

BAB III

METODE PENELITIAN

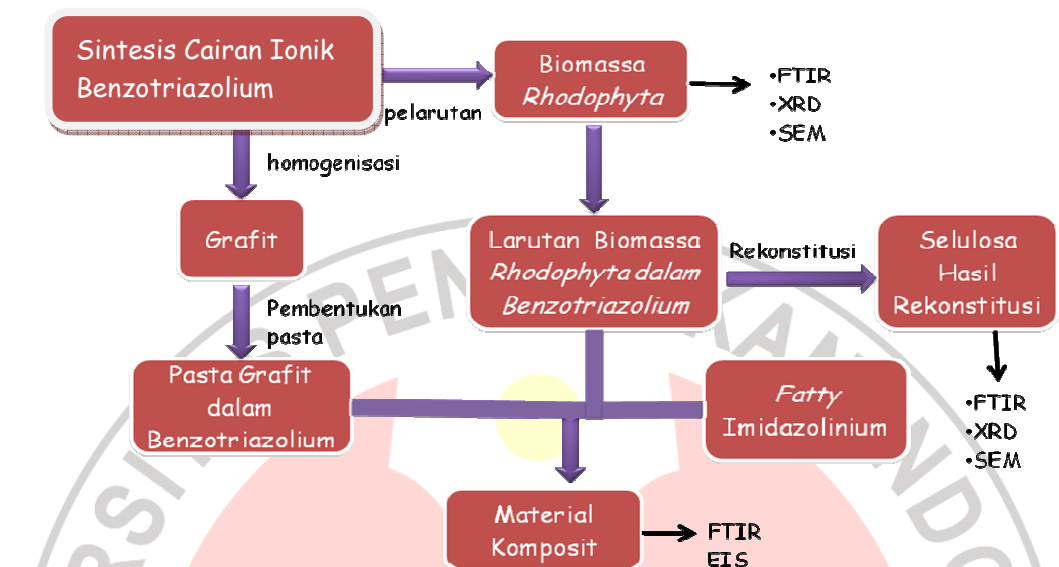
3.1 Waktu dan Lokasi Penelitian

Pelaksanaan penelitian dimulai sejak Januari sampai agustus 2010. Sintesis cairan ionik, studi kelarutan biomassa dan analisis *Electrochemistry Impedance Spectrometry* (EIS) dilakukan di Laboratorium Riset Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia. Analisis spektroskopi infra merah (FTIR) 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.

3.2 Sistematika Penelitian

Sistematika penelitian dibagi dalam enam tahap, yaitu preparasi (sintesis) cairan ionik, karakterisasi struktur cairan ionik, studi pelarutan dan rekonstitusi tandan ganggang merah (rhodophyta), tahap karakterisasi ganggang merah sebelum dan setelah dilarutkan dalam cairan ionik serta komposit dengan fatty imidazolinium dan grafit.

Secara keseluruhan penelitian dapat digambarkan seperti bagan alir berikut:



Gambar 3.1 Bagan Alir Penelitian

3.2.1 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]CH₃COO). Cairan ionik ini disintesis berdasarkan adaptasi prosedur yang telah dikembangkan dalam literatur (Forsyth, *et al.*, 2003; Masahiro, *et al.*, 1976; dan Mudzakir, 2004).

3.2.1.1 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, kristalinitas, dan struktur permukaan ditentukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer* (SHIMADZU, FTIR-8400), *Scanning Electron Microscope* (JEOL JSM-6360LA), dan *X-ray diffractometer* (XRD Panalytical). Daya hantar ionik ditentukan melalui *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

