

## SINTESIS CAIRAN ION 1-BUTIL-1-METIL-PIROLIDONIUM KLORIDA DENGAN METODE GELOMBANG MIKRO SEBAGAI TEMPLAT PEMBENTUK MESOSTRUKTUR NANOKRISTALIN TiO<sub>2</sub>

### *SYNTHESIS OF IONIC LIQUIDS 1-BUTYL-1-METHYL-PYRROLIDONIUM CHLORIDE USING MICROWAVE METHOD AS A TEMPLATE FOR MESOSTRUCTURED NANOCRYSTALLINE TiO<sub>2</sub>*

Dadan Hadian, Muhammad Ali Zulfikar, Anita Alni

Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung

E-mail: dadanhadian029@gmail.com

#### **Abstrak**

Cairan ion pada temperatur ruang jenis 1-butyl-1-metil-pirolidonium klorida telah disintesis dari prekursor N-metilpirolidon dan 1-klorobutana dengan menggunakan metoda gelombang mikro. Pemanasan dilakukan secara bertahap hingga kondisi reflux pada suhu 95 °C tercapai. Pemurnian dilakukan dengan menguapkan kelebihan prekursor dan pencucian dengan menggunakan n-heksana. Hasil reaksi kemudian dikarakterisasi menggunakan NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) dan Spektrofotometer Infra Merah. Cairan ion ini kemudian digunakan sebagai *co*-pelarut dan templat pembentuk mesostruktur nanokristalin TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan metoda hidrotermal. Hasil analisis menggunakan XRD menunjukkan semua fasa anatase terbentuk dan tidak ada fasa brokit yang terbentuk seperti halnya pada TiO<sub>2</sub> yang disintesis hanya dengan menggunakan pelarut air. Dari hasil analisis strukturnya menggunakan SEM memperlihatkan struktur kristal yang lebih teratur yang didominasi berbentuk bulat dengan ukuran rata-rata partikel mencapai ~0,2 µm.

**Kata kunci:** cairan ion 1-butyl-1-metil-pirolidonium klorida, gelombang mikro, templat struktur nanokristalin TiO<sub>2</sub>

#### **Abstract**

Room temperature ionic liquids of 1-butyl-1-methyl-pyrrolidonium chloride have been synthesized from N-methylpyrrolidone and 1-chlorobutane as precursors using a microwave method. The heating is done gradually until the reflux condition at 95°C temperature is reached. Purification conducted by evaporating the excess precursors and washing by n-hexane. The results were characterized by NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) and Infrared Spectrophotometer. These ionic liquids are used as a *co*-solvent and a template for synthesis of mesostructured nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method. Analysis result by XRD showed that all of anatase phase were formed without brookite phase as synthesis of TiO<sub>2</sub> using only water solvent. SEM analysis showed that TiO<sub>2</sub> structure is more regularly dominated by a round shape with ~0,2 µm molecular average size.

#### **PENDAHULUAN**

Cairan ion (*ionic liquids*) merupakan garam yang berwujud cair pada suhu kamar atau di bawah suhu kamar dan bentuk lelehannya secara keseluruhan tersusun dari ion-ion, terdiri dari kation organik dan anion organik atau anorganik. Cairan ion pada suhu kamar ini telah menarik perhatian yang signifikan dibanyak

bidang kimia dan industri sebagai pelarut yang ramah lingkungan. Selain itu cairan ion mempunyai rentang cair sangat lebar, tidak mudah menguap, tidak mudah terbakar, stabilitas panas, kimia, dan elektrokimia tinggi (dalam beberapa kasus mempunyai stabilitas termal sampai 400 °C), nilai tekanan uap yang dapat diabaikan, kemampuan melarutkan senyawa organik

dan anorganik yang relatif tinggi. Sifat-sifat yang menguntungkan ini dimanfaatkan oleh para peneliti untuk digunakan dalam sintesis senyawa nanopartikel fungsional dan struktur nano partikel senyawa anorganik lainnya sebagai media/pelarut maupun templat nano kristalin. Disebut cairan ion karena didalamnya spesi ioniknya sangat dominan dibandingkan spesi molekulernya. Cairan ini merupakan garam organik yang memiliki derajat asimetri yang berbeda sehingga mencegahnya untuk menjadi kristal. Pilihan kation dan anion yang berbeda akan menghasilkan cairan ion yang bervariasi (Chi-Chung Han, 2010).

