

Garam 1,3-Alkylmetil-1,2,3-benzotriazolium: Sistem Pelarut Ionik Baru pada Proses Pelarutan dan Rekonstitusi Selulosa

1,3-Alkylmethyl-1,2,3-benzotriazolium salt: the New Ionic Solvent in the Dissolving Process and Cellulose Reconstitutions

Ahmad Mudzakir, Siti Aisyah, Asep Kadarohman,
Budiman Anwar, dan Yanuar Setiadi ^{*)}

^{*)} Program Studi Kimia Universitas Pendidikan Indonesia (UPI)
(email zakir66@upi.edu)

ABSTRAK

Penelitian dilakukan untuk mengetahui potensi cairan ionik berbasis kation benzotriazolium sebagai pelarut selulosa. Sembilan cairan ionik telah berhasil disintesis dan diujicobakan sebagai pelarut selulosa dengan bantuan pemanasan *microwave*. Kesembilan cairan ionik tersebut merupakan garam dari tiga jenis kation yaitu kation 1,3-etilmetil-1,2,3-benzotriazolium ([MEBzt]⁺), kation 1,3-heksilmetil-1,2,3-benzotriazolium ([MHBzt]⁺), dan kation 1,3-metiloktil-1,2,3-benzotriazolium ([MOBzt]⁺) dengan tiga jenis anion untuk masing-masing kation. Anion yang digunakan adalah bromida ([Br]⁻), asetat ([CH₃COO]⁻), dan tiosianat ([SCN]⁻). Cairan ionik [MEBzt]Br, [MHBzt]Br, dan [MOBzt]Br berhasil disintesis melalui dua tahap reaksi yaitu reaksi metilasi menggunakan dimetilsulfat dan reaksi alkilasi-kuartenerisasi masing-masing menggunakan etilbromida, heksilbromida dan oktilbromida. Keenam cairan ionik lainnya disintesis melalui reaksi metatesis anion antara garam 1,3-alkylmetil-1,2,3-benzotriazolium bromida dengan garam perak dari masing-masing anion. Analisis spektroskopi inframerah (FTIR) dan spektroskopi resonansi magnetik inti (¹H-NMR) yang digunakan untuk menentukan struktur menunjukkan bahwa kesembilan garam berhasil disintesis. Analisis kelarutan selulosa menunjukkan bahwa cairan ionik [MOBzt]CH₃COO menunjukkan nilai kelarutan paling tinggi untuk selulosa yaitu sebesar 26 % b/b. Panjang alkil dalam kation benzotriazolium dan jenis anion yang digunakan tidak menunjukkan adanya pengaruh yang signifikan pada kelarutan selulosa. Pengaruh proses pelarutan ini sedikit meningkatkan kestabilan termal dari selulosa. Namun pengaruh proses ini terhadap struktur permukaan selulosa tidak nampak dengan jelas.

Kata kunci: selulosa, cairan ionik, garam 1,3-alkylmetil-1,2,3-benzotriazolium pelarutan, dan rekonstitusi

ABSTRACT

The aim of research to know the potency of ionic liquid based on the benzotriazolium cation as cellulose solvent. Nine ionic liquids have been synthesized successfully and tried out as a solvent of cellulose by conducted microwave heating. The nine of the ionic liquids are salt of three kinds of cations represent the salt from three cation type those are 1,3-ethylmethyl-1,2,3-benzotriazolium cation ([MEB_{ZT}]⁺), 1,3-hexylmethyl-1,2,3-benzotriazolium cation ([MHB_{ZT}]⁺), and 1,3-methyloctyl-1,2,3-benzotriazolium ([MOB_{ZT}]⁺) cation with three anions type for each cation. Those are Anion used bromide

([Br⁻]), acetate ([CH₃COO⁻]), and thiocyanate ([SCN⁻]). The ionic liquids [MEB_{ZT}]Br, [MHB_{ZT}]Br, and [MOB_{ZT}]Br have been synthesized successfully throughout two phases namely methylation reaction using dimethylsulphate and quaternary-alkylation reaction using ethyl bromide, hexyl bromide and octyl bromide respectively. The Six others of the ionic liquid are synthesized throughout anion metathesis reaction between 1,3-alkylmethyl-1,2,3-benzotriazolium bromide salt with the silver salt from each anion. The analysis of the structures by Infrared (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (¹HNMR) spectroscopy. Determine the structure show that the nine of salts have been synthesized successfully. Solubility Analyze of cellulose show that the ionic liquid of [MOB_{Zt}]CH₃COO indicate the highest of solubility value for cellulose that is 26 % w / w. The long alkyl chain in benzotriazolium cation and the type of anion is used do not show the significant influence on solubility of cellulose. The Influence this solubility process less improve stability thermal of cellulose. But the influence of this process on surface structure of cellulose is not clear.

Key Word: Cellulose, ionic liquid, solubility of 1, 3-alkyl methyl-1,2,3benzotriazolium salt , and reconstitution

PENDAHULUAN

Selulosa merupakan senyawa organik terbaharukan dan secara alami sangat meruah di alam. Dari 40 miliar ton yang dihasilkan secara alami di alam setiap tahunnya, hanya 200 juta ton yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk proses selanjutnya (Hermanutz, *et al.*, 2006; Maase, *et al.*, 2007). Kurangnya pemanfaatan selulosa ini dipicu oleh berkembangnya polimer berbasis minyak bumi serta karena sifat selulosa yang sukar larut dalam air dan pelarut organik konvensional.

