

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian

Pelaksanaan penelitian ini dimulai sejak Januari sampai Desember 2007 di Laboratorium Riset Kimia Makanan dan Material, Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Universitas Pendidikan Indonesia, Laboratorium Kimia Fisik Material dan Laboratorium Analitik Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Institut Teknologi Bandung.

3.2 Sistematika Penelitian

Sistematika penelitian dibagi dalam empat tahap, yaitu tahap preparasi (sintesis), tahap karakterisasi struktur, tahap studi elektrokimia dan daya hantar ion.

3.2.1 Tahap Preparasi Cairan Ionik

Pada tahap ini dilakukan sintesis cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida, 1-metil-3-oktil-benzotriazolium tiosianat dan 1-metil-3-oktil-benzotriazolium ditiosianatoargentat. Cairan ionik 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

3.2.1.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis cairan ionik antara lain: 1 set alat *rotary evaporator* (BUCHI); neraca analitik; alat-alat gelas; *magnetic stirrer*, *aluminum foil*; 1 set alat refluks, kertas saring *Whatman 41*, dan corong *Buchner*. Sedangkan untuk karakterisasi struktur dan studi elektrokimia digunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), *Electrochemical Impedance Spectrometry* (VOLTALAB PGZ301) dan *Cyclic Voltammetry* (EPSILON).

3.2.1.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk keseluruhan penelitian ini adalah: 1H-benzotriazol p.a. produk *Merck*; dimetil sulfat p.a. produk *Bratachem*; oktil bromida p.a. produk *Fluka*; HCl p.a. produk *Merck*; NaOH p.a. produk *Merck*; MgSO₄ p.a. produk *Merck*; etil asetat p.a. produk *Merck*; kloroform p.a. produk *Merck*; n-Heksan teknis produk *Bratachem*; asetonitril p.a. produk *Merck*; metanol p.a. produk *Merck*; eter produk *Merck*; AgNO₃ p.a. produk *Merck*; KSCN p.a. produk *Merck*; dan AgSCN p.a. produk *Merck*.

3.2.1.2 Prosedur Penelitian

Tahap sintesis dari cairan ionik dapat dibagi menjadi dua tahap, yaitu: pembentukan kation yang diinginkan dan pergantian anion untuk membentuk produk yang diinginkan (Gordon, 2003). Pada penelitian ini, tahap pembentukan kation dibagi menjadi dua tahap, yaitu metilasi 1H-benzotriazol dan alkilasi-kuartenerisasi 1-metil benzotriazol. Tahap kedua adalah pergantian anion melalui

reaksi metatesis dengan AgSCN dalam pelarut dan perbandingan mol yang tertentu.

Reaksi yang digunakan untuk mensintesis cairan ionik adalah reaksi kuartenisasi dan reaksi pergantian anion. Pembentukan kation dapat dihasilkan melalui protonasi dengan adanya asam bebas atau kuartenisasi dari amina atau fosfin, biasanya dengan haloalkana. Pada prinsipnya, reaksi kuartenisasi sangatlah sederhana, dimana amin atau fosfin dicampurkan dengan haloalkana yang diinginkan kemudian diaduk dan dipanaskan. Kuartenisasi dari amina dan fosfin dengan haloalkana telah diketahui selama beberapa tahun, tetapi pengembangannya menghasilkan sesuatu yang perlu kembali dikembangkan dalam suatu penelitian yang akan digunakan dalam reaksi, dan biasanya halida yang digunakan berupa kloroalkana, bromoalkana, dan iodoalkana (Gordon, 2003).

3.2.1.2.1 Preparasi Material Awal: Sintesis Kristal 1-Metil Benzotriazol

Tahap preparasi ini merupakan sintesis material awal untuk membuat cairan ionik berbasis benzotriazolium dan dilakukan berdasarkan adaptasi dari literatur (Forsyth, *et al.*, 2003 dan Masahiro, *et al.*, 1976). 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-benzotriazol (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. Lapisan atas adalah 1-metil benzotriazol, sedangkan lapisan bawah yaitu 2-metil benzotriazol. Kedua lapisan tersebut dipisahkan dengan metode ekstraksi asam-basa, yaitu dengan menambahkan larutan HCl encer sampai suasana berubah asam dan kemudian kedua lapisan dipisahkan. Lapisan asam (larutan encer tidak berwarna) dinetralisasi dengan NaOH dan diekstraksi dengan etil asetat. Senyawa 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. Senyawa 1-metil benzotriazol yang telah menjadi kristal kemudian disimpan dalam desikator. Dalam literatur dilaporkan bahwa randemen kristal yang dihasilkan sekitar 65% (Forsyth, *et al.*, 2003), sedangkan pada penelitian ini hanya sekitar 20% saja.