Beberapa cairan ion yang biasa digunakan dalam preparasi nanostruktur berdasarkan segmen kationnya diantaranya adalah: imidazolium, ammonium, piridinium, dan fosfonium. Sedangkan jenis anion yang sering digunakan diantaranya adalah: tetrafluoroborat  $[BF_4^-]$ , heksafluoroposfat  $([PF_6^-])$ , heksafluoro antimonat  $([SbF_6^-])$ , nitrat  $([NO_3^-])$ , bromida  $(Br^-)$ , klorida  $(Cl^-)$ , iodida  $(I^-)$ , trifluoroasetat  $([CF_3CO_2^-])$ , perklorat  $([ClO_4^-])$ , bis (trifluorometilsulfonil) imida  $([NTf_2^-])$ , aluminium klorida  $([Al_2Cl_7^-])$ , aluminium tetraklorida  $([AlCl_4^-])$ , asetat  $([CH_3CO_2^-])$ , dan benzoat  $([C_6H_5CO_2^-])$  (Justyna Luczak, 2015).

Namun cairan ion turunan pirolidonium dengan prekursor N-metil-2-pirolidon (NMP) masih sangat sedikit dipublikasikan. NMP merupakan pelarut yang sangat luas digunakan industri dan bidang lainnya karena sifat “super solvent”nya. NMP merupakan cairan tak berwarna yang larut dalam air dan kebanyakan pelarut organik, aprotik, memiliki titik didid yang tinggi (202 °C), tidak mudah menguap, viskositas yang rendah serta toksisitas yang rendah (M. Usula, 2014).

Beberapa penelitian sintesis cairan ion dengan berbasis NMP telah dipublikasikan. Mac Farlane, dkk telah melakukan sintesis keluarga baru cairan ion pada temperatur ruang berbasis N-alkil-pirolidonium sebagai kation dan sebagai anionnya adalah bis (trifluorometan sulfonil) imida, tetrafluoroborat dan dicianamida yang diaplikasikan sebagai pelarut dan elektrolit. Kemudian Demberelnyamba, dkk mensintesa untuk pertama kalinya cairan ion pada temperatur ruang dengan berbasis pada N-vinil-2-pirolidonium sebagai pelarut dan larutan elektrolit. N-metil-2-pirolidonium bromida telah disintesis oleh Zhang Haibo, dkk sebagai cairan ion pada temperatur ruang yang ramah lingkungan dan memiliki aktivitas permukaan yang tinggi (Zhang Haibo, 2007).

Sehingga dengan memanfaatkan kelebihan sifat dari NMP dan beberapa cairan ion berbasis NMP dalam penelitian ini dilakukan sintesis cairan ion pada temperatur ruang jenis 1-butil-1-metil-pirolidonium klorida dengan prekursor NMP dan 1-klorobutana yang direaksikan menggunakan reaktor gelombang mikro. Jenis cairan ion ini kemudian diaplikasikan sebagai co-pelarut dan sebagai templat dalam pembentukan mesostruktur na-nokristalin  $TiO_2$  yang disintesis dengan metode hidrotermal.

## **METODA PENELITIAN**

### **Waktu dan tempat penelitian**

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Institut Teknologi Bandung yang dimulai pada bulan April hingga Agustus 2017.

### **Alat dan bahan yang digunakan**

Dalam penelitian ini digunakan peralatan sebagai berikut: Timbangan

analitik, Reaktor gelombang mikro CEM Discover, Rotary evaporator Heidolph, Pengaduk magnetik, Oven pengering Memmert, Autoclaf hidrotermal, XRD (X-ray Diffraction) Shimadzu XRD-7000 Maxima, SEM (Scanning Electron Microscope) JEOL JSM-6360LA, Spektrofotometer Infra merah Shimadzu IRPrestige-21, NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spinsolve Magritek.

Sedangkan bahan yang digunakan adalah sebagai berikut: Tetraetil ortotitanat (TEOT), Isopropil alkohol, N-metil 2-pirolidon, Asetonitril, N-heksana grade pro analisis e-Merck, 1-klorobutana Sigma aldrich dan Aquades.

### Prosedur

Prosedur sintesis cairan ion 1-butyl-1-metil pirolidonium klorida dilakukan sebagai berikut (Zhang Haibo, 2007): Ditimbang sebanyak 12,623 g 1-metil-2-pirolidon dan 12,377 g 1-klorobutana dalam botol vial tertutup. Kemudian dicampurkan dan dimasukkan ke dalam labu bulat (*open vessel*). Larutan kemudian dipanaskan dalam reaktor gelombang mikro pada suhu 95 °C selama 120 menit. Kelebihan 1-klorobutana kemudian diuapkan menggunakan *rotary evaporator*. Larutan kemudian ditempatkan dalam corong pisah, dicuci dengan 25 mL n-heksana sebanyak tiga kali. Fasa cairan ion kemudian dipisahkan dan ditampung. Kelebihan n-heksana kemudian diuapkan. Cairan ion yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan NMR dan Spektrofotometer Infra merah.

