

BAB III

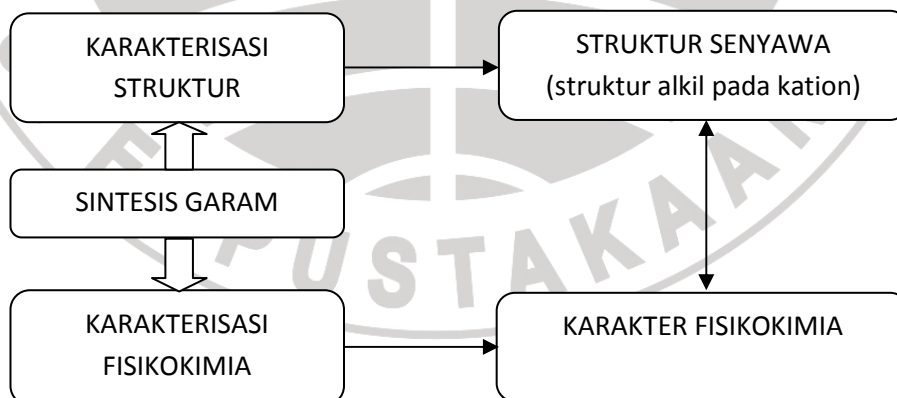
METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Lokasi Penelitian

Pelaksanaan penelitian dimulai sejak Februari sampai Juli 2009 di Laboratorium Riset Kimia Makanan dan Material, Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Laboratorium Korosi Departemen Kimia FMIPA Institut Teknologi Bandung, dan Laboratorium Kimia Analitik Departemen Kimia FMIPA Institut Teknologi Bandung.

3.2 Sistematika Penelitian

Penelitian akan dilakukan berdasarkan disain yang dapat digambarkan pada skema berikut:

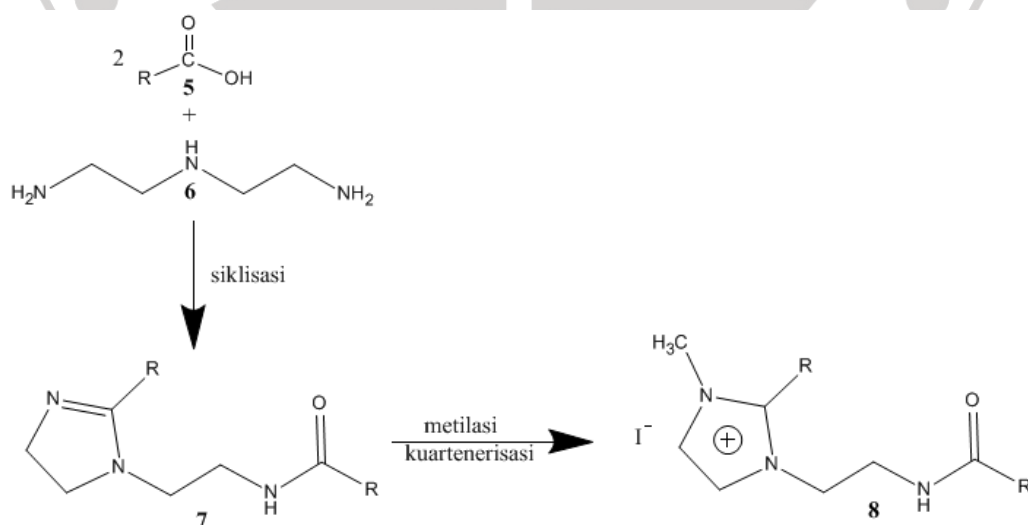


Bagan 3.1 Disain Penelitian

Total jumlah garam *fatty imidazolinium* yang akan disintesa sebanyak tiga, yaitu dengan memvariasikan tiga substitusi gugus alkil pada kation dengan gugus *cis* oleil [*cis*- ω -9-CH₃(CH₂)₁₆CH₂-], stearil [*trans*- ω -9-CH₃(CH₂)₁₆-CH₂-], dan palmitil [CH₃(CH₂)₁₄-CH₂-] dengan anion iodida. Terhadap setiap garam hasil sintesis akan dilakukan karakterisasi struktur menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Proton - Nuclear Magnetic Resonance* (¹H-NMR) dan uji karakter fisikokimia menggunakan *Cyclic Voltametry* (CV), *Electrochemical Impedance Spektroskopy* (EIS), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), dan *Thermal Gravimetric / Differntial Thermal Analysis* (TG/DTA).

