

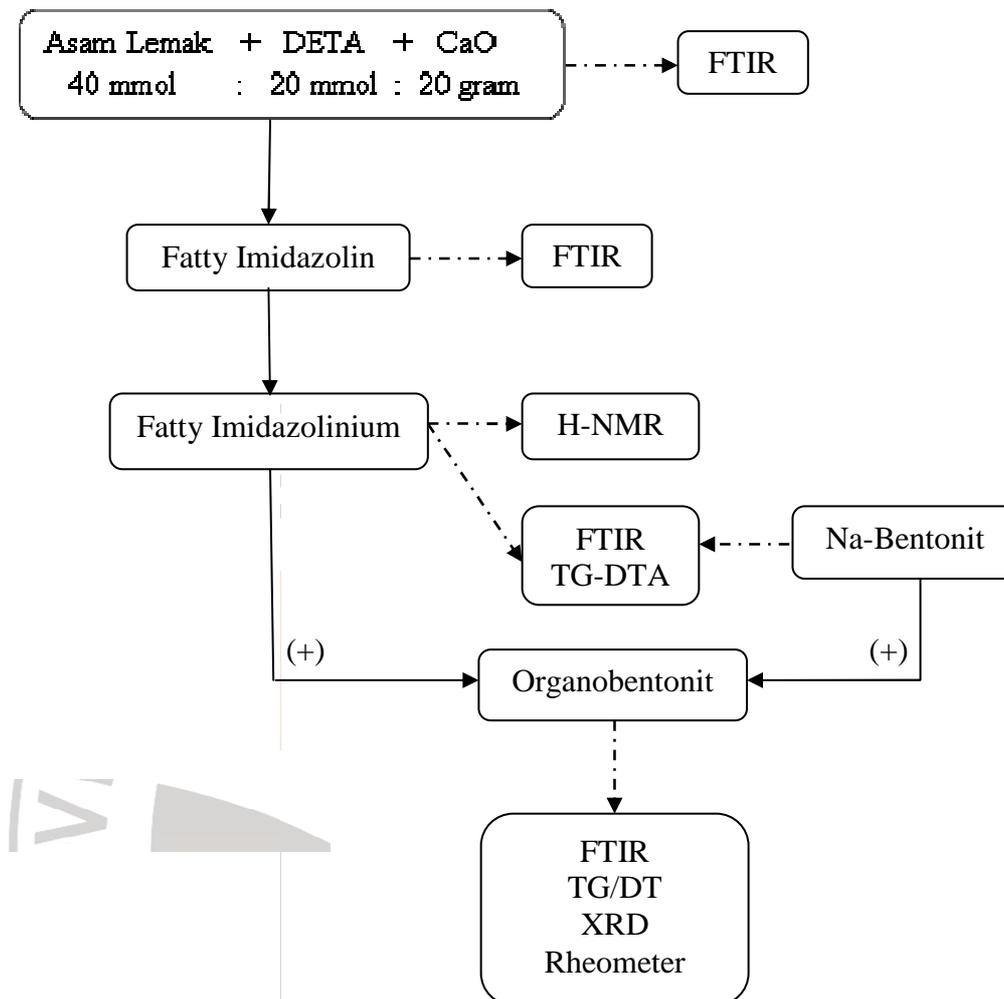
BAB III

METODE PENELITIAN

Pada bab ini akan diuraikan mengenai metode penelitian yang telah dilakukan. Bab ini dibagi ke dalam tiga sub bab, yaitu, desain penelitian, alat dan bahan, serta tahapan pelaksanaan penelitian. Sub bab pertama, desain penelitian menggambarkan langkah-langkah yang dilakukan di dalam penelitian, teknik pengumpulan data serta teknik untuk menganalisis data yang telah diperoleh. Pada sub bab kedua akan diuraikan mengenai alat dan bahan yang digunakan di dalam penelitian, baik yang digunakan pada saat sintesis maupun analisis instrumentasi. Di sub bab ketiga akan diuraikan lebih detail mengenai tahapan pelaksanaan pada penelitian yang mencakup sintesis surfaktan kationik *fatty* imidazolinium dan tahapan karakterisasi struktur, kemurnian serta sifat termalnya, sintesis bentonit termodifikasi *fatty* Imidazolinium dengan karakterisasi struktur, sifat fisikokimia, serta sifat reologinya.

