

Skripsi

**SINTESIS POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER
METAKRILAMIDA KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI PENGIKAT SILANG**

ANNISYAH APRILIA ACHMAN

H311 16 306



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2022**

**SINTESIS POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER
METAKRILAMIDA KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI PENGIKAT SILANG**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar sarjana sains*

Oleh:

ANNISYAH APRILIA ACHMAN

H31116306



MAKASSAR

2022

LEMBAR PENGESAHAN (TUGAS AKHIR)

**SINTESIS POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER
METAKRILAMIDA KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI PENGIKAT SILANG**

Disusun dan diajukan oleh:

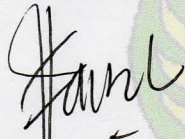
ANNISYAH APRILIA ACHMAN

H31116306

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka Penyelesaian Studi Program Srajana Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin pada tanggal 18 Februari 2022 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,



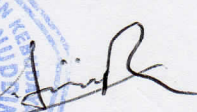

Dr. St. Fauziah, M.Si
NIP. 19720202 199903 2 002

Pembimbing Pertama,



Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil
NIP. 19571115 198810 2 001

Ketua Departemen Kimia,

Dr. Abd. Karim, M.Si
NIP. 19620710 198803 1 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Annisyah Aprilia Achman
NIM : H311 16 306
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul:

SINTESIS POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER
METAKRILAMIDA KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN TRIMETAKRILAT
SEBAGAI PENGIKAT SILANG

Adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila di kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 14 Februari 2022

Yang menyatakan,



Aprilia Achman

LEMBAR PERSEMBAHAN

Healing, healing, healing... tapi jangan Hilang

Selesaikanlah apa yang telah dimulai. Lelah itu PASTI. Ketika lelah, beristirahatlah
seberapa lama yang kau mau lalu kembali untuk menyelesaikan semuanya~
salam *Chemistry* ☺

Jangan merasa takut, sedih dan sendiri karena ALLAH SWT selalu kebersamai.
"Cukuplah ALLAH menjadi penolong kami dan ALLAH adalah sebaik-baik pelindung"
-QS. Ali Imran [3: 173].

Banyak-banyak bersyukur untuk semua kenikmatan dan kejadian yang telah diberi oleh
ALLAH SWT.
"maka nikmat TUHAN manakah yang kamu dustakan?"
-QS. Ar-Rahman [55: 13]

*Karya ini kupersembahkan untuk semua pihak yang selalu mendukung, mendo'akan dan
membersamai. Semoga ALLAH SWT. membalas kebaikan kalian.*

PRAKATA

Assalamu 'Alaykum Warohmatulloohi Wabarokaatuh,

Alhamdulillah Robbil 'Alamin washsholaatu wassalaamu' 'ala Rosulillaah, senantiasa penulis mengucapkan syukur kepada Allah SWT atas limpahan nikmat kesehatan, baik sehat fisik maupun akal pikiran, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul “**Sintesis Polimer Bercetakan Molekul Di-(2-etilheksil)ftalat Menggunakan Monomer Metakrilamida Kombinasi Trimetilolpropan Trimetakrilat sebagai Pengikat Silang**” sebagai salah satu syarat guna memperoleh gelar Sarjana Sains, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin.

Penulis menyadari bahwa betapa banyaknya hambatan dan beratnya menyelesaikan tugas ini. Tugas ini tidak akan selesai tanpa dukungan dan bantuan dari berbagai pihak, oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang tulus kepada:

1. ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** selaku pembimbing utama dan pembimbing akademik penulis, serta ibu **Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil** selaku pembimbing pertama dan pembimbing akademik penulis yang dengan sabar telah meluangkan waktu, materi, tenaga, pikiran serta masukannya dalam mengarahkan penulis mulai dari penyusunan proposal hingga tersusunnya skripsi ini. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
2. tim penguji sarjana, ibu **Dr. Seniwati Dali, M.Si** selaku ketua penguji dan bapak **Dr. Syahrudin Kasim, M.Si** selaku sekretaris penguji, terima kasih atas saran dan masukannya. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
3. ketua Departemen Kimia, bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si**, dan sekretaris

Departemen Kimia, ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si**, serta seluruh dosen Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin yang telah membagi ilmu kepada penulis selama menempuh pendidikan. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.

4. para staf dan seluruh analis Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, terkhusus bapak **Sugeng Asrofin, STP**, selaku analis Laboratorium Kimia Fisika dan Laboratorium Kimia Terpadu (UV-Vis) serta ibu **Kartini, S.Si**, selaku analis Laboratorium Kimia Terpadu (FTIR). Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
5. teristimewa kedua orang tua tercinta penulis ayahanda **Achman Achlan Pane** dan ibunda **Fatmawati** atas segala perhatian, kasih sayang, waktu, materi, pengorbanan, motivasi serta do'a yang tulus yang tiada henti kepada penulis serta kakek **Alm. Achlan Pane**, nenek ibu **Almh. Nurhaeda** dan nenek **Hj. Hamida Sahabu** yang selalu mendukung dan mendo'akan. Adik penulis **Aulia Azizul Hakim** yang juga selalu mendo'akan dan menjadi teman cerita, serta seluruh keluarga penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang senantiasa memberikan dorongan kepada penulis.
6. teman-teman seangkatan **Kimia 2016**, terkhusus saudara-saudariku **Kromofor 2016** salam "TOTALITAS HINGGA AKHIR", kakak-kakak 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 dan 2015 serta adik-adik 2017, 2018, 2019 dan 2020 yang tak sempat kusebutkan satu persatu.
7. sahabat dan *second family* **ExactFive** bunda **Emyliana**, bapak **Andi Abdillah** serta teman-teman terkhusus yang senantiasa menemani penulis

dimana dan kapanpun disaat gegana (gelisah, galau tapi tidak merana), memberikan *support* serta selalu mendo'akan untuk melewati suka maupun duka dari saat menjadi MaBa sampai penelitian. Kalian *amazing people*.

8. **Afhdhaliatul Khumairah** selaku *partner* lintas laboratorium penelitian dan teman seperjuangan menyelesaikan tugas akhir, teman diskusi, cerita dan lainnya. *Strong woman*.
9. sobat **Jajan dan Jalan** dan kawan diskusi di kampus **Ena-enaSquad** karena telah memberikan warna-warni pada pengalaman dan kenangan.
10. kakak-kakak, adik-adik satu lab penelitian terkhusus **KFSquad16** untuk saran dan bantuannya selama ini.
11. teman angkatan 2016 di **KM FMIPA Unhas** untuk segala cerita dan kenangan yang baik. USE YOUR MIND BE THE BEST. Salam “SEPERTI SEHARUSNYA”.
12. squad **KKN 102 Pattallikang**, teman dari berbagai jurusan di Unhas disatukan di Desa Pattallikang yang menjadi bagian dalam perjalanan hidup penulis.

Semoga segala bimbingan, arahan, bantuan, serta motivasi yang telah diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini mendapat balasan pahala dan tercatat sebagai amal ibadah di sisi Allah SWT. Aamiin. Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih sangatlah jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang sifatnya membangun senantiasa penulis harapkan demi kesempurnaan skripsi ini.