3.2.1 Sintesis Garam *Fatty Imidazolinium*

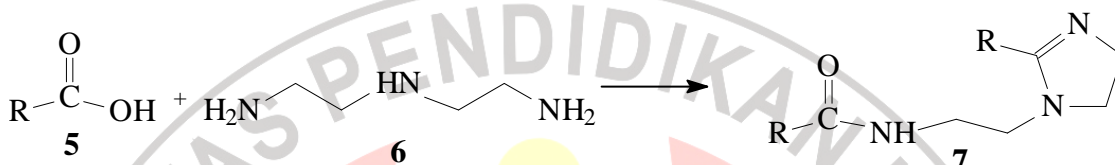
Garam *fatty imidazolinium* dengan berbagai gugus alkil disintesa berdasarkan dua tahap reaksi: (1) pembentukan *fatty imidazoline* **7** dari asam lemak **5** dan dietilinetriamina (DETA) **6** melalui reaksi siklisasi dan (2) metilasi-kuartenerisasi terhadap *fatty imidazoline* **7** menggunakan metil iodida.



Gambar 3.1 Sintesis Garam *Fatty Imidazolinium Iodida*

Tahap Pertama: Pembentukan *Fatty imidazoline*

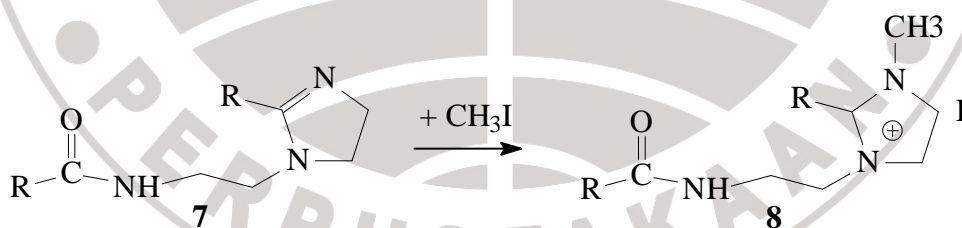
Untuk keperluan ini akan digunakan berbagai asam lemak **5** dengan R berbeda (palmitil, stearil, dan cis oleil) dan dietilinetriamina (DETA) **6** melalui reaksi siklisasi seperti yang dikembangkan Bajpai dan Tyagi (2008) dengan metode gelombang mikro (*microwave*).



Gambar 3.2 Persamaan Reaksi Pembentukan *Fatty imidazoline*

Tahap Kedua: Metilasi-Kuartenerisasi Terhadap *Fatty imidazoline*

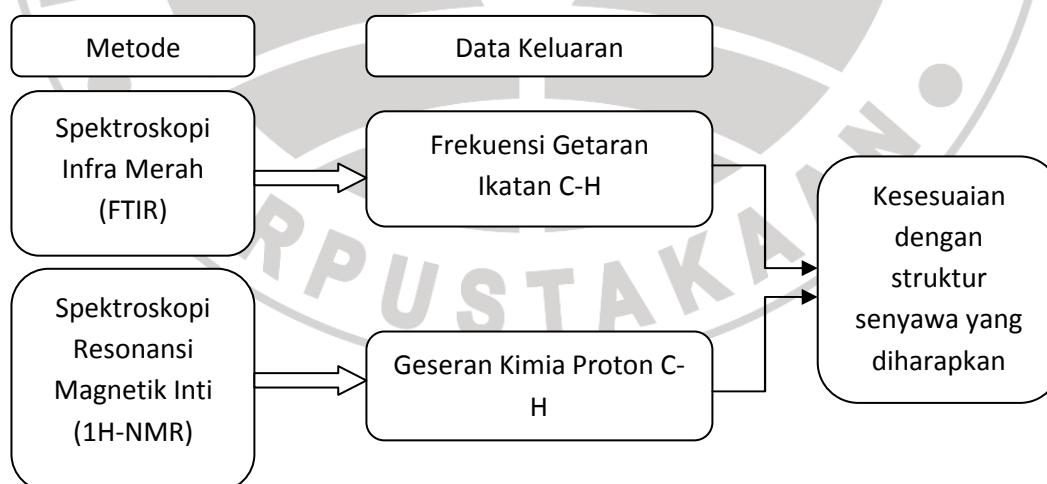
Pada tahap ini akan dilakukan metilasi dan pembentukan garam kuartener *fatty imidazolinium* dari reaksi antara *fatty imidazoline* **7** dengan metil iodida (CH₃I) seperti yang dikembangkan oleh Rumpun Cairan Ionik, KBK Kimia Material UPI (Mudzakir, 2004).