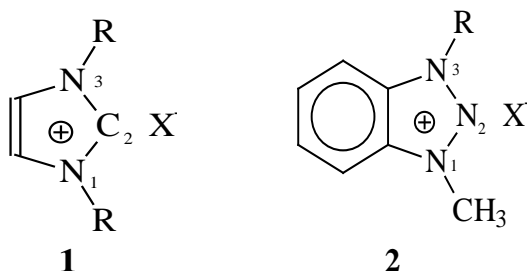
Graenacher (dalam Swatlosky, *et al.*, 2002) menyebutkan bahwa lelehan *N*-etilpiridinium klorida yang mengandung basa nitrogen dapat digunakan sebagai pelarut selulosa. Secara teknis, pelarut ini tidak begitu menguntungkan, karena senyawa tersebut bersifat esoterik dan mempunyai titik leleh yang cukup tinggi (118°C). Begitu juga dengan penggunaan pelarut natrium hidroksida-karbon disulfida (NaOH/ CS₂) serta penggunaan *N*-Metilmorfolin-*N*-oksid-Monohidrat (NMNO) yang saat ini sering digunakan sebagai pelarut selulosa dalam proses

pembuatan serat selulosa. Penggunaan kedua sistem pelarut ini kurang begitu menguntungkan. Proses pelarutan selulosa menggunakan sistem pelarut (NaOH/ CS₂) memerlukan proses yang relatif kompleks sehingga penggunaan sistem pelarut ini dinilai tidak ekonomis. Selain itu karbon disulfida (CS₂) merupakan senyawa berbahaya bagi makhluk hidup dan lingkungan. Sedangkan pelarut NMNO memiliki kelemahan pada kestabilan termalnya yang rendah.

Cairan ionik (*Ionic Liquids/ ILs*) memiliki kriteria yang diharapkan sebagai pelarut yang ramah lingkungan. Cairan ionik memiliki sifat tidak memiliki tekanan uap yang menjadikannya tidak mudah menguap (*non-volatile*), tidak mudah terbakar, dan mempunyai kestabilan termal yang tinggi. Di samping itu, cairan ionik merupakan pelarut yang baik bagi material organik, anorganik maupun polimer.

Sistem kation pada cairan ionik umumnya merupakan kation organik dengan sifat ruah, seperti *N*-

alkilammonium, P-alkilposfonium, N-alkil-piridinium, S-alkil-sulfonium, N-alkilpirolidinium, N,N-dialkilpirazolium dan N,N-dialkilimidazoli-um (Olivier, H., *et al.*, 2002). Fraksi terbesar fokus riset selama ini diarahkan pada kation N,N-dialkilimidazolium **1**. Penelitian yang berkaitan dengan penggunaan cairan ionik pada proses pelarutan selulosa juga terfokus pada garam **1**. Penggunaan [C₄mim]Cl (1-butyl-3-metilimidazolium klorida) dengan pemanasan *microwave* menunjukkan bahwa garam ini dapat melarutkan selulosa sampai 25 % berat. Penggunaan kation dengan gugus heksil dan oktil serta anion lainnya seperti Br⁻, SCN⁻, BF₄⁻, dan PF₆⁻ ternyata menunjukkan hasil yang tidak lebih baik (Swatloski, *et al.*, 2002). Hermanutz (2006) menunjukkan bahwa penggunaan anion asetat ternyata dapat memperbesar kelarutan.



1,3- alkilmetil-1,2,3-benzotriazolium **2** mempunyai struktur yang mirip dengan garam **1**. Selain pada jenis atom pada posisi 2, perbedaan keduanya terletak pada terdapatnya gugus benzena pada struktur benzotriazolium yang akan memperluas delokalisasi muatan positif kation sehingga akan menyebabkan melemahnya interaksi Coulomb kation-anion (Anthony, *et al.*, 2003). Terdapatnya gugus benzena pada garam **2**, diharapkan juga dapat memperbesar kompatibilitas garam **2** pada proses pelarutan selulosa.

EKSPERIMEN

A. Prosedur Umum.

Senyawa 1-Metil-1,2,3-benzotriazol disintesis berdasarkan adaptasi prosedur yang telah dikembangkan dalam literatur (Masahiro, *et al.*, 1976 Forsyth, *et al.*, 2003; Mudzakir, 2004; dan Boche, *et al.*, 1996). Semua bahan kimia mempunyai grade *pro-synthesis* dan digunakan tanpa proses pemurnian. Spektra ¹H diukur menggunakan spektrometer Delta2 NMR dengan TMS sebagai bahan referensi eksternal. Spektra Inframerah diukur menggunakan spektrometer SHIMADZU, FTIR-8400. Struktur permukaan selulosa dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* JEOL JSM-6360LA. Analisis termal dan titik leleh masing-masing diukur menggunakan SEIKO SSC 5200H dan Electro-thermal IA 9100. Proses pelarutan selulosa dilakukan dalam *microwave oven*.

Sintesis Garam 1,3-alkilmetil-1,2,3-benzotriazolium Bromida.

Campuran 1-metil benzotriazol dan alkilbromida dilarutkan dalam pelarut yang cocok. Setelah direfluks dan diaduk dalam pengaduk magnet selama selama lebih dari 24 jam pada suhu tertentu, pelarut dihilangkan menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 80°C selama lebih dari 5 jam kemudian dikeringkan dalam vakum selama 12 jam.

1,3-Etilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Bromida ([MEBzt]Br).

Sintesis dilakukan dalam pelarut asetonitril menggunakan 5,3 gram etil bromida (48 mmol) dan 6 gram 1-metil benzotriazol (45 mmol) pada suhu refluks 50-60°C. Produk reaksi merupakan padatan tak berwarna. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 432.0; 524.6; 586.3; 659.6; 740.6; 848.6; 933.5; 1022.2; 1110.9; 1161.1; 1195.8; 1269.1; 1299.9; 1384.8; 1419.5; 1450.4; 1496.7;

1589.2; 1612.4; 1774.4; 2950.9; 3047.3; 3448.5.

1,3-Heksilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Bromida ([MHBzt] Br).

Sintesis dilaku-kan berdasarkan dalam pelarut asetonitril menggunakan 12,8 gram heksilbromida (78 mmol) dan 10 gram 1-metil benzotriazol (75 mmol) pada suhu refluks 75-85°C. Produk reaksi merupakan cairan kuning kecoklatan. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 435.9; 478.3; 501.5; 570.9; 621.0; 686.6; 748.3; 767.6; 817.8; 1014.5; 1037.6; 1068.5; 1130.2; 1211.2; 1272.9; 1299.9; 1342.4; 1377.1; 1396.4; 1454.2; 1496.7; 1600.8; 1627.8; 1813.0; 1913.3; 1955.7; 1998.1; 2075.3; 2731.0; 2858.3; 2927.7; 3055.0; 3467.8.