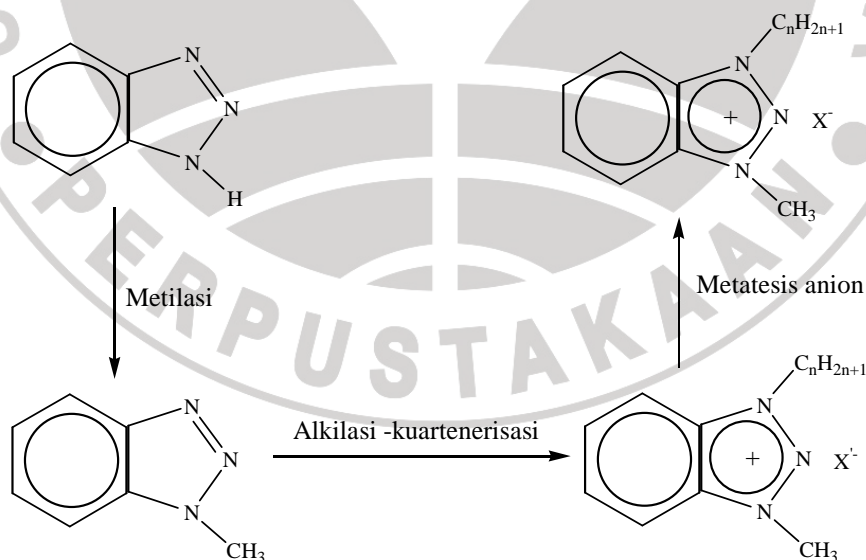
Bahan

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*; MgSO₄ p.a. produk *Merck*; etil asetat teknis produk *Bratachem*; n-Heksan teknis produk *Bratachem*; asetonitril p.a. produk *Merck*; methanol 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*; Natrium karbonat anhidrat produk *Merck*; K-Na-Tartarat produk *Merck*; Natrium bikarbonat produk *Merck*; Natrium sulfat anhidrat produk *Merck*; dan CuSO₄.5H₂O produk *Merck*. Ganggang merah didapatkan dari Lombok Tengah NTB. Garam cis-oleil-imidazolinium, stearil-

imidazolinium , dan palmitil-imidazolinium iodida disintesis berdasarkan metode yang dikembangkan Bajpai dan Tyagi (2008).

3.2.1.2 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 $[\text{MOBzt}]^+$. 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
(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]CH₃COO)

Cairan ionik 1,3-metiloktil-benzotriazolium asetat disintesis melalui reaksi metatesis antara [MOBzt]Br dengan CH₃COOAg berlebih dalam pelarut metanol. Sebanyak 1,413 gram [MOBzt]Br (4,33 mmol) ditambahkan dengan 0,840 gram CH₃COOAg (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]CH₃COO kemudian disimpan dalam botol vial kecil.

3.2.2 Karakterisasi Struktur Cairan Ionik

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. Penyiapan Biomassa Ganggang Merah

Ganggang merah yang digunakan berasal dari Lombok Tengah, NTB. Sebelumnya ganggang merah diberikan perlakuan awal yaitu pencucian

menggunakan aquabides untuk menghilangkan debu-debu yang melekat pada sampel kemudian ganggang merah tersebut dijemur di bawah sinar matahari samapai kering. Sampel yang telah dikeringkan siap untuk diproses, setelah sebelumnya dihaluskan menggunakan lumpang alu.

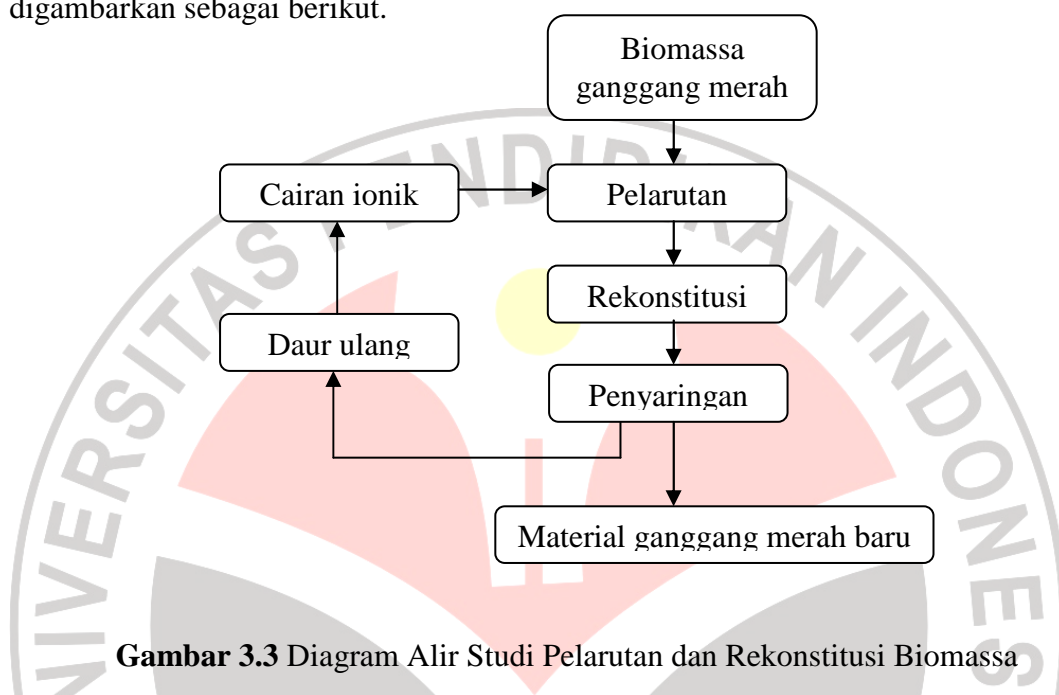
3.2.4 Studi Pelarutan dan Rekonstitusi Biomassa Ganggang Merah

