

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian

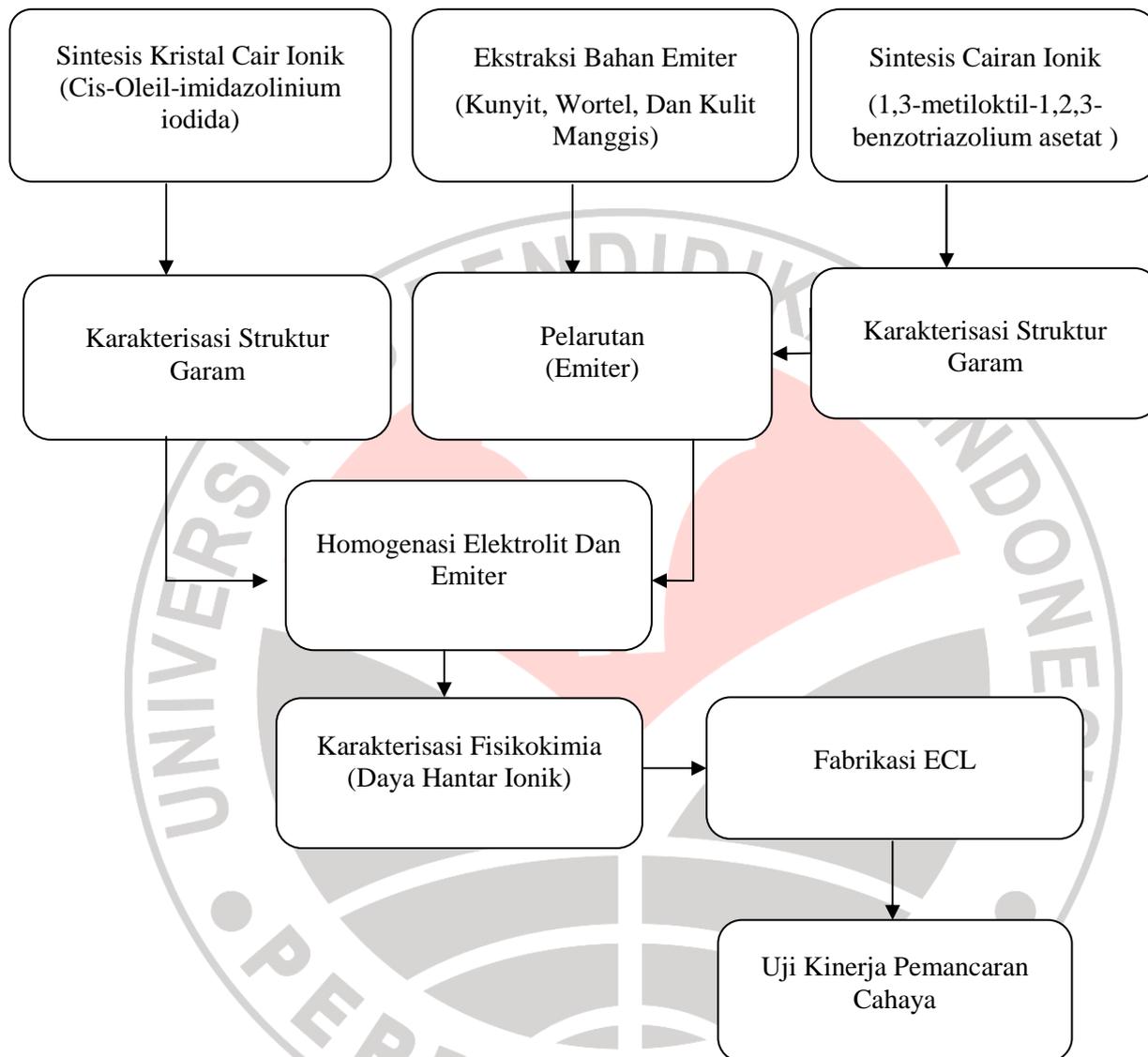
Pelaksanaan penelitian dimulai sejak Januari sampai Juli 2011. Sintesis cairan ionik, dan fabrikasi material gel pemancar cahaya dilakukan di Laboratorium Riset Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia. Analisis daya hantar ionik dilakukan di Laboratorium Riset Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia. Analisis spektroskopi infra merah (FTIR) dan analisis UV-Vis dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI.

3.2 Sistematika Penelitian

Sistematika penelitian dibagi dalam tujuh tahap, yaitu preparasi (sintesis) cairan ionik, karakterisasi struktur cairan ionik, ekstraksi pewarna, tahap pembuatan Material ECL, tahap karakterisasi ekstrak pewarna sebelum dan setelah dilarutkan dalam cairan ionik 1,3-metiloktil-1,2,3-benzotriazolium asetat serta tahap pembuatan *prototype*.