Penulis,

2022

ABSTRAK

Polimer bercetakan molekul (PBM) atau *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) merupakan material sintetis cerdas karena memiliki kemampuan mengenal secara selektif terhadap molekul target. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis, karakterisasi dan analisis kinerja dari MIP. Material MIP disintesis menggunakan di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) sebagai molekul cetakan, monomer metakrilamida (MAAM) yang dikombinasikan dengan trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) sebagai pengikat silang dengan metode polimerisasi presipitasi. Material MIP dikarakterisasi dengan instrumen SEM-EDS, spektrometer FTIR dan spektrofotometer UV-Vis. Variabel uji kemampuan adsorpsi material MIP terhadap senyawa DEHP adalah waktu dan konsentrasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MIP yang telah disintesis berupa padatan kasar berwarna putih serta bertekstur kaku. Karakterisasi dengan instrumen EDS menunjukkan adanya penurunan persen massa C dan persen atom C yang menandakan terbentuknya MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM_(TE) dan morfologi permukaan yang dikarakterisasi dengan instrumen SEM yaitu tersusun dari butiran-butiran kecil yang cenderung seragam dan terdapat pori. Ikatan yang berpengaruh pada pembentukan polimer yang dikarakterisasi dengan FTIR yaitu -NH, -CH, -C=O dan -C=C. Karakterisasi dengan instrumen SAA menunjukkan luas permukaan MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM_(TE) yaitu 362,0731 m²/g, total volume pori 0,4423 cm³/g dan radius pori rata-rata 4,8892 nm yang menandakan material mesopori. Kapasitas adsorpsi MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM_(TE) sesuai dengan isothermal adsorpsi Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 0,34 mg/g.

Kata kunci: Polimer, Metakrilamida, Di-(2-etilheksil)ftalat, *Molecularly Imprinted Polymer*, Trimetilolpropan Trimetakrilat.

ABSTRACT

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) is a smart synthetic material because that has a function selective identification capability and sensitive to target molecules. This study aims to synthesize, characterize and analyze the performance of MIP. MIP material was synthesized using di-(2-ethylhexyl)phthalate as a template molecule, methacrylamide (MAAM) monomer combined with a crosslinker of trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) by precipitation polymerization method. MIP materials were characterized by SEM-EDS instrument, FTIR spectrometer, and UV-Vis spectrophotometer. The adsorption ability of MIP material on DEHP compounds was determined as a function of a time and concentration. The synthesized MIP was in the form of a white coarse solid with a stiff texture. Characterization with the EDS instrument showed a decrease in mass percent of C and percent of C atoms which indicated the formation of MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM_(TE) and the surface morphology characterized by the SEM instrument was composed of small grains that tend to be uniform and have pores. The bonds that affect the formation of polymers characterized by FTIR spectrometer are –NH, –CH, –C=O and –C=C. Characterization with the SAA instrument showed a surface area of MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM_(TE) which was 362.0731 m²/g, a total pore volume was 0.4423 cm³/g and an average pore radius was 4.8892 nm which indicated a mesoporous material. The adsorption capacity of MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM_(TE) match the Freundlich adsorption isotherm with the adsorption capacity value of 0.34 mg/g.

Keyword: Polymer, Methacrylamide, Di-(2-ethylhexyl)phthalate, Molecularly Imprinted Polymer, Trimethylolpropane Trimethacrylate.

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	v
ABSTRAK.....	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah.....	6
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	6
1.3.1 Maksud Penelitian.....	6
1.3.2 Tujuan Penelitian	7
1.4 Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	8
2.1 Kemasan Makanan dan Minuman Berbahan Plastik.....	8
2.2 Senyawa DEHP (Di-(2-etilheksil)ftalat).....	9
2.3 Polimer Bercetakan Molekul dan Aplikasinya.....	11
2.4 Bahan-bahan Utama untuk Sintesis Polimer Bercetakan Molekul.....	13
2.5 Mekanisme Polimerisasi	20

2.6	Metode Polimerisasi Presipitasi	23
2.7	Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul	25
2.8	Adsorpsi	26
BAB III METODE PENELITIAN.....		29
3.1	Bahan Penelitian.....	29
3.2	Alat Penelitian.....	29
3.3	Waktu dan Tempat Penelitian	29
3.4	Prosedur Penelitian.....	30
3.4.1	Sintesis MIP dan NIP	30
3.4.2	Karakterisasi MIP dan NIP.....	31
3.4.2.1	Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan SEM-EDS.....	31
3.4.2.2	Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan FTIR.....	31
3.4.2.3	Karakterisasi MIP Menggunakan SAA.....	31
3.4.3	Pembuatan Larutan Standar DEHP 100 mg/L.....	31
3.4.4	Uji Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP	31
3.4.4.1	Pengaruh Waktu terhadap Kemampuan Adsorpsi DEHP oleh MIP	32
3.4.4.2	Pengaruh Konsentrasi terhadap Kemampuan Adsorpsi MIP.....	32
3.4.5	Penentuan Kapasitas Adsorpsi MIP.....	32
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		34
4.1	Sintesis Polimer Bercetakan Molekul (MIP).....	34
4.2	Karakterisasi MIP dan NIP.....	35
4.2.1	Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan EDS.....	36
4.2.2	Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan SEM.....	38

4.2.3 Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan FTIR.....	39
4.2.4. Karakterisasi MIP Menggunakan SAA.....	41
4.3 Uji Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP.....	44
4.3.1 Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP.....	45
4.3.2 Pengaruh Konsentrasi terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP...	45
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	49
5.1 Kesimpulan.....	49
5.2 Saran.....	49
DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN.....	58

DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
1. Data Uji senyawa DEHP pada ekstrak pelarut campuran metanol:asam asetat (9:1) dengan instrumen spektrofometer UV.....	34
2. Data EDS untuk NIP_MAAM-co-TRIM, MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(BE) dan MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	37
3. Data bilangan gelombang karakterisasi FTIR untuk monomer MAAM, NIP_MAAM-co-TRIM, MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(BE) dan MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	40
4. Data hasil karakterisasi dengan instrumen SAA.....	42
5. Data parameter adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE) yang diperoleh dari kurva isoterma adsorpsi Langmuir dan isoterma adsorpsi Freundlich.....	47

DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Struktur DEHP	10
2. Tahapan sintesis MIP	12
3. Struktur MAAM.....	15
4. Struktur TRIM.....	17
5. Struktur inisiator AIBN	18
6. Mekanisme tahap inisiasi	21
7. Mekanisme tahap propagasi	21
8. Mekanisme tahap terminasi	22
9. Skema reaksi sintesis MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM, (a) tahap prapolimerisasi, (b) tahap polimerisasi dan (c) tahap ekstraksi.....	35
10. Morfologi permukaan dengan perbesaran 20.000x untuk (a) NIP_MAAM-co-TRIM, (b) MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(BE) (c) MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	38
11. Spektrum FTIR (a) monomer MAAM, (b) NIP_MAAM-co-TRIM, (c) MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(BE) , (d) MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	39
12. Hubungan tekanan relatif terhadap volume N ₂ yang teradsorpsi pada MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	42
13. Hubungan diameter pori rata-rata terhadap volume pori kumulatif N ₂ yang teradsorpsi pada MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	42
14. Kemampuan adsorpsi DEHP oleh MIP dan NIP.....	44
15. Pengaruh waktu terhadap jumlah DEHP yang diadsorpsi oleh MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	45
16. Pengaruh konsentrasi terhadap jumlah DEHP yang diadsorpsi oleh MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	46

17. Kurva isothermal adsorpsi Langmuir (a) dan Freundlich (b) dari adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	46
18. Kurva non linear MIP_DEHP_MAAM-co-TRIM _(TE)	48

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
1. Skema 1. Sintesis Polimer Bercetakan Molekul DEHP Menggunakan Metode Polimersisasi Presipitasi.....	58
2. Bagan Kerja.....	59
3. Daftar Spektrofotometer UV-Vis.....	64
4. Perhitungan	67
5. Foto Hasil Penelitian.....	72
6. Karakterisasi EDS.....	75
7. Karakterisasi FTIR.....	78
8. Karakterisasi SAA.....	82
9. Contoh Perhitungan Nilai Kapasitas Adsorpsi berdasarkan Model Persamaan Isotermal Adsorpsi Langmuir dan Isotermal Adsorpsi Freundlich	86

