

PREPARASI DAN KARAKTERISASI BENTONIT TERMODIFIKASI SURFAKTAN KATIONIK FATTY IMIDAZOLINIUM

Im Imron Rosyadi, Ahmad Mudzakir, dan Budiman Anwar

Program Studi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia

e-mail: imron_upi@yahoo.co.id

ABSTRAK

Penelitian dilakukan untuk mendapatkan bentonit termodifikasi surfaktan kationik berbasis sumber terbarukan lokal (*organoclay*) yang dapat digunakan pada pemrosesan nanokomposit polimer-silikat. Surfaktan kationik yang dikembangkan adalah garam iodida dari kation *fatty imidazolinium*. Garam *fatty imidazolinium* yang telah berhasil disintesis adalah tiga garam dengan variasi tiga substitusi gugus alkil, yakni *cis*-oleil, stearil, dan palmitil. Analisis struktur menggunakan metode spektroskopi infra merah (FTIR) dan resonansi magnetik proton ($^1\text{H-NMR}$) menunjukkan kesesuaian dengan yang diharapkan. Uji sifat fisikokimia menggunakan metode *Thermal Gravimetry / Differential Thermal Analysis* (TG/DTA) menunjukkan bahwa kestabilan termal garam hasil sintesis tertinggi dimiliki stearil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 375,5 °C), selanjutnya oleil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 368,6 °C) dan palmitil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 361,6 °C). Kestabilan termal bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium* berkisar antara 270-305 °C, dengan kestabilan termal tertinggi dimiliki bentonit termodifikasi oleil imidazolinium (mulai terdekomposisi pada suhu 301,1 °C), selanjutnya bentonit termodifikasi palmitil imidazolinium (mulai terdekomposisi pada suhu 281,3 °C) dan bentonit termodifikasi stearil imidazolinium (mulai terdekomposisi pada suhu 273,2 °C). Hasil uji jarak antar lapisan bentonit menunjukkan bahwa bentonit termodifikasi surfaktan *fatty imidazolinium* mengalami penurunan jarak. Jarak antar lapisan pada bentonit murni adalah 1,51 nm, sedangkan bentonit termodifikasi stearil, oleil, dan palmitil imidazolinium berturut-turut adalah 1,46 nm; 1,40 nm; dan 1,37 nm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa garam *fatty imidazolinium* masih tetap potensial digunakan sebagai surfaktan kationik dengan memodifikasi metode interkalasinya.

Kata kunci: surfaktan kationik, *fatty imidazolinium*, *organoclay*, nanokomposit.

PENDAHULUAN

Jika suatu polimer dikompositkan dengan suatu silikat, maka material ini akan menunjukkan peningkatan yang sangat dramatis pada sifat-sifat seperti mekanik dan termal melebihi sifat polimer murninya¹. Selain itu, karena rentang skala yang dimiliki oleh komposit ini dapat menjadi sangat kecil yaitu berada pada skala nanometer (1-100 nm) yang dapat meminimalkan terjadinya penghamburan cahaya, maka material tersebut juga bersifat transparan².

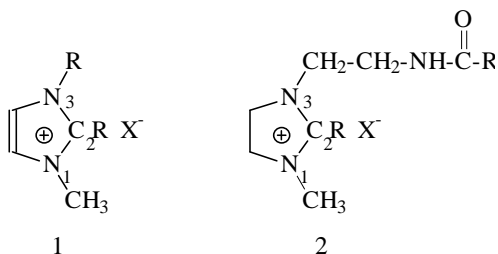
Silikat yang paling umum digunakan untuk tujuan ini adalah montmorillonit (bentonit). Silikat ini menunjukkan kemampuannya mengalami ekspansi (*swelling*). Kemampuan montmorillonit dalam meningkatkan sifat-sifat polimer sangat ditentukan oleh derajat pendispersian silikat ini dalam matriks polimer, tetapi sifat hidrofil dari permukaan montmorillonit menghalangi proses ini. Untuk mengatasi kendala ini maka diperlukan proses yang dapat menjadikan permukaan montmorillonit bersifat organofil melalui penggantian kation.