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 dilakukan sintesis cairan ionik 1,3-metiloktil-1,2,3-benzotriazolium bromida ([MOBzt]Br), dan 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 ditentukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (SHIMADZU, FTIR-8400).

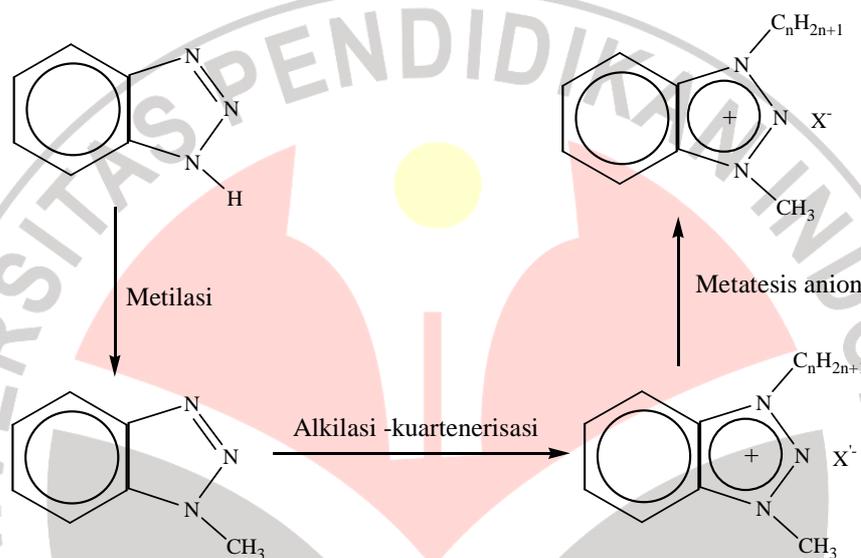
Bahan

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; metanol teknis produk Bratachem; etanol teknis produk Bratachem; perak nitrat p.a. produk Merck ; natrium asetat p.a. produk Merck; dan aquades.

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 asetat dalam pelarut metanol. Alur preparasi cairan ionik berbasis benzotriazolium digambarkan secara rinci pada gambar 3.2.



Gambar 3.2 Skema Sintesis 1,3-alkilmetil-1,2,3-Benzotriazolium (Sumber: 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 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. Sintesis Cis-Oleil Imidazolinium Iodida

3.2.3.1 Alat dan Bahan

Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis kristal cair ionik Cis-Oleil-imidazolinium iodida antara lain: *microwave* LG 850W, 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. Alat-alat untuk karakterisasi struktur, studi elektrokimia, dan analisis termal digunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400),

3.3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis kristal cair ionik Cis-Oleil-imidazolinium iodida antara lain: asam oleat-*cis ekstrak pure* 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, metanol teknis produk Bratachem, n-butanol p.a. produk Merck, dan n-heksana teknis produk Bratachem.

3.2.3.2 Prosedur Penelitian

Sintesis kristal cair ionik Cis-Oleil-imidazolinium iodida dibagi ke dalam dua tahap diantaranya sintesis cis oleil imidazoline dan metilasi-kuartenerisasi. Dalam sintesis cis oleil 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 Cis-Oleil-imidazolinium iodida (metilasi-kuatenerisasi) digunakan metode refluks sesuai dengan yang digunakan dalam penelitian Divya Bajpai dan Tyagi, 2008.

Tahap I : Sintesis Cis Oleil Imidazoline

Ke dalam gelas kimia pyrex ukuran 500 mL, dimasukkan 2,06 gram (20 mmol) dietilenatriamina, 40 mmol asam lemak (asam oleat-cis) 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 mendekati titik didih (40°C) etilasetat, 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.

Tahap II : Sintesis Cis-Oleil-Imidazolinium Iodida

Sebanyak 1 mol cis oleil imidazoline ditambahkan metilen klorida hingga larut dan kemudian dimasukkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Ke

dalam labu dasar bulat ditambahkan 2 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.

3.2.4 Karakterisasi Cis-Oleil-Imidazolinium Iodida

Pada penentuan struktur atau gugus fungsi dari Cis-Oleil-imidazolinium iodida 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.

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.

