

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Deskripsi Penelitian**

Penelitian dilaksanakan sejak bulan Maret sampai dengan bulan Juli 2010 di Laboratorium Riset Kimia Makanan dan Material untuk mensintesis cairan ionik berbasis garam benzotriazolium. Laboratorium Kimia Analitik Instrumen untuk mengkarakterisasi cairan ionik benzotriazolium menggunakan metode spektroskopi inframerah (FTIR). Kedua laboratorium tersebut merupakan milik Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Pendidikan Indonesia. Karakterisasi menggunakan metode *thermogravimetry/differential thermal analysis* (TG/DTA) dan X-Ray Diffractometry (XRD) dilakukan di Laboratorium Kimia Puspitek Serpong, sedangkan karakterisasi *thermogravimetry analysis* (TGA) dilakukan di Laboratorium Kimia Teksmira Bandung.

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

##### **3.2.1 Alat**

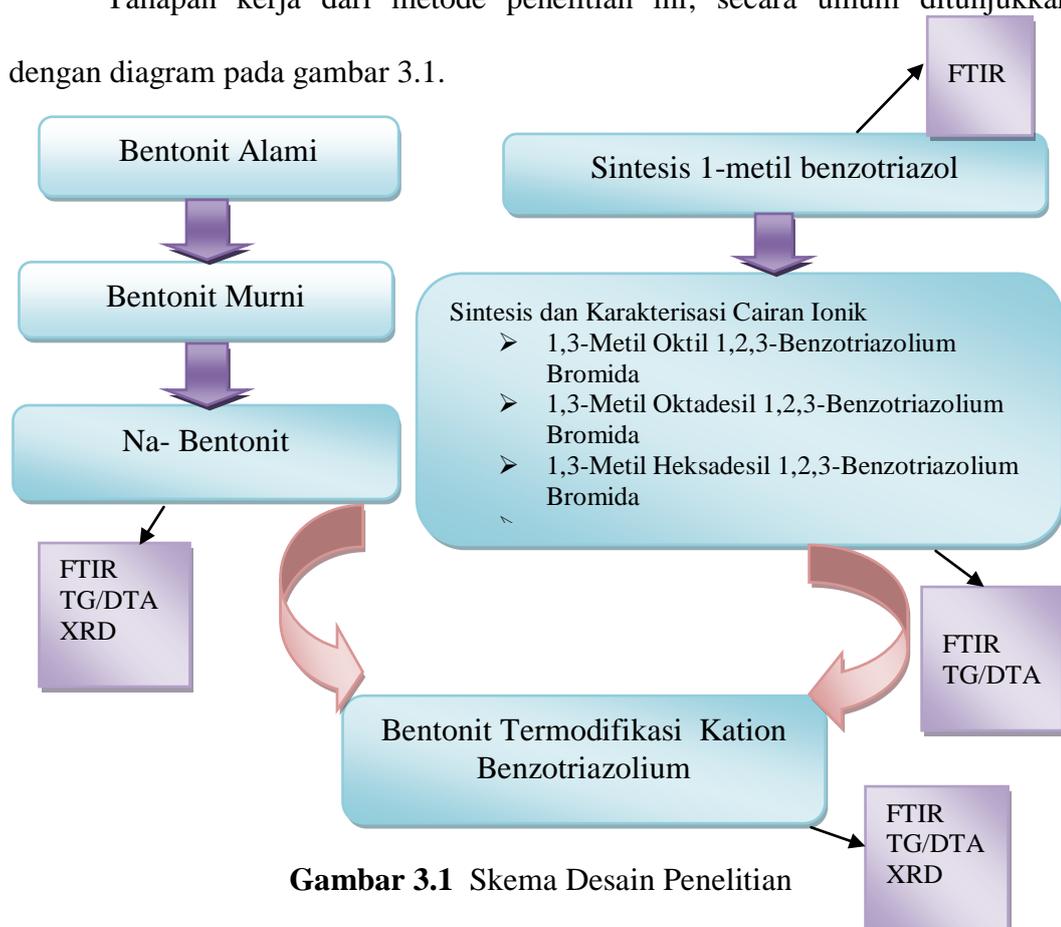
Peralatan yang digunakan untuk tahapan sintesis bentonit termodifikasi kation benzotriazolium antara lain satu set alat *rotary evaporator* merk Buchi dan satu set alat refluks, sedangkan untuk karakterisasinya menggunakan spektrofotometer FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), termogravimetry/differential thermal analyzer (TG/DTA) 200 Seiko SSC tipe 5200H, dan X-ray diffractometer XRD Panalytical.