1,3-Oktilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Bromida ([MOBzt] Br).

Sintesis dilaku-kan dalam pelarut asetonitril menggunakan 15 mL oktilbromida (85 mmol) dan 10 gram 1-metil benzotriazol (75 mmol) pada suhu refluks 75-85°C. Produk reaksi merupakan cairan coklat kemerahan. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s.

Sintesa Garam 1,3-Alkilmethyl-1,2,3-benzotriazolium.

Campuran garam perak asetat dan tiosianat dengan 1,3-alkilmetil-1,2,3-benzotriazolium bromida dilarutkan dalam pelarut yang cocok. Setelah diaduk dalam pengaduk magnet selama waktu tertentu endapan kemudian didekantasi dan disaring. Pelarut dipisahkan dari filtratnya menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada suhu 80°C selama lebih dari 5 jam kemudian dikeringkan dalam vakum selama 12 jam.

1,3-Etilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Tiosianat ([MEBzt]SCN).

Sintesis di lakukan dalam pelarut metanol dari 0,250 gram [MEBzt]Br (1,03 mmol) dan 0,177 gram AgSCN (1,07 mmol) selama 6 jam. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s.

1,3-Etilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Asetat ([MEBzt]CH₃COO).

Sintesis di lakukan dalam pelarut diklormatana dari 0,250 gram [MEBzt]Br (1,03 mmol) dan 0,173 gram CH₃COOAg (1,04 mmol) selama 6 jam. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s. ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 1.20-1.22 (t, 3H, CH₃), 1.75 (s, 3H, COO-CH₃), 4.60 (s, 3H, N-CH₃), 4.71-4.75 (q, 2H, N-CH₂), 7.52-7.56 (m, 2H, CH), 8.02-8.03 (m, 2H, CH).

1,3-Heksilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Tiosianat ([MHBzt]SCN).

Sintesis di lakukan dalam pelarut metanol dari 1,300 gram [MHBzt]Br (4,36 mmol) dan 0,747 gram AgSCN (4,51 mmol) selama 6 jam. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s.

1,3-Heksilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Asetat ([MHBzt]CH₃COO).

Sintesis di lakukan dalam pelarut diklormatana dari 1,257 gram [MHBzt]Br (4,19 mmol) dan 0,701 gram CH₃COOAg (4,19 mmol) selama 6 jam.

Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 0.77-0.80 (t, 3H, CH_3), 1.12-1.23 (m, 6H, CH_2), 1.95-2.01 (m, 2H, CH_2), 1.65 (s, 3H, COO-CH_3), 4.62 (s, 3H, N-CH_3), 4.97-5.00 (t, 2H, N-CH_2), 7.94-7.97 (m, 2H, CH), 8.36-8.43 (m, 2H, CH).

1,3-Oktilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Tiosianat ([MOBzt]SCN).

Sintesis dilakukan dalam pelarut metanol dari 1,655 gram [MOBzt]Br (5,07 mmol) dan 0,872 gram AgSCN (5,25 mmol) selama 6 jam. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s.

1,3-Oktilmetil-1,2,3-Benzotriazolium Asetat ([MOBzt] CH_3COO).

Sintesis dilakukan dalam pelarut diklormatana dari 1,413 gram [MOBzt]Br (4,33 mmol) dan 0,840 gram CH_3COOAg (5,03 mmol) selama 6 jam. Titik Leleh 167 °C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3435 m, 3113 m, 3079 m, 2956 m, 2873 w, 2361 w, 1905 w, 1810 w, 1609 m, 1493 m, 1480 m, 1456 m, 1401 m, 1348 m, 1317 m, 1269 m, 1208 s, 1191 s, 1152 m, 1124 s, 1034 s, 1012 s, 820 m, 800 m, 780 m, 765 m, 751 m, 683 s. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 0.79 (s, 3H, CH_3), 1.18-1.35 (m, 12H, CH_2), 1.61 (s, 3H, COO-CH_3), 4.66 (s, 3H, N-CH_3), 5.01-5.04 (t, 2H, N-CH_2), 7.94-7.97 (m, 2H, CH), 8.43-8.52 (m, 2H, CH).

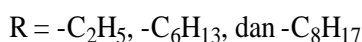
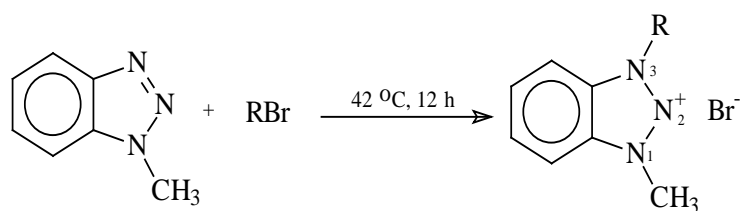
B. Proses Pelarutan dan Rekonstitusi Selulosa.

Garam hasil sintesis 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*. Selama pemanasan, cawan krus dikeluarkan dan dikocok dan dimasukkan kembali dalam *microwave* hingga selulosa tersebut melarut seluruhnya. Panambahan selulosa ke dalam cairan ionik tersebut dilakukan terus menerus hingga cairan ionik sudah tidak mampu lagi melarutkan selulosa. 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, sedangkan filtrat hasil penyaringan dievaporasi sehingga cairan ionik yang dipakai dalam proses pelarutan didapatkan kembali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Garam 1,3-Alkilmetil-benzotriazolium Bromida.