3.3 Ekstraksi Pewarna

3.3.1 Alat dan Bahan

Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan ekstraksi pewarna antara lain 1 set alat *rotary evaporator* (BUCHI); neraca analitik; alat-alat gelas; corong Buchner, pisau; Blender; Adapun untuk karakterisasi struktur ditentukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (SHIMADZU, FTIR-8400) dan Spektrofotometer UV-Vis Mini 1240 SHIMADZU.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk ekstraksi pewarna ini adalah metanol teknis produk Bratachem; HCL teknis produk Bratachem, produk Bratachem; kulit manggis; kunyit; wortel dan aquades.

3.3.2 Prosedur Penelitian

Ekstrak pewarna didapat dari proses ekstraksi kulit manggis, wortel, dan kunyit, 50 gram masing-masing bahan dibersihkan, dicuci dan dikeringkan. Untuk mengekstrak kulit manggis, wortel dan kunyit, ketiga bahan tersebut dikeringkan terlebih dahulu di bawah sinar matahari selama 2 hari. Setelah kering ketiga bahan dimasukkan dalam gelas kimia pyrex ukuran 500 mL ditambah 90 ml methanol dan 10 mL HCL 1%. Campuran tersebut kemudian diblender dan didiamkan (maserasi) selama 24 jam. Selama perendaman, diusahakan larutan ekstrak pewarna harus disimpan di tempat gelap. Setelah direndam selama 24 jam, selanjutnya ekstrak pewarna disaring menggunakan kain kasa dan dipisahkan menggunakan RVE (Rotary vaccum evaporator) dengan suhu $< 60^{\circ}\text{C}$ sampai

sedikit pekat dan membentuk pasta ekstrak pewarna. Ekstrak diuji spektrum serapan optiknya dengan spektrofotometer UV-VIS dan gugusnya dengan FTIR.

3.3.3 Karakterisasi Ekstrak Pewarna

Pada penentuan struktur atau gugus fungsi dari ekstrak pewarna dilakukan analisis menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan spektroskopi UV-Vis di Laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI Bandung. Analisis tersebut bertujuan untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa yang diekstrak dan mengetahui informasi panjang gelombang dengan absorbansi / serapan maksimum dari ekstrak pewarna.

3.3.4 Studi Pelarutan Ekstrak Pewarna dengan [MOBzt]CH₃COO

Cairan ionik [MOBzt]CH₃COO disiapkan dengan menimbang dan menempatkannya dalam cawan krus. Sampel masing-masing ekstrak pewarna disiapkan dengan menimbang sampel tersebut sebanyak 1% dari massa cairan ionik yang digunakan. Kemudian sampel tersebut dilarutkan dalam cairan ionik yang telah disiapkan dengan diaduk sampai melarut seluruhnya. Penambahan sampel ekstrak pewarna ke dalam cairan ionik tersebut dilakukan terus menerus hingga cairan ionik sudah tidak mampu lagi melarutkan sampel ekstrak pewarna.

Untuk mengetahui pengaruh proses pelarutan terhadap sampel ekstrak pewarna maka kemudian sampel ekstrak pewarna ini dianalisis menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR),

3.3.5 Studi Pelarutan Ekstrak Pewarna-[MOBzt]CH₃COO dengan Cis-Oleil-Imidazolinium Iodida

Cis-Oleil-imidazolinium iodida disiapkan dengan menimbang dan menempatkannya dalam cawan krus. Sampel masing-masing ekstrak pewarna-

[MOBzt]CH₃COO disiapkan dengan menimbang sampel tersebut sebanyak 1% dari massa cairan ionik yang digunakan. Kemudian Cis-Oleil-imidazolinium iodida tersebut dilarutkan dalam masing-masing ekstrak pewarna-[MOBzt]CH₃COO yang telah disiapkan dengan diaduk sampai melarut seluruhnya. Panambahan Cis-Oleil-imidazolinium iodida ke dalam ekstrak pewarna-[MOBzt]CH₃COO tersebut dilakukan terus menerus hingga ekstrak pewarna-[MOBzt]CH₃COO sudah tidak mampu lagi melarutkan Cis-Oleil-imidazolinium iodida.

Untuk mengetahui konduktivitas larutan ekstrak pewarna-[MOBzt]CH₃COO + Cis-Oleil-imidazolinium iodida, maka kemudian sampel yang dihasilkan lalu diuji daya hantar ioniknya.

3.4 Pembuatan Material ECL

3.4.1 Pelarutan Cairan Ionik [MOBzt]CH₃COO dan Ekstrak Pewarna

Langkah pertama untuk membuat Material ECL yaitu dengan melarutkan masing-masing 0,095 gram ekstrak kunyit, 0,016 gram ekstrak kulit manggis, dan 0,006 gram ekstrak wortel ke dalam 1 gram cairan ionik [MOBzt]CH₃COO dengan pengadukan hingga melarut semua.