### 3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk keseluruhan penelitian ini adalah bentonit alam (hibah PT Lingga Madu Perkasa Gresik);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a. produk *Merck*; 1 H-benzotriazol p.a. produk *Merck* dan *Fluka*; asetonitril p.a. produk *Merck*;  $\text{NaOH}$  p.a. produk *Merck*; etil asetat p.a. produk *Merck*; dimetilsulfat p.a. produk *Bratachem*;  $\text{HCL}$  p.a. produk *Merck*; n-heksan teknis produk *Bratachem*; oktilbromida p.a. produk *Fluka*; oktadesilbromida p.a. produk *Fluka*; heksadesilbromida p.a. produk *Fluka*; etanol p.a. produk *Merck*; dan aquades.

### 3.3 Diagram Alir Penelitian

Tahapan kerja dari metode penelitian ini, secara umum ditunjukkan dengan diagram pada gambar 3.1.



### 3.3.1 Pemurnian Bentonit

Bentonit dikeringkan pada suhu  $105^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam. Setelah itu bentonit dilarutkan dalam pelarut aquades dengan proses pengadukan selama 2 jam. Dari hasil pengadukan diperoleh suspensi bentonit berwarna orange. Suspensi bentonit kemudian dicuci lagi dengan menggunakan aquades. Proses ini diulang sebanyak 2 kali. Setelah itu, suspensi bentonit berwarna orange yang dihasilkan kemudian dicuci lagi dengan menggunakan aquades dengan proses pengadukan selama 3 kali 24 jam dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Suspensi yang dihasilkan selama proses pengadukan tersebut, disaring dan dikeringkan pada suhu  $80^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.2 Pembuatan Na-Bentonit

50 gram bentonit diolah secara terpisah dengan 500 mL 0,2-0,6% (w/v) larutan natrium karbonat. Bentonit ditambahkan larutan alkali dan suspensi yang dihasilkan dihomogenisasi selama 5 menit, diaduk selama 1 jam sambil dipanaskan pada suhu  $90^{\circ}\text{C}$ . Kemudian ditambahkan 0,6-2,7 g HCl 30% dan 1,7-7,7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  20% ditambahkan kedalam suspensi. Suspensi yang dihasilkan dibiarkan pada suhu kamar selama 24 jam kemudian dikeringkan pada suhu  $90^{\circ}\text{C}$ , digiling, dan disaring dengan alat penyaring berukuran 100 mesh.

### 3.3.3 Sintesis Cairan Ionik Berbasis Garam Benzotriazolium

#### Tahap I: Sintesis 1-Metil Benzotriazol

Tahap preparasi ini merupakan sintesis material awal untuk membuat cairan ionik berbasis Benzotriazolium. Kristal 1-Metil Benzotriazol yang merupakan salah satu material awal dari sintesis cairan ionik berbasis Benzotriazolium harus disintesis terlebih dahulu karena belum tersedia di pasaran.

Sebanyak 5 gram 1H-Benzotriazolium (0,042 mol) dilarutkan dengan 3,36 gram NaOH (0,084 mol) dalam air. Kemudian 3,79 mL Dimetilsulfat (0,042 mol) ditambahkan ke dalam campuran, lalu campuran tersebut diaduk dengan pengaduk magnet selama lebih dari 24 jam pada temperatur ruangan. Setelah diaduk, terbentuk dua lapisan dimana lapisan atas yaitu 1-Metil Benzotriazol, sedangkan lapisan bawah yaitu 2-Metil Benzotriazol. Kedua lapisan tersebut dipisahkan dengan metode ekstraksi asam-basa, yaitu dengan menambahkan larutan HCl sekitar 6M sampai suasana berubah asam (pH meter menunjukkan angka 1), dan kedua lapisan dipisahkan. Lapisan asam (larutan encer tidak berwarna) dinetralisasi dengan NaOH dan diekstraksi dengan etil asetat. 1-Metil Benzotriazol yang terlarut dalam etil asetat diuapkan dengan *rotary evaporator vacuum* pada suhu sekitar 60°C selama lebih dari tiga jam. Setelah itu, hasil evaporasi didinginkan secara cepat agar berubah menjadi wujud kristalnya. 1-Metil Benzotriazol yang telah menjadi kristal kemudian disimpan dalam desikator agar tidak terkontaminasi oleh udara.