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/singkatan	arti
(BE)	Belum Ekstraksi
(TE)	Telah Ekstraksi
AIBN	2,2-azobisisobutironitril
cm ³ /g	sentimeter kubik per gram
DEHP	Di-(2-etilheksil)ftalat
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
m ² /g	meter persegi per gram
MAAM	Metakrilamida
mg/L	miligram per liter
mg/g	milligram per gram
MIP	<i>Molecular Imprinted Polymer</i>
N ₂	Gas Nitrogen
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i>
nm	nanometer
PBM	Polimer Bercetakan Molekul
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
TRIM	Trimetilolpropan Trimetakrilat
UV-Vis	<i>Ultra Violet-Visible</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kemasan makanan dan minuman dilihat dari sisi “*food safety*” bukan hanya sekedar pembungkus tetapi juga sebagai pelindung agar makanan dan minuman yang akan dikonsumsi tersebut aman. Kemasan pada makanan dan minuman memiliki beberapa fungsi antara lain untuk kesehatan, pengawetan, penyeragaman, kemudahan distribusi dan penyimpanan, promosi serta informasi (Sulchan dan Endang, 2007). Menurut Kaihatu (2014), fungsi paling mendasar dari kemasan makanan dan minuman adalah sebagai wadah dan pelindung produk dari kerusakan-kerusakan baik kerusakan fisik maupun kerusakan secara kimiawi dan biologi, sehingga lebih mudah disimpan, diangkut, distribusikan, dipromosikan dan dipasarkan. Kemasan makanan dan minuman yang paling sering dijumpai saat ini salah satunya adalah plastik. Kemasan plastik dalam dua dasawarsa terakhir telah menggantikan kemasan kaleng dan kaca secara signifikan sebagai kemasan makanan dan minuman. Kemasan plastik memiliki beberapa keunggulan seperti sifatnya yang kuat, ringan, tahan atau *inert*, tidak karatan, dapat diberi warna, fleksibel serta bersifat termoplastik (Sulchan dan Endang, 2007).

Menurut Ilmiawati dkk. (2017) plastik merupakan suatu bahan polimer sintetis atau polimer buatan. Bahan kemasan plastik diproduksi melalui proses polimerisasi (Sulchan dan Endang, 2007). Polietilena tereftalat (PET) adalah salah satu jenis plastik polimer sintetis yang paling banyak digunakan sebagai wadah atau botol minuman karena sifatnya yang kuat sebagai penghalang air (Safitri, 2011).

Botol PET contohnya adalah botol plastik yang jernih seperti botol air mineral, jus dan hampir semua jenis botol plastik lainnya yang diberi kode 1 dimana bahan ini sangat disarankan atau direkomendasikan hanya untuk sekali pakai karena apabila digunakan berulang kali akan mengeluarkan senyawa yang bersifat karsinogenik (Amin, 2009). Pendapat lain disampaikan oleh Safitri (2011), bahwa botol PET direkomendasikan hanya sekali pakai karena dapat mengakibatkan lapisan pada botol meleleh dan keluar zat yang bersifat karsinogenik bila dipakai secara berulang kali dan ketika digunakan untuk menyimpan minuman yang bersuhu hangat ataupun panas.

Bahaya dapat terjadi karena air mineral atau minuman lain umumnya dikemas dalam botol jenis PET dengan bahan pemlastis seperti di-(2-etilheksil)ftalat atau DEHP (ECPI, 2009). Senyawa DEHP adalah turunan ftalat (*phthalate*) yang paling umum dan paling banyak digunakan sebagai *plasticizer* atau pemlastis di berbagai industri (Shaikh dkk., 2012). Kandungan DEHP pada bahan pembuatan botol plastik memiliki variasi tetapi, umumnya sebesar 30% (b/b) sehingga, botol PET yang memiliki bobot 18,9854 gram mengandung DEHP sebesar 5,6956 gram. Jumlah tersebut dapat menyebabkan minuman terkontaminasi dengan kelarutan senyawa DEHP dalam air sebesar 40 ppb (Yalkowsky dan He, 2003). Menurut Montuori dkk. (2008), botol PET dapat melepas senyawa DEHP disebabkan oleh pemanasan dan penyimpanan dalam waktu yang lama. Senyawa DEHP dapat terbebas atau terlepas dari plastik dan menguap dengan mudah, sehingga senyawa DEHP dapat mencemari makanan dan minuman (Ilmiawati dkk., 2017). Berdasarkan Peraturan Kepala BPOM RI Tahun 2011 tentang Pengawasan Kemasan Pangan, senyawa tersebut diizinkan untuk digunakan dengan syarat batas migrasi 1,5 mg/L karena sangat berpotensi menyebabkan kanker pada manusia.

Senyawa DEHP merupakan suatu senyawa karsinogenik yang dianalisis pada produk makanan dan minuman serta memiliki beberapa metode analisis yang bervariasi dengan keunggulan masing-masing. Suatu senyawa sebelum dianalisis akan dipreparasi dan salah satu metodenya yakni ekstraksi fasa padat atau *Solid Phase Extraction* (SPE). Ekstraksi fasa padat adalah metode yang banyak digunakan oleh para peneliti sebagai metode baru untuk preparasi sampel karena memiliki langkah kerja yang lebih sederhana (Hennion, 1999; Muchtaridi dan Musfiroh, 2012) dan ramah lingkungan (Sellergen, 2001). Namun, ekstraksi fasa padat dapat menyebabkan ekstraksi bersama pengotor yang mengganggu selektivitas analit target karena penerapan adsorben tradisional yang tidak selektif (Chen dkk., 2017) dan adsorben kurang selektif untuk ion logam (Zwir-Ferenc dan Biziuk, 2006). Ekstraksi fasa padat adalah teknik ekstraksi satu atau lebih komponen (analit) antara dua fasa yaitu fasa padat (sorben) dan cairan atau gas (Poole, 2003; Zwir-Ferenc dan Biziuk, 2006). Adsorben yang akan digunakan pada metode ekstraksi fasa padat untuk proses pemisahan dan pemurnian sebaiknya menggunakan adsorben yang selektif (Ansari dan Ghorbani, 2016; Vasapollo dkk., 2010).

Adsorben selektif yang dimaksud adalah *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) atau polimer bercetakan molekul. Polimer sintetik ini dikenal sebagai material cerdas karena dapat mengenal molekul target secara spesifik. Material MIP dapat diaplikasikan sebagai bahan sensor kimia yang memiliki keunggulan yaitu lebih tahan terhadap suhu maupun pH tinggi dan dapat digunakan untuk jumlah sampel yang banyak (Vasapollo dkk., 2011; Yang dkk., 2014). Material MIP merupakan suatu polimer yang berpori atau berongga (Saputra dkk., 2013) dan dapat disintesis berdasarkan reaksi polimerisasi dengan menggunakan monomer fungsional, molekul

cetakan, pengikat silang, inisiator dan pelarut porogen. Polimer tidak bercetakan molekul atau *non Imprinted Polymer* (NIP) juga disintesis untuk dibandingkan karakteristik dan kinerjanya dengan MIP serta tanpa diekstraksi (Freitas, 2015).