Dalam tahap ini tiga jenis cairan ionik yang telah disintesis disiapkan dengan menimbang dan menempatkannya dalam cawan krus. Sampel serbuk ganggang merah 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 sebesar 800 W selama 4-5 detik (hindari pemanasan dari luar) dilakukan berulang-ulang sampai ganggang merah larut seluruhnya. Panambahan serbuk ganggang merah ke dalam cairan ionik tersebut dilakukan terus menerus hingga cairan ionik sudah tidak mampu lagi melarutkan serbuk ganggang merah.

Dalam proses rekonstitusi ganggang merah, larutan serbuk ganggang merah dalam cairan ionik ini disimpan dalam tempat yang rata kemudian ditambahkan dengan metanol. Serbuk ganggang merah yang terbentuk kembali tersebut kemudian dipisahkan dari larutannya dan dikeringkan. Untuk mengetahui pengaruh proses pelarutan terhadap serbuk ganggang merah maka serbuk ganggang merah ini kemudian dianalisis menggunakan metode *X-ray diffraction* (XRD), *Fourrier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy*

(SEM) sedangkan filtrat hasil penyaringan dilakukan proses evaporasi sehingga cairan ionik dapat diperoleh kembali.

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



Gambar 3.3 Diagram Alir Studi Pelarutan dan Rekonstitusi Biomassa

3.2.5 Karakterisasi Biomassa Ganggang Merah Sebelum dan Setelah Proses Pelarutan

Kajian pengaruh proses pelarutan pada biomassa ganggang merah dibatasi pada struktur ganggang merah dan kristalinitas. Struktur permukaan ganggang merah dianalisa menggunakan alat *Scanning Electron Microscope* (JEOL JSM-6360LA), kristalinitas ganggang merah menggunakan alat *X-ray diffraction* (XRD) Panalytical dan gugus fungsi menggunakan alat *fourrier transform infra red* (FTIR). Kedua analisis tersebut dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi dan Kelautan Bandung. Kedua analisa ini dilakukan untuk mengetahui sampel serbuk ganggang merah awal dan serbuk ganggang

merah hasil proses rekonstitusi setelah melalui proses pelarutan menggunakan cairan ionik.

Indeks kristalinitas dari selulosa yang ada di dalam ganggang merah (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_{am} adalah intensitas pada saat $2\theta = 22,6^\circ$ dan $2\theta = 18,7^\circ$ (M. Yoshida, *et al.*, 2008).

3.2.6 Proses Preparasi Komposit Ganggang Merah- Cairan Ionik- Grafit

Pada tahap ini dilakukan komposit Ganggang Merah- Cairan Ionik- Grafit dengan metode *microwave*. Dalam tahap ini cairan ionik yang telah disintesis disiapkan dengan menimbang dan menempatkannya dalam cawan krus. Sampel serbuk ganggang merah disiapkan dengan menimbang sampel tersebut sebanyak 3% dari massa cairan ionik yang digunakan. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *oven microwave* menggunakan *microwave* LG MS-2327ARB dengan daya rendah sebesar 800 W selama 4-5 detik (hindari pemanasan dari luar) dilakukan berulang-ulang sampai ganggang merah larut semua. Lalu tambahkan pasta grafit (grafit yang ditambah sedikit cairan ionik sampai terbentuk pasta) dan Fatty imidazolinium (1,2 dan 3). Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *oven microwave* kembali selama 4-5 detik sebanyak lima kali disertai dengan pengocokan.

Setelah itu di lakukan sentrifus selama 30 menit dengan kecepatan 17500 rpm. Fasa cairnya dipisahkan lalu ditambahkan metanol secukupnya disentrifus kembali (diulangi samapai tiga kali). Sisa padatan dikeringkan lalu di tekan menggunakan alat press dan keberhasilan simtesis diuji menggunakan FTIR.

3.2.7 Penentuan Konduktivitas Komposit

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