## **Tahap II : 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 alkil bromida. Jenis alkil yang digunakan adalah oktadesil, heksadesil dan oktil bromida.

**Sintesis Cairan Ionik [MOdBzt]Br)**

Cairan ionik [MOdBzt]Br) disintesis melalui reaksi antara 1-metil benzotriazol dan oktadesilbromida. Sebanyak 5 gram kristal 1-metil benzotriazol dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. 12,5 gram oktadesilbromida 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*.

**Sintesis Cairan Ionik [MHBzt]Br)**

Cairan ionik [MHBzt]Br) disintesis melalui reaksi kuarternisasi yaitu reaksi antara 1-metil benzotriazol dan heksadesilbromida. Sebanyak 5 gram kristal 1-metil benzotriazol dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. Sebanyak 17,2 ml heksadesilbromida 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 [MHBzt]Br yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan *aluminium foil*.

**Sintesis Cairan Ionik [MOBzt]Br)**

Cairan ionik [MOBzt]Br) disintesis melalui reaksi antara 1-metil benzotriazol dan oktilbromida. Sebanyak 5 gram kristal 1-metil benzotriazol dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. 7,5 mL oktilbromida ditambahkan dan direfluks selama 24 jam pada suhu

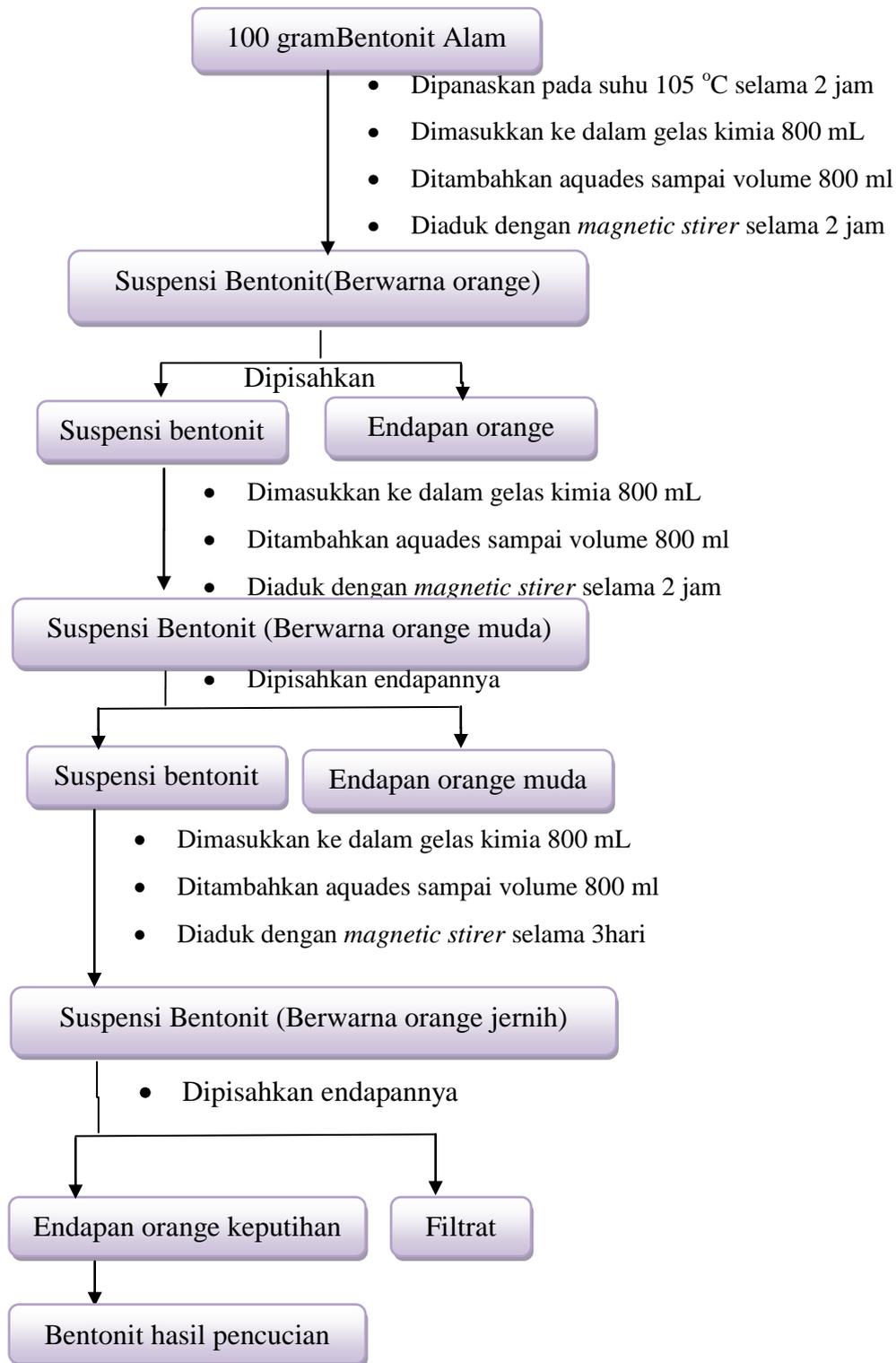
65-75°C. Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi dengan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 80°C. Cairan ionik yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan *aluminium foil*