Polimer yang telah disintesis selanjutnya diekstraksi untuk melepaskan molekul cetakan (Saputra dkk., 2013). Polimer yang telah diekstraksi akan memiliki rongga dan sisi pengikatan yang spesifik, bentuk, ukuran dan gugus fungsi yang sesuai dengan molekul cetakan (Tristi dan Muchtaridi, 2018). Interaksi antara monomer fungsional dan molekul cetakan menjadi dasar pada proses sintesis (Caro dkk., 2006). Gugus fungsi pada monomer fungsional dan molekul cetakan akan berinteraksi membentuk kompleks pada tahap pra polimerisasi, tahap ini sangat penting dalam melakukan suatu sintesis polimer bercetakan molekul (Adumitrachioaie dkk., 2018).

Metakrilamida (MAAM) adalah prekursor dari metil metakrilat (MMA) yang merupakan salah satu monomer fungsional yang sering digunakan dalam sintesis polimer bercetakan molekul karena monomer MAAM dapat bertindak sebagai akseptor ikatan hidrogen dengan molekul cetakan (Hasanah dkk., 2019). Material MIP berhasil disintesis oleh Shaikh dkk (2012) dengan menggunakan monomer MAAM. Hasanah dkk., (2020) telah melakukan sintesis polimer bercetakan molekul diazepam dengan kombinasi monomer fungsional yakni MMA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MIP dengan kombinasi monomer fungsional MMA baik karena tingkat afinitas MIP kombinasi monomer fungsional MMA tinggi.

Pengikat silang (*cross-linker*) juga sangat penting karena mempengaruhi selektivitas dalam sintesis polimer bercetakan molekul. Trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) merupakan salah satu pengikat silang yang biasa digunakan (Yan dan Row, 2006). Senyawa TRIM lebih unggul karena memiliki densitas yang tinggi dibanding

pengikat silang lainnya (Gunawan, 2019; Vasapollo dkk., 2011). Gunawan (2019) telah melakukan sintesis MIP dengan kombinasi pengikat silang TRIM dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa polimer bercetakan molekul yang dihasilkan memiliki selektivitas yang tinggi terhadap molekul cetakan. Pengikat silang yang akan digunakan untuk sintesis polimer bercetakan molekul harus tepat, tetapi metode polimerisasi juga perlu diperhatikan agar diperoleh polimer bercetakan molekul yang diharapkan yaitu jumlahnya banyak, memiliki struktur yang kaku dan selektivitas adsorpsi yang tinggi (Gafur, 2020).

Metode polimerisasi yang sering digunakan dalam sintesis MIP yakni metode polimerisasi adisi, polimerisasi kondensasi, polimerisasi ruah, polimerisasi presipitasi dan lain-lain. Polimerisasi ruah merupakan metode polimerisasi yang sering digunakan, tetapi memiliki kapasitas rendah dan aksesibilitas sisi yang buruk untuk molekul cetakan serta proses penghancuran dan penyaringan dapat merusak sisi MIP. Polimerisasi presipitasi merupakan salah satu metode polimerisasi yang sering digunakan dalam sintesis MIP karena MIP yang dihasilkan memiliki ukuran dan bentuk yang seragam (Jing dkk., 2007). Metode polimerisasi presipitasi mudah dalam pengerjaannya dan ukuran partikel yang dihasilkan seragam yakni sekitar 0,3-10 μm , distribusi letak pengikatan yang lebih homogen, persentase hasil polimer dan konstanta afinitas yang tinggi serta dapat mengurangi kerusakan pada MIP yang disebabkan proses penggerusan dan pengayakan yang dilakukan pada metode polimerisasi ruah tetapi tidak dilakukan pada metode polimerisasi presipitasi (Cacho dkk., 2004; Yan dan Row, 2006).

Berdasarkan uraian tersebut, maka penelitian tentang sintesis polimer bercetakan molekul DEHP dengan menggunakan monomer MAAM dan pengikat

silang TRIM melalui metode polimerisasi presipitasi akan dilakukan untuk memperoleh polimer bercetakan DEHP yang lebih baik untuk digunakan sebagai adsorben pada proses ekstraksi maupun aplikasi lainnya. Material MIP yang dihasilkan dikarakterisasi dengan instrumen serta kemampuannya dalam mengadsorpsi senyawa di-2(etilheksil)ftalat (DEHP) yang akan dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dari penelitian ini adalah:

1. apakah polimer bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) dapat disintesis menggunakan kombinasi monomer metakrilamida (MAAM) dan pengikat silang trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi?
2. bagaimana karakteristik dari MIP yang disintesis?
3. berapakah waktu optimum adsorpsi MIP terhadap DEHP?
4. bagaimana kapasitas adsorpsi MIP terhadap DEHP berdasarkan pengaruh konsentrasi?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud dari penelitian ini adalah mensintesis polimer bercetakan molekul atau *molecularly imprinted polymers* (MIP) di-(2-etilheksil)ftalat menggunakan monomer metakrilamida kombinasi trimetilolpropan trimetakrilat sebagai pengikat silang dengan metode polimerisasi presipitasi.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. mensintesis polimer bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) menggunakan kombinasi metakrilamida (MAAM) dan pengikat silang trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi.
2. menganalisis hasil karakterisasi dari MIP yang disintesis.
3. menentukan waktu optimum adsorpsi MIP terhadap DEHP.
4. menentukan kapasitas adsorpsi MIP terhadap DEHP berdasarkan pengaruh konsentrasi.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang cara mensintesis MIP DEHP menggunakan monomer metakrilamida kombinasi trimetilolpropan trimetakrilat sebagai pengikat silang dengan metode polimerisasi presipitasi dan menghasilkan material cerdas yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben atau fasa diam pada SPE, maupun diaplikasikan dalam proses pemurnian, serta sensor kimia.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kemasan Makanan dan Minuman Berbahan Plastik

Bagian di industri global yang sangat penting salah satunya ialah bagian pengemasan. Pengemasan adalah suatu aktivitas membungkus atau menutup suatu produk. Produk khususnya produk minuman dan makanan yang dijual di pasaran dalam kondisi tanpa kemasan hampir tidak pernah ditemui. Hal tersebut terjadi karena kemasan memiliki beberapa fungsi yaitu melindungi produk terhadap pengaruh fisik, kimiawi dan biologis, mempertahankan keawetan dan mutu produk, memudahkan penanganan dan distribusi, sebagai media informasi dan media promosi, memberikan informasi untuk konsumen seperti penggunaan, kandungan dan penyimpanan serta memberi bentuk dan daya tarik produk (Departemen Kesehatan Indonesia, 2013; Sucipta dkk., 2017).

Menurut Yuyun dan Gunarsa (2011), beberapa jenis bahan kemasan yang sering digunakan untuk mengemas makanan dan minuman yakni gelas atau kaca, logam yang merupakan bahan utama dari kaleng aluminium dan *aluminium foil*, kertas karton serta plastik. Dari beberapa bahan tersebut, kemasan berbahan plastik yang paling banyak digunakan untuk mengemas makanan dan minuman. Hal tersebut disebabkan sifat dari plastik yang kuat, mudah dibentuk dan tidak kaku (fleksibel), tidak berkarat atau korosif, murah serta mudah didapatkan. Selain hal tersebut, plastik yang merupakan bahan polimer sintesis sangat praktis dalam penggunaannya sebagai pengemas makanan dan minuman. Namun, tidak semua jenis plastik dapat digunakan

sebagai pengemas makanan dan minuman (Yuyun dan Gunarsa, 2011; Ilmiawati dkk., 2017).

