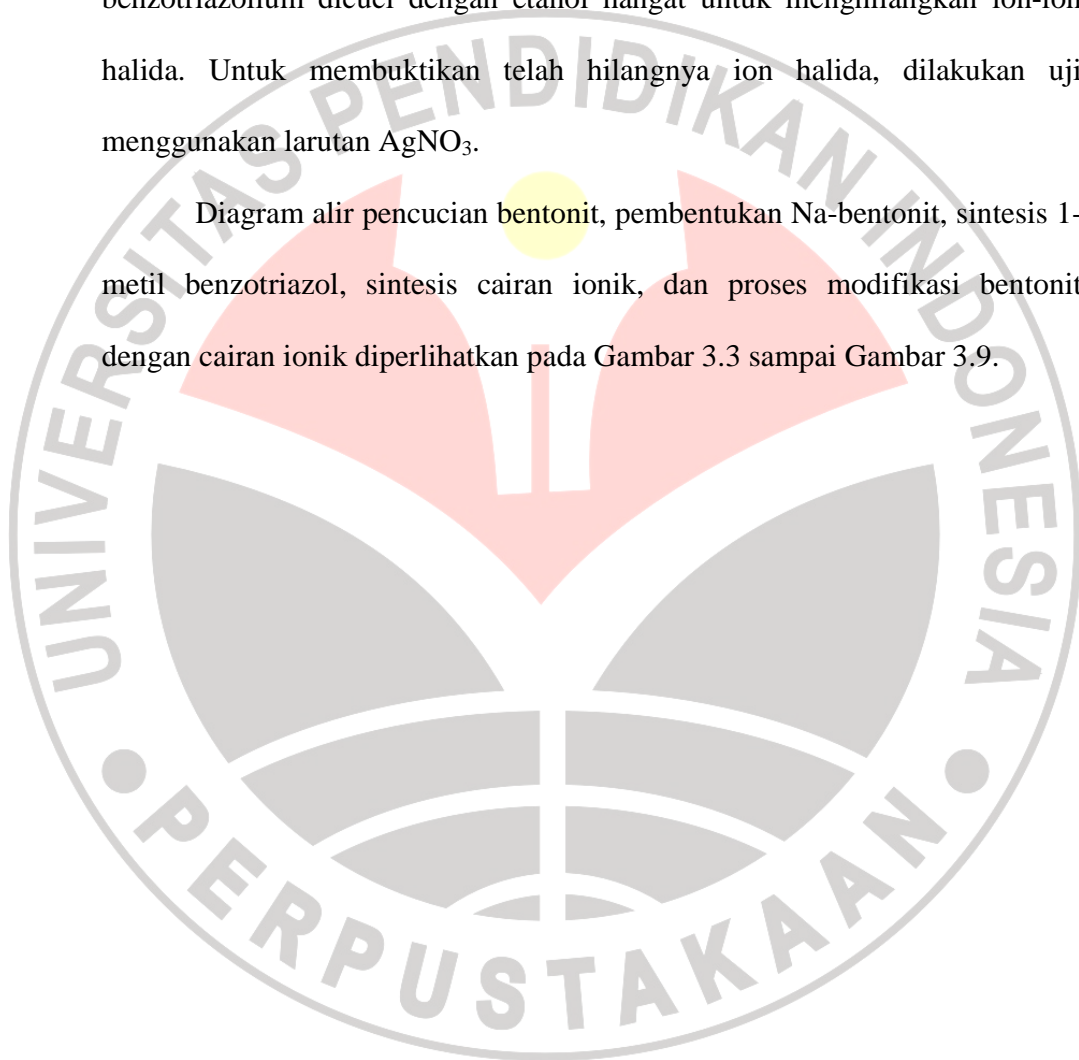
#### Sintesis

Proses modifikasi bentonit dengan menggunakan cairan ionik hasil sintesis dilakukan dengan mengadaptasi proses pembentukan *organoclay* yang dikembangkan oleh Wang, *et al.*, (2003). Pertama kali dilakukan dengan cara menimbang masing-masing garam benzotriazolium yang dibutuhkan sesuai dengan massa bentonit yang digunakan dan mengacu kepada nilai CEC (*Cation Exchange Capacity*) dari bentonit. Massa garam yang digunakan merupakan tiga kali nilai CEC dari bentonit. Garam benzotriazolium yang telah ditimbang dilarutkan dengan etanol sampai