3.2.1.2.2 Sintesis Cairan Ionik 1-metil-3-oktil-Benzotriazolium Bromida (1M3OkBzt-Br)

Cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida disintesis melalui reaksi kuarternisasi antara 1-metil benzotriazol dan bromooktan. Sekitar 1 gram kristal 1-metil benzotriazol (7,5 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks seperti yang dikembangkan Forsyth, *et al.* (2003) dan Mudzakir (2004). Kemudian 1,6 mL bromooktan (9,19 mmol) ditambahkan ke dalam larutan 1-metil benzotriazol dan direfluks selama lebih dari 48 jam pada suhu 75-85°C seperti yang dikembangkan Forsyth, *et al.* (2003). Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi

dengan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 80°C selama lebih dari 5 jam. Cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida hasil evaporasi disimpan dalam botol coklat dan dimasukkan dalam desikator vakum. Randemen hasil sintesis cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida pada penelitian ini adalah 90%.

3.2.1.2.3 Sintesis Pereaksi AgSCN

Padatan AgSCN merupakan padatan berwarna putih yang merupakan material awal dari reaksi metatesis anion untuk sintesis cairan ionik, mudah didapat karena tersedia di pasaran. Namun, AgSCN pun dapat dibuat di laboratorium melalui reaksi antara AgNO_3 dan KSCN. Keseluruhan proses reaksi dilindungi dengan *aluminium foil* karena AgNO_3 yang merupakan material awal dan AgSCN yang merupakan hasil reaksi mudah terurai oleh cahaya matahari.

Sekitar 2 gram AgNO_3 (0,024 mol) dilarutkan dalam air, lalu ditambahkan kedalam 1,14 gram KSCN (0,024 mol) yang juga dilarutkan dalam air. Kemudian campuran tersebut diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama lebih dari dua jam pada temperatur ruangan. Hasil reaksi kemudian disaring dengan corong Buchner yang dihubungkan dengan pompa vakum dan dicuci dengan air lima kali, metanol empat kali, dan dengan eter satu kali. Padatan AgSCN yang dihasilkan kemudian dibungkus dengan *aluminium foil* agar terlindung dari cahaya matahari karena AgSCN mudah terurai oleh cahaya matahari. Randemen sintesis padatan AgSCN yang dihasilkan dari penelitian ini adalah 99%.

3.2.1.2.4 Sintesis Cairan Ionik 1-Metil-3-Oktil-Benzotriazolium Tiosianat (1M3OKBzt-SCN)

Cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium tiosianat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida dengan AgSCN berlebih dalam metanol seperti yang dikembangkan Forsyth, *et al.* (2003) dan Mudzakir (2004). Sekitar 0,982 gram 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida (3,01 mmol) ditambahkan dengan 1 gram AgSCN (6,03 mmol) dalam metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama lebih dari 15 jam pada temperatur ruangan. Produk kemudian dievaporasi dengan *rotary evaporator vacuum* selama satu menit pada suhu $\pm 110^{\circ}\text{C}$. Cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium tiosianat hasil evaporasi kemudian disimpan dalam botol kecil dan dimasukkan dalam desikator vakum agar tidak terkontaminasi oleh udara. Rendemen sintesis cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium tiosianat yang dihasilkan pada penelitian ini sekitar 90%.