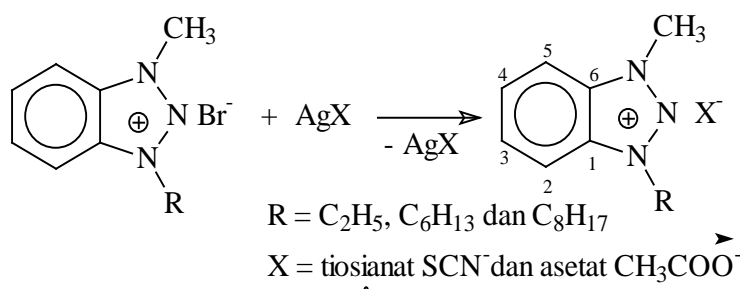
Garam ([ME Bzt]Br, [MHBzt]Br, dan [MOBzt]Br) disintesis melalui reaksi alkilasi dan kuarterisasi antara 1-metil benzotriazol dengan alkilbromida (dengan variasi gugus R etil, heksil dan oktil). Reaksi dilakukan melalui proses refluks selama \pm 24 jam dalam pelarut asetonitril. Tabel 1 memperlihatkan kondisi dari setiap reaksi alkilasi-kuarterisasi.



B. Sintesis Garam 1,3-Alkilmetil-benzotriazolium.

Garam-garam 1,3-alkil-metil-1,2,3-benzotriazolium lainnya didapatkan dari reaksi metatesis garam bromidanya dengan garam perak dari asetat dan

tiosianat. Reaksi dilakukan melalui proses pengadukan dengan magnetic stirrer selama ± 6 jam dalam pelarut metanol atau diklormetana. Tabel 2 memperlihatkan kondisi dari setiap reaksi metatesis anion.



Tabel 1. Sintesis 1,3-Alkilmetil-,2,3-benzotriazolium Bromida

R	Suhu Refluks	Warna Larutan	Warna Produk	Persen Hasil
$-C_2H_5$	50-60 °C	Kuning	Padatan Putih Kekuningan	90%
$-C_6H_{13}$	75-85 °C	Coklat	Cairan Kuning Kecoklatan	90%
$-C_8H_{17}$	75-85 °C	Coklat	Cairan Kuning Kecoklatan	90%

Tabel 2. Sintesis 1,3-Alkilmetil-,2,3-benzotriazolium melalui Metatesis Anion

R	Anion	Pereaksi	Pelarut	Persen Hasil
$-C_2H_5$	SCN^-	$AgSCN$	Metanol	95%
	CH_3COO^-	CH_3COOAg	Diklormetana	95%
$-C_6H_{13}$	SCN^-	$AgSCN$	Metanol	95%
	CH_3COO^-	CH_3COOAg	Diklormetana	95%
$-C_8H_{17}$	SCN^-	$AgSCN$	Metanol	95%
	CH_3COO^-	CH_3COOAg	Diklormetana	95%

C. Studi Spektroskopi Inframerah.

Pada semua spektra, nampak bahwa vibrasi ulur C-H aromatis dalam

lingkar benzotriazolium menghasilkan dua pita karakteristik di sekitar 3100 - 3060 cm^{-1} . Pita-pita ini tergantung pada terdapat dan kuatnya ikatan hidrogen antara proton pada lingkaran dengan anion dari cairan ionik (Larsen, *et al.*, 2000; Koel, *et al.*, 2000 dan Suarez, *et al.*, 1998).

Pita pada 3200 sampai 3000 cm^{-1} dapat merupakan pita dari vibrasi CH-cincin aromatis, sedangkan puncak pada 3000 sampai 2000 cm^{-1} berasal dari vibrasi CH alifatis. Pita lemah pada 2850-2500 cm^{-1} dapat disebabkan oleh pembentukan ikatan hidrogen lemah, dan nampak sebagai vibrasi *overtone* dan kombinasi pita ikatan hidrogen. Data spektra inframerah semua garam pada daerah 3200-2000 cm^{-1} diperlihatkan pada tabel 4.6. sampai tabel 4.9.

Vibrasi CH-cincin aromatis dan CH alifatis sangat bergantung pada

terdapat dan kuatnya ikatan hidrogen antara proton pada kation dengan anionnya. Pada garam imidazolium nampak bahwa semakin kuat ikatan hydrogen terjadi antara kation dengan anion, maka frekuensi vibrasi ikatan CH akan melemah (Larsen, *et. al.*, 2000 dan Koel, *et. al.*, 2000).

Tabel 3. Data Spektra Inframerah (cm^{-1}) Garam 1,3-Etilmetil-1,2,3-benzo-triazolium pada Daerah 3200-2000 cm^{-1} pada Cincin Kation

Anion			Interpretasi
Br ⁻	SCN ⁻	CH ₃ COO ⁻	
-	-	-	Vibrasi Ulur CH Cincin Aromatis [$\nu(\text{C}(2\&5)\text{-H})$]
-	-	-	Vibrasi Ulur CH Cincin Aromatis [$\nu(\text{C}(3\&4)\text{-H})$]
3047 (m)	3047 (m)	3051 (m)	Vibrasi Ulur CH Alifatis
2950 (st)	2950 (m)	2950 (m)	Vibrasi Overtone dan Kombinasi Pita Ikatan Hidrogen Lemah
-	2291 (m)	2171 (m)	
-	2056 (m)	-	

Studi spektroskopi inframerah (FTIR) melalui data pada tabel 3-5 menunjukkan bahwa walaupun sulit dikorelasikan, tetapi kecenderungan data menunjukkan bahwa pita-pita vibrasi ulur CH aromatis $\nu(\text{C}(2\&5)\text{-H})$ dan $\nu(\text{C}(3\&4)\text{-H})$ dan CH alifatis $\nu(\text{NC}\text{-H})$ nampak bergeser ke arah frekuensi yang lebih tinggi dengan menguatnya ikatan C-H aromatis pada lingkaran benzotriazolium karena interaksi ikatan hidrogen yang melemah. Peningkatan kekuatan ikatan hidrogen sejalan dengan urutan $\text{CH}\cdots\text{O}_2\text{CCH}_3 > \text{CH}\cdots\text{Br}^- > \text{CH}\cdots\text{SCN}^-$. Urutan ini sesuai juga tingkat kebasaaan anion. Kecuali pada anion asetat yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi pada ikatan C=O dan C-O, anion lainnya mengikuti kaidah bahwa makin besar tingkat distribusi muatan negatif terdelokalisasi makin lemah sifat kebasaaan (basa Lewis) anion yang bersangkutan. Makin basa anion, makin kuat pembentukan ikatan hidrogen lemah tipe $\text{CH}\cdots\text{X}$, sehingga interaksi

kation-anion juga kuat. Hal ini akan menyebabkan bergesernya frekuensi vibrasi ulur $\nu(\text{CH})$ aromatis ke arah harga yang lebih rendah.