Peningkatan suhu sangat diperlukan pada pemrosesan nanokomposit, dan umumnya material polimer organik akan menentukan batas suhu untuk pemrosesannya. Kation N-kuarterner

berbasis amonium yang selama ini digunakan sebagai pemodifikasi organik mempunyai banyak kelemahan karena mengalami dekomposisi di bawah suhu pemrosesan nanokomposit. Pemodifikasi organik yang dapat digunakan untuk keperluan pemrosesan ini adalah cairan ionik (*Ionic Liquid*) yang pada penelitian ini berfungsi sebagai surfaktan kationik. Cairan ionik adalah material yang hanya terdiri atas spesies ionik (kation dan anion), tidak mengandung molekul netral tertentu, dan mempunyai titik leleh relatif rendah, terletak pada suhu <100°C, walaupun umumnya pada suhu kamar³. Cairan ionik dapat mempunyai stabilitas termal yang tinggi, dan dalam beberapa kasus dapat mempunyai stabilitas termal sampai 400°C. Sistem kation pada cairan ionik umumnya merupakan kation organik dengan sifat ruah, seperti P-alkilposfonium, N-alkilpiridinium, S-alkilsulfonium, N-alkilpirolidinium, N,N-dialkilpirazolium dan N,N-dialkilimidazolium⁴.

Pada penelitian ini akan dicoba dikembangkan sistem cairan ionik baru berbasis kation imidazolinium. Kation imidazolinium 2 mempunyai struktur dan fungsi yang sangat mirip dengan kation imidazolium 1, berbeda hanya pada gugus substituen pada N₃ dan adanya ikatan rangkap pada sistem lingkaran imidazolium. Garam

imidazolinium ini dapat disintesis dari asam lemak⁵ dan pada penelitian ini akan digunakan sebagai surfaktan kationik yang memiliki sifat fisikokimia (terutama stabilitas termal) yang unggul untuk pemrosesan nanokomposit polimer-silikat.



Gambar 1. Struktur Kation Imidazolium 1 dan Imidazolium 2.

Modifikasi bentonit bisa dilakukan dengan penambahan surfaktan, dimana bentonit yang semula bersifat hidrofilik berubah menjadi organofilik. Bentonit hasil modifikasi disebut organoclay. Perubahan sifat bentonit merupakan hasil dari penggantian kation anorganik pada bentonit dengan kation organik surfaktan. Dengan masuknya surfaktan kedalam bentonit, d-spacing pada bentonit pun bertambah besar (terinterkalasi). Pada proses pembuatan nanokomposit antara material polimer dan organoclay pada fasa leleh, diharapkan jarak antar layer pada organoclay akan semakin membesar dan akhirnya terjadi delaminasi struktur pada bentonit atau lebih dikenal dengan istilah exfoliasi, dimana lapisan-lapisan bentonit dalam ukuran nano ini akan terdispersi dalam matriks polimer.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan surfaktan kationik pemodifikasi bentonit beserta informasi tentang efektifitasnya (terutama stabilitas termalnya). Adapun surfaktan yang akan dibuat adalah garam *fatty imidazolium* dengan memvariasikan tiga substitusi gugus alkil pada kation dengan gugus palmitil [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-CH}_2\text{-}$], steiril [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CH}_2\text{-}$], dan oleil cis [$\text{cis-9-CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{-}$] dengan anion iodida (I^-). Garam *fatty imidazolium* dipilih karena kemiripan strukturnya dengan cairan ionik garam berbasis kation imidazolium.

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan untuk tahapan preparasi dan sintesis kristal cair ionik *fatty imidazolium* 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 digunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400), $^1\text{H-NMR}$ Delta 500 MHz, *Thermal Gravimetric / Differential Thermal Analysis* (TG/DTA) 200 Seiko SSC tipe 5200H, dan XRD Panalytical.

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.

Sintesis *Fatty Imidazolin*

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 diradiasi menggunakan *microwave* dengan daya 800W selama waktu tertentu dan suhu akhir dicatat (**Tabel 1**). 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.

Tabel 1. Waktu reaksi sintesis *fatty imidazolin*.

Senyawa	Waktu (menit)
Pal-Imz	7,5
St-Imz	8,5
Ol-Imz	6,5

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 seiring dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* hingga berwarna coklat muda, 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.

Sintesis Fatty Imidazolinium Iodida

Fatty imidazolin ditambahkan metilen klorida sebanyak 120 mL dan kemudian dimasukkan ke dalam labu dasar bulat leher tiga. Ke dalam labu dasar bulat ditambahkan metil iodida dengan perbandingan 1 : 1,5 (imidazolin : CH₃I), 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. Kemudian digunakan metode rekristalisasi untuk pemurniannya, dimana produk dilarutkan dalam metanol dan dijenuhkan hingga terbentuk padatan (kristal) menggunakan n-heksana. Kurang lebih dibutuhkan waktu 4 hari, setelah itu produk dipisahkan dari uap-uap pengotor menggunakan pompa vakum, kemudian dimasukkan ke dalam refrigator selama 30 menit. Produk berupa semi-padatan merah tua untuk Pal-Imz I, semi-padatan kuning kecoklatan untuk St-Imz I, dan pasta coklat untuk Ol-Imz I.