Sedangkan prosedur kerja sintesis TiO<sub>2</sub> menggunakan cairan ion dengan metode hidrotermal ini dilakukan sebagai berikut (Liu, Liang, Hu, & Wang, 2009):

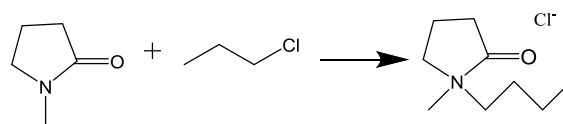
Sebanyak 3,0 gram tetraetil ortotitanat (TEOT) dilarutkan dengan 20 ml isopropil alkohol dan dimasukkan tetes demi tetes ke dalam campuran cairan ion dengan aquadest pada rasio (3:7). Campuran kemudian diaduk selama 2 jam menggunakan pengaduk magnet pada suhu ruang sehingga menghasilkan endapan putih. Campuran endapan kemudian dipindahkan dalam cawan teflon 100 mL dan dimasukkan dalam autoclaf pada suhu 100 °C selama 24 jam. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan aquadest dan dikeringkan dalam oven pengering. Cairan ion yang masih terperangkap dalam TiO<sub>2</sub> dipisahkan dengan direfluk dalam asetonitril selama 12 jam. Partikel TiO<sub>2</sub> yang terbentuk kembali dipisahkan dengan penyaringan, dicuci dengan aquadest dan dikeringkan pada suhu ruang hingga menghasilkan padatan berwarna putih. TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM.

### Rancangan penelitian

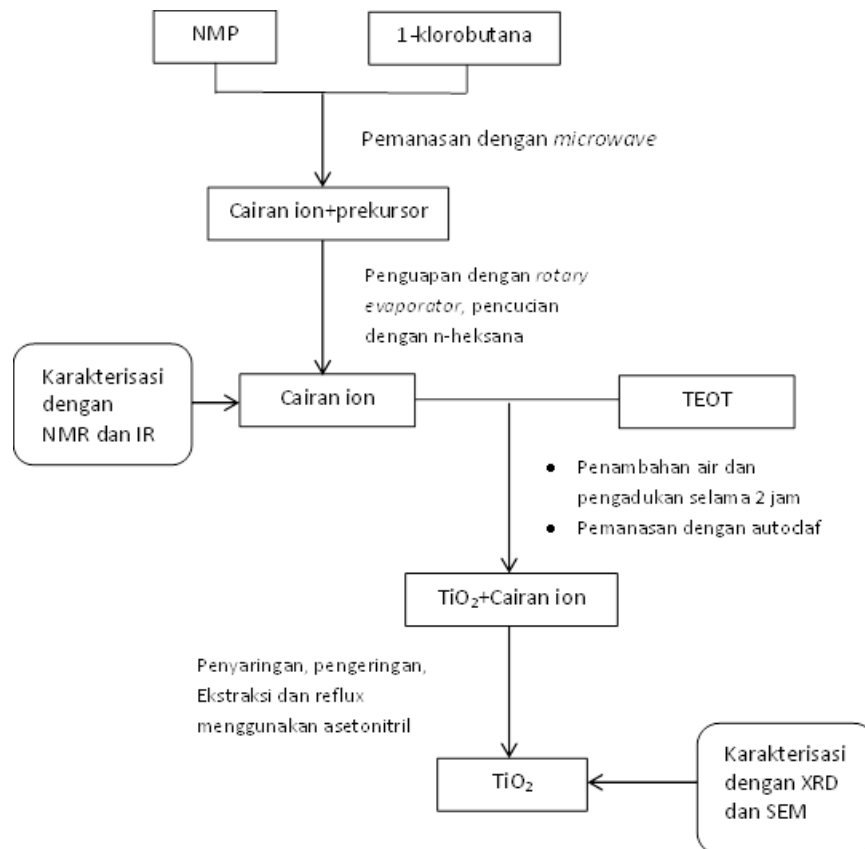
Rancangan penelitian yang dilakukan dapat dilihat pada Gambar 1.

## HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

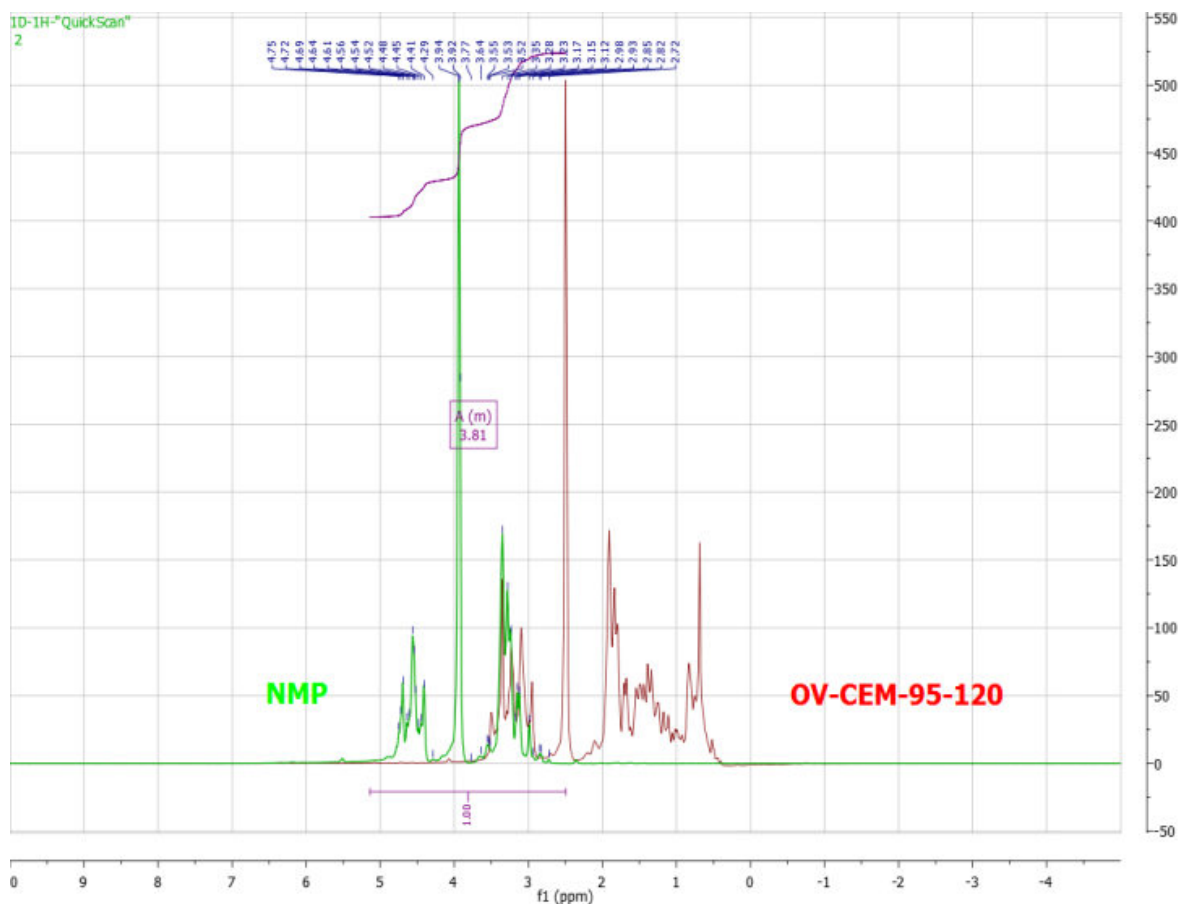
Reaksi yang terjadi antara NMP dan 1-klorobutana adalah sebagai berikut:



Pemanasan dengan menggunakan rektor gelombang mikro dilakukan secara *open vessel* pada suhu 95 °C selama 120 menit hingga menghasilkan cairan ion berwarna kuning. Hasil analisis menggunakan NMR dapat terlihat pada Gambar 2.