### **3.3.4 Proses Modifikasi Bentonit Menggunakan Cairan Ionik Hasil Sintesis**

Proses modifikasi bentonit dengan cairan ionik hasil sintesis dilakukan dengan mengadaptasi proses pembentukan *organoclay* yang dikembangkan oleh Wang, *et al.*, (2003). Diawali dengan penimbangan masing-masing garam yang dibutuhkan sesuai dengan massa bentonit yang digunakan mengacu kepada nilai CEC (Cation Exchange Capacity) dari bentonit. Massa garam yang digunakan merupakan tiga kali nilai CEC dari bentonit. Garam yang telah ditimbang selanjutnya dilarutkan dengan etanol sampai larut. Apabila campuran telah homogen, kemudian dimasukkan kedalam larutan bentonit 1% w/t. Selanjutnya semua campuran dimasukkan kedalam labu dasar bulat kemudian 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 dicuci dengan etanol hangat untuk menghilangkan ion-ion halida. Untuk membuktikan telah hilangnya ion halida, dilakukan uji menggunakan larutan AgNO<sub>3</sub>.

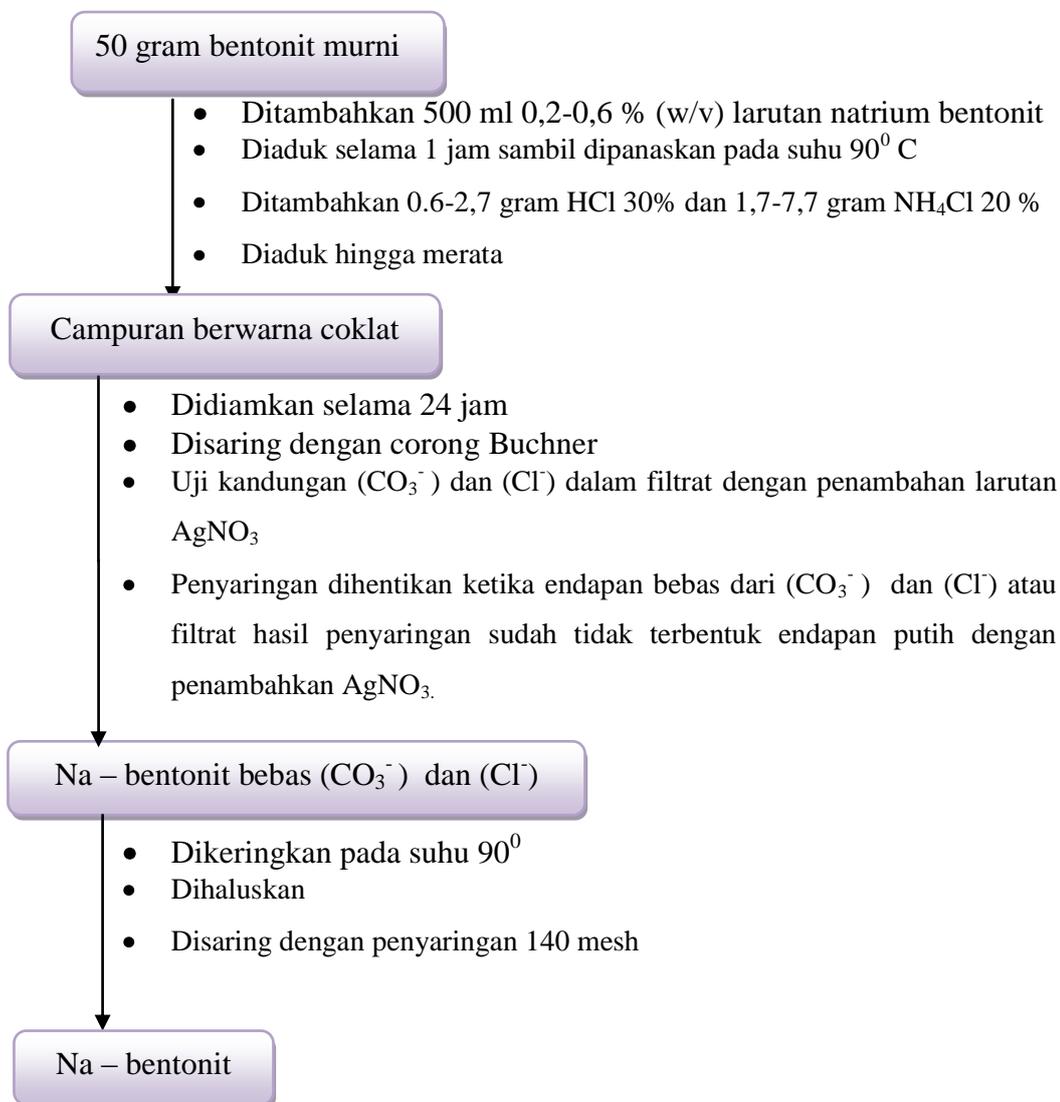
Diagram alir pencucian bentonit, pembuatan natrium bentonit, sintesis 1-metil-1,2,3-benzotriazol, sintesis cairan ionik, dan proses modifikasi bentonit dengan cairan ionik diperlihatkan pada gambar 3.2. sampai 3.8.