Karakterisasi Struktur dan Fisikokimia

Fatty imidazolin dikarakterisasi menggunakan FTIR saja, sedangkan fatty imidazolinium iodida dikarakterisasi menggunakan FTIR dan ¹H-NMR. Karakterisasi sifat fisikokimia yaitu dengan menggunakan *Thermal Gravimetric / Differential Thermal Analysis* (TG/DTA) untuk mengetahui suhu dekomposisi dari masing – masing senyawa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bentonit alami yang digunakan dari penelitian ini adalah hibah dari PT. Madu Lingga Perkasa. Bentonit ini termasuk jenis Na-Bentonit, nampak dari sifat swellingnya. Sebelum dimodifikasi dengan surfaktan kationik fatty imidazolinium, bentonit dicuci terlebih dahulu untuk mengurangi ion-ion dan zat pengotor yang ada dalam bentonit.

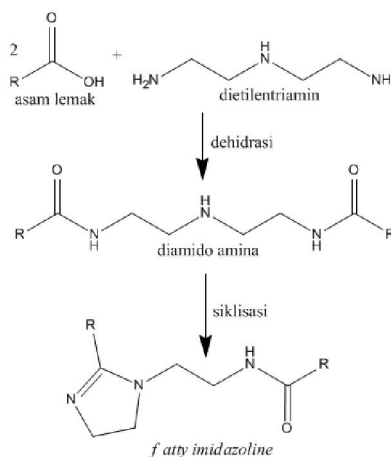
Pada penelitian ini telah disintesis tiga surfaktan kationik berbasis garam fatty imidazolinium dengan memvariasikan gugus alkil

pada kation dengan palmitil [CH₃-(CH₂)₁₄-CH₂-], stearil [CH₃-(CH₂)₁₆-CH₂-], dan oleil cis [-CH₃-(CH₂)₁₆-CH₂-] dan iodida sebagai anion. Senyawa palmitil imidazolinium iodida (pal-ImzI) berupa padatan lembek berwarna kuning kecoklatan, senyawa stearil imidazolinium iodida (st-imzI) berupa padatan lembek berwarna kuning kecoklatan namun lebih coklat dibanding palmitil, sedangkan senyawa oleil cis imidazolinium iodida (cis-ol-imzI) berupa padatan lembek berwarna coklat lebih lembek dibandingkan palmitil dan stearil.

Karakterisasi struktur ketiga senyawa hasil sintesis menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Nuclear Magnetic Resonance Proton* (NMR-¹H). Sedangkan karakter fisikokimia yang diuji yaitu kestabilan termal dengan menggunakan TG/DTA.

Tahapan Sintesis Fatty Imidazolin

Tahap awal dalam sintesis senyawa fatty imidazolinium adalah sintesis fatty imidazolin. Fatty imidazolin disintesis dari asam lemak (asam palmitat, asam stearat, dan asam cis-oleat) dan poliamin (dietilentriamin) menggunakan metode iradiasi gelombang mikro (*microwave irradiation*), (Bajpai, et al.,2008).



Gambar 2. Reaksi sintesis fatty imidazolin.

Sebanyak 20 mmol dietilentriamin (2,06 gram) dalam gelas kimia pyrex 500 mL ditambahkan 40 mmol asam lemak (asam palmitat 10,2 gram, asam stearat 11,4 gram, dan asam cis-oleat 11,4 gram) serta ditambahkan 20 gram kalsium oksida sebagai substrat. Campuran diaduk beberapa saat hingga merata (homogen) menggunakan batang pengaduk. Campuran diiradiasi dalam microwave Sanyo 800 W,

microwave diset pada waktu tertentu dan kekuatan maksimum (*defrost*).

Tabel 2. Perbandingan suhu akhir reaksi *fatty imidazolin* penelitian dan literatur.

Asam Lemak	Suhu Akhir Reaksi (800Watt) pada Penelitian	Suhu Akhir Reaksi (850 Watt) pada Literatur ⁵
Asam Palmitat	150°C	200°C
Asam Stearat	170°C	215°C
Asam cis-Oleat	175°C	-

Terdapatnya perbedaan suhu akhir ini diperkirakan karena perbedaan daya *microwave* yang digunakan. Daya berhubungan erat dengan energi, semakin tinggi daya maka energi yang dilepaskan *microwave* tiap satuan waktu semakin tinggi pula, dan sebaliknya. Jika waktu menjadi variabel tetap dalam hal ini waktu reaksi, maka energi yang diterima campuran dalam *microwave* 800W akan lebih kecil dibandingkan dengan *microwave* 850W. oleh karena itu, suhu akhir pada penelitian ini akan lebih kecil dibandingkan dengan literatur.