Gambar 1. Rancangan Penelitian



Gambar 2. Hasil Analisis Cairan Ion Menggunakan <sup>1</sup>H NMR

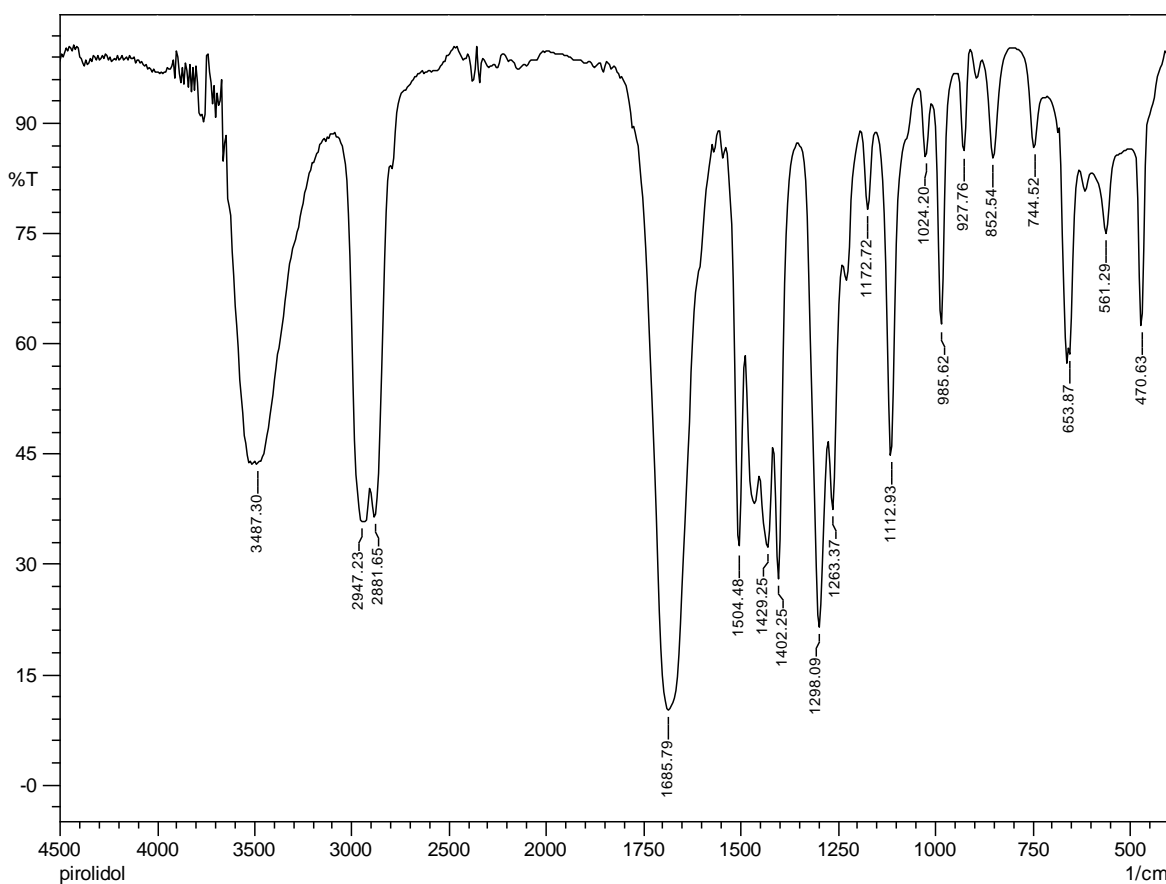
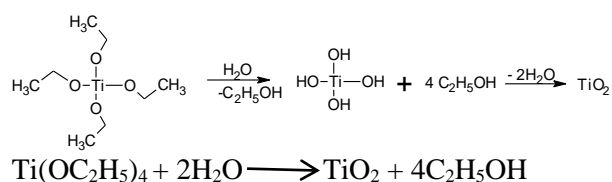
Spektrum berwarna hijau adalah 1-metil-2-pirolidon sebagai prekursor sedangkan yang berwarna merah adalah produk cairan ion 1-butil-1-metil pirolidonium klorida. Tampak spektrum produk telah bergeser dari spektrum prekursor dan adanya penambahan gugus butana pada geseran kimia 0,46–0,95 ppm. Geseran kimia untuk spektrum cairan ion 1-butil-1-metil pirolidonium klorida adalah:  $^1\text{H}$  NMR (43 MHz)  $\delta$  3,74-2,67 (m, 3H), 2,67-1,04 (m, 10H), 1,48-0,11 (m, 2H). Hasil rendemen produk yang dihasilkan adalah sebesar 67,10 %.

Produk cairan ion yang dihasilkan kemudian dianalisa menggunakan Spektrofotometer Infra merah dan hasilnya terlihat pada Gambar 3.

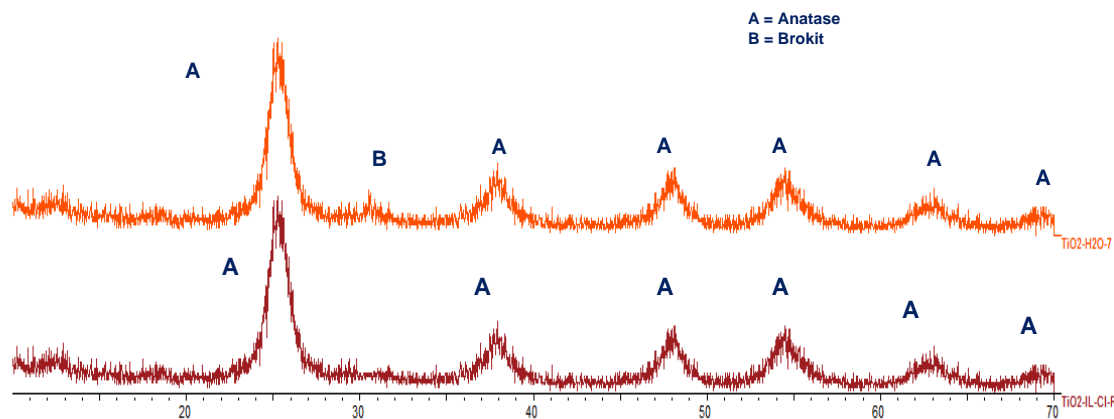
Hasil spektrum Infra merah menunjukkan adanya pita serapan pada

bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1263.37 dan 1298.09 (C=O), 1402.25, 1429.25 dan 1504.48 (C-N), 1685.79 (C=O amida), 2881.65 dan 2947.23 (C-H, alkil) dan 3487.30 (N-H amina). Hasil pada spektrum infra merah ini telah menunjukkan semua gugus fungsi yang berada pada cairan ion 1-butil-1-metil-pirolidonium klorida.