3.4.2 Pelarutan (Cairan Ionik [MOBzt]CH₃COO)-(Ekstrak Pewarna) dengan Cis-Oleil-imidazolinium iodida

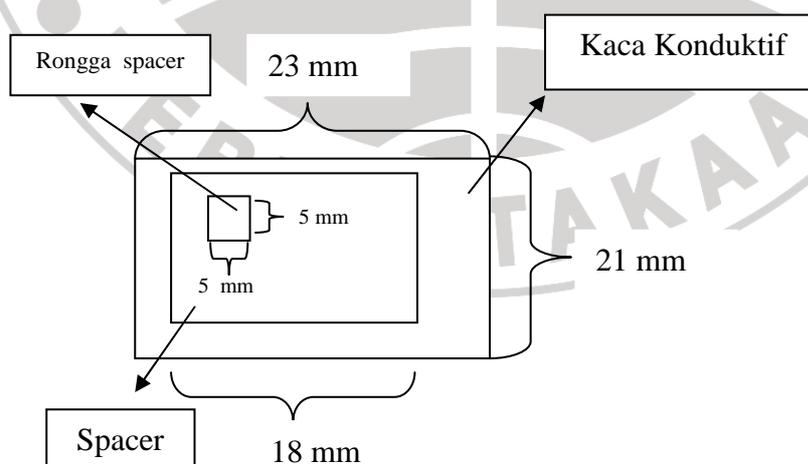
Tahap selanjutnya yaitu 0,110 gram Cis-Oleil-imidazolinium iodida ke dalam larutan ekstrak ekstrak kunyit-[MOBzt]CH₃COO, 0,140 gram ke dalam larutan ekstrak ekstrak kulit manggis-[MOBzt]CH₃COO dan 0,073 gram ke dalam larutan ekstrak ekstrak wortel-[MOBzt]CH₃COO dengan pengadukan hingga melarut semua.

4.4.3 Proses gelasi TiO₂

Pada tahap ini ditambahkan 0,783 gram TiO₂ ke dalam larutan ekstrak ekstrak kunyit-[MOBzt]CH₃COO + Cis-Oleil-imidazolinium iodida, 0,75 gram TiO₂ ke dalam larutan ekstrak ekstrak kulit manggis-[MOBzt]CH₃COO + Cis-Oleil-imidazolinium iodida dan 0,37 gram TiO₂ ke dalam larutan ekstrak ekstrak wortel-[MOBzt]CH₃COO + Cis-Oleil-imidazolinium iodida sehingga ketiga larutan tersebut membentuk gel ECL.

3.5 Fabrikasi ECL

Langkah berikutnya dalam penelitian ini adalah penyusunan bahan-bahan untuk membentuk *prototipe* ECL, adapun langkah-langkahnya sebagai berikut: 2 buah kaca konduktif yang sudah dipotong dengan ukuran 2,1 cm x 2,3 cm, kemudian kaca dibersihkan dengan alkohol. Selanjutnya satu buah kaca ditempelkan *spacer* yang telah dibolongi tengahnya. Skema luas dari kaca konduktif yang telah diberikan *spacer* ditunjukkan seperti pada gambar 3.3.

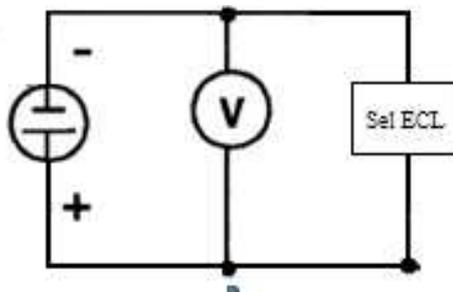


Gambar 3.3 Skema ECL

Selanjutnya Material ECL ditotolkan diatas area kosong (rongga) diantara spacer yang telah dibuat pada kaca konduktif dan kaca konduktif yang satu lagi diletakkan diatas kaca yang telah dilapisi spacer dengan struktur *sandwich* (Itoh, (2010)), kemudian dijepit dengan klip kertas pada kedua sisinya. Selanjutnya prototif ECL diuji pemancarannya. Skema fabrikasi dari sel ECL ditunjukkan gambar 2.4

3.6 Pengujian Sel ECL

Pada sel ECL yang telah dirangkai dilakukan pengujian pemberian tegangan dengan menggunakan power unit NES-5F shimadzu dengan pada tegangan 5 Volt. Kemudian diteliti warna yang terpancar dan waktu pemancaran warna. Skema rangkaian listriknya ditunjukkan pada gambar 3.4



Gambar 3.4. Skema Rangkaian Listrik Pengujian Sel ECL