larut. Apabila campuran telah homogen dimasukkan kedalam larutan bentonit 1% w/t, kemudian semua campuran dimasukkan kedalam labu dasar bulat setelah itu dilakukan



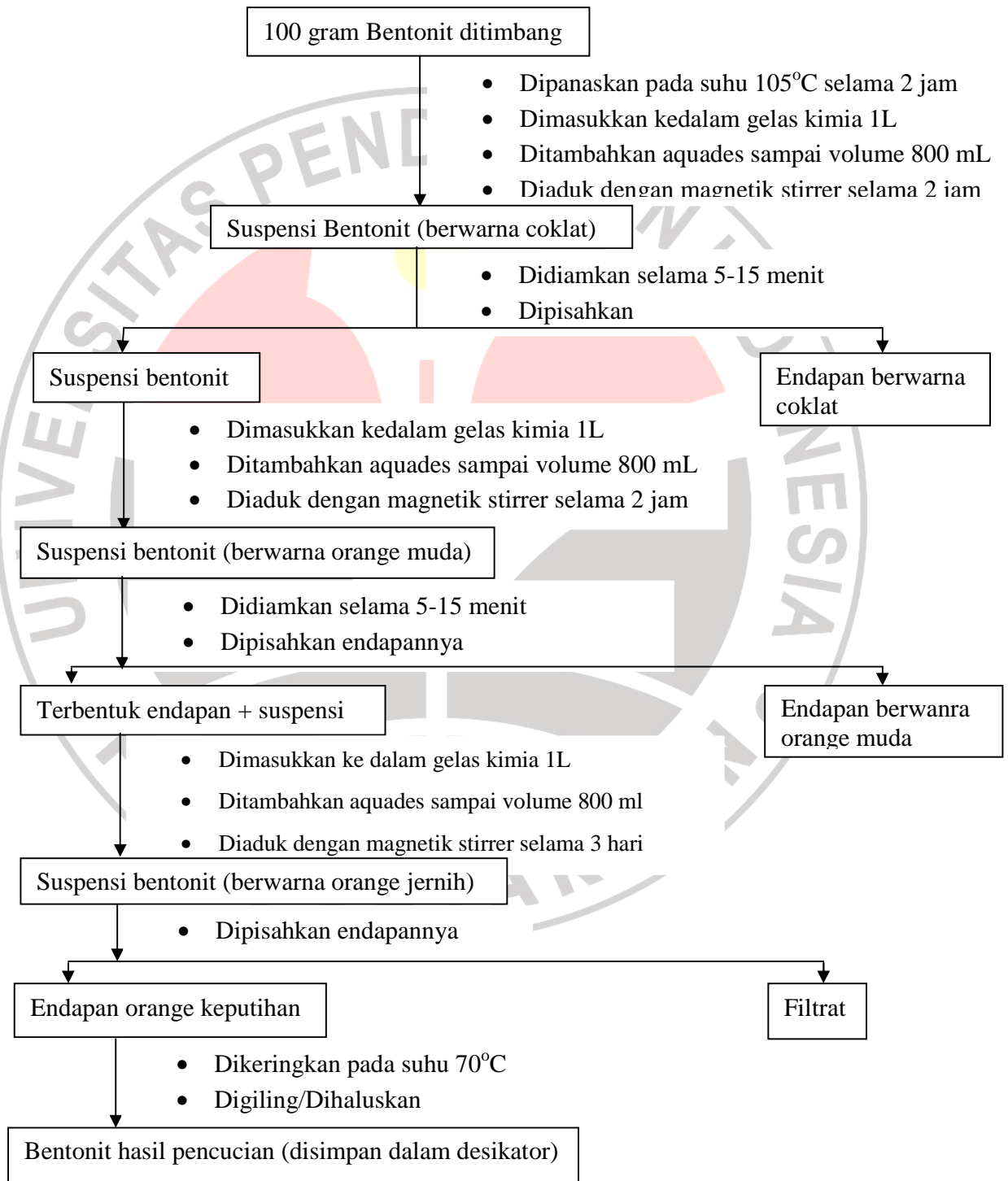
proses refluks selama 8 jam dengan temperatur 50-60°C. Setelah dilakukan proses refluks, campuran dipisahkan dengan menggunakan kertas saring. Residu yang mengandung bentonit telah termodifikasi dengan garam benzotriazolium dicuci dengan etanol hangat untuk menghilangkan ion-ion halida. Untuk membuktikan telah hilangnya ion halida, dilakukan uji menggunakan larutan AgNO<sub>3</sub>.