Gambar 3.3 Persamaan Reaksi Metilasi-Kuartenerisasi Terhadap *Fatty imidazoline*

3.2.2 Karakterisasi Struktur

Karakterisasi struktur garam hasil sintesis akan dilakukan dengan metode spektroskopi infra merah (FTIR) dan spektroskopi resonansi magnetik inti ($^1\text{H-NMR}$). Kedua metode ini akan berperan besar mengungkap pola interaksi sekunder kation-anion yang terjadi pada bahan. Frekuensi getaran tarik dan ulur ikatan CH pada kation serta pergeserannya karena pengaruh perubahan struktur kation akan direkam melalui metode spektroskopi infra merah (FTIR). Harga pergeseran kimia proton-proton pada kation serta perubahannya karena pengaruh perubahan struktur kation akan direkam melalui metode spektroskopi resonansi magnetik inti ($^1\text{H-NMR}$). Pergeseran harga frekuensi getaran ikatan CH dan perubahan harga pergeseran kimia proton pada kation akan mengungkap pola interaksi kation-anion dalam bentuk pola ikatan hidrogen lemah tipe $\text{CH}\cdots\text{I}$ yang terjadi antara CH pada kation dengan anion I. Metode karakterisasi struktur dan keluaran yang diharapkan dapat digambarkan berdasarkan skema berikut:



Bagan 3.2 Metode Karakterisasi Struktur

3.2.3 Metode Uji Karakter Fisikokimia

Uji karakter fisikokimia bahan dilakukan dengan berbagai metode dan instrumen. Tabel 3.1 berikut memperlihatkan metode dan instrumen yang digunakan untuk mengukur karakter fisikokimia yang relevan dan data keluaran yang diharapkan.

Tabel 3.1 Metode Uji Karakter Fisikokimia

Karakter Fisikokimia dan Kinerja Fotovoltaik	Metode (Instrumen)	Data Keluaran
Daya Hantar Ionik	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)</i>	Daya Hantar Ionik Garam
Kestabilan Elektrokimia	<i>Cyclic Voltammetry (CV)</i>	Jendela Potensi Elektrokimia Garam
Transisi Fasa	<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>	Transisi Fasa Garam
Kestabilan Termal	<i>Thermal Gravimetric / Differential Thermal Analysis (TG/DTA)</i>	Suhu Dekomposisi

3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis kristal cair ionik *fatty imidazolinium* antara lain: *microwave* 800W, 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*. Sedangkan untuk karakterisasi

struktur, studi elektrokimia, dan analisis termal digunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz, *Electrochemistry Impedance Spectroscopy* (VOLTALAB PGZ301), *Cyclic Voltammetry* (EPSILON), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), dan *Thermal Gravimetric / Differential Thermal Analysis* (TG/DTA) 200 Seiko SSC tipe 5200H.

3.3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk keseluruhan penelitian ini adalah: asam cis oleat *ekstrak pure* produk Merck, asam stearat p.a produk Merck, asam palmitat p.a 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, kalsium oksida p.a produk Merck, metanol teknis produk Bratachem, n-butanol p.a. produk Merck, dan n-heksana teknis produk Bratachem.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 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-kuatenerisasi) digunakan metode refluks sesuai dengan yang digunakan dalam penelitian Divya Bajpai dan Tyagi, 2008.