### 3.3.5 Tahapan Pencucian Bentonit



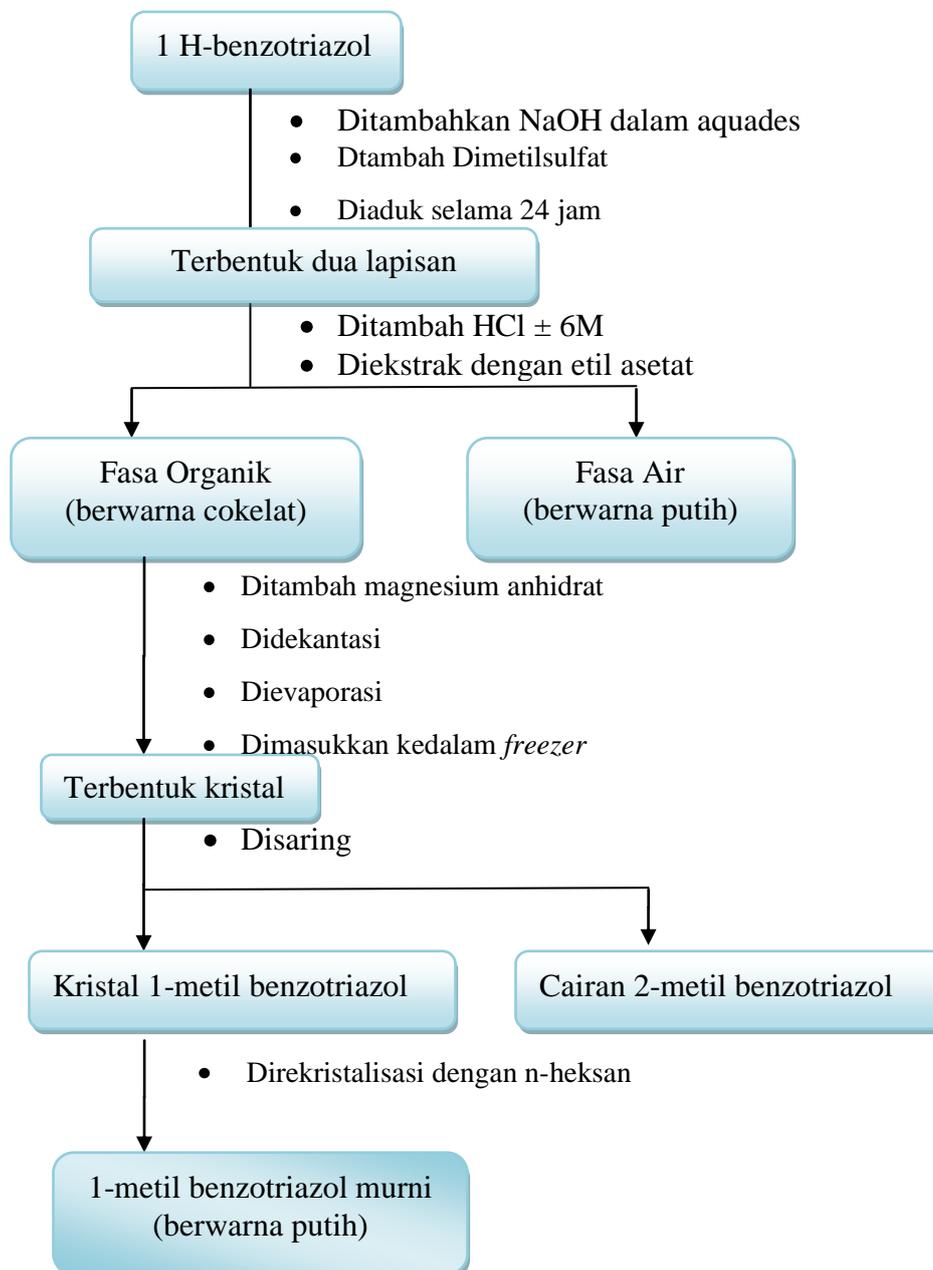
**Gambar 3.2** Diagram Alir Pencucian Bentonit

### 3.3.6 