Warna kuning kecokelatan dengan bau yang khas merupakan *fatty imidazolin* yang berhasil terbentuk. Campuran kemudian dihaluskan dan kemudian ditambahkan etil asetat dan direfluks pada suhu 80°C selama 4 jam. Etil asetat berfungsi untuk melarutkan *fatty imidazolin* sehingga terpisah dari substrat kalsium oksida. Pemanasan menggunakan metode refluks bertujuan untuk meningkatkan kelarutan *fatty imidazolin* dalam etil asetat. Kemudian disaring dalam keadaan panas dan filtrat dievaporasi untuk memisahkan pelarut etil asetat dari *fatty imidazolin*.

Perbedaan yang sangat mencolok terlihat pada besarnya randemen yang diperoleh. Pada penelitian kali ini randemen yang diperoleh jauh lebih kecil dibandingkan dengan literatur. Tabel 3 memperlihatkan perbedaan randemen pada penelitian dengan literatur.

Tabel 3. Perbandingan randemen *fatty imidazolin* penelitian dan literatur.

Asam Lemak	Randemen (800 Watt) pada Penelitian	Randemen (850 Watt) pada Literatur ⁵
Asam Palmitat	40,2 %	90,8 %
Asam Stearat	51,3 %	91,7 %

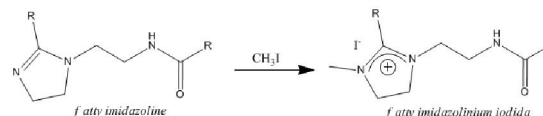
Asam cis-Oleat	50,4 %	-
----------------	--------	---

Rendahnya randemen berhubungan dengan daya dari *microwave* yang digunakan. Karena energi yang diterima sistem (campuran) lebih rendah, maka pergerakan molekul-molekul kurang maksimal. Hal ini berakibat pada semakin kecilnya peluang terjadinya tumbukan antara molekul asam lemak dengan molekul dietilentriamin. Dengan demikian, kecilnya randemen ini dikarenakan masih banyaknya senyawa awal yang belum sempat bereaksi membentuk senyawa produk. Disamping itu, rendahnya energi yang diberikan memungkinkan tidak terjadinya tahapan siklisasi, sehingga masih banyak senyawa produk dalam bentuk diamido amina.

Tahap Sintesis *Fatty Imidazolinium*

Tahapan selanjutnya reaksi metilasi-kuartenerisasi *fatty imidazolin* dengan menggunakan metil iodida sebagai agen pengkuarterener dan metilen klorida sebagai pelarut. Metil iodida merupakan suatu agen pengkuarterener yang sering digunakan karena memiliki perbedaan keelektronegatifan yang cukup besar antara metil dan iodida.

Fatty imidazolin yang diperoleh sebagian kecil dipisahkan untuk karakterisasi stuktur menggunakan FTIR dan sebagian besar digunakan sebagai bahan untuk sintesis *fatty imidazolinium*. Perbandingan mol antara *fatty imidazolin* dengan metil iodida adalah 1 : 1,5 dan pelarut metilen klorida secukupnya. Campuran direfluks pada suhu 40°C (sedikit di bawah titik didih metilen klorida) sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Campuran kemudian dievaporasi pada suhu 60°C hingga larutan menjadi sangat kental. Setelah kental, larutan dibiarkan pada suhu ruangan hingga mengering.



Gambar 3. Reaksi Metilasi-Kuartenerisasi *Fatty imidazolin* dengan Metil Iodida.

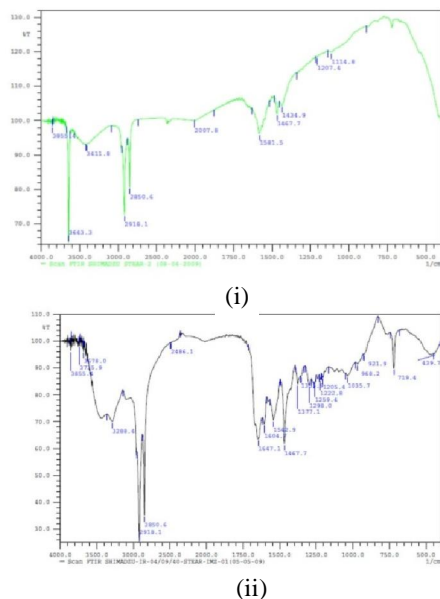
Randemen yang diperoleh masih terlalu kecil, hal ini diperkirakan karena mudah terdekomposisinya metil iodida sehingga hanya sebagian saja *fatty imidazolin* yang bereaksi dengan metil iodida.