3.4.1.1 Sintesis *Fatty Imidazoline*

Ke dalam gelas kimia pyrex ukuran 500 mL, dimasukkan 2,06 gram (20 mmol) dietilenatriamina, 40 mmol asam lemak (asm palmitat, asam stearat, atau asam oleat-cis) dan 20 gram kalsium oksida (CaO) secara hati hati 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.

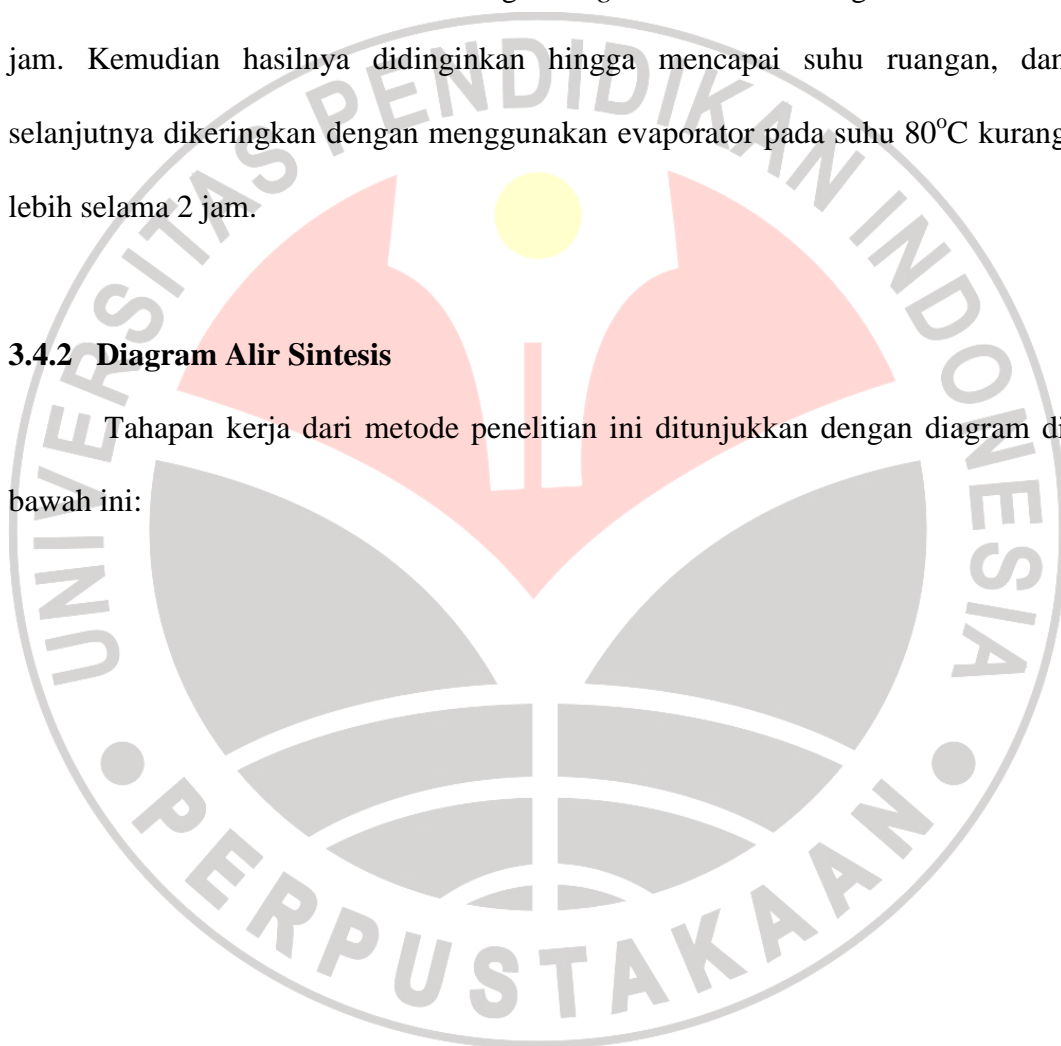
Campuran reaksi dibiarkan hingga mencapai suhu ruangan. Kemudian campuran dipindahkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Etilasetat ditambahkan sebanyak 80 mL dan campuran kemudian dipanaskan sampai suhu 80°C, kurang lebih dibutuhkan waktu 30 menit. Campuran disaring dalam keadaan panas menggunakan 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.

