

BAB III

METODE PENELITIAN

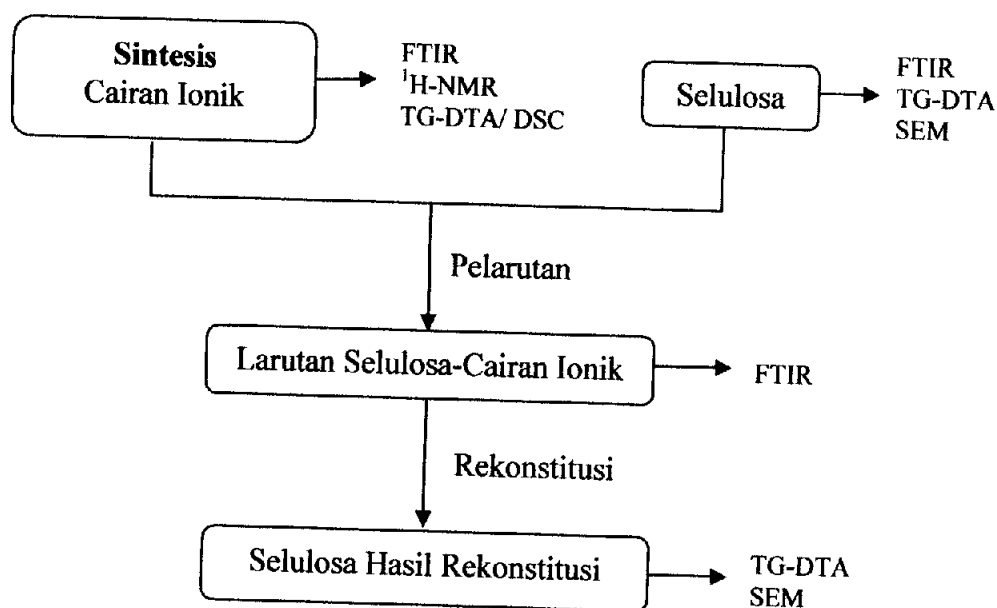
3.1 Lokasi Penelitian

Pelaksanaan penelitian ini dimulai sejak Februari sampai dengan November 2008. Sintesis cairan ionik serta studi kelarutan selulosa 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 spektroskopi resonansi magnetik inti ($^1\text{H-NMR}$) dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong. Analisis termal melalui *thermogravimetry-differential thermal analysis* (TG-DTA) dan *differential scanning calorimetry* (DSC) dilakukan di Laboratorium Polimer Departemen Fisika LIPI Bandung. Analisis *scanning electron microscopy* (SEM) dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi dan Kelautan Bandung.

3.2 Sistematika Penelitian

Sistematika penelitian dibagi dalam empat tahap, yaitu preparasi (sintesis) cairan ionik, karakterisasi struktur cairan ionik, uji sifat termal cairan ionik, studi pelarutan dan rekonstitusi selulosa serta tahap karakterisasi selulosa sebelum dan setelah dilarutkan dalam cairan ionik.

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 sembilan jenis cairan ionik yaitu 1,3-etilmetil-benzotriazolium bromida ([MEBzt]Br), 1,3-etilmetil-benzotriazolium tiosianat ([MEBzt]SCN), 1,3-etilmetil-benzotriazolium asetat ([MEBzt]CH₃COO), 1,3-heksilmetil-benzotriazolium bromida ([MHBzt]Br), 1,3-heksilmetil-benzotriazolium tiosianat ([MHBzt]SCN), 1,3-heksilmetil-benzotriazolium asetat ([MHBzt]CH₃COO) dan 1,3-oktilmetil-benzotriazolium bromida ([MOBzt]Br), 1,3-oktilmetil-benzotriazolium tiosianat ([MOBzt]SCN), 1,3-oktilmetil-benzotriazolium asetat ([MOBzt]CH₃COO).

Cairan ionik ini disintesis berdasarkan adaptasi prosedur yang telah dikembangkan dalam literatur (Forsyth, *et al.*, 2003 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* dan corong *Buchner*.