Tahapan Pembuatan Natrium Bentonit



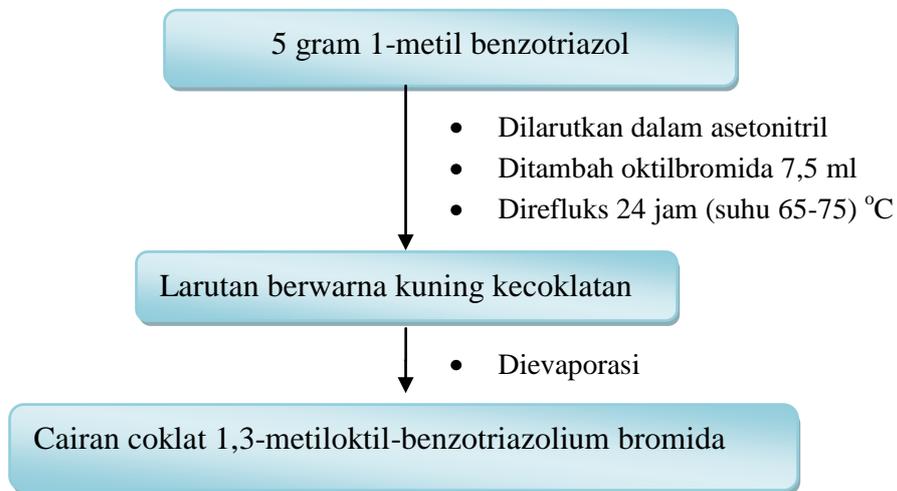
**Gambar 3.3** Diagram Alir Pembuatan Natrium Bentonit