3.4.1.2 Sintesis *Fatty Imidazolinium Iodida*

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 1,5 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.

3.4.2 Diagram Alir Sintesis

Tahapan kerja dari metode penelitian ini ditunjukkan dengan diagram di bawah ini:



2,06 gram DETA (20 mmol)

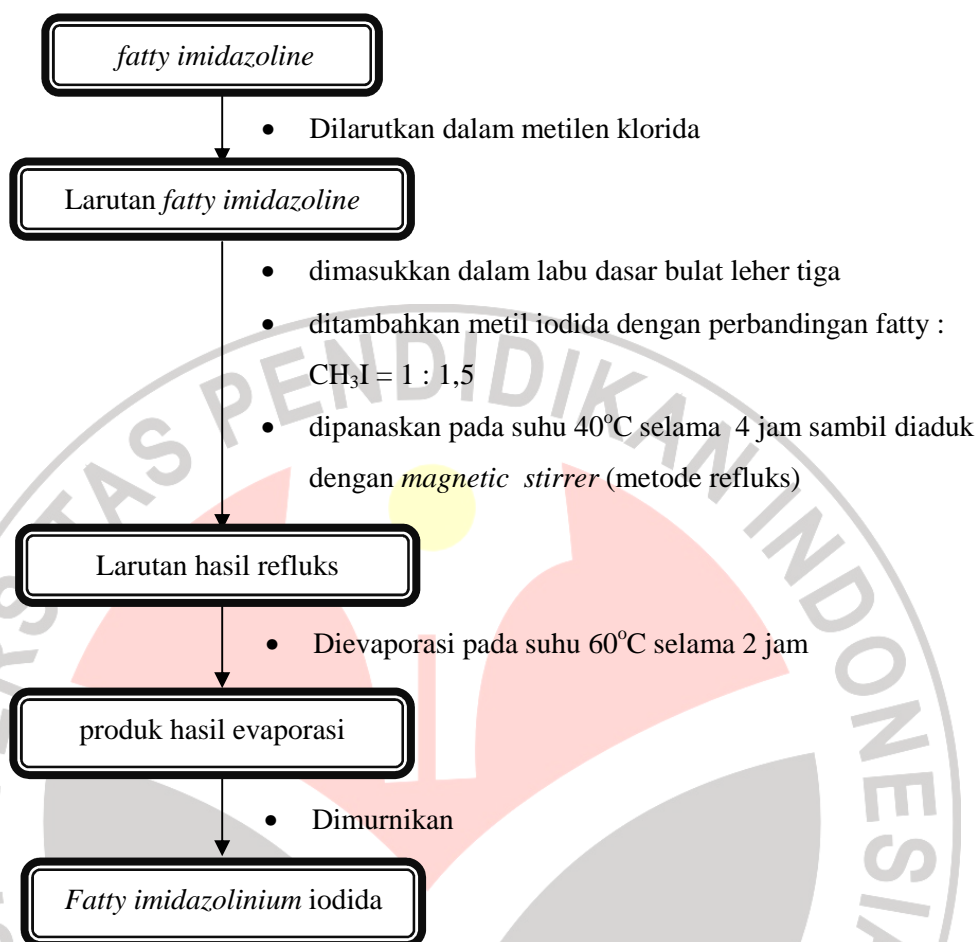
- Dimasukkan ke dalam gelas kimia pyrex 500 mL
- Ditambahkan 40 mmol asam lemak
- Diaduk hingga merata dengan batang pengaduk
- Ditambahkan 20 gram CaO (padatan putih)
- Diaduk hingga merata dengan batang pengaduk
- Diiradiasi dalam *microwave* (800W) selama selang waktu tertentu
- Dibiarkan hingga mendekati suhu ruangan

campuran berwarna putih (lapisan bawah) dan coklat kekuningan (lapisan atas)