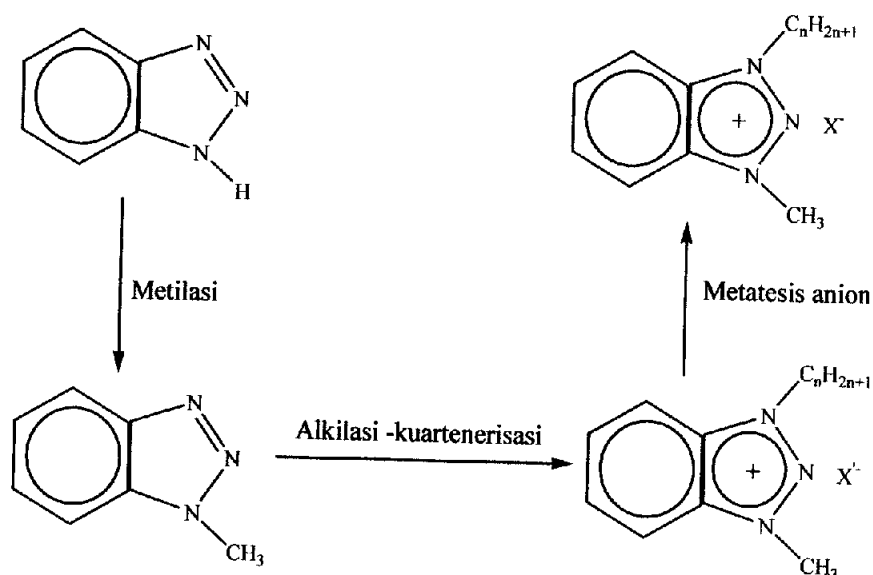
Bahan

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*; etil bromida p.a. produk *Fluka*; heksil 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*; n-Heksan teknis produk *Bratachem*; asetonitril p.a. produk *Merck*; metanol p.a. produk *Merck*; etanol p.a. produk *Merck*; perak asetat p.a. produk *Merck*; perak tiosianat p.a. produk *Strem Chemicals*, kertas saring *Whatman 41*, selulosa dan aquades.

3.2.1.2 Prosedur Penelitian

Pada tahap sintesis cairan ionik dapat 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 melalui dua tahapan reaksi, yaitu metilasi 1H-benzotriazol dan alkilasi-kuartenerisasi 1-metil benzotriazol dengan menggunakan etil bromida, heksil

bromida atau oktil bromida untuk mendapatkan kation $[\text{MEBzt}]^+$, $[\text{MHBzt}]^+$, dan $[\text{MOBzt}]^+$. 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 dapat digambarkan sebagai berikut (Mudzakir, 2006):



Gambar 3.2 Skema Sintesis Garam 1,3-alkilmetil-1,2,3-Benzotriazolium

Tahap I : Metilasi 1H-Benzotriazol

Sintesis Kristal 1-Metil Benzotriazol (MBzt)

Sebanyak 50 gram 1H-benzotriazol (0,42 mol) dilarutkan kedalam 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 : Alkilasi-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 alkil bromida. Jenis alkil yang digunakan adalah etil, heksil dan oktil.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Etilmetil-Benzotriazolium Bromida ([MEBzt]Br)

Cairan ionik 1,3-etilmetil-benzotriazolium bromida disintesis melalui reaksi kuartenerisasi antara 1-metil benzotriazol dan etilbromida. Sebanyak 6 gram kristal 1-metil benzotriazol (45 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. Ke dalam set alat refluks kemudian ditambahkan 5,3 gram etil bromida (48 mmol). Proses refluks

dilakukan selama 24 jam pada suhu 50-60°C. Produk yang dihasilkan kemudian dihilangkan pelarutnya menggunakan pemanasan hingga terbentuk cairan ionik [MEBzt]Br yang berupa padatan dalam suhu kamar.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Heksilmetil-Benzotriazolium Bromida ([MHBzt]Br)

Cairan ionik 1,3-heksilmetil-benzotriazolium bromida disintesis melalui reaksi kuarternisasi yaitu reaksi antara 1-metil benzotriazol dan heksilbromida. Sebanyak 10 gram kristal 1-metil benzotriazol (75 mmol) dilarutkan dalam asetonitril dan dimasukkan dalam labu dasar bulat pada set alat refluks. Sebanyak 12,8 gram heksilbromida (78 mmol) ditambahkan ke dalam set alat kemudian dilakukan proses refluks selama 24 jam pada suhu 75-85°C. Setelah direfluks, produk yang dihasilkan dievaporasi dengan menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 80°C. Cairan ionik [MHBzt]Br yang terbentuk disimpan dalam botol dan ditutup dengan menggunakan *aluminium foil*.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Oktilmetil-Benzotriazolium Bromida ([MOBzt]Br)