Analisis Struktur *Fatty Imidazolin* dan *Fatty Imidazolinium*

Keenam senyawa diantaranya tiga *fatty imidazolin* dan tiga *fatty imidazolinium* dikarakterisasi dengan FTIR. Sedangkan untuk memastikan ketiga senyawa *fatty imidazolinium* berhasil terbentuk, karakterisasi menggunakan NMR-¹H dilakukan.

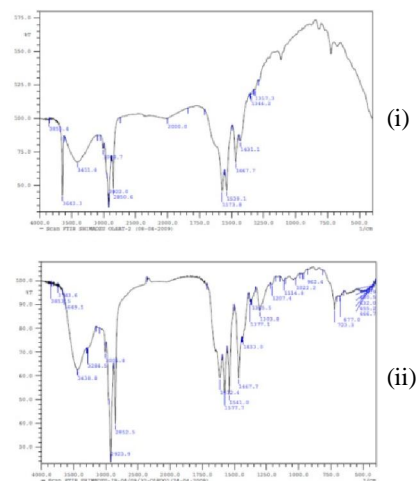
Karakterisasi Struktur dari FTIR

Karakterisasi struktur *fatty imidazolinium* hasil sintesis dilakukan dengan metode spektroskopi infra merah (FTIR) dan spektroskopi resonansi magnetik inti (¹H-NMR). Kedua metode ini 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 dan anion akan direkam melalui metode spektroskopi infra merah (FTIR). Harga pergeseran kimia proton-proton pada kation serta perubahannya karena pengaruh perubahan struktur kation dan anion direkam melalui metode spektroskopi resonansi magnetik inti (¹H-NMR). Pergeseran harga frekuensi getaran ikatan CH dan perubahan harga pergeseran kimia proton pada kation mengungkap pola interaksi kation-anion dalam bentuk pola ikatan hidrogen lemah tipe CH...A yang terjadi antara CH pada kation dengan anion A.



Gambar 4. Perbandingan spektra FTIR antara (i) stearyl imidazolin dan (ii) stearyl imidazolinium iodida.

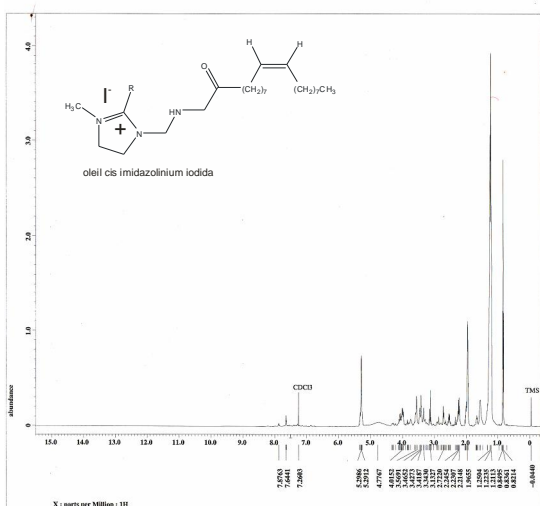
Pada spektra FTIR stearyl imidazolin terdapat serapan pada bilangan gelombang 3643 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya -OH bebas. Gugus -OH ini bukan berasal dari stearyl imidazolin melainkan dari pengotornya yaitu asam lemak yang bersisa, karena pada sintesis *fatty imidazolin* tidak dilakukan pemurnian. Serapan pada bilangan gelombang 3411 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus amina sekunder yang kemungkinan mengalami ikatan hidrogen. Tidak terdapatnya serapan yang jelas antara 2800 - 1600 cm⁻¹ diperkirakan banyaknya serapan dari gugus-gugus yang mengalami tumpang tindih satu sama lain. Dalam hal ini, tidak terlalu terlihat perbedaan yang signifikan antara stearyl imidazolin dan stearyl imidazolinium iodida karena hanya berbeda dalam gugus metil pada N1 dan ikatan rangkap -C=N pada lingkaran imidazol yang mengalami konjugasi. Gambar 5 memperlihatkan perbandingan spektra FTIR oleil imidazolin dengan oleil imidazolinium iodida.



Gambar 5. Perbandingan spektra FTIR (i) oleil imidazolin dengan (ii) oleil imidazolinium iodida.

Karakterisasi ¹H-NMR

Karakterisasi struktur tidak cukup hanya menggunakan FTIR, salah satu yang paling penting adalah menggunakan ¹H-NMR. Analisis menggunakan ¹H-NMR akan lebih detail dalam menjawab apakah senyawa yang diharapkan berhasil terbentuk atau tidak. Gambar 6 merupakan spektra ¹H-NMR dari oleil imidazolinium iodida.