3.1 Desain Penelitian

Secara teknis, langkah penelitian dilaksanakan berdasarkan desain pada gambar 3.1



Gambar 3.1 Skema Desain Penelitian

3.1.1 Teknik Pengumpulan Data

Teknik pengumpulan data yang dilakukan dalam penelitian ini adalah *field research* yang dilakukan melalui serangkaian percobaan yang dilakukan di laboratorium.

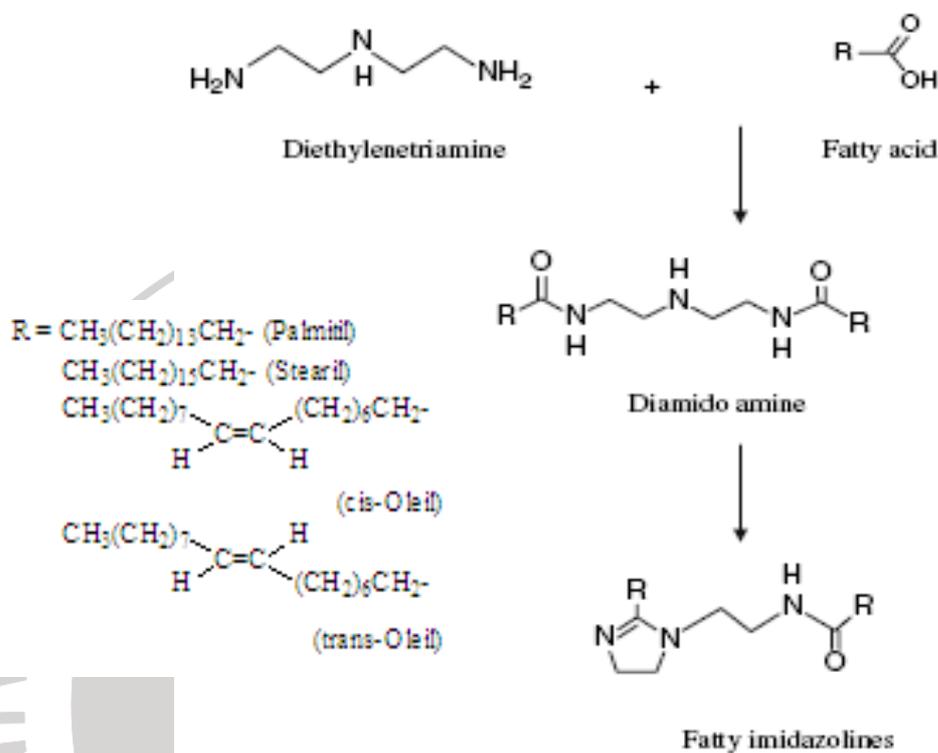
Kegiatan diawali dengan sintesis surfaktan kationik berbasis *fatty imidazolinium* dengan tiga substituen yang berbeda, yakni 2-palmitil-2-imidazolinium iodida, 2-stearil-2-imidazolinium iodida, dan 2-oleil-2-imidazolinium iodida. Tahapan ini dilakukan secara tim yang beranggotakan sebanyak 4 orang.

Garam imidazolinium dengan berbagai gugus alkil disintesis berdasarkan tiga tahap reaksi, yakni sintesis senyawa diaminoamina, pembentukan senyawa imidazolina, dan pembentukan imidazolina kuartener melalui metilasi terhadap imidazolina. Reaksi sintesis senyawa diaminoamina dan pembentukan senyawa imidazolina akan dilakukan berdasarkan prosedur yang telah dikembangkan pada literatur (Bajpai dan Tyagi, 2006; Tyagi, dkk., 2007), sedangkan reaksi metilasi akan dilakukan berdasarkan prosedur yang telah dikembangkan oleh Rumpun Cairan Ionik, KBK Kimia Material UPI (Anwar, dkk., 2007).

Senyawa garam 2-palmitil-2-imidazolinium iodida disintesis menggunakan bahan dasar asam palmitat dan dietilentriamin (DETA) dengan substrat kalsium oksida (CaO) yang direaksikan dengan irradiasi gelombang *microwave* pada tegangan 800 W. Selanjutnya, produk imidazolina yang dihasilkan dikuartenerisasi dengan menggunakan agen pengkuartener metil iodida. Hal yang sama dilakukan untuk memperoleh 2 senyawa garam lain dengan bahan dasar masing-masing asam stearat dan asam oleat *cis* membentuk 2-stearil-2-imidazolinium iodida dan 2-oleil-2-imidazolinium iodida.