Cairan ionik 1,3-oktilmetil-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-alkilmetil benzotriazolium bromida dengan garam perak dari anion yang digunakan.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Etilmetil-Benzotriazolium Tiosianat ([MEBzt]SCN)

Cairan ionik 1,3-etilmetil-benzotriazolium tiosianat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara [MEBzt]Br dengan AgSCN berlebih dalam pelarut metanol. Sebanyak 0,250 gram [MEBzt]Br (1,03 mmol) ditambahkan dengan 0,177 gram AgSCN (1,07 mmol) dalam pelarut metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 6 jam pada suhu kamar. Produk kemudian disaring hingga diperkirakan semua garam perak tidak lolos saring. Hasil saringan (filtrat) tersebut kemudian dihilangkan pelarutnya dengan menggunakan pemanasan hingga terbentuk padatan [MEBzt]SCN.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Etilmetil-Benzotriazolium Asetat ([MEBzt]CH₃COO)

Cairan ionik 1,3-etilmetil-benzotriazolium asetat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara [MEBzt]Br dengan CH₃COOAg dalam pelarut metanol. Sebanyak 0,250 gram [MEBzt]Br (1,03 mmol) ditambahkan dengan 0,173 gram CH₃COOAg (1,04 mmol) dalam pelarut metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 6 jam pada suhu kamar. Produk kemudian

disaring. Filtrat yang dihasilkan kemudian dihilangkan pelarutnya dengan menggunakan pemanasan hingga diperkirakan pelarut tersebut menguap seluruhnya dan terbentuk padatan $[\text{MEBzt}]\text{CH}_3\text{COO}$.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Heksilmetil-Benzotriazolium Tiosianat ($[\text{MHBzt}]\text{SCN}$)

Cairan ionik 1,3-heksilmetil-benzotriazolium tiosianat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara $[\text{MHBzt}]\text{Br}$ dengan AgSCN berlebih dalam pelarut metanol. Sebanyak 1,300 gram $[\text{MHBzt}]\text{Br}$ (4,36 mmol) ditambahkan dengan 0,747 gram AgSCN (4,51 mmol) dalam pelarut metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 6 jam pada suhu kamar. Produk kemudian disaring hingga didapatkan filtrat yang bening. Filtrat tersebut kemudian dihilangkan pelarutnya dengan menggunakan pemanasan hingga diperkirakan pelarut tersebut menguap seluruhnya hingga terbentuk cairan ionik $[\text{MHBzt}]\text{SCN}$.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Heksilmetil-Benzotriazolium Asetat ($[\text{MHBzt}]\text{CH}_3\text{COO}$)

Cairan ionik 1,3-heksilmetil-benzotriazolium asetat disintesis melalui reaksi metatesis anion antara $[\text{MHBzt}]\text{Br}$ dengan CH_3COOAg dalam pelarut metanol. Sebanyak 1,257 gram $[\text{MHBzt}]\text{Br}$ (4,19 mmol) ditambahkan dengan 0,701 gram CH_3COOAg (4,19 mmol) dalam pelarut metanol kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 6 jam pada suhu kamar. Produk kemudian disaring. Filtrat yang dihasilkan kemudian dihilangkan pelarutnya dengan menggunakan pemanasan hingga diperkirakan pelarut tersebut menguap seluruhnya hingga terbentuk cairan ionik $[\text{MHBzt}]\text{CH}_3\text{COO}$ murni.

Sintesis Cairan Ionik 1,3-Oktilmetil-Benzotriazolium Tiosianat ([MOBzt]SCN)

Cairan ionik 1,3-oktilmetil-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-Oktilmetil-Benzotriazolium Asetat ([MOBzt]CH₃COO)

Cairan ionik 1,3-oktil-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

3.2.2.1 Analisis Gugus Fungsi Cairan Ionik Menggunakan FTIR

Karakterisasi struktur senyawa hasil sintesis dilakukan dengan metode spektroskopi infra merah (FTIR) dan spektroskopi resonansi magnetik inti ($^1\text{H-NMR}$). Analisis FTIR ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia dengan menggunakan alat FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400).