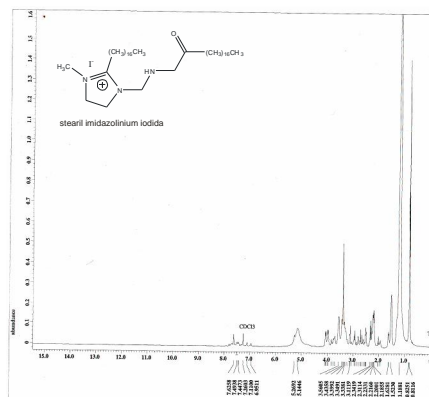
Gambar 6. Spektra ¹H-NMR dari oleil cis imidazolinium iodida.

Terdapat ciri khas yang sangat terlihat yaitu pada geseran kimia 7,70 ppm yaitu geseran dari proton pada gugus amida (-CONH-). Puncak pada di 5,30 ppm merupakan pergeseran dari H yang terikat pada C=C. Geseran diantara 3,34 dan 3,64 ppm merupakan geseran proton pada gugus metilen (-CH₂) yang berikatan dengan N yang berada dalam cincin imidazol. Geseran 2,66 – 2,80 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus -CH₂ yang berikatan langsung dengan atom N pada cincin imidazol. Sedangkan daerah 2,36 – 2,39 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus -CH₂ yang berikatan dengan atom karbon yang diapit kedua atom N pada cincin imidazol. Sedangkan pada daerah 2,10 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus -CH₂ yang berikatan langsung dengan atom N pada gugus amida. Geseran di rentang 1,50 – 1,70 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus -CH₂ yang berikatan langsung dengan atom C pada gugus amida. Puncak yang paling tinggi (1,23 ppm) menunjukkan bahwa terdapat banyak proton yang memiliki lingkungan kimia yang hampir sama yaitu proton pada skeletal (-CH₂)_n. Pada geseran kimia 0,86 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus -CH₃ yang terdapat pada ujung rantai alkil. Tabel 3 merangkum semua penjelasan di atas.

Tabel 3. Analisis spektra ¹H-NMR oleil cis imidazolinium iodida.

Senyawa	¹ H-NMR (, pergeseran kimia)
oleil imidazolinium iodida	CH ₃ (0,86 ppm) (CH ₂) _n (1,23 ppm) CH ₂ yang terikat pada C amida (1,50 – 1,70 ppm) CH ₂ yang terikat pada N amida (2,10 ppm) CH ₂ yang terikat pada C imidazol (2,36 – 2,39 ppm) CH ₂ yang terikat pada N imidazol (2,66 – 2,80 ppm) CH ₂ dalam cincin imidazol (3,34 – 3,64 ppm) CH pada C=C oleil cis (5,10 ppm) -CONH- (7,70 ppm)

Analisis terhadap spektra ¹H-NMR pada stearyl imidazolinium iodida dan palmitil imidazolinium iodida tidak jauh berbeda dengan stearyl imidazolinium iodida. Pada oleil cis imidazolinium terdapat puncak yang sangat lancip di 5,30 ppm, puncak ini merupakan puncak dari proton pada -CH=CH- yang terdapat pada rantai alkil oleil. Puncak yang lebar pada daerah 5,10 ppm pada stearyl imidazolinium iodida dimungkinkan adanya pengotor.



Gambar 7. Spektra ¹H-NMR dari stearyl imidazolinium iodida.

Analisis Sifat Termal Fatty Imidazolinium

Sifat termal garam *fatty imidazolinium* hasil sintesis dipelajari menggunakan TG/DTA. Uji sifat termal ini bertujuan untuk mengetahui titik dekomposisi garam *fatty imidazolinium* sehingga dapat diperoleh data kestabilan senyawa yang disintesis. Dari analisis TG/DTA dapat diketahui

suhu dekomposisi awal dan suhu dekomposisi maksimum.

Tabel 4 memperlihatkan temperatur dekomposisi dari senyawa yang berhasil disintesis yaitu stearil imidazolinium, oleil imidazolinium, dan palmitil imidazolinium. Senyawa-senyawa tersebut mengalami dekomposisi sebanyak $\pm 10\%$ ($T_{0,1}$), $\pm 50\%$ ($T_{0,5}$), dan mengalami dekomposisi maksimal (T_{maks}). Tabel tersebut memperlihatkan senyawa yang memiliki temperatur yang tinggi dimiliki oleh stearil imidazolinium. Terlihat senyawa tersebut mulai terdekomposisi pada suhu 375,5 °C.

Tabel 4. Nilai TGA senyawa *fatty imidazolinium* hasil sintesis.