Terhadap setiap garam hasil sintesis dilakukan karakterisasi struktur menggunakan metode spektroskopi inframerah (FTIR), dan resonansi magnetik inti proton ($^1\text{H-NMR}$) untuk melihat keberhasilan sintesis dan kemurnian senyawa hasil analisis. Komponen-komponen hasil sintesis dianalisis menggunakan kromatografi lempeng tipis dan kromatografi cair kinerja Tinggi (HPLC). Selanjutnya dilakukan uji sifat fisikokimia yang relevan yakni pengujian sifat

termal melalui analisis menggunakan Termal gravimetri/ Analisis Termal Diferensial (TG/DTA).



Gambar3.2.Reaksi Pembentukan Imidazolina Berbasis Asam Lemak (Bajpai dan Tyagi, 2006; Tyagi, dkk.,2007)

Senyawa hasil sintesis kemudian digunakan sebagai surfaktan kationik, pemodifikasi pada bentonit. Proses modifikasi dilakukan berdasarkan hasil perhitungan nilai CEC (*Cation Exchange Capacity*) bentonit. Perhitungan ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan pertukaran kation dari bentonit. Setelah mengetahui nilai CEC, maka dapat diketahui seberapa banyak kation optimum yang dapat teradsorpsi ke dalam bentonit.

Proses modifikasi dilakukan terhadap Na-bentonit tanpa melalui proses aktivasi dan pemurnian lebih lanjut. Hasil karakterisasi struktur menggunakan metode spektroskopi inframerah (FTIR, *Fourier Transform Infra Red*) digunakan

untuk melihat keberhasilan proses modifikasi. Selanjutnya dilakukan pengujian sifat fisikokimia yang relevan terhadap bentonit termodifikasi, yakni uji sifat termal melalui analisis menggunakan TG/DTA (*Thermal Gravimetry Analysis-Differential Thermal Analysis*), serta karakterisasi jarak antar lapisannya (*interlayer*) menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*). Untuk tahap akhir, karakter reologis dispersi diukur menggunakan Rheometer tipe *low shear*.

3.1.2 Teknik Analisis Data

Analisis diawali dengan karakterisasi gugus fungsi dari senyawa garam hasil sintesis. Pertimbangan kualitatif polaritas senyawa dilakukan dengan menghitung nilai R_f pada KLT. Imidazolin awal dimurnikan melalui kristalisasi (Raymond G. Bistline, Jr., James W. Hampson, dan Warner M. Linfield, 1983).

Analisis pemisahan komponen hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan gradiensi konsentrasi pelarut. Faktor kapasitas dan selektifitas pelarut yang digunakan untuk beberapa senyawa yang memiliki panjang rantai berbeda ditentukan dengan menggunakan perhitungan berikut,

$$k' = \left(\frac{T_R \text{ Sampel} - T_R \text{ Pelarut}}{T_R \text{ Pelarut}} \right); \text{ dimana, } k' \text{ adalah faktor kapasitas; dan}$$

T_R adalah waktu retensi

$$\alpha = \frac{k'(\text{diamida})}{k'(\text{imidazolinium})}; \text{ dimana, } \alpha \text{ adalah faktor selektifitas}$$

(Hampson, dkk., 1983).

Banyaknya senyawa yang masuk ke dalam bentonit setelah penambahan dapat dihitung dari selisih berat bentonit sebelum terjadi dekomposisi dengan setelah dekomposisi pada kurva TG/DTA.

$$n = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

Sedangkan, jumlah fraksi *interlayer* paska modifikasi dapat dianalisis secara kuantitatif dengan membandingkan jumlah (*counts*) fraksinya terhadap fraksi campuran dari pola difraksi sinar-X yang diperoleh.