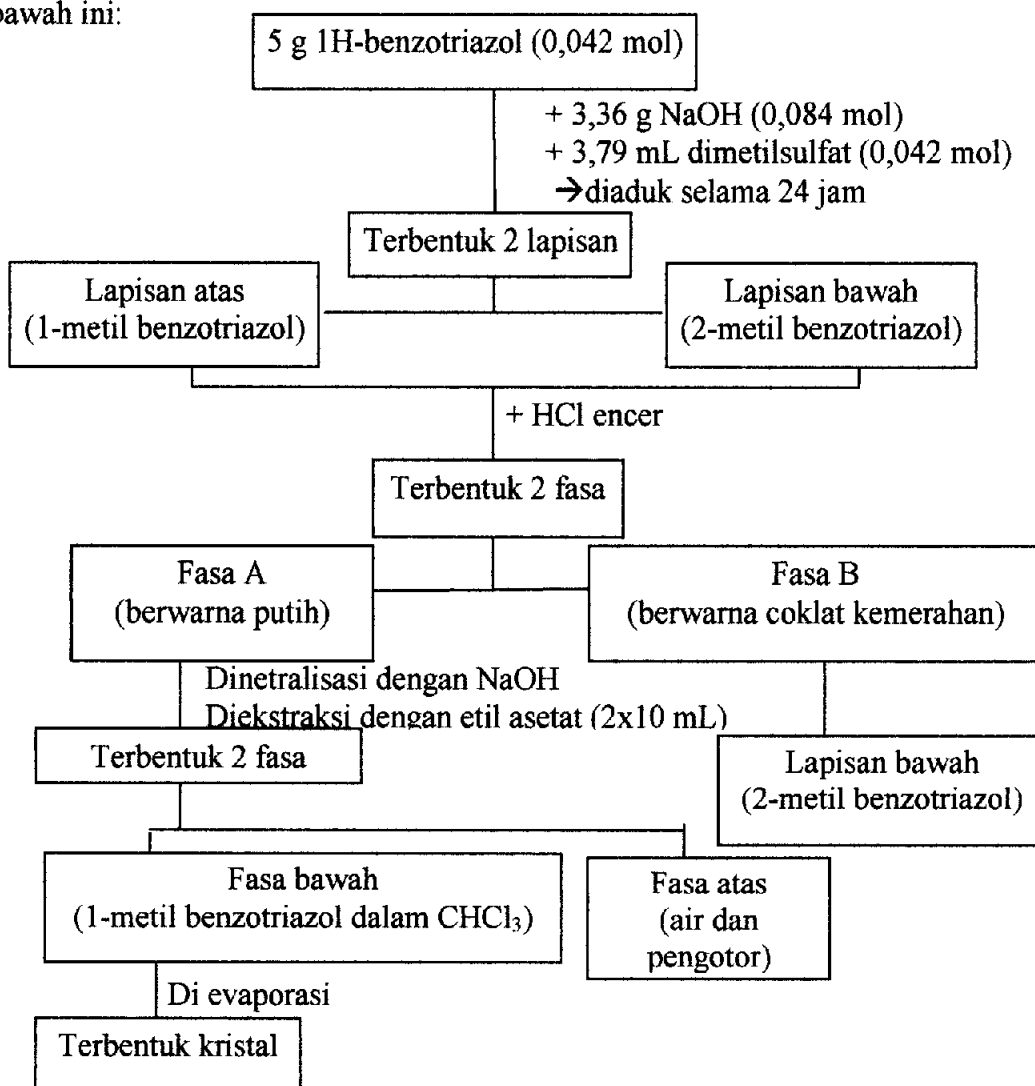
3.2.1.2.5 Sintesis Cairan Ionik 1-Metil-3-Oktil-Benzotriazolium Ditionosianatoargentat (1M3OkBzt-[Ag(SCN)₂]_∞)

Cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium ditionosianatoargentat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida dengan AgSCN berlebih dalam asetonitril seperti yang dilakukan Forsyth, *et al.* (2003) dan Mudzakir (2004). Sekitar 0,65 gram 1-metil-3-oktil-benzotriazolium bromida (2,006 mmol) ditambahkan dengan 1 gram AgSCN (6,03 mmol) dalam asetonitril kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama lebih dari 15 jam pada temperatur ruangan. Produk kemudian dievaporasi dengan *rotary evaporator vacuum* selama satu menit pada suhu $\pm 110^{\circ}\text{C}$. Cairan ionik 1-metil-3-