### 3.3.7 Tahapan Sintesis 1-Metil Benzotriazol



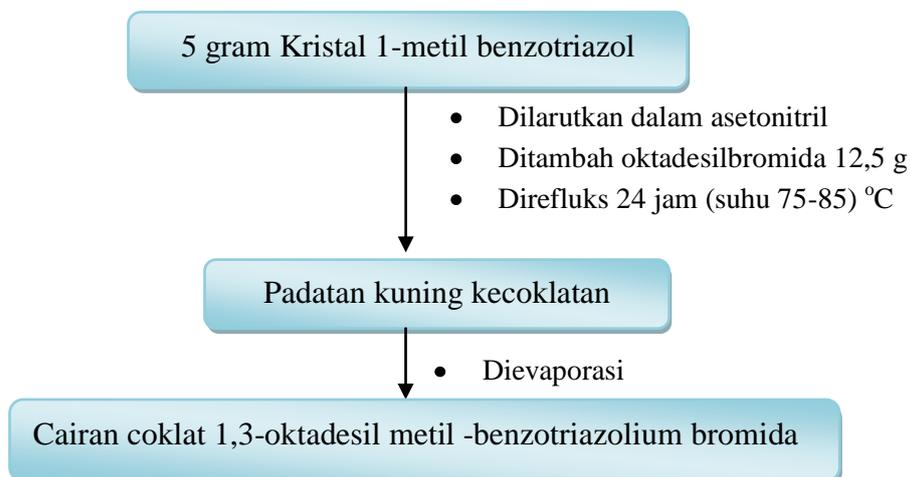
**Gambar 3.4** Diagram Alir Sintesis 1-Metil Benzotriazol

### 3.3.8 Tahapan Sintesis Cairan Ionik 1,3-Metil Oktil-Benzotriazolium Bromida



**Gambar 3.5** Diagram Sintesis Cairan Ionik 1,3-Metil oktil-Benzotriazolium Bromida

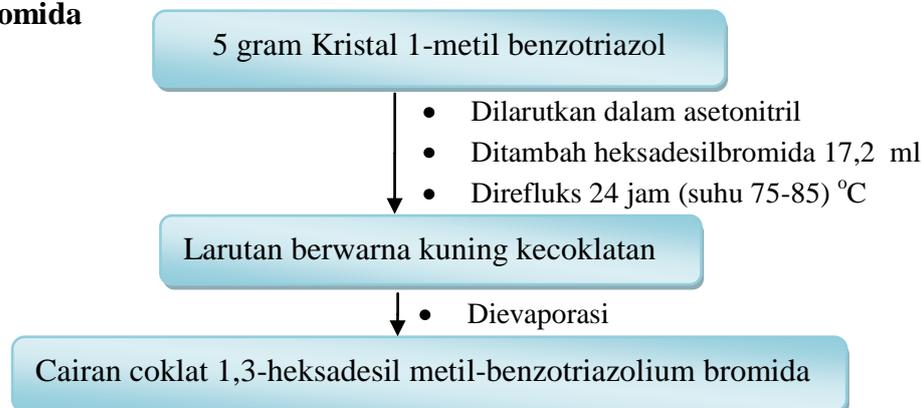
### 3.3.9 Tahapan Sintesis Cairan Ionik 1,3-Oktadesil Metil -Benzotriazolium Bromida