Diagram alir pencucian bentonit, pembentukan Na-bentonit, sintesis 1-metil benzotriazol, sintesis cairan ionik, dan proses modifikasi bentonit dengan cairan ionik diperlihatkan pada Gambar 3.3 sampai Gambar 3.9.



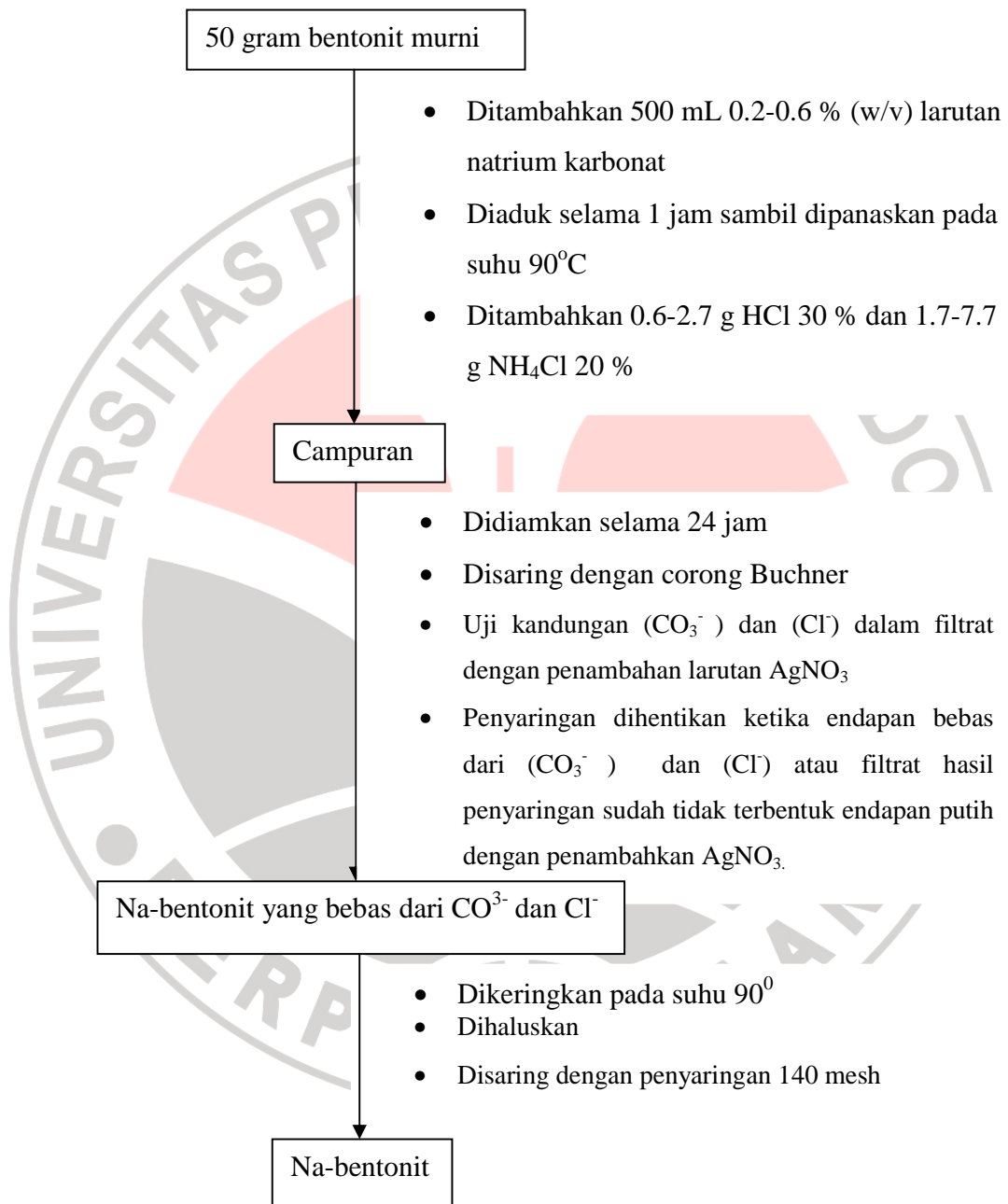
### 3.5 Diagram Alir Penelitian

#### 3.5.1 Tahap Pemurnian Bentonit



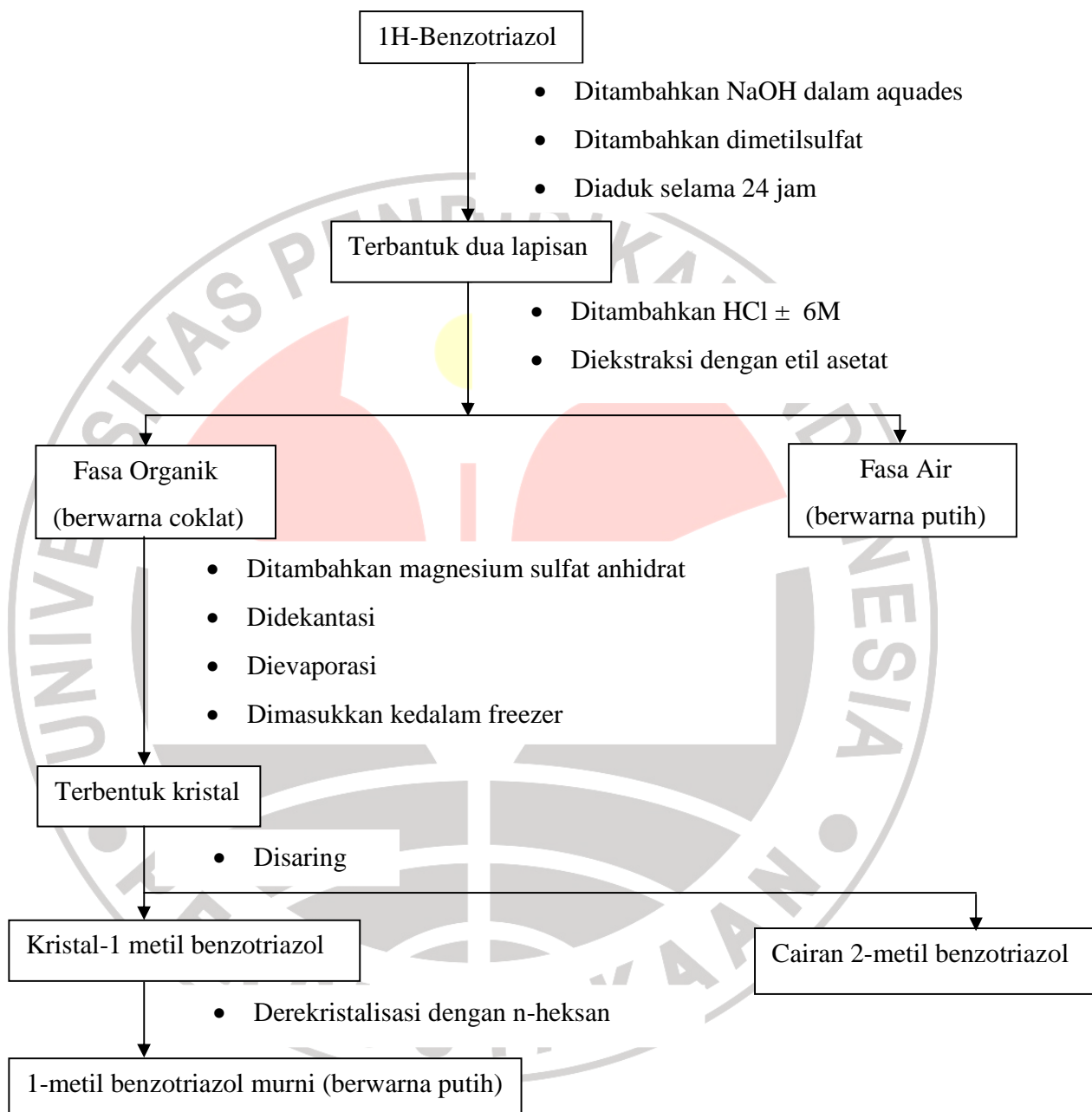
**Gambar 3.3** Diagram Alir Pencucian Bentonit