Tabel 4. Data Spektra Inframerah (cm^{-1}) Garam 1,3-Heksilmetil-1,2,3-benzotriazolium pada Daerah 3200-2000 cm^{-1} pada Cincin Kation

Anion			Interpretasi
Br ⁻	SCN ⁻	CH ₃ COO ⁻	
-	-	-	Vibrasi Ulur CH Cincin Aromatis [$\nu(\text{C}(2\&5)\text{-H})$]
-	-	-	Vibrasi Ulur CH Cincin Aromatis [$\nu(\text{C}(3\&4)\text{-H})$]
2927 (st)	2931 (m)	2931 (m)	Vibrasi Ulur CH Alifatis
2854 (m)	2858 (m)	2858 (m)	
-	2804 (m)	-	
2067 (m)	2056 (m)	-	Vibrasi Overtone dan Kombinasi Pita Ikatan Hidrogen Lemah

Tabel 5. Data Spektra Inframerah (cm^{-1}) Garam 1,3-Heksilmetil-1,2,3-benzotriazolium pada Daerah 3200-2000 cm^{-1} pada Cincin Kation

Anion			Interpretasi
Br ⁻	SCN ⁻	CH ₃ COO ⁻	
-	-	-	Vibrasi Ulur CH Cincin Aromatis [$\nu(\text{C}(2\&5)\text{-H})$]
-	-	-	Vibrasi Ulur CH Cincin Aromatis [$\nu(\text{C}(3\&4)\text{-H})$]
3031 (m)	3062 (m)	3066 (m)	Vibrasi Ulur CH Alifatis
2927 (st)	2927 (m)	2927 (m)	
2854 (m)	2854 (m)	2854 (m)	
-	2688 (m)	-	
-	2534 (m)	2588 (m)	
2360 (m)	2360 (m)	-	Vibrasi Overtone dan Kombinasi Pita Ikatan Hidrogen Lemah
2341 (m)	2341 (m)	-	
-	2152 (m)	-	
2090 (m)	2056 (m)	-	

D. Studi Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti (¹H-NMR).

Pergeseran kimia dari C(2&4)-H, C(3&5)-H dan NCH₃ untuk semua garam hasil sintesis diukur dalam dimethylsulfoxide-*d*₆ kering pada konsentrasi yang sama (Tabel 6-8). Harga resonansi dari proton-proton ini nampak sedikit bergantung pada sifat anion.

Tabel 6. Pergeseran Kimia dari ^1H NMR (δ ppm) dalam dimetilsulfoksida- d_6 untuk Garam 1,3-Etilmetil-1,2,3-benzotriazolium

Anion	C(3,4)-H	C(2,5)-H	NCH ₃
Br ⁻	8.38	8.00	4.62
SCN ⁻	8.34	8.00	4.61
CH ₃ CO ₂ ⁻	8.02	7.54	4.60

Tabel 7. Pergeseran Kimia dari ^1H NMR (δ ppm) dalam dimetilsulfoksida- d_6 untuk Garam 1,3-Heksilmetil-1,2,3-benzotriazolium

Anion	C(3,4)-H	C(2,5)-H	NCH ₃
Br ⁻	8.38	8.00	4.62
SCN ⁻	8.34	8.00	4.61
CH ₃ CO ₂ ⁻	8.36	7.94	4.62

Tabel 8. Pergeseran Kimia dari ^1H NMR (δ ppm) dalam dimetilsulfoksida- d_6 untuk Garam 1,3-Oktilmetil-1,2,3-benzotriazolium

Anion	C(3,4)-H	C(2,5)-H	NCH ₃
Br ⁻	8.38	8.00	4.62
SCN ⁻	8.34	8.00	4.61
CH ₃ CO ₂ ⁻	8.43	7.94	4.66

Harga pergeseran kimia untuk proton-proton pada cincin imidazolium bergantung pada sifat anion dan konsentrasi (Avent, *et al.*, 1992). Pengaruh ini relatif kuat untuk H-C(2) dan relatif lemah untuk H-C(4) and H-C(5). Untuk garam imidazolium terdapat dua faktor yang mempengaruhi harga pergeseran kimia proton yakni ikatan hidrogen dan "ring stacking" (Bonhôte, *et al.*, 1996). Ikatan hidrogen menyebabkan proton bergeser ke arah medan yang lebih lemah sedangkan pemerisaian proton dari medan magnet oleh sistem aromatis akan menggeser peak proton NMR ke arah medan yang lebih tinggi (Hesse, 1984). Fenomena pergeseran ini nampak juga pada lingkaran garam benzotriazolium dengan berbagai anion seperti yang diperlihatkan dalam tabel 6-8. Pada

konsentrasi larutan dimethylsulfoxide- d_6 yang identik, pergeseran kimia proton C(2&5)H, C(3&4)H dan N-CH akan meningkat sejalan dengan meningkatnya kebasaaan anion dan kemampuannya membentuk ikatan hidrogen.

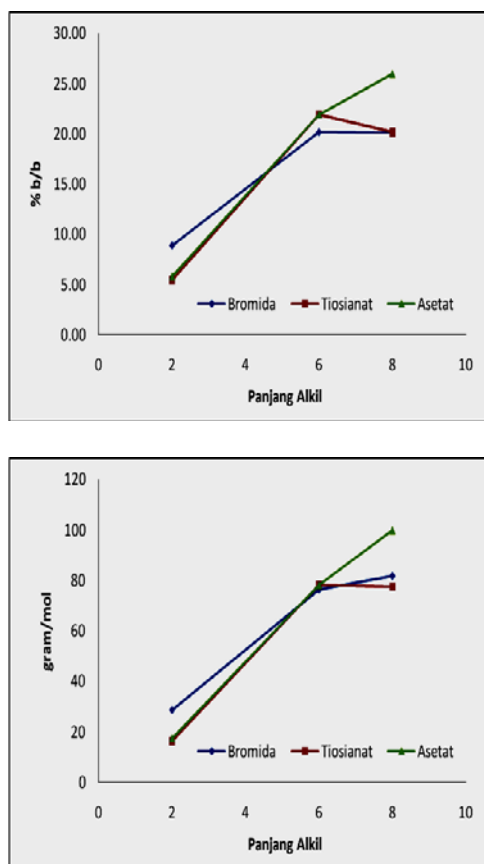
E. Studi Proses Pelarutan Selulosa.