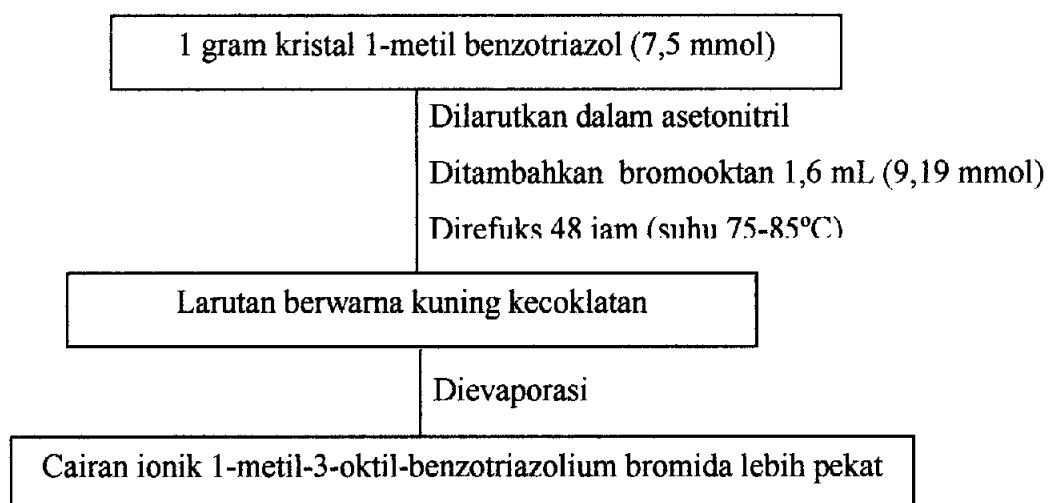
oktil-benzotriazolium ditiosianatoargentat hasil evaporasi kemudian disimpan dalam botol kecil dan dimasukkan dalam desikator vakum. Randemen sintesis cairan ionik 1-metil-3-oktil-benzotriazolium ditiosianatoargentat yang dihasilkan pada penelitian ini sekitar 90%.

3.2.1.3 Diagram Sintesis

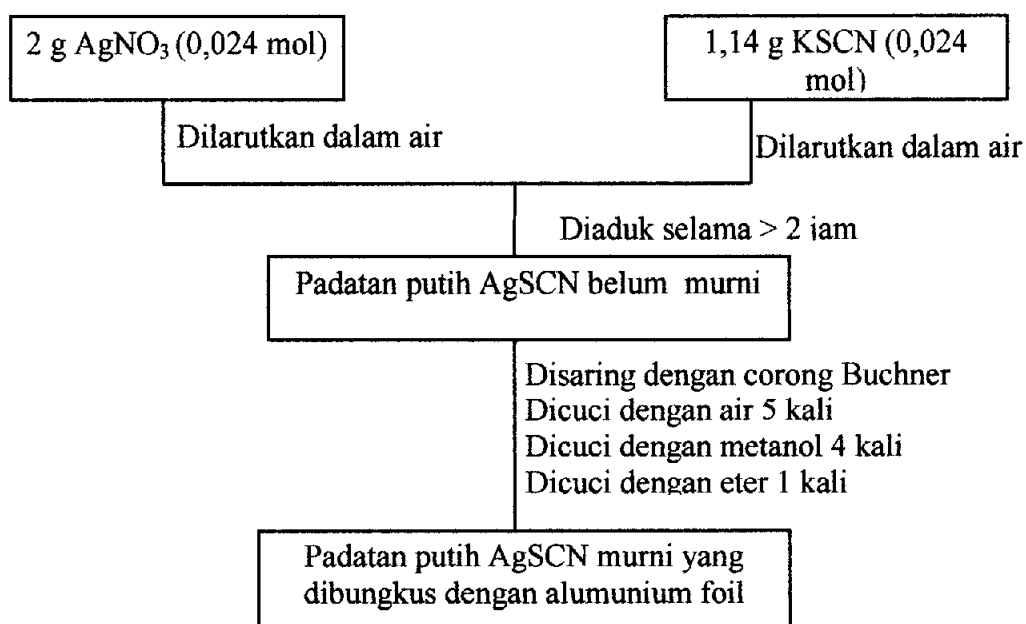
Tahapan kerja dari metode penelitian ini ditunjukkan dengan diagram di bawah ini:



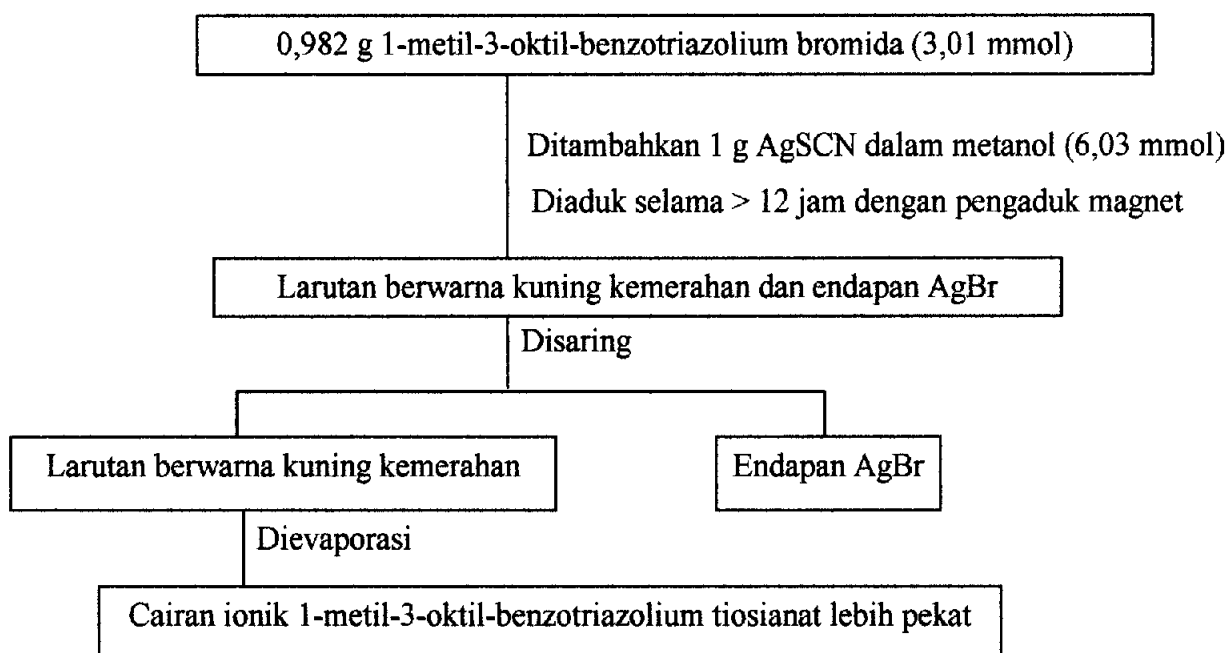
Gambar 3.1. Diagram Sintesis Kristal 1-Metil Benzotriazol