- Campuran digerus hingga halus
- Dipindahkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga 500 mL
- Ditambahkan 80 mL etilasetat
- Dipanaskan hingga suhu 80°C selama 15 menit
- Disaring dengan corong buchner dalam keadaan panas
- Filtrat dikeringkan menggunakan pompa vakum

Fatty imidazolin

Bagan 3.3 Sintesis Senyawa *Fatty Imidazoline*



Bagan 3.4 Sintesis Senyawa *Fatty imidazolinium Iodida*

3.4.3 Tahapan Karakterisasi

3.4.3.1 Karakterisasi Struktur

3.4.3.1.1 Analisis FTIR

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.

3.4.3.1.2 Analisis $^1\text{H-NMR}$

Penentuan struktur dari *fatty imidazolinium* yang telah disintesa tidak cukup hanya dengan mengetahui gugus-gugus fungsi yang diketahui dengan FTIR, namun untuk lebih jelasnya digunakan spektroskopi NMR (*nuclear magnetic resonance*). Pada penelitian ini hanya menggunakan $^1\text{H-NMR}$, dalam hal ini untuk mengetahui pergeseran dari ikatan C-H pada garam *fatty imidazolinium* yang telah disintesa. Pengujian struktur menggunakan $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz dilakukan di Pusat Penelitian Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) kawasan PUSPIPTEK Serpong-Tangerang.

Hasil dari pengujian $^1\text{H-NMR}$ berupa spektra NMR yang terdiri dari puncak-puncak, dimana luas puncak menunjukkan jumlah H dengan lingkungan kimia tertentu, sedangkan pada arah sumbu x menunjukkan banyaknya jenis atom H yang memiliki lingkungan kimia yang berbeda. Berbeda halnya dengan spektra

FTIR yang dibandingkan dengan spektra bahan awal, pada $^1\text{H-NMR}$ spektra *fatty imidazolinium* dibandingkan dengan spektra *fatty imidazolinium* pada penelitian sebelumnya yaitu yang telah dilakukan oleh Divya dan Tyagi, 2008. Pelarut yang digunakan dalam pengujian ini adalah CDCl_3 .

3.4.3.2 Uji Karakter Fisikokimia

3.4.3.2.1 Tahapan Uji Karakter Daya Hantar Ionik

Untuk menentukan daya hantar ion dari *fatty imidazolinium* dilakukan analisis menggunakan alat *Electrochemistry Impedance Spectrometry* (EIS) di Laboratorium Kimia Fisik dan Material Departemen Kimia FMIPA ITB. Analisis tersebut bertujuan untuk menentukan seberapa besar arus yang dapat dihantarkan melalui pengukuran tahanan dari *fatty imidazolinium*. Data yang didapat dari pengukuran menggunakan instrumen EIS ini yaitu berupa kurva EIS dan nilai tahanan media (R_1) serta tahanan antar muka (R_2). Tahanan media yaitu tahanan yang diukur ketika arus melewati larutan, sedangkan tahanan antar muka yaitu tahanan yang diukur ketika arus melewati area permukaan (batas antara logam atau elektroda dan larutan). Daya hantar ionik dari sampel ditentukan dari seberapa besar harga R_1 (tahanan media). Semakin besar harga R_1 , maka semakin kecil daya hantar ionik dari senyawa tersebut dan sebaliknya. Spesifikasi instrumen EIS yang digunakan yaitu Potensiostat Produksi Radiometer (Tacussel – Radiometer, Voltalab PGZ 301).