Berdasarkan analisis korelasi antara data komponen-komponen, karakterisasi struktur dengan uji kestabilan termal, maka penjelasan bagi perubahan karakter kestabilan termal material cairan ionik hasil sintesis sebagai fungsi struktur kation (substituen berbeda) dan struktur anion dapat diungkap. Penjelasan bagi perubahan karakter kestabilan termal dan karakter *swelling* (kemampuan mengembang) pada ruang antarlapisan bentonit termodifikasi surfaktan kationik sebagai fungsi struktur kation (substituen berbeda) juga diungkap melalui analisis korelasi struktur, pengukuran *basal spacing* dan fraksi *interlayer*, serta uji kestabilan termal. Karakter reologis bentonit termodifikasi diperoleh sebagai hasil pengukuran *shear stress-shear rate* pada Rheometer.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan adalah peralatan standar dalam melakukan percobaan kimia. Peralatan tersebut adalah gelas kimia 50 mL, gelas kimia 100 mL, gelas kimia 250 mL, gelas kimia 500 mL, kaca arloji, botol semprot, labu erlenmeyer 250 mL, lumpang dan alu, corong kaca, spatula, botol timbang, *magnetic stirrer*, neraca analitik AND HR-200, pemanas dan pengaduk listrik tipe Eyla RCH-3, labu leher tiga 250 mL, labu berpenghisap 2 L, termometer,

kondensor, termometer, mantel listrik, pompa vakum Shimadzu DA-20D, *Microwave Oven* EM Sanyo-S1055S 800W, dan Evaporator Buchi oilbath B-485. Semua peralatan tersebut digunakan sebagai alat pada proses sintesis surfaktan kationik dan proses modifikasi bentonit. Sedangkan alat yang digunakan untuk karakterisasi adalah TG/DTA (*thermal Gravimetry Analysis/Differential Thermal Analyzer*), ¹H-NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), UV-box, XRD (*X-Ray Diffraction*), Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infra Red*), dan viskometer/ Rheometer.

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian merupakan bahan untuk analisis dan sintesis kimia. Bahan-bahan tersebut terdiri dari asam palmitat p.s, asam stearat p.s, asam oleat cis *extra pure*, dietilentriamin (DETA) p.a, kalsium oksida, dan metil iodida p.a yang diperoleh dari E-merck Jerman, serta bahan-bahan pendukung lain yang diperoleh dari Laboratorium Riset Jurusan Pendidikan Kimia Universitas Pendidikan Indonesia. Bahan-bahan yang digunakan dalam proses sintesis adalah etil asetat teknis, metilen klorida teknis, etanol p.a, n-heksan teknis, metanol teknis dan hasil destilasi, aquades, aquabides, dan asam sulfat p.a.

Bahan utama lainnya yaitu Na-Bentonit yang berasal dari PT. MLP Gresik Jawa Timur. Bentonit yang digunakan berukuran 200 mesh.

3.3 Tahapan Pelaksanaan Penelitian

Penelitian dilakukan melalui dua tahap kegiatan. Kegiatan pertama adalah sintesis garam cairan ionik/ surfaktan kationik, sedangkan kedua merupakan proses modifikasi bentonit menggunakan surfaktan kationik hasil sintesis. Pada

masing-masing kegiatan dilakukan karakterisasi struktur menggunakan metode spektroskopi inframerah dan uji fisikokimia menggunakan analisis termal. Pada tahap akhir dilakukan pengujian sifat reologis melalui pengukuran *shear stress-shear rate* menggunakan rheometer tipe *low shear*. Secara terperinci tahapan pelaksanaan penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut:

- a. Sintesis surfaktan kationik berbasis garam *fatty* imidazolinium
 - i. Sintesis garam 2-palmitil-2-imidazolinium iodida
 - ii. Sintesis garam 2-stearil-2-imidazolinium iodida
 - iii. Sintesis garam 2-*cis*-oleil-2-imidazolinium iodida
- b. Karakterisasi Struktur dan Sifat Termal *Fatty* Imidazolinium
 - i. Analisis gugus fungsi menggunakan spektroskopi infra merah (FTIR)
 - ii. Analisis pemisahan dan kemurnian komponen menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) dan kromatografi lempeng tipis (KLT)
 - iii. Analisis struktur menggunakan resonansi magnetik inti ($^1\text{H-NMR}$)
 - iv. Analisis sifat fisikokimia (kestabilan termal) menggunakan termal grafimetri/ analisis termal terdiferensiasi (TG/DTA)
- c. Karakterisasi Struktur dan Uji sifat termal bentonit
 - i. Analisis gugus fungsi menggunakan spektroskopi infra merah(FTIR)
 - ii. Analisis *d-spacing* menggunakan difraksi sinar-X (XRD)
 - iii. Analisis sifat fisikokimia menggunakan termal grafimetri/ analisis termal terdiferensiasi (TG/DTA)