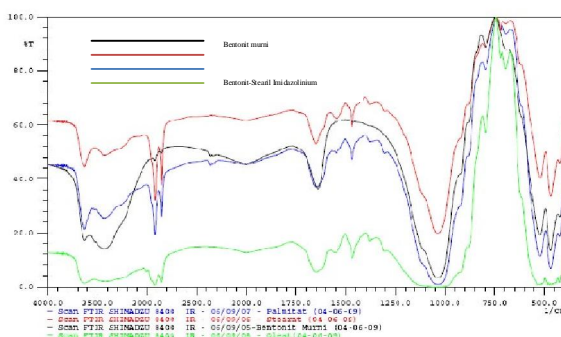
Senyawa	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	T_{maks} (°C)
Stearil imidazolinium	259,2	375,5	417,4
Oleil imidazolinium	133,6	361,6	462,5
Palmitil imidazolinium	129	368,6	415,1

Kestabilan termal yang dimiliki oleh stearil imidazolinium sudah cukup tinggi untuk memodifikasi bentonit yang akan digunakan sebagai *nanofiller* pada pemrosesan nanokomposit polimer-silikat.

Bentonit Termodifikasi *Fatty Imidazolinium* - Karakteristik Struktur dan Uji Sifat Fisikokimia

Analisis Gugus Fungsi

Sama halnya dengan analisis gugus fungsi yang dilakukan pada ketiga senyawa *fatty imidazolinium* hasil sintesis, analisis gugus fungsi pada bentonit termodifikasi merupakan dasar keberhasilan proses modifikasi.



Gambar 8. Perbandingan spektra FTIR bentonit murni dengan bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium*.

Analisis spektra FTIR dari bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium* jika dibandingkan dengan spektra dari bentonit murni, menunjukkan adanya perbedaan puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang tertentu. Gambar 8 memperlihatkan perbedaan bilangan gelombang dari bentonit-*fatty imidazolinium* dan bentonit murni. Pada spektra bentonit-stearil imidazolinium, bentonit-palmitil imidazolinium, dan bentonit-oleil imidazolinium (spektra yang berwarna merah, biru, dan hijau) terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1350-1450 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus C-H yang berasal dari cincin aromatik, dan pada bilangan gelombang 2850-2950 cm^{-1} memperlihatkan adanya gugus C-H alkil, sehingga dari analisis spektra FTIR bentonit-*fatty imidazolinium* yang dibandingkan dengan bentonit murni dapat dikatakan telah terbentuk bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium*.

Analisis Sifat Termal Bentonit Termodifikasi *Fatty Imidazolinium*

Dari analisis spektra FTIR, sudah terbukti bahwa bentonit telah termodifikasi oleh *fatty imidazolinium*, sehingga diperoleh tiga produk baru yaitu bentonit-stearil imidazolinium, bentonit-palmitil imidazolinium, dan bentonit-oleil imidazolinium. Untuk mengetahui kestabilan termal dari bentonit yang telah termodifikasi tersebut diuji dengan menggunakan TG/DTA. Kestabilan termal dari bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium* yang cukup tinggi sangat diperlukan untuk pemrosesan nanokomposit polimer-silikat.

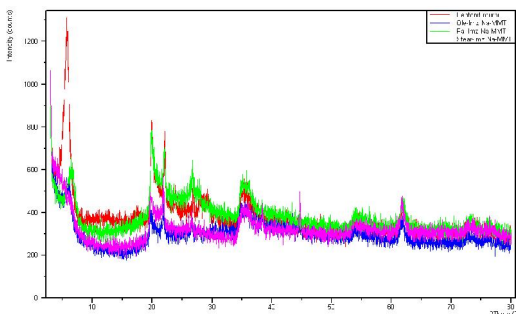
Tabel 5. Nilai TGA bentonit-*fatty imidazolinium*

Senyawa	Kestabilan termal (°C)
Bentonit-stearil imidazolinium	273,2
Bentonit-oleil imidazolinium	301,1
Bentonit-palmitil imidazolinium	281,3

Dari ketiga data TG/DTA diatas dapat diketahui bahwa bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium* memiliki kestabilan termal yang cukup tinggi dengan rentang suhu 270-305°C. Suhu yang diperlukan untuk pemrosesan nanokomposit polimer silikat umumnya 250-400 °C, sehingga dilihat dari kestabilan termal yang dimiliki bentonit-*fatty imidazolinium* ini, surfaktan kationik *fatty imidazolinium* bisa diaplikasikan untuk pemrosesan nanokomposit polimer-silikat.