### 3.5.2 Tahap Pembentukan Na-Bentonit



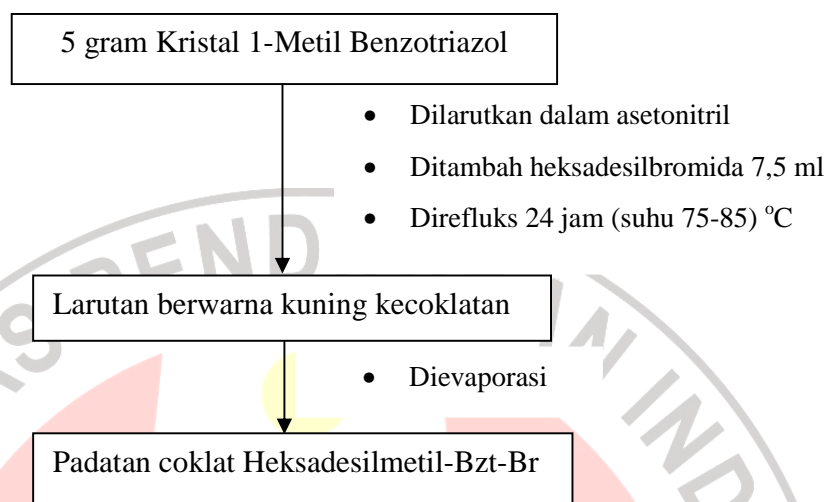
Gambar 3.4 Diagram Alir Pembentukan Na-Bentonit

### 3.5.3 Tahap Sintesis Kristal 1-Metil Benzotriazol



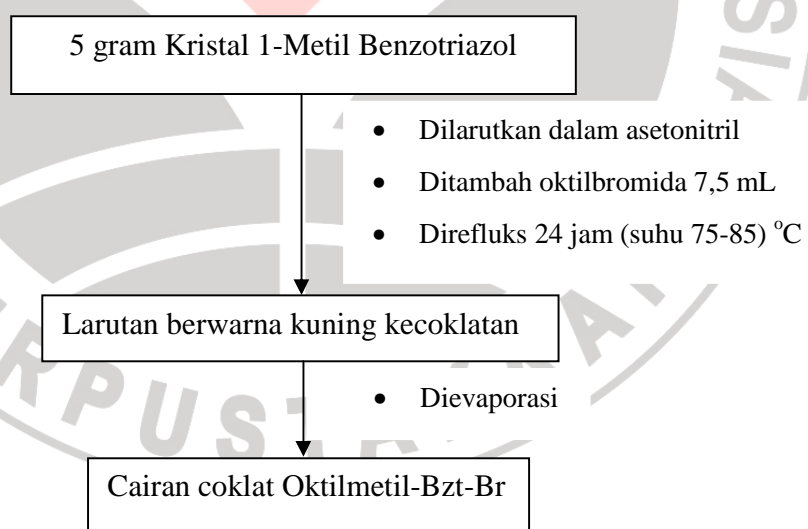
**Gambar 3.5** Diagram Alir Sintesis Kristal 1-Metil Benzotriazol