- d. Penentuan kapasitas tukar kation (KTK)/ *cation exchange capacity* (CEC) bentonit
- e. Proses modifikasi bentonit menggunakan surfaktan kationik hasil sintesis
- f. Karakterisasi struktur dan uji sifat termal *bentonit termodifikasi fatty imida-zolinium*
 - i. Analisis gugus fungsi menggunakan spektroskopi infra merah (FTIR)
 - ii. Analisis sifat fisikokimia menggunakan termal gravimetri/ analisis termal terdiferensiasi(TG/DTA)
 - iii. Analisis *d-spacing* menggunakan difraksi sinar-X (XRD)
- g. Karakterisasi sifat reologis

3.3.1 Sintesis Surfaktan Kationik Berbasis *Fatty Imidazolinium*

Secara umum, langkah sintesis bagi ketiga garam mengikuti mekanisme yang dilakukan Bajvai dan Tyagi (2006). Sintesis senyawa dimulai dengan sintesis *fatty imidazolin* dari asam lemak dan poliamin, dalam hal ini yang digunakan adalah dietilentriamin (DETA), dan substrat CaO dengan menggunakan irradiasi gelombang *microwave* 800W. Asam lemak yang direaksikan dalam penelitian ini adalah sebanyak 40 mmol (massa yang ditambahkan tergantung pada jenis asam lemaknya yang digunakan) dan DETA 2,06 gram (20 mmol), sedangkan CaO sebanyak 20 gram. Komponen-komponen tersebut dicampurkan di dalam gelas kimia Pyrex (500 mL) dan disintesis dengan daya 800 W di dalam *microwave oven* selama beberapa waktu (sebagaimana tercantum pada tabel 2), kemudian temperatur akhirnya dicatat.

Tabel 3.1 Sintesis *fatty* imidazolin dari berbagai jenis asam lemak dengan menggunakan *microwave oven*

No.	Asam lemak (gr)	DETA (gr)	Rasio molar as. lemak dan DETA	Energi yang digunakan (W)	Waktu reaksi (menit)
1.	As. Palmitat (10,2)	2,06	2:1	800	7,5
2.	As. Stearat (11,4)	2,06	2:1	800	8,5
3.	As. Oleat (11,3)	2,06	2:1	800	6,5

Setelah mencapai suhu kamar, produk sintesis tadi direfluks dengan menggunakan pelarut etil asetat sebanyak 80 mL selama \pm 2 jam pada suhu 78-80°C. Campuran kemudian disaring dalam kondisi panas menggunakan kertas Whatmann no.1, filtrat dikentalkan dalam kondisi vakum menggunakan evaporator hingga kering. Produk imidazolin yang diperoleh berwarna coklat kekuningan, solid atau semi solid. Untuk oleil imidazolin, produknya berupa cairan viskos berwarna coklat gelap.

Produk tersebut kemudian dimetilasi dengan menggunakan agen metilasi metil iodida. Banyaknya imidazolin yang ditambahkan disesuaikan dengan jenis imidazolannya (sesuai tabel 3). Proses metilasi dilakukan dengan metode refluks pada suhu \pm 40°C.

Tabel 3.2 Sintesis *fatty* Imidazolinium menggunakan berbagai asam lemak menggunakan *microwave oven*

No.	Imidazolinium	Massa Imidazolinium (gr)	Metil Iodida (gr)	Metilen Klorida (mL)	Waktu reaksi (jam)
1.	Palmitil	3,4	1,5	120	4
2.	Stearil	3,6	1,5	120	4
3.	<i>Cis</i> -Oleil	3,5	1,5	120	4

3.3.2 Karakterisasi Struktur dan Sifat Termal *Fatty* Imidazolinium

3.3.2.1 Analisis Gugus Fungsi Menggunakan FTIR

Analisis gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa *fatty* imidazolin dan *fatty* imidazolinium hasil sintesis dilakukan menggunakan instrumentasi FTIR Shimadzu seri 8400. Tahap ini dilakukan di laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI.

3.3.2.2 Analisis Pemisahan dan Kemurnian Komponen Menggunakan KLT dan HPLC

Analisis komponen yang terkandung pada senyawa hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan instrumentasi KLT dan HPLC dengan gradiensi eluen/pelarut. Analisis kandungan komponen dilakukan terhadap senyawa hasil proses pemurnian. Tahap ini dilakukan di laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI.