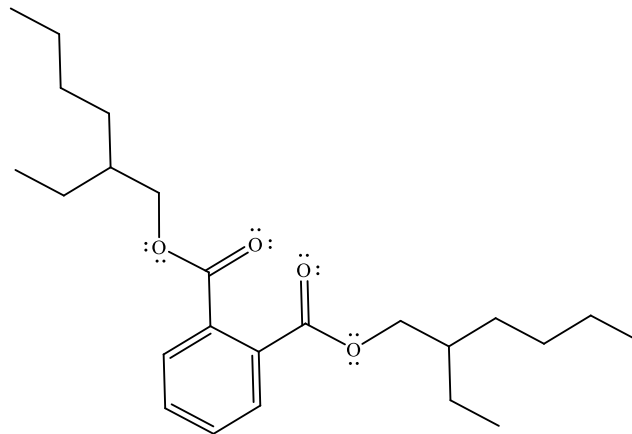
Beberapa jenis plastik yang cukup aman digunakan sebagai kemasan yaitu polipropilena, polietilena berdensitas tinggi, polietilena berdensitas rendah dan polietilena tereftalat (Yuyun dan Gunarsa, 2011). Polietilena tereftalat (PET) merupakan polimer poliester yang dapat diperoleh dengan mereaksikan etilen glikol dengan asam tereftalat atau dimetil tereftalat dengan bantuan katalis seperti mangan, kobal, kadmium, kalsium, timah, titanium serta germanium (Azapagic dkk., 2003). Menurut Sucipta dkk. (2017) PET digunakan untuk mengemas air minum, minyak goreng, minuman berkarbonasi, kecap, saus dan lain-lainnya.

Berbagai zat dalam proses produksi plastik seperti *plasticizers* atau pemlastis ditambahkan guna memperoleh karakter plastik yang diinginkan seperti fleksibel, bening, kuat dan rentang toleransi suhu yang lebar. Bahan yang tergolong pemlastis PET yakni berbagai senyawa ftalat (Ilmiawati dkk., 2017). Menurut Apridinata (2017), senyawa ftalat dan turunannya yakni diisonilftalat (DINP), butilbenzilftalat (BBP), dibutilftalat (DBP) dan di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) yang digunakan sebagai bahan pemlastis.

2.2 Senyawa DEHP (Di-(2-etilheksil)ftalat)

Senyawa DEHP atau di-(2-etilheksil)ftalat merupakan senyawa organik yang memiliki rumus kimia $C_6H_4(CO_2C_8H_{17})_2$. Senyawa DEHP bersifat cair, tidak berwarna pada suhu kamar, memiliki berat molekul 390,57 g/mol, titik leleh $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$, titik didih $384\text{ }^{\circ}\text{C}$, kelarutan dalam air sebesar 0,27 mg/L pada $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, tekanan uap 1×10^{-7} mmHg, densitas $0,984\text{ g/cm}^3$ pada suhu $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, dapat larut dalam minyak, sedikit larut dalam air dan karbon tetraklorida. Senyawa ini termasuk kelompok ftalat yang berperan

sebagai *plasticizers* atau pemlastis yang baik. Senyawa DEHP memiliki beberapa nama selain di-(2-etilheksil)ftalat dan juga nama dagang yang telah terdaftar seperti 1,2-asam benzendikarboksilat, bis(2-etilheksil)ftalat (BEHP), bisoflex 81, eviplast 80 1,2 bis(2-etilheksil)ester dan dioktil ftalat (DOP). Senyawa DEHP tersusun dari diester asam ftalat dengan rantai cabang 2-etilheksil. Struktur DEHP dapat dilihat pada Gambar 1 (ATSDR, 2002; EPA, 1997; Shaikh dkk., 2012).



Gambar 1. Struktur DEHP (Shaikh dkk., 2012).

Senyawa DEHP merupakan zat yang bersifat karsinogenik dan dapat menyebabkan tumor hati pada tikus. Hal ini dapat didukung dengan penemuan monoester mono-(2-etilheksil)ftalat (MEHP) yang merupakan hasil degradasi DEHP sehingga dapat menyebabkan kerusakan pada DNA (EPA, 1997). Senyawa DEHP dapat bermigrasi dari bentuk terikat pada botol ke dalam air dengan membentuk sistem koloid. Migrasi merupakan proses difusi yang dapat menyebabkan makanan dan minuman terkontaminasi dengan komponen-komponen yang terkandung di dalam plastik. Migrasi sangat bergantung pada kekuatan hubungan antara bahan pengemas dan produk di dalam pengemas. Selain itu, migrasi dipengaruhi juga oleh keasaman, suhu dan waktu (Biscardi dkk., 2003; Bosnir dkk., 2007; Farhoodi, 2008).

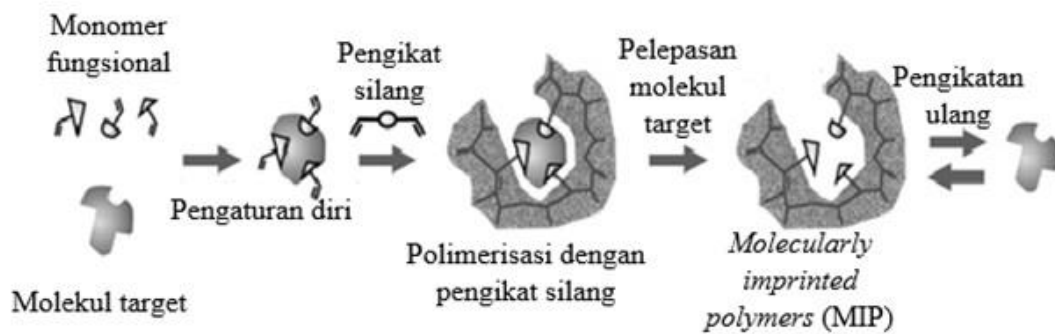
Menurut WHO (1992), paparan DEHP yang paling banyak ditemukan adalah melalui kontaminasi pada makanan dan minuman. Rata-rata paparan harian di Amerika Serikat pada tahun 1992 sekitar 0,3 mg per hari per individu dengan ambang batas 2 mg per hari paparan dari makanan. Pada manusia paparan senyawa DEHP dapat merusak ginjal dan otak (David dkk., 2000), mengganggu jaringan otot jantung (Hillman dkk., 1975), mengganggu fungsi ovarium (Li dkk., 2016) serta dapat meningkatkan potensi penyakit kista endometriosis pada wanita (Reddy dkk., 2006). Menurut EPA (1997), ambang batas senyawa DEHP dalam air minum yakni sebesar 6 ppb karena memiliki potensi yang besar sebagai penyebab kanker pada manusia.

2.3 Polimer Bercetakan Molekul dan Aplikasinya

Polimer bercetakan molekul (PBM) atau MIP merupakan material sintetis yang memiliki kemampuan pengenalan yang selektif serta peka terhadap molekul target (Jing dkk., 2007; Zhang dkk., 2007). Menurut Chapuis dkk. (2004), material MIP dapat digunakan sebagai adsorben karena memiliki sisi aktif yang dapat mengenali molekul target dengan selektif, sehingga dapat dirancang khusus untuk molekul target atau analit agar MIP dapat mengikat analit. Sisi aktif tersebut selektif karena adanya *receptor-like* hasil sintesis yang dapat mengenali bentuk dan posisi gugus fungsi dari analit (Vasapollo dkk, 2011).