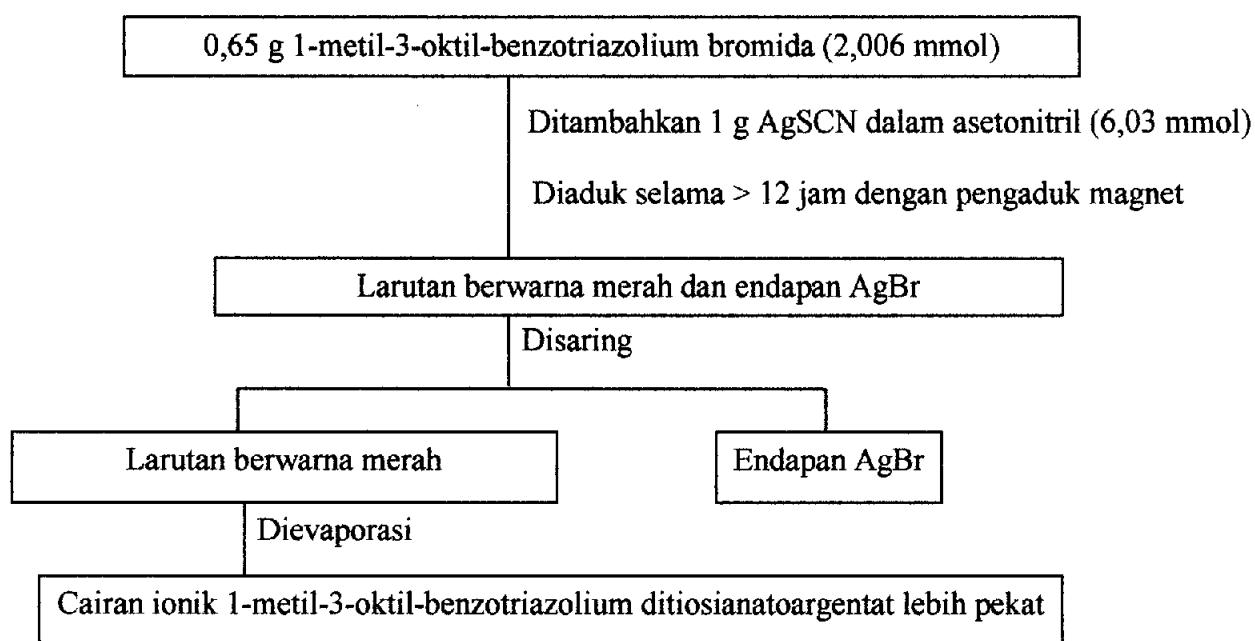
Gambar 3.2. Diagram Sintesis Cairan Ionik 1-Metil-3-Oktil-Benzotriazolium Bromida



Gambar 3.3. Diagram Sintesis Padatan AgSCN



Gambar 3.4. Diagram Sintesis Cairan Ionik 1-Metil-3-Oktil-Benzotriazolium Tiosianat



Gambar 3.5. Diagram Sintesis Cairan Ionik 1-Metil-3-Oktil-Benzotriazolium Ditiosianatoargentat

3.2.2 Tahapan Karakterisasi Cairan Ionik

3.2.2.1 Analisis FTIR

Pada penentuan struktur atau gugus fungsi dari cairan ionik 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 (Hartomo, 1986).

Hal itu pula yang diterapkan pada penelitian cairan ionik ini. Dengan membandingkan spektra sebelum dan sesudah sintesis, adanya kesesuaian ataupun perbedaan puncak yang teramati dapat menjelaskan struktur cairan ionik yang dihasilkan.

3.2.3 Tahapan Studi Daya Hantar Ion dari Cairan Ionik

Untuk mendapatkan informasi kemungkinan cairan ionik dapat digunakan sebagai elektrolit redoks pada sel surya tersensitisasi zat warna maka dilakukan studi daya hantar ionik dan sifat kestabilan elektrokimia terhadap cairan ionik hasil sintesa.

Untuk menentukan daya hantar ion dari cairan ionik dilakukan analisis menggunakan alat *Electrochemical Impedance Spectrometry* (EIS) di Laboratorium Kimia Fisik Material Departemen Kimia FMIPA ITB. Analisis

tersebut bertujuan untuk menentukan seberapa besar arus yang dapat dihantarkan melalui pengukuran tahanan dari cairan ionik

Data yang didapat dari pengukuran menggunakan instrumen EIS ini yaitu berupa kurva EIS dan nilai tahanan media (R1) yaitu tahanan yang diukur ketika arus melewati larutan dan tahanan antar muka (R2) tahanan yang diukur ketika arus melewati area permukaan (batas antara logam atau elektroda dan larutan).

3.2.4 Tahapan Studi Kestabilan Elektrokimia dari Cairan Ionik

Studi kestabilan elektrokimia dilakukan menggunakan analisis *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 8.0.

Pada analisis ini, dua kawat platina digunakan sebagai elektroda kerja dan elektroda pembantu, sedangkan untuk elektroda pembanding digunakan kawat perak. Sampel disimpan di botol kecil dan ketiga elektroda dibiarkan kontak dengan sampel. Pengukuran dilakukan di bawah 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 pada awalnya diset pada -2 sampai 2V dan ditingkatkan sampai oksidasi dan reduksi terdeteksi pada cyclic voltammogram.