3.4.3.2.2 Tahapan Uji Karakter Kestabilan Elektrokimia

Untuk mendapatkan informasi kemungkinan *fatty imidazolinium* dapat digunakan sebagai elektrolit redoks pada sel surya tersensitisasi zat warna maka dilakukan studi sifat kestabilan elektrokimia terhadap *fatty imidazolinium* hasil sintesis. Studi ini dilakukan menggunakan instrumen *cyclic voltammetry* dengan merk EPSILON di Laboratorium Analitik Departemen Kimia FMIPA ITB. Program yang dijalankan pada alat ini yaitu BASi Epsilon-EC-Ver.1.60.70_XP dan kurva yang didapat diplot menggunakan program OriginPro 7.0.

Pada analisis ini, elektroda platina digunakan sebagai elektroda kerja, kawat platina sebagai elektroda pembantu, dan elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Sampel yang dianalisis harus berwujud cairan, oleh karena itu sampel dilarutkan terlebih dahulu dalam pelarut n-butanol dengan konsentrasi yang diketahui. Larutan sampel disimpan di botol kecil dan ketiga elektroda dibiarkan kontak dengan sampel. Pengukuran dilakukan dibawah atmosfer gas nitrogen untuk menghindari *noise* pada kurva *cyclic* akibat adanya uap air, gas oksigen dan pengotor lainnya. Arus yang dialirkan diset pada 100mA dan disesuaikan dengan kurva pada *cyclic voltammogram* yang dihasilkan. Batas oksidasi dan reduksi diset pada -1 sampai 1 V.

3.4.3.2.3 Tahapan Uji Karakter Transisi Fasa

Tahapan studi karakter transisi fasa dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui rentang suhu keadaan mesofase dari kristal cair ionik berbasis *fatty imidazolinium*. Setiap kristal cair ionik memiliki keadaan transisi antara keadaan

padatan dan keadaan cairannya yang disebut sebagai keadaan mesofase (fase kristal cair). Pada keadaan mesofase, kristal cair akan memperlihatkan wujudnya sebagai cairan, namun molekulnya masih memiliki orientasi tertentu layaknya suatu padatan / kristal. Suhu dimana kristal cair memasuki keadaan mesofase disebut juga sebagai *melting temperature*, sedangkan suhu ketika perubahan dari keadaan mesofase menuju keadaan cairan isotropik biasa disebut sebagai *clearing temperature*.

Untuk mengetahui *melting temperature* dan *clearing temperature* digunakan instrumen *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Peralatan DSC didisain berbeda dengan DTA sehingga memungkinkan pengukuran kuantitatif perubahan entalpi yang timbul dalam sampel sebagai fungsi dari suhu maupun waktu. Pada prinsipnya, material kristal cair akan diberikan kalor dengan laju tertentu. Perubahan fasa pada material akan ditandai dengan munculnya puncak pada rentang suhu tertentu. Pada kristal cair ionik diharapkan akan memunculkan dua puncak pada kurva, yaitu puncak yang menunjukkan perubahan dari fasa padatan menuju fasa kristal cair dan puncak yang menunjukkan perubahan dari fasa kristal cair menuju fasa cairan isotropik biasa. Dari puncak-puncak tersebut dapat diketahui *melting temperature* dan *clearing temperature* untuk kristal cair ionik yang telah disintesis serta harga semikuantitatif dari perubahan entalpi dari setiap transisi fasa.

Pengujian terhadap karakter transisi fasa dilakukan di Laboratorium Uji Bahan - Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (LUB-PTBN) BATAN kawasan PUIPTEK Serpong-Tangerang.

3.4.3.2.4 Tahapan Uji Karakter Kestabilan Termal

Tahapan studi karakter stabilitas termal dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui suhu dekomposisi dari ketiga senyawa *fatty imidazolinium* yang disintesis. 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) hingga suhu tertentu.

Pengujian karakter kestabilan termal ini dilakukan di Pusat Penelitian Fisika Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Bandung. Spesifikasi instrumen yaitu TG/DTA 200 Seiko SSC tipe 5200H, metode uji yang digunakan adalah metode standar JIS K 7120, JIS K 7121. Rangkaian alat dikondisikan pada temperatur kamar, peningkatan suhu dari 30°C – 550°C, dialiri gas nitrogen dengan laju 260mL/menit, dan laju pemanasan (*heating rate*) 10°C/menit.