Sedangkan  $\text{TiO}_2$  dihasilkan dari reaksi hidrolisis Tetra etil orto titanat dengan air sebagaimana terjadi pada reaksi berikut (Funakoshi & Nonami, 2006):



**Gambar 3.** Hasil Analisa Cairan Ion Dengan Spektrofotometer Infra Merah



**Gambar 4.** Hasil Analisa TiO<sub>2</sub> Menggunakan XRD

Hasil analisis TiO<sub>2</sub> yang terbentuk menggunakan XRD dapat dilihat pada Gambar 4.

Terdapat 2 sampel hasil sintesis meliputi TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-7 (TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan media air pada pH 7) yang berwarna oranye dan TiO<sub>2</sub>-IL-Cl (TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan media air dan cairan ion) yang berwarna merah. Hasil difraktogram XRD menunjukkan pada TiO<sub>2</sub> yang disintesis hanya menggunakan media air fasa yang terbentuk dominan terdiri dari anatase dan sedikit mengandung brokit pada sudut 2θ 25,34; 30,60; 37,95; 47,95; 54,53 dan 63,06. Sedangkan pada TiO<sub>2</sub>-IL-Cl difraktogram yang dihasilkan mempunyai pola yang sama namun tidak adanya fasa brokit yang terbentuk pada sudut 2θ 30,60. Semua fasa yang terbentuk adalah anatase. Cairan ion berfungsi untuk mencegah terbentuknya fasa brokit maupun rutil serta meningkatkan derajat kristalinitas yang ditunjukkan dari semakin tajam dan sempitnya difraktogram yang dihasilkan (Liu, Liang, Hu, & Wang, 2009).

Pada sintesa TiO<sub>2</sub> menggunakan media cairan ion pembentukan transformasi kristal TiO<sub>2</sub> dipengaruhi oleh laju kristalisasinya. Laju kristalisasi yang

cepat akan mendorong pembentukan fasa anatase. Cairan ion dalam suhu ruang akan menangkap proton atau hidroksida disebabkan oleh ikatan hidrogen atau fungsi elektrostatisnya sebagai pasangan asam-basa. Selain itu cairan ion akan mempercepat polikondensasi pada proses sol-gel, menurunkan tegangan permukaan dan menaikkan kekuatan ionik sehingga akan lebih mengarah pada pembentukan fasa anatase dan mencegah terbentuknya fasa brokit maupun rutil (Liu, Liang, Hu, & Wang, 2009).

Dari hasil analisa XRD tersebut kemudian ditentukan estimasi ukuran kristal yang terbentuk didasarkan pada persamaan Sherrer sebagai berikut:

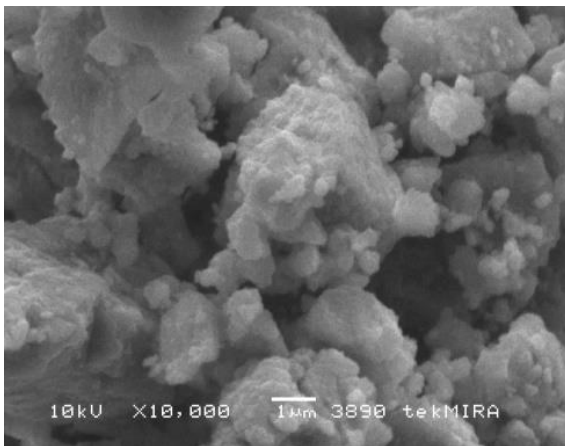
$$t = \frac{K \lambda}{B \cos \theta_B}$$

- t = ukuran kristal
- K = konstanta, tergantung pada bentuk kristal
- λ = panjang gelombang sumber sinar yang digunakan
- B = FWHM (*full width at half max*)
- θ = Sudut Bragg

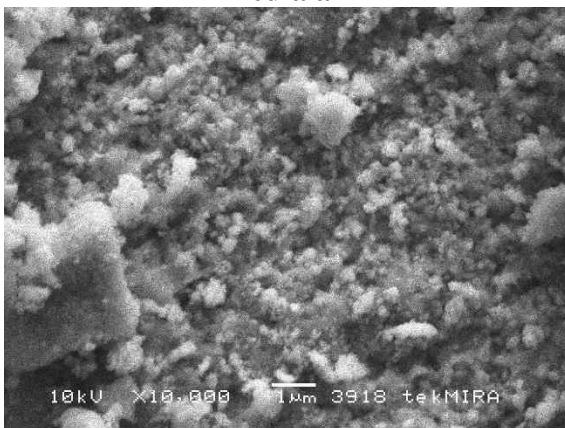
Hasil perhitungan estimasi ukuran kristalnya dapat dilihat pada tabel 1 berikut:

**Tabel 1.** Ukuran Kristal TiO<sub>2</sub> yang Terbentuk

NO	Kode Contoh	2 $\theta$	FWHM	Ukuran kristal (nm)
1	TiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-pH7	25,337	1,3867	4,5592
		30,6026	0,56	9,3824
		37,9554	1,24	3,4384
		47,9492	1,16	2,9417
		54,5263	1,48	2,0452
		63,0633	0,8	3,3141
Rata-rata				4,2802
2	TiO <sub>2</sub> -IL-Cl	25,3986	1,1633	5,4218
		37,755	1,16	3,6944
		47,7203	1,16	2,9549
		54,4363	1,496	2,0264
		62,6735	0,876	3,0435
Rata-rata				3,4282



**Media air**



**Media air dan cairan ion**

**Gambar 5.** Hasil Analisa Menggunakan SEM

Dari tabel ukuran partikel menunjukkan estimasi ukuran kristal TiO<sub>2</sub> yang disintesa menggunakan cairan ion

memiliki ukuran kristal yang lebih kecil dibandingkan dengan menggunakan media air saja.

Kemudian hasil analisis mikrostrukturnya menggunakan SEM dapat dilihat pada Gambar 5.

Hasil SEM pada perbesaran 10.000 kali menunjukkan pada TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan media air saja pola kristalnya dalam bentuk bulat (*spherical*), persegi dan *uniform*, namun ukuran partikel distribusinya masih belum merata dengan ukuran butir partikel mencapai ~0,4  $\mu\text{m}$ . Sedangkan dengan adanya penambahan cairan ion pola kristalnya cenderung lebih teratur dengan didominasi berbentuk bulat dengan ukuran rata-rata partikel ~0,2  $\mu\text{m}$ .

(Justyna Luczak, 2015) menyebutkan dalam reviewnya bahwa dalam preparasi struktur nano cairan ion berperan sebagai:

**A. Structuring agent/pembentuk struktur**

1. Cairan ion berperan dalam kestabilan pada pembentukan lapisan:
  - a) stabilisasi-elektrostatik, cairan ion membentuk supramolekul pelindung lapisan, yang terjadi akibat kontak kation-kation, anion-

anion, dan kation-anion pada cairan ion dan afinitasnya yang berinteraksi dengan permukaan partikel. Karena muatan intrinsik, cairan ion dapat membuat stabilisasi elektrostatis dari nano dan mikropartikel melalui:

- bagian anion (Gambar. 6 a)
- Paralel koordinasi oleh kation (Gambar. 6 b)
- stabilisasi pasangan ion (Gambar. 6 c)

b) Stabilisasi *steric*, kation maupun anion pada cairan ion selama reaksi membentuk spesies *intermediate* yang berkontribusi dalam stabilisasi sterik material yang berfungsi dalam mengendalikan pertumbuhan partikel dan menghambat aglomerasi lanjutan. (gambar 6.d)

c) Stabilisasi oleh solvasi, supramolekul intrinsik pada cairan ion memfasilitasi pembentukan lapisan yang seragam pada sekitar permukaan partikel

2. Penstabil viskositas, kekentalan yang lebih tinggi pada cairan ion menyebabkan penurunan dari tingkat agregasi partikel koloid bila dibandingkan air atau pelarut organik biasa.
3. Stabilisasi dari *intermediate* yang terbentuk, misalkan pada pembentukan formasi karbena
4. Stabilisasi dari ligan fungsional yang terdapat pada cairan ion dalam membentuk struktur nano yang stabil
5. Sumber anion flourida yang terdapat dalam cairan ion diperlukan untuk pengendapan nanopartikel, misalnya,  $YF_3$ ,  $EuF_3$ , dll, ataupun hidrolisis garam yang memiliki

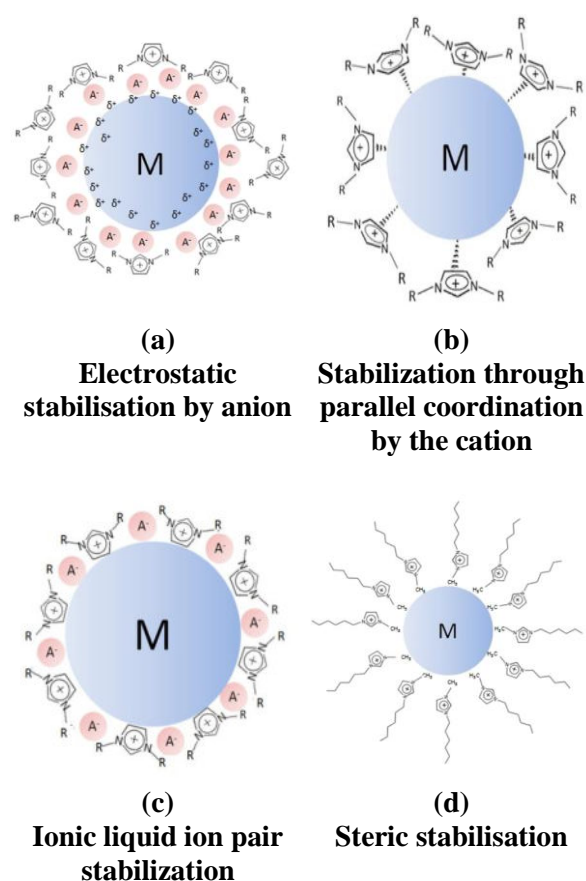
anion  $[BF_4]$  dan  $[PF_6]$  dalam kondisi asam dan temperatur tinggi