### 3.5.4 Tahap Sintesis Cairan Ionik Heksadesilmetil-Bzt-Br



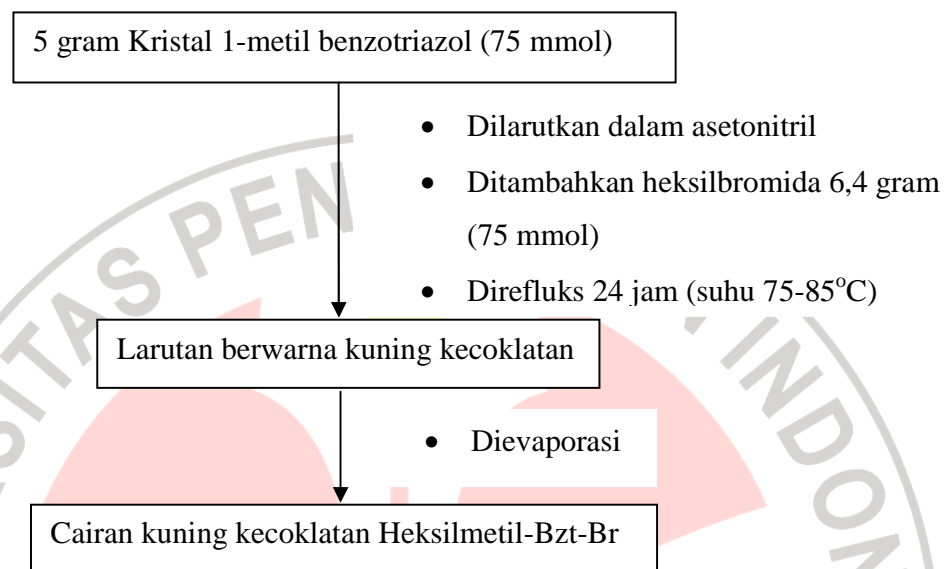
**Gambar 3.6** Diagram Alir Sintesis Cairan Ionik Heksadesilmetil-Bzt-Br