Data kelarutan selulosa dalam berbagai cairan ionik hasil sintesis diperlihatkan pada tabel 9.

Tabel 9. Kelarutan Selulosa dalam Cairan Ionik

No	Cairan Ionik	Massa Cairan Ionik	Kelarutan (% b/b)	Kelarutan Maks. (g/mol)
1	[MEBzt] Br	0,092 gram	8,913 %	28,7
2	[MEBzt] SCN	0.022 gram	5,454 %	16,36
3	[MEBzt] CH ₃ COO	0,012 gram	5,830 %	17,56
4	[MHBzt] Br	0,275 gram	20,218 %	76,42
5	[MHBzt] SCN	0,228 gram	21,930 %	78,07
6	[MHBzt] CH ₃ COO	0,052 gram	21,923 %	78,26
7	[MOBzt] Br	0,254 gram	20,157 %	81,84
8	[MOBzt] SCN	0,116 gram	20,171 %	77,46
9	[MOBzt] CH ₃ COO	0,047 gram	25,950 %	99,93

Data kelarutan menunjukkan bahwa cairan ionik dengan kation [MEBzt]⁺ memiliki kemampuan melarutkan selulosa paling rendah yaitu sekitar 5-8 % saja, sedangkan kelarutan selulosa untuk kation [MHBzt]⁺ dan [MOBzt]⁺ relatif sama yaitu sekitar 20 %. Kelarutan selulosa dalam berbagai jenis cairan ionik berbasis garam benzotriazolium digambarkan pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Grafik Hubungan Kelarutan Selulosa versus Panjang Gugus Alkil

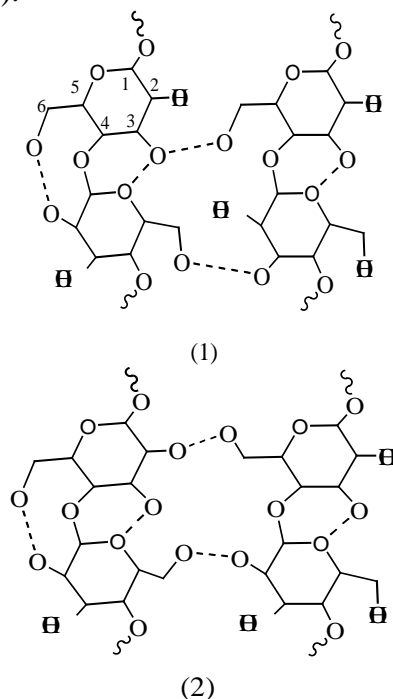
Grafik tersebut menunjukkan bahwa kemampuan cairan ionik dalam melarutkan selulosa tidak selalu sebanding dengan panjang alkil yang digunakan. Terlihat adanya penurunan kemampuan selulosa pada panjang alkil tertentu. Semakin ruah kation akan menurunkan gaya Coulomb kation anion sehingga anion lebih leluasa dalam melakukan penyerangan terhadap ikatan hidrogen selulosa. Tetapi, jenis kation yang terlalu meruah menyebabkan sulit masuknya kation dalam struktur intermolekular selulosa sehingga dapat menurunkan kelarutan.

Pengaruh jenis anion terhadap kemampuan melarutkan selulosa dalam penelitian ini tidak terlihat jelas. Pada garam berbasis kation 1,3-etilmetil-

benzotriazolium, kelarutan paling tinggi didapatkan pada cairan ionik dengan anion bromida, pada garam 1,3-heksilmetil-benzotriazolium kelarutan selulosa yang dihasilkan relatif sama. Pada penggunaan kation 1,3-oktilmetil-benzotriazolium, penggunaan anion asetat mampu melarutkan selulosa yang lebih banyak dibandingkan cairan ionik lain dengan kation yang sama.

F. Studi Struktur Selulosa.

Terdapat dua struktur selulosa yang mungkin dilihat dari jenis ikatan hidrogen intermolekularnya, yakni struktur I (1) dan II (2) seperti diperlihatkan pada **Gambar 2** (Leipner, 2002).



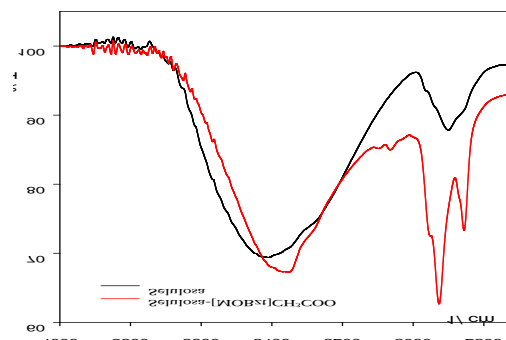
Gambar 2. Struktur Selulosa I (1) dan Selulosa II (2)

Spektra FTIR selulosa I menunjukkan dua puncak pada bilangan gelombang sekitar 1455 dan 1476 cm^{-1} yang merupakan serapan ikatan CH_2 -deformasi, sedangkan selulosa II menunjukkan satu puncak serapan ikatan

CH₂-deformasi yaitu pada bilangan gelombang 1461 cm⁻¹ dan satu puncak serapan untuk ikatan CH₂-torsion pada bilangan gelombang 1262 cm⁻¹ (Peters, 2004). Spektra FTIR selulosa yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan satu puncak serapan di sekitar 1400 cm⁻¹ yaitu pada bilangan gelombang 1431 cm⁻¹ yang merupakan puncak serapan CH₂-deformasi. Pada spektra tersebut juga teridentifikasi adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 1280 cm⁻¹. Dari data-data tersebut dapat disimpulkan bahwa selulosa yang digunakan dalam penelitian ini termasuk ke dalam jenis selulosa II. Diperkirakan bahwa ikatan hidrogen intermolekular selulosa terjadi antara gugus hidroksi pada C nomor 6 dari monomer glukosa rantai polimer selulosa dengan gugus hidroksi pada C nomor 2 monomer glukosa pada rantai selulosa lain.