Material MIP adalah polimer yang disintesis menggunakan monomer fungsional dan molekul cetakan (molekul target), pengikat silang, inisiator, dan pelarut porogen melalui proses polimerisasi. Setelah itu, molekul cetakan diekstraksi dengan pelarut untuk melepaskan molekul tersebut dari matriks polimer sehingga meninggalkan rongga atau cetakan yang memiliki sisi aktif dengan tingkat afinitas yang tinggi terhadap molekul. Sintesis MIP didasarkan pada pembentukan kompleks

antara monomer fungsional dengan molekul cetakan sehingga akan membentuk ruang polimer tiga dimensi. Material MIP dianalisis dan dibandingkan dengan material NIP yang juga disintesis sama seperti MIP tetapi tanpa molekul cetakan (Lu dkk., 2011; Saputra dkk., 2013; Vasapallo dkk., 2011). Skema sintesis MIP dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Tahapan sintesis MIP (Opik dkk., 2009)

Gambar 2 merupakan tahapan sintesis MIP yang memperlihatkan bahwa monomer fungsional dan molekul target dicampurkan. Selanjutnya, monomer fungsional dan molekul target akan berikatan. Ikatan antara monomer dengan molekul target tersebut terjadi pada proses polimerisasi dengan adanya pengikat silang menyebabkan polimer yang rigid terbentuk. Molekul cetakan pada polimer dilepaskan dan membentuk rongga sesuai bentuk molekul cetakannya. Polimer berongga tersebut yang dinamakan polimer bercetakan molekul (MIP) (Kirsch dkk., 2000; Syawali, 2018). Polimer akan memiliki cetakan atau rongga dengan gugus fungsi yang sesuai dengan molekul target dan dapat mengikat kembali atau mengikat ulang molekul target dengan selektif (Caro dkk., 2006).

Prinsip dari proses pencetakan molekul diantaranya ialah pendekatan pencetakan kovalen, non kovalen dan semi kovalen berdasarkan interaksi yang terlibat antara monomer fungsional dan molekul cetakan (Yan dan Row, 2006). Selama proses

polimerisasi terjadi, pendekatan pencetakan non kovalen lebih sering digunakan karena lebih sederhana serta mudah terjadi pada saat sintesis kompleks prapolimerisasi, lebih mudah untuk melepaskan molekul cetakan karena interaksi ikatan yang terjadi lebih lemah (Yan dan Row, 2006; Syu dkk., 2005). Menurut Komiyama dkk. (2003) pembentukan interaksi non kovalen antara molekul cetakan dan monomer fungsional melalui ikatan ionik, ikatan Van der Waals dan ikatan hidrogen.

Aplikasi atau penerapan dari material MIP telah dilakukan hampir dalam setiap aspek kehidupan yang menggunakan analisis kimia seperti pada bidang farmasi, biologi, pangan serta lingkungan. Material MIP dapat diaplikasikan pada bidang farmasi untuk mendeteksi obat-obatan, analisis sampel biologis, makanan serta lingkungan (Adumitrachioaie dkk., 2018). Salah satu pengaplikasian yang paling tradisional dari MIP adalah kromatografi bercetakan molekul (Lee dkk., 2008; Turiel dan Martin, 2005; Wei dan Mizaikoff, 2007) terutama pada kromatografi cair (Vasapollo dkk., 2011). Material MIP juga dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengekstraksi sampel dalam jumlah banyak. Bidang teknologi, MIP dapat digunakan sebagai biosensor dan kimia sensor (Vasapollo dkk., 2011; Yan dan Row, 2006). Selain itu, MIP juga dapat diterapkan sebagai katalis (Li dan Li, 2007; Wulff, 2002).

2.4 Bahan-bahan Utama untuk Sintesis Polimer Bercetakan Molekul

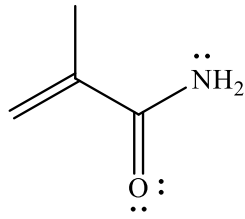
Beberapa bahan utama yang perlu diperhatikan dalam sintesis polimer bercetakan molekul atau MIP diantaranya yaitu monomer fungsional seperti metakrilamida (MAAM), molekul cetakan seperti DEHP, pengikat silang seperti trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM), inisiator dalam pelarutnya yang biasanya pelarut non polar dan aprotik seperti 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) serta pelarut porogen seperti toluena (Shaikh dkk., 2012; Yan dan Row, 2006).

a. Monomer Fungsional Metakrilamida

Menurut Yan dan Row (2006), interaksi antara molekul cetakan dan substrat (monomer fungsional) harus sesuai. Pemilihan monomer fungsional yang tepat sangat penting dalam sintesis polimer bercetakan molekul. Pemilihan monomer fungsional akan menentukan struktur sisi pengikatan dan konsentrasinya akan mempengaruhi sisi pengikatan (Haginaka, 2007). Monomer fungsional adalah zat yang memiliki peran untuk mengikat sisi pada polimer yang dicetak dari hasil interaksinya dengan molekul cetakan (Haupt, 2001). Menurut Vasapollo dkk. (2011), rasio molekul cetakan dengan monomer fungsional umumnya 1:4 untuk pendekatan non-kovalen, sehingga menyebabkan monomer dan molekul cetakan kompleks dan menghasilkan distribusi sisi pengikatan pada MIP dengan berbagai nilai afinitas.

Representatif atau contoh dari monomer fungsional yakni turunan senyawa asam karboksilat seperti asam metakrilat (MAA) dan metakrilamida (MAAM) (Kadhem dkk., 2021; Vasapollo dkk., 2011; Yan dan Row, 2006). Senyawa MAAM merupakan padatan tidak berwarna pada suhu kamar memiliki rumus kimia C_4H_7NO dengan nama IUPAC 2-metilprop-2-enamida. Senyawa MAAM memiliki berat molekul 85,10 g/mol, titik leleh 110 °C, titik didih 215 °C, tekanan uap 0,08 mmHg dan kelarutan dalam air sebesar 202 g/L pada 20 °C (EPA, 2020).

Shaikh dkk. (2012) telah melakukan sintesis MIP DEHP menggunakan monomer fungsional MAAM dan pengikat silang N,N'-metilen-bis-akrilamida dengan metode sintesis polimerisasi presipitasi. Material MIP dapat disintesis dan diberikan hasil afinitas pengikatan yang baik karena terdapat pori, stabil pada suhu ruang dan hasil karakterisasi SEM memiliki partikel homogenik berukuran kecil. Struktur MAAM disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur MAAM (Yan dan Row, 2006)

b. Molekul Cetakan DEHP

Molekul cetakan (*template*) adalah pengatur dari suatu struktur fungsional terhadap monomer fungsional pada setiap proses sintesis pencetakan molekul (Yan dan Row, 2006). Menurut Freitas (2015), molekul cetakan memiliki peran mendasar dalam setiap proses pencetakan molekul, struktur molekul cetakan dapat menentukan tipe monomer fungsional yang akan digunakan dalam sintesis. Kompatibilitas dengan polimerisasi radikal bebas, molekul cetakan secara kimia harus ideal pada kondisi polimerisasi (Yan dan Row, 2006) dan stabil pada kondisi sintesis (Cormack dan Elorza, 2004).