6. Berfungsi sebagai templat dari morfologi yang terbentuk

B. Sebagai pelarut

- Cairan ion bisa berfungsi sebagai pelarut berlangsungnya reaksi dan juga berfungsi sebagai pelarut pendamping.
- Cairan ion memiliki polarisabilitas yang tinggi sehingga mempunyai kemampuan dalam mengabsorpsi radiasi gelombang mikro.
- Membentuk sistem koloidal yang stabil

Gambaran fungsi cairan ion dalam pembentukan struktur nano dapat dilihat pada Gambar 6 sebagai berikut:



**Gambar 6.** Peran Cairan Ion Dalam Pembentukan Struktur Nano



## SIMPULAN DAN SARAN

### Simpulan

Cairan ion pada temperatur ruang jenis 1-butyl-1-methyl-pyrrolidonium chloride telah disintesis dari prekursor N-methylpyrrolidone dan 1-chlorobutane dengan menggunakan metoda gelombang mikro. Cairan ion ini berfungsi sebagai *co*-pelarut dan templat pembentuk mesostruktur nanokristalin TiO<sub>2</sub> yang disintesis dengan metoda hidrotermal. Fasa TiO<sub>2</sub> yang dihasilkan adalah anatase dan tidak ada fasa brokit yang terbentuk seperti halnya pada TiO<sub>2</sub> yang disintesis hanya dengan menggunakan pelarut air. Hasil analisis strukturnya memperlihatkan struktur kristal yang lebih teratur yang didominasi berbentuk bulat dengan ukuran rata-rata partikel mencapai ~0,2 μm

### Saran

Penelitian ini hanya untuk mengetahui pengaruh penambahan cairan ion terhadap struktur TiO<sub>2</sub> yang terbentuk, namun belum diaplikasikan pada penggunaan TiO<sub>2</sub> seperti halnya aktivitas fotokatalitik dalam mendegradasi limbah. Dengan membandingkannya dengan TiO<sub>2</sub> komersial tentunya fungsi cairan ion ini akan lebih signifikan.

## DAFTAR PUSTAKA

Chi-Chung Han, S.-Y. H.-P.-C.-C.-W.-Y. (2010). Effect of stacking of water miscible ionic liquid template with different cation chain length and content on morphology of mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared via sol-gel method and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217-223.

Demberelnyamba, D., Shin, B. K., & Lee, H. (2002). Ionic liquids based on N-vinyl-g-butylolactam: potential

liquid electrolytes and green solvents. *ChemComm*, 1538-1539.

Funakoshi, K., & Nonami, T. (2006). Anatase Titanium Dioxide Crystallization by a Hydrolysis Reaction of Titanium Alkoxide without Annealing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2381-2386.

Justyna Luczak, M. P.-M. (2015). Ionic Liquids for nano and microstructures preparation. Part 1: Properties and multifunctional role. *Advances in Colloid and Interface Science*, 213-229.

Liu, H., Liang, Y., Hu, H., & Wang, M. (2009). Hydrothermal synthesis of mesostructured nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in an ionic liquid water mixture and its photocatalytic performance. *Solid State Sciences*, 1655-1660.

M. Usula, F. M. (2014). The structural organization of N-methyl-2-pyrrolidone + water mixtures: A densitometry, x-ray diffraction, and molecular dynamics study. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 124503.

Panda, S., Ray, S., Losetty, V., & Gardas, R. L. (2016). Synthesis and thermophysical properties of pyrrolidonium based ionic liquids and their binary mixtures with water and DMSO. *Journal of Molecular Liquids*, 882-892.

Paszkiwicz, M., Luczak, J., Lisowski, W., & Patyk, P. (2016). The ILs assisted solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> spheres: The effect of ionic liquids on morphology and photoactivity of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223-237.

Zhang Haibo, Z. X. (2007). A novel family of green ionic liquids with

*Dadan Hadian Muhammad Ali Zulfikar, .....  
Sintesis Cairan Ion .....*

surfaca activities. *Science in China  
Series B: Chemistry*, 238-242.