Identifikasi keberhasilan proses pelarutan selulosa dilakukan dengan membandingkan spektra FTIR sampel selulosa dengan spektra FTIR larutan selulosa dalam cairan ionik. Gugus yang diidentifikasi adalah gugus CH₂ asimetris dan simetris dalam selulosa yang terletak pada bilangan gelombang antara 2700 – 3000 cm⁻¹. Pada selulosa asal yang mengandung banyak ikatan hidrogen intermolekular selulosa, gugus CH₂ teridentifikasi dalam satu puncak serapan pada bilangan gelombang 2900 cm⁻¹. Pada proses pelarutan, ikatan hidrogen selulosa diputuskan sehingga gugus CH₂ akan teridentifikasi dalam bentuk getaran ulur CH asimetris dan getaran ulur CH simetris dalam dua puncak yang berbeda (Peters, 2004). Keberhasilan proses pelarutan ini ditunjukkan pada spektra FTIR dari sembilan larutan selulosa dalam cairan ionik yang terdapat dua puncak pada bilangan gelombang sekitar

2900 cm⁻¹. Perbandingan spektra FTIR sampel selulosa dengan larutan selulosa dalam cairan ionik **Gambar 3**.



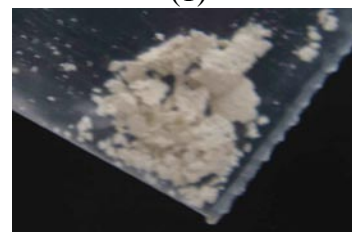
Gambar 3. Spektra FTIR Sampel Selulosa dan Larutan Selulosa-[MOBzt][CH₃COO] CH₃COO

G. Studi Proses Rekonstitusi Selulosa.

Cairan ionik yang digunakan untuk pelarutan selulosa larut dalam air, sedangkan selulosa tidak larut dalam air, sehingga selulosa dapat direkonstitusi dengan menggunakan air. Larutan selulosa dalam cairan ionik ini disimpan dalam tempat datar kemudian ditambahkan dengan air. Dalam proses rekonstitusi ini terbentuk lembaran selulosa, namun karena rapuh selulosa yang terbentuk berupa serbuk seperti diperlihatkan pada **Gambar 4**.



(1)

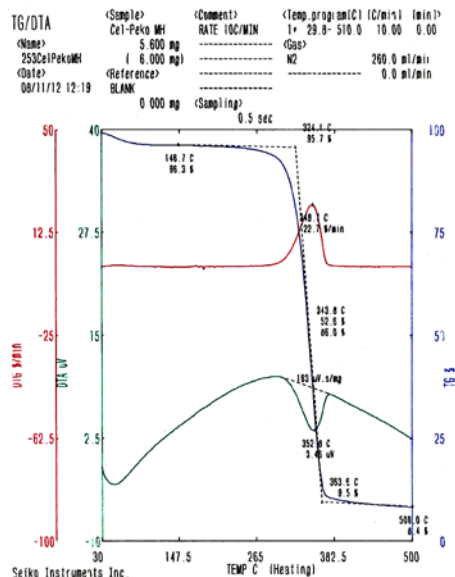


(2)

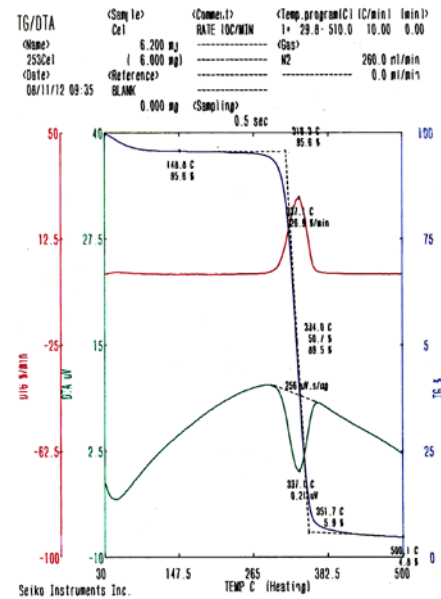
Gambar 4. Rekonstitusi Selulosa, (1) Proses Rekonstitusi Selulosa (2) Selulosa Hasil Rekonstitusi

H. Studi Sifat Termal Selulosa Hasil Rekonstitusi.

Analisis sifat termal melalui studi termogravimetri (*thermogravimetry*) dan analisis termal terdiferensiasi (*differential thermal analysis*) TG-DTA yang dilakukan terhadap selulosa sebelum melalui proses pelarutan menunjukkan bahwa temperatur dekomposisi berada pada suhu 334,0 °C dengan residu sebanyak 4,8 % pada suhu 500 °C. Data termogram selulosa hasil rekonstitusi menunjukkan temperatur dekomposisi berada pada suhu 343,8 °C dengan residu sebanyak 8,4 % pada suhu 500 °C. Data tersebut menunjukkan adanya kenaikan suhu dekomposisi serta kenaikan residu dekomposisi. Data TG-DTA tersebut menunjukkan bahwa selulosa hasil rekonstitusi mempunyai kestabilan termal yang lebih tinggi. Hal ini dimungkinkan karena adanya penyusunan ulang struktur selulosa. **Gambar 5** menunjukkan termogram dari selulosa sebelum dan sesudah proses pelarutan dan rekonstitusi.