Material MIP umumnya menggunakan molekul-molekul organik kecil sebagai molekul cetakan karena molekul organik besar seperti protein dan sel sulit melakukan pengikatan kembali karena tidak mudah menembus jaringan polimer (Yan dan Row, 2006). Senyawa yang berbahaya bagi kesehatan dan lingkungan seperti senyawa turunan-turunan ftalat sebagai contoh DEHP dan DBP dapat digunakan sebagai molekul cetakan (Gafur, 2020; Yang dkk., 2015). Chen dkk. (2017) telah berhasil melakukan sintesis MIP yang selektif terhadap DEHP menggunakan silika gel yang dimodifikasi oleh aminopropiltrioksisilan dan akrilol klorida, DEHP sebagai molekul cetakan, monomer MAA dan pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA).

c. Pengikat Silang Trimetilolpropan Trimetakrilat

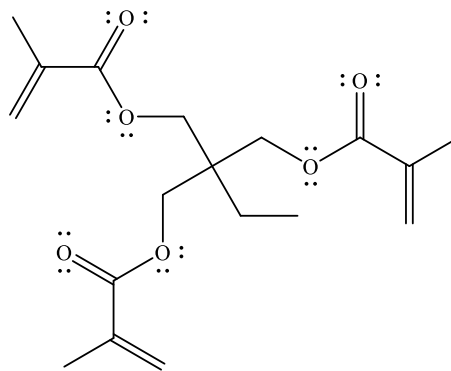
Pengikat silang (*cross-linker*) memiliki peranan yang sangat penting dalam sintesis polimer bercetakan molekul. Pengikat silang digunakan sebagai penghubung yang mengikat rantai polimer satu dengan yang lain untuk membentuk polimer yang kaku atau *rigid* (Alexander dkk., 2006). Menurut Vasapollo dkk. (2011), pengikat silang memiliki tiga peran utama yakni untuk:

1. mengontrol morfologi matriks polimer.
2. menstabilkan sisi pengikatan pada rongga cetakan.
3. memberi stabilitas mekanis ke matriks polimer untuk mempertahankan kemampuan mengenal molekul target.

Menurut Freitas (2015), umumnya rasio pengikat silang yang lebih tinggi lebih disukai dari perspektif polimerisasi untuk mengakses material berpori permanen (makropori) dan untuk dapat menghasilkan material dengan stabilitas mekanik yang memadai. Pengikat silang yang paling sering dijumpai dalam pengembangan MIP adalah yang berbasis metakrilat (Adumitrachioaie, 2018). Beberapa pengikat silang berbasis metakrilat menurut Vasapollo dkk. (2011) yang telah digunakan dalam sintesis MIP yakni etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), divinilbenzena (DVB) dan trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM). Senyawa TRIM dibuat dari gabungan tiga monomer, bersifat cair dan tidak berwarna pada suhu ruang, memiliki rumus kimia $C_{18}H_{26}O_6$, berat molekul 338,4 g/mol dan densitas 1,06 g/mL pada 25 °C (NIH, 2022; Walsh, 2010).

Senyawa EGDMA dan TRIM adalah pengikat silang yang paling umum digunakan. Senyawa TRIM sebagai pengikat silang memberikan polimer yang lebih kaku, struktur yang lebih tersusun dan sisi pengikat yang efektif dibanding EGDMA

sebagai pengikat silang. Pengikat silang TRIM unggul dalam beberapa aplikasi karena memiliki densitas yang tinggi (Walsh, 2010). Faktanya, ketika divinilbenzena (DVB) digunakan sebagai pengikat silang, partikel MIP polidispersi diperoleh dalam hasil yang rendah, sedangkan pengikat silang TRIM menghasilkan nanopartikel seragam dengan hasil yang tinggi yakni 90% (Vasapollo dkk., 2011). Struktur TRIM disajikan pada Gambar 4.



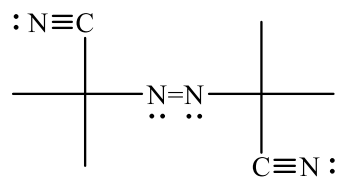
Gambar 4. Struktur TRIM (Yan dan Row, 2006)

d. Inisiator 2,2-azobisisobutironitril

Menurut Komiyama dkk. (2003), inisiator merupakan bahan kimia yang dapat digunakan untuk meningkatkan kecepatan polimerisasi. Polimerisasi dimulai dengan aktivasi molekul monomer tunggal yang menjadi pusat aktif dari seluruh reaksi. Pemicu dari spesi reaktif disebabkan oleh adanya suatu inisiator dalam campuran polimerisasi. Inisiator dapat dibagi ke dalam tiga kelas utama yakni inisiator termal, inisiator redoks dan foto-inisiator. Inisiator telah digunakan secara ekstensif dalam polimerisasi radikal bebas yang konvensional (Adumitrachioaie, 2018; Freitas, 2015).

Laju dan cara dekomposisi atau penguraian sebuah inisiator menjadi radikal, dapat dipicu dan dikontrol dengan beberapa cara termasuk panas, cahaya dan secara kimiawi atau elektrokimia, bergantung pada sifat kimianya. Sebagai contoh, inisiator

2,2-azobisisobutironitril (AIBN) dapat diurai dengan mudah melalui fotolisis dengan menggunakan *ultraviolet* (UV) atau dengan termolisis untuk dapat menghasilkan radikal yang berpusat pada karbon yang stabil dan mampu memulai peningkatan sejumlah gugus-gugus vinil. Inisiator AIBN dapat mempolimerisasi MMA dalam kondisi termal atau fotokimia untuk menghasilkan polimetilmetakrilat (Freitas, 2015; Yan dan Row, 2006). Struktur inisiator AIBN disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur inisiator AIBN (Yan dan Row, 2006)

Menurut Yan dan Row (2006), interaksi dapat terjadi antara inisiator dan oksigen. Hal tersebut dapat menghambat polimerisasi radikal bebas, sehingga untuk memaksimalkan laju peningkatan monomer dan memastikan polimerisasi berjalan dengan baik maka gas oksigen terlarut dalam larutan monomer harus dihilangkan. Gas oksigen terlarut dapat dihilangkan dengan cara melakukan ultrasonikasi atau dengan mengalirkan gas inert dalam larutan seperti gas argon (Ar) atau nitrogen (N₂).

e. Pelarut Porogen Toluena

Menurut Freitas (2015), pelarut merupakan bagian dari media tempat dilakukannya polimerisasi. Pelarut berfungsi untuk membawa semua komponen seperti monomer fungsional, molekul cetakan, inisiator dan pengikat silang menjadi satu fasa dalam proses polimerisasi atau dengan kata lain semua komponen tersebut harus larut dalam pelarut porogen. Pelarut porogen juga memiliki peran untuk membuat pori-pori pada polimer berpori (*macroporous*), oleh karena itu disebut sebagai porogen. Sifat dan volume pelarut juga memainkan peran penting dalam

proses pencetakan molekul (Yan dan Row, 2006; Vasapollo dkk., 2011). Sifat dan jenis pelarut porogen menurut Yan dan Row (2006) akan menentukan kekuatan interaksi secara kovalen atau nonkovalen dan mempengaruhi kinerja dan morfologi MIP.

Suatu pelarut porogen sangat mempengaruhi parameter dari polimer seperti luas permukaan, porositas (pori) dan morfologi polimer (Mane dkk., 2015). Sintesis MIP secara umum telah dilakukan beberapa kali percobaan dengan menggunakan pelarut porogen yang berbeda dan tingkat polaritas yang berbeda untuk mendapatkan MIP yang baik (Afgani dan Destiani, 2018). Menurut Yan dan Row (2006), pelarut porogen harus memiliki tingkat polaritas yang relatif rendah untuk mengurangi interferensi selama pembentukan kompleks antara monomer fungsional dan molekul cetakan, karena hal tersebut sangat mempengaruhi selektivitas MIP yang dihasilkan. Pelarut porogen yang memiliki kelarutan yang cukup rendah, cenderung akan membentuk pori yang lebih besar dengan luas permukaan yang lebih kecil dan begitupun sebaliknya.

Pelarut porogen yang digunakan dalam sintesis MIP harus tepat, sehingga akan menghasilkan polimer dengan struktur pori yang spesifik dan luas permukaan yang tinggi (Yan dan Row, 2006). Pelarut porogen yang sering digunakan untuk sintesis MIP yakni toluena, kloroform, diklorometana atau asetonitril (Vasapollo dkk., 2011). Chen dkk. (2017) telah melakukan sintesis polimer bercetakan molekul DEHP dengan pelarut porogen toluena, metanol dan asetonitril. Material MIP dengan nilai kapasitas adsorpsi yang paling tinggi adalah MIP yang menggunakan toluena sebagai pelarut porogen.