3.3.2.3 Analisis Struktur Menggunakan $^1\text{H-NMR}$

Analisis struktur terhadap senyawa-senyawa sintesis hasil pemurnian dilakukan menggunakan instrumentasi $^1\text{H-NMR}$. Tahap ini dilakukan di laboratorium Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong.

3.3.2.4 Analisis Kestabilan Termal Dengan TG/DTA

Karakterisasi sifat termal senyawa hasil sintesis dilakukan menggunakan instrumen TG/DTA. Analisisnya meliputi titik dekomposisi senyawa pada berbagai temperatur. Tahapan ini dilakukan di Laboratorium Fisika Polimer Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Bandung.

3.3.3 Karakterisasi Struktur dan Uji Sifat Termal Bentonit

3.3.3.1 Analisis Gugus Fungsi Menggunakan FTIR

Analisis gugus fungsi yang terdapat di dalam bentonit dilakukan menggunakan instrumentasi FTIR. Analisis ini dilakukan terhadap Na-Bentonit hasil pemurnian. Tahapan ini dilaksanakan di laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI.

3.3.3.2 Analisis d-Spacing Menggunakan XRD

Analisis kandungan logam dan jarak bidang *interlayer* bentonit pramodifikasi dilakukan menggunakan instrumentasi XRD. Tahapan ini dilakukan di lembaga PPPGL Bandung.

3.3.3.3 Analisis Kestabilan Termal Menggunakan TG/DTA

Analisis kestabilan termal bentonit pramodifikasi hasil pemurnian dilakukan menggunakan instrumentasi TG/DTA. Tahapan ini dilaksanakan di laboratorium Fisika Polimer LIPI Bandung.

3.3.4 Penentuan Kapasitas Pertukaran Kation (KTK)

Perhitungan nilai kation dilakukan dengan menggunakan metode kjehdal dan destilasi sederhana. Tahapan ini dilakukan di lembaga B4T Bandung.

3.3.5 Proses modifikasi bentonit menggunakan surfaktan kationik hasil sintesis

Proses modifikasi bentonit dengan surfaktan kationik hasil sintesis dilakukan dengan mengadaptasi proses pembentukan organobentonit yang dikembangkan oleh Wang (2003). Diawali dengan penimbangan masing-masing garam imidazolinium yang dibutuhkan sesuai dengan massa bentonit yang

digunakan mengacu kepada nilai CEC bentonit. Massa garam yang digunakan merupakan setengah dari CEC bentonit. Garam yang telah ditimbang selanjutnya dilarutkan dengan etanol sampai larut. Apabila campuran telah homogen, kemudian dimasukkan kedalam larutan bentonit 1% wt.

Selanjutnya semua campuran dimasukkan ke dalam labu dasar bulat kemudian dilakukan proses refluks selama 12 jam dengan temperatur 50-60°C. Setelah dilakukan proses refluks, campuran dipisahkan dengan menggunakan kertas saring. Residu yang mengandung organobentonit dicuci dengan etanol hangat untuk menghilangkan ion-ion halida. Untuk membuktikan telah hilangnya ion halida, dilakukan uji menggunakan larutan AgNO₃.

3.3.6 Karakterisasi Struktur dan Uji Sifat Termal *Organobentonit*

3.3.6.1 Analisis FTIR

Analisis gugus fungsi dari bentonit termodifikasi/ organobentonit hasil sintesis dilakukan menggunakan instrumen FTIR. Tahapan ini dilakukan di laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI.

3.3.6.2 Analisis TG/DTA

Analisis kestabilan termal organobentonit yang dibuat dilaksanakan dengan menggunakan instrumentasi TG/DTA. Tahapan ini dilakukan di laboratorium Fisika Polimer LIPI Bandung.

3.3.6.3 Analisis XRD

Analisis terhadap pengembangan (*swelling*) dan kandungan mineral bentonit hasil modifikasi dilakukan dengan instrumentasi XRD. Tahapan ini dilaksanakan di lembaga PPPGL Bandung.

3.3.7 Pengujian Sifat Reologi

Analisis sifat-sifat reologi *drilling mud* yang dihasilkan dilakukan menggunakan Rheometer/ Viskometer. Analisis sifat ini meliputi viskositas plastik, kekuatan gel, *yield point*, kestabilan elektrik, dan rasio minyak dan air (OWR). Tahapan ini dilakukan di LEMIGAS Jakarta.