Analisis XRD dari Bentonit Termodifikasi *fatty imidazolinium*

XRD dapat digunakan untuk mengetahui harga 2θ dan jarak antar bidang (d) dari bentonit murni dan bentonit-*fatty imidazolinium*. Gambar 9 menunjukkan spektra XRD untuk bentonit dan bentonit-*fatty imidazolinium*.



Gambar 9. Spektra XRD dari bentonit murni, dan bentonit-*fatty imidazolinium*.

Berdasarkan grafik diatas, tidak menunjukkan perubahan yang signifikan terhadap bentonit yang termodifikasi *fatty imidazolinium*. Kemudian berdasarkan tabel 6, terlihat jarak antar bidang (d spacing) antara struktur bentonit murni dengan bentonit-*fatty imidazolinium* terlihat menurun. Dapat disimpulkan bahwa ketika bentonit dimodifikasi oleh *fatty imidazolinium*, terjadi pertukaran kation Na^+ oleh surfaktan kationik *fatty imidazolinium*. Tetapi ikatan ion yang terjadi antara bentonit dengan surfaktan tidak memperlebar jarak antar bidang pada bentonit.

Tabel 6. Jarak antar bidang (d spacing) dari data XRD.

Senyawa	Jarak antar bidang (d spacing)
Bentonit murni	1,51 nm
Bentonit-stearil imidazolinium	1,46 nm
Bentonit-oleil imidazolinium	1,40 nm
Bentonit-palmitil imidazolinium	1,37 nm

Dari hasil analisis menggunakan XRD, bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium* kurang bagus diaplikasikan untuk pemrosesan nanokomposit polimer-silikat, karena tidak terjadi pelebaran jarak antar bidang pada bentonit-*fatty*

imidazolinium tetapi jaraknya justru semakin mengecil dibandingkan bentonit awal. Pelebaran jarak antar bidang (penambahan d spacing) pada bentonit sangat diperlukan pada pemrosesan nanokomposit polimer-silikat agar banyak polimer yang masuk dan membentuk ikatan dengan lapisan bentonit.

KESIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini antara lain:

- Surfaktan kationik *fatty imidazolinium* disintesis melalui reaksi alkilasi/protonasi-kuartenerisasi terhadap senyawa imidazolina dengan variasi tiga substitusi gugus alkil, yakni cis-oleil, stearil, dan palmitil.
- Kestabilan termal garam hasil sintesis tertinggi dimiliki stearil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 375,5 °C), selanjutnya oleil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 368,6 °C) dan palmitil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 361,6 °C).
- Kestabilan termal bentonit termodifikasi *fatty imidazolinium* berkisar antara 270-305 °C, dengan kestabilan tertinggi dimiliki bentonit termodifikasi oleil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 301,1°C), selanjutnya bentonit termodifikasi palmitil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 281,3°C) dan bentonit termodifikasi stearil imidazolinium (terdekomposisi pada suhu 273,2°C). Hasil uji jarak antar lapisan bentonit menunjukkan bahwa bentonit termodifikasi surfaktan *fatty imidazolinium* mengalami penurunan jarak. Jarak antar lapisan pada bentonit murni adalah 1,51 nm, sedangkan bentonit termodifikasi stearil, oleil, dan palmitil imidazolinium berturut-turut adalah 1,46 nm; 1,40 nm; dan 1,37 nm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa garam *fatty imidazolinium* masih tetap potensial digunakan sebagai surfaktan kationik dengan memodifikasi metode interkalasinya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ucapkan terima kasih kepada DIKTI (Direktorat Jenderal Perguruan Tinggi) yang telah bersedia mendanai penelitian ini

melalui hibah Program Kreativitas Mahasiswa Penelitian (PKMP) dengan sepenuhnya.

DAFTAR PUSTAKA

- ¹Limpanart, S.; Khunthon, S.; Taepaiboon, P.; Supaphol, S. (2005). "Effect of the surfactant coverage on the preparation of polystyrene-clay nanocomposites prepared by melt intercalation", *Materials Letters*, 59. 2292 – 2295.
- ²Walid, A., Gilman, J E., Nyden, M., Harris, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J., Trulove, P. C., DeLong, H. C., dan Fox, D. M., (2003). "Thermal Degradation Studies of Alkyl-Imidazolium Salts and Their Application in Nanocomposites". *Science Direct*. 409, 3-11.
- ³Hagiwara, R. dan Ito, Y. (2000). "Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions", *Journal of Fluorine Chemistry*, 105, 221.
- ⁴Olivier, H. dan Magna, L.(2002). "Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions," *J. Mol. Cat. A*. 419, 182-183
- ⁵Bajpai, D. dan Tyagi, V. K., *Microwave Synthesis of Cationic Fatty Imidazolines and their Characterization*. AOCS. 2008