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

Spektra ^1H diukur menggunakan spektrometer Delta2 NMR dengan TMS sebagai bahan referensi eksternal. Frekuensi yang digunakan sebesar 500 MHz. Analisis spektroskopi resonansi magnetik inti ini dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong. Cairan ionik yang dianalisa menggunakan alat ini adalah $[\text{MEBzt}]\text{CH}_3\text{COO}$, $[\text{MHBzt}]\text{CH}_3\text{COO}$, dan $[\text{MOBzt}]\text{CH}_3\text{COO}$ dengan menggunakan pelarut DMSO.

3.2.3 Analisis Termal Cairan Ionik

Analisis termal yang dilakukan untuk mengetahui titik leleh/titik transisi gelas dan titik dekomposisi garam. Penggunaan metode *thermogravimetry-differential thermal analysis* (TG-DTA) dan *differential scanning calorimetry* (DSC) ini dilakukan di Laboratorium Polimer Departemen Fisika LIPI Bandung dengan menggunakan alat TG-DTA (SEIKO SSC 5200H). Analisis menggunakan metode TG-DTA dilakukan untuk menganalisis cairan ionik yang berwujud

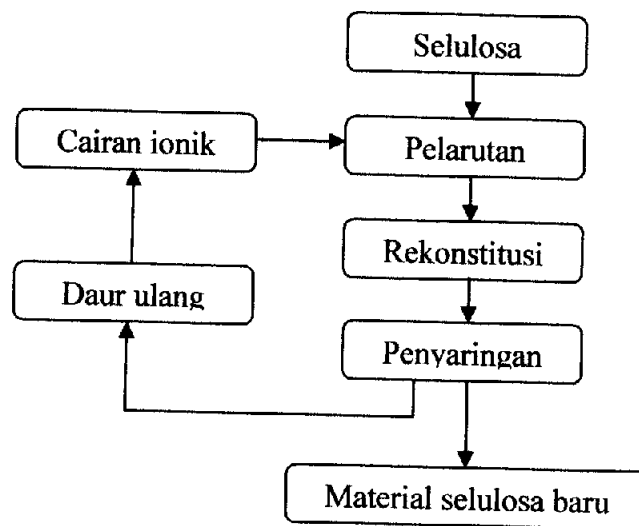
padatan dalam suhu kamar, sedangkan analisis DSC digunakan untuk menganalisis cairan ionik yang berwujud cair pada suhu kamar.

3.2.4 Studi Pelarutan dan Rekonstitusi Selulosa

Dalam tahap ini sembilan jenis cairan ionik yang telah disintesis disiapkan dengan menimbang dan menempatkannya dalam cawan krus. Sampel selulosa disiapkan dengan menimbang sampel selulosa tersebut sebanyak 2% dari massa cairan ionik yang digunakan. Campuran tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *oven microwave* menggunakan *microwave* domestik SANYO 800 W EM-S1055S dengan daya rendah (*low*) yaitu sebesar 80 W. Selama pemanasan, cawan krus dikeluarkan dan dikocok dan dimasukkan kembali dalam *microwave* hingga selulosa tersebut melarut seluruhnya. Penambahan selulosa ke dalam cairan ionik tersebut dilakukan terus menerus hingga cairan ionik sudah tidak mampu lagi melarutkan selulosa. Untuk mengetahui keberhasilan proses pelarutan ini, dilakukan analisa menggunakan FTIR untuk sampel selulosa awal dan larutan selulosa dalam cairan ionik.

Dalam proses rekonstitusi selulosa, larutan selulosa dalam cairan ionik ini disimpan dalam tempat yang rata kemudian ditambahkan dengan air. Selulosa yang terbentuk kembali tersebut kemudian dipisahkan dari larutannya. Selulosa ini kemudian dianalisis menggunakan metode TG-DTA 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 selulosa dapat digambarkan sebagai berikut.



Gambar 3.3 Diagram Alir Studi Pelarutan dan Rekonstitusi Selulosa

3.2.5 Karakterisasi Selulosa Sebelum dan Sesudah Proses Pelarutan

Kajian pengaruh proses pelarutan pada selulosa dibatasi pada struktur permukaan dan kestabilan termal. Struktur permukaan selulosa di analisa menggunakan alat *Scanning Electron Microscope* (JEOL JSM-6360LA) dan dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi dan Kelautan Bandung sedangkan kestabilan termal dari selulosa menggunakan alat TG-DTA (SEIKO SSC 5200H) yang dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Bandung. Kedua analisa ini dilakukan untuk sampel selulosa awal dan selulosa hasil proses rekonstitusi setelah melalui proses pelarutan menggunakan cairan ionik.