(1)



(2)

Gambar 5. Termogram (1) Selulosa Setelah Melalui Proses Pelarutan dan Rekonstitusi Menggunakan Cairan Ionik dan (2) Selulosa Awal

I. Studi Struktur Permukaan Selulosa.

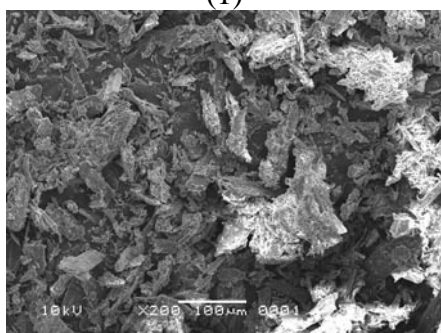
Studi struktur permukaan selulosa menggunakan mikroskop pemayaran elektron (*scanning electron microscope*, SEM) dengan perbesaran 200x menunjukkan bahwa selulosa hasil rekonstitusi mempunyai ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan selulosa awal. Hasil ini membuktikan bahwa telah terjadi proses pelarutan selulosa dalam cairan ionik. Pengaruh proses pelarutan tersebut mengakibatkan berkurangnya ukuran partikel selulosa. Selulosa awal mempunyai ukuran sekitar 75 – 100 µm sedangkan selulosa setelah melalui proses pelarutan mempunyai ukuran partikel kurang dari 50 µm.

Gambar 6 memperlihatkan hasil pemotretan SEM terhadap selulosa sebelum dan sesudah proses pelarutan

dan rekonstitusi selulosa pada perbesaran 200x.



(1)



(2)

Gambar 6. Gambar SEM, (1) Selulosa Awal (2) Selulosa Setelah Melalui Proses Pelarutan dan Rekonstitusi Menggunakan Cairan Ionik

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa terdapat kecenderungan peningkatan kelarutan selulosa seiring dengan makin panjangnya gugus alkil dalam kation benzotriazolium, pengaruh jenis anion pada cairan ionik tidak terlihat jelas terhadap kelarutan selulosa, proses pelarutan dan rekonstitusi selulosa menggunakan cairan ionik meningkatkan kestabilan termal dan memperkecil ukuran partikel dari selulosa.

Untuk mengetahui gambaran lebih jelas mengenai penggunaan cairan ionik garam 1,3-alkilmetil-1,2,3-benzotriazolium pada proses pelarutan dan rekonstitusi selulosa, perlu dilakukan penelitian lanjut dengan menggunakan

selulosa *pulp*, sehingga gambaran struktur selulosa sebelum dan sesudah proses pelarutan dan rekonstitusi dapat lebih dipahami. Perlu juga dilakukan studi penggunaan cairan ionik ini pada pelarutan dan rekonstitusi derivat selulosa lainnya seperti selulosa asetat dan selulosa nitrat, juga terhadap polimer alam lainnya seperti chitin dan chitosan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih disampaikan pada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (DP2M) Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (Dirjen Dikti) yang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah Penelitian Fundamental Tahun Anggaran 2008.

DAFTAR PUSTAKA

- Anthony, J. L., Brennecke, J. F., Holbrey, J. D., Maginn, E. J., Mantz, R. A., Rogers, R. D., Trulove, P. C., Visser, A. E., dan Welton, T. (2003). *Physicochemical Properties of Ionic Liquids* dalam *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid dan T. Welton (Eds.), Wiley Verlag, Frankfurt.
- Avent, A. G., Chaloner, P. A., Day, M. P., Seddon, K. R. and Welton, T. (1992). *Proceeding of the 8th International Symposium on Molten Salts*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Proceeding Volume 92-16, hlm. 98-133.
- Boche, G., Andrews, P., Harms, K., Marsh, M., Rangappa, S., Kanchugarakoppal, S., dan Willeke, C. (1996). "Crystal and Electronic Structure of Stable Nitrenium Ions. A Comparison with Structurally Related Carbenes", *J. Am. Chem. Soc.* 118, 4925.
- Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., dan

- Gratzel, M., (1996), "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", *Inorg. Chem.*, 35, 1168-1178.
- Forsyth, A.S. dan MacFarlane, D.R., (2003), "1-Alkyl-3-methylbenzotriazolium Salts: Ionic Solvents and Electrolytes", *J. Mater. Chem.*, 13, 2451-2456.
- Hermanutz, F., Meister, F., dan Uerdinger, E. (2006). "A New Developments in the Manufacture of Cellulose fibers with ionic liquids". *Chemical Fibers International*. 342-344.
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1984). *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, 2nd ed.*; Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- Koel, M. (2000). *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 49, 145.
- Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7264.
- Leipner, H. (2002). *Salzhydratschmelzen als Lösemedien für Cellulose und Cellulosederivate*. Disertasi. pada Fakultas für Chemie und Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg Jerman.
- Maase, M., Massonne, K., dan Uerdinger, E. (2006). "Solution of Cellulose in Ionic Liquids". [Online]. Tersedia: http://www.sigmaaldrich.com/aldrich/brochure/al_chemfile_v6_n9.pdf [26 Juli 2008]
- Masahiro, H., Kiyoshi, Y. dan Masayoshi, K., (1976). "Esters of Phosphorus Oxy Acids as Alkylating Agents. IV. N-Alkylation of Imidazole and its Analogs with Alkyl Esters of Phosphonic and Phosphonic Acids". *Bull. Chem. Soc. Japan*. 49(1), 283.
- Mudzakir, A., (2004). "Zur Chemie des carbenanalogen 1,3-Dimethyl-1,2,3-benzotriazolium-iodid". Disertasi pada Fakultät fuer Verfahrens und System Technik der Universitaet Magdeburg Jerman.
- Olivier H dan Magna L. (2002). "Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions." *J. Mol. Cat. A*. 419, 182-183
- Peters, J. (2004). *Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösemitteln*. Disertasi pada Fakultät für Chemie und Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg Jerman.
- Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J. E. L.; de Souza, R. F.; Dupont, J. (1998). *J. Chim. Phys.* 95, 1626.
- Swatloski, R. P., Spear, S K., Holbrey, J. D., dan Rogers R. D. (2002). "Dissolu-tion of Cellose with Ionic Liquids" . *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974.