### 3.5.5 Tahap Sintesis Cairan ionik Oktilmetil-Bzt-Br



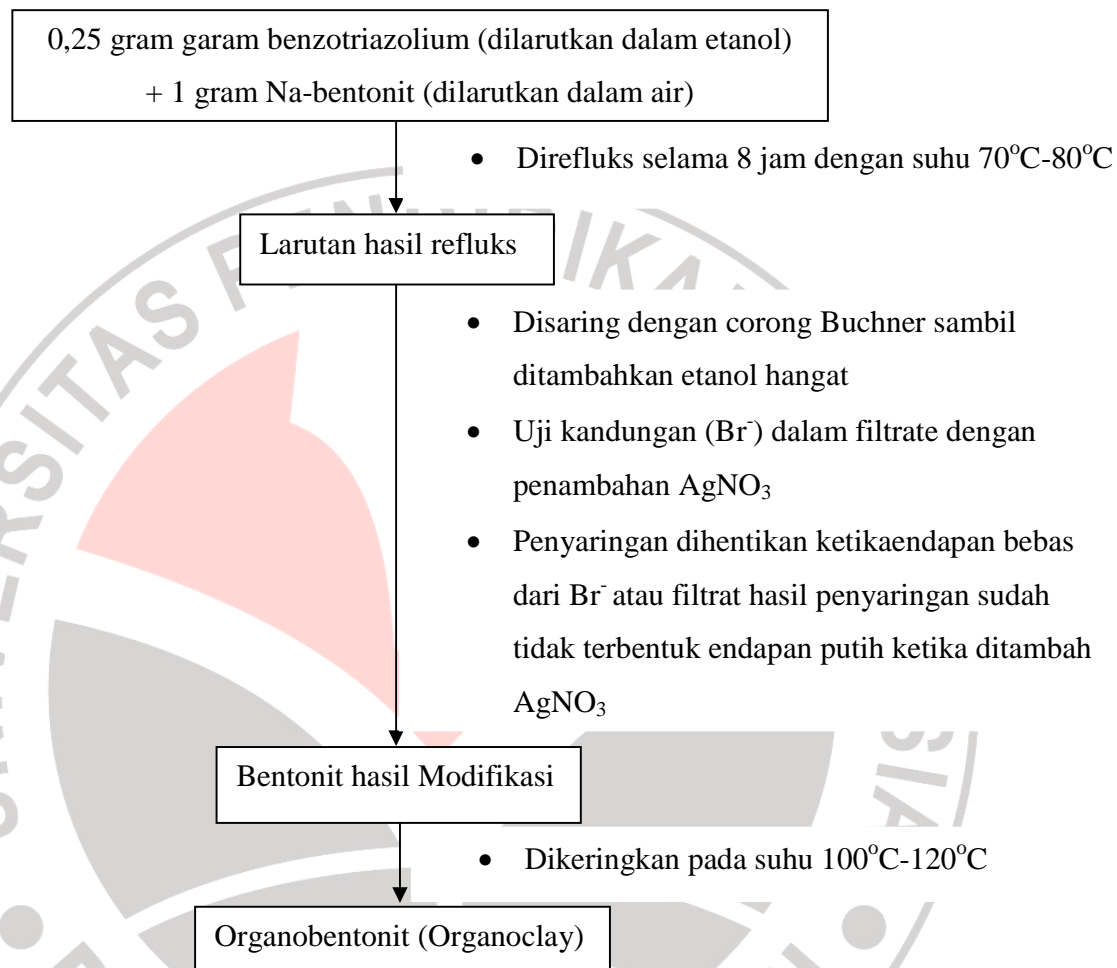
**Gambar 3.7** Diagram Alir Sintesis Cairan Ionik Oktilmetil-Bzt-Br

### 3.5.6 Tahap Sintesis Cairan Ionik Heksilmetil-Bzt-Br



**Gambar 3.8** Diagram Alir Sintesis Cairan Ionik Heksilmetil-Bzt-Br

### 3.5.7 Tahap Modifikasi Bentonit dengan Garam Benzotriazolium



**Gambar 3.9** Diagram Alir Modifikasi Bentonit dengan Garam Benzotriazolium

### **3.5.8 Tahap Karakterisasi**

#### **3.5.8.1 Karakterisasi Struktur**

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

#### **3.5.8.2 Karakterisasi Sifat Fisikokimia**

Analisis termal yang dilakukan untuk mengetahui titik leleh/titik transisi gelas dan titik dekomposisi garam. Penggunaan metode *thermogravimetry-differential thermal analysis* (TG-DTA) ini dilakukan di Laboratorium Pengujian tekMIRA Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batu Bara dengan menggunakan alat TG/DTA.

Analisis menggunakan Difraksi sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui perubahan-perubahan yang terjadi akibat bentonit yang dimodifikasi menjadi bentonit benzotriazolium. Apabila jarak antar bidang pada bentonit berbeda dengan jarak antar bidang bentonit benzotriazolium maka memungkinkan bahwa benzotriazolium terdapat di bagian interlayer bentonit.