**Gambar 3.6** Diagram Sintesis Cairan Ionik 1,3-Oktadesil Metil-Benzotriazolium Bromida

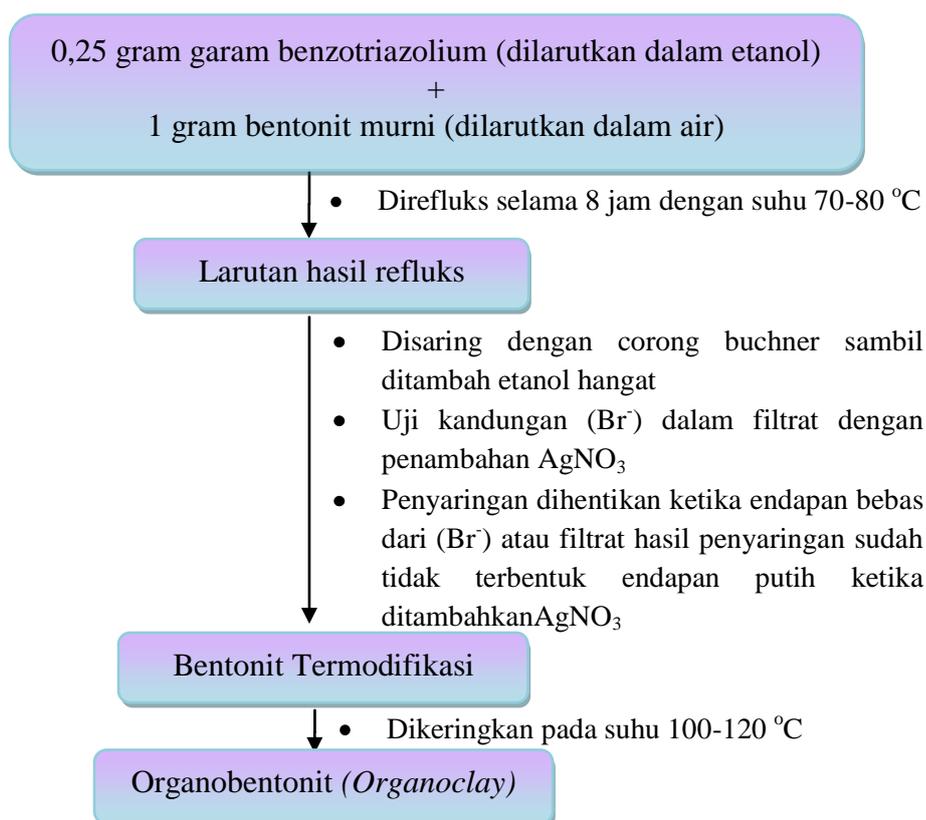
### 3.3.10 Tahapan Sintesis Cairan Ionik 1,3-Heksadesil Metil -Benzotriazolium

#### Bromida



**Gambar 3.7** Diagram Sintesis Cairan Ionik 1,3-Heksadesil Metil-Benzotriazolium Bromida

### 3.3.11 Tahapan Modifikasi Bentonit Dengan kation Benzotriazolium



**Gambar 3.8.** Diagram Alir Bentonit Termodifikasi Kation Benzotriazolium

### **3.4 Tahapan Karakterisasi**

#### **3.4.1 Karakterisasi Struktur**

Pada penentuan struktur atau gugus fungsi dari bentonit murni, Na-Bentonit, garam benzotriazolium dan bentonit termodifikasi kation benzotriazolium dilakukan analisis menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) di Laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI Bandung. Analisis tersebut mempunyai tujuan untuk mengetahui gugus fungsi dari senyawa yang akan dianalisis.

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.

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.

#### **3.4.2 Karakterisasi Sifat Fisikokimia**

Garam benzotriazolium diuji kestabilan termalnya menggunakan TG/DTA (*Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis*). Bentonit termodifikasi garam benzotriazolium diperoleh melalui proses pertukaran kation pada bentonit dengan kation cairan ionik benzotriazolium. Keberhasilan proses pertukaran kation dan

kualitas bentonit termodifikasi ini dikarakterisasi strukturnya menggunakan metode FTIR dan Difraksi sinar-X (XRD), sedangkan kestabilan termalnya diuji dengan metode TG/DTA (*Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis*).

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), kemudian pemanasan dihentikan setelah sampel terdekomposisi seluruhnya atau hingga berat tertentu (tidak menunjukkan lagi dekomposisi).

Difraksi sinar-X (XRD) digunakan untuk mengetahui berhasil tidaknya preparasi organobentonit yang dilakukan. Analisis XRD merupakan difraksi sinar X yang memberikan ilustrasi bahwa secara prinsip sifat-sifat gelombang sinar X dan interaksinya dengan material dapat dimanfaatkan untuk mengeksplorasi keadaan mikroskopik material-material yang memiliki keteraturan susunan atom.

Dalam hal ini, sinar-X (XRD) digunakan untuk mengetahui perubahan-perubahan yang terjadi akibat bentonit yang dimodifikasi menjadi bentonit termodifikasi kation benzotriazolium. Apabila jarak antar bidang (*d spacing*) pada bentonit berbeda dengan jarak antar bidang (*d spacing*) bentonit termodifikasi kation benzotriazolium maka memungkinkan bahwa benzotriazolium terdapat di bagian interlayer bentonit.