2.5 Mekanisme Polimerisasi

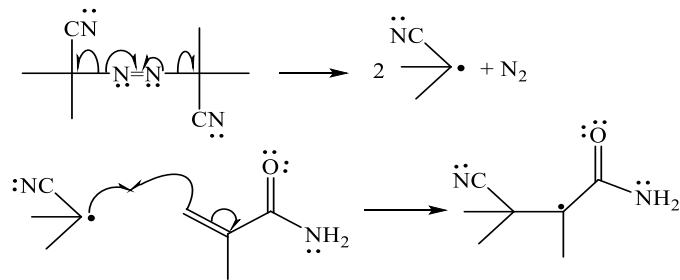
Polimerisasi adalah proses terbentuknya monomer menjadi polimer. Istilah kata polimer dan monomer berasal dari Yunani yakni “poli” yang artinya banyak, “mono” artinya tunggal dan “meros” artinya bagian. Oleh karena itu, polimer diartikan sebagai suatu molekul besar yang tersusun secara berulang dari unit suatu molekul atau biasa disebut monomer (Rochmadi dan Permono, 2018). Menurut Cowd (1991), monomer-monomer bereaksi untuk membentuk rantai yang besar berupa polimer merupakan suatu jenis reaksi kimia yang disebut polimerisasi. Reaksi polimerisasi dikenal ada dua yaitu polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi. Polimerisasi adisi ditandai dengan perubahan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Sedangkan polimerisasi kondensasi merupakan penggabungan dua molekul kecil menjadi molekul besar yang memiliki hasil samping molekul sederhana (Rochmadi dan Permono, 2008).

Polimerisasi jika dilihat dari teknik produksi pembuatan polimer, dapat dibedakan menjadi polimerisasi curah, polimerisasi larutan, polimerisasi suspensi serta polimerisasi emulsi (Rochmadi dan Permono, 2018). Mekanisme polimerisasi menurut Saldivar dan Vivaldo (2013) terjadi melalui tiga tahap yakni inisiasi (*initiation*) atau penyusunan, propagasi (*propagation*) atau perpanjangan rantai dan terminasi (*termination*) atau penghentian.

a. Inisiasi

Inisiasi merupakan tahap awal terbentuknya radikal bebas dan perlu adanya senyawa inisiasi. Tahap ini biasanya berlangsung dalam dua langkah. Langkah pertama adalah pembentukan radikal bebas dari penguraian inisiator dan yang kedua

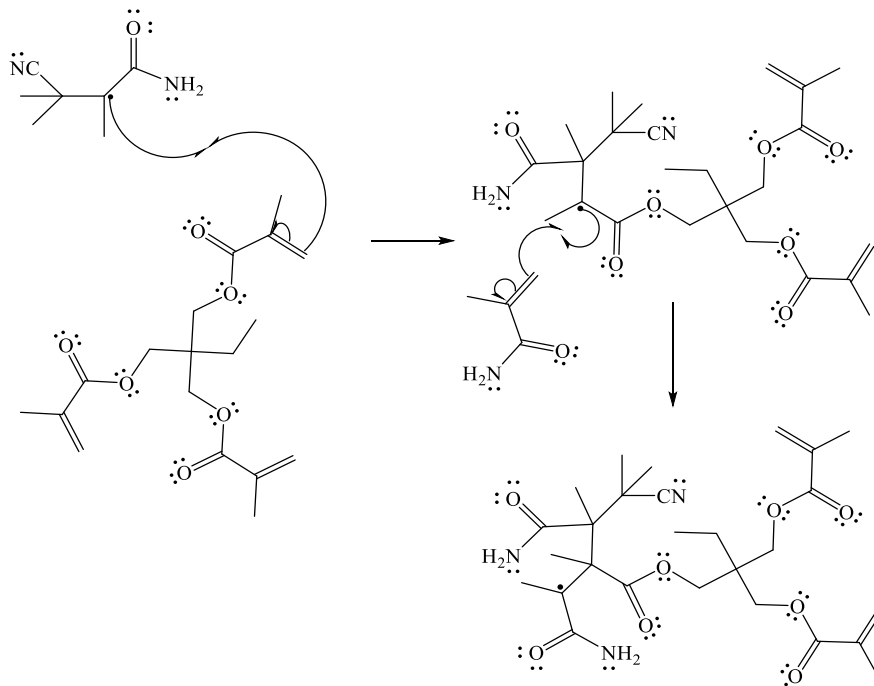
adalah penambahan salah satu radikal bebas ke molekul monomer (Freitas, 2015). Mekanisme contoh tahap inisiasi dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Mekanisme tahap inisiasi (Freitas, 2015)

b. Propagasi

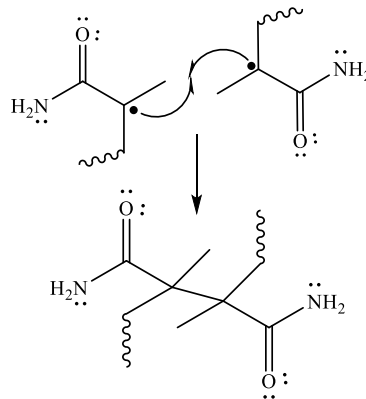
Tahap perpanjangan polimer secara berulang-ulang disebut propagasi. Tahap ini melibatkan perpanjangan rantai polimer dengan penambahan monomer secara berurutan dengan cepat ke pusat aktif. Waktu dari setiap penambahan monomer yang dibutuhkan biasanya hanya dalam beberapa detik (Freitas, 2015). Mekanisme contoh tahap propagasi dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Mekanisme tahap propagasi (Freitas, 2015)

c. Terminasi

Tahap berakhirnya reaksi polimerisasi disebut terminasi. Pada tahap ini, pusat aktif dihancurkan secara permanen dan tahap perpanjangan rantai (propagasi) berhenti. Mekanisme tahap terminasi yang paling umum dalam polimerisasi radikal bebas adalah mekanisme kombinasi dan disproporsionasi. Mekanisme kombinasi melibatkan penggabungan dua rantai yang tumbuh untuk membentuk suatu molekul polimer tunggal. Mekanisme disproporsionasi melibatkan transfer satu atom H, dimana proses transfer satu atom hidrogen tersebut dari satu rantai polimer yang sedang tumbuh ke rantai yang lain membentuk polimer yang berbeda tanpa rantai yang saling terkait (Freitas, 2015). Mekanisme contoh tahap terminasi dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme tahap terminasi (Freitas, 2015)

Polimer dengan selektivitas yang lebih besar didapatkan dari polimerisasi MIP pada suhu yang lebih rendah berdasarkan dari beberapa penelitian yang telah dilakukan (Yan dan Row, 2006). Menurut Vasapollo dkk. (2011), polimerisasi MIP membutuhkan suhu lebih tinggi dari 40 °C. Suhu 50-60 °C merupakan suhu yang paling sering digunakan pada proses polimerisasi MIP. Proses polimerisasi pada suhu tinggi, sulit dikendalikan karena inisiasi reaksi polimerisasi berlangsung dengan cepat serta hasil MIP yang diperoleh cenderung memiliki reproduktivitas yang rendah,

sehingga dipilih kondisi suhu yang relatif rendah dengan waktu reaksi yang lama dalam proses polimerisasi MIP.

Sintesis polimer bercetakan molekul DBP yang telah dilakukan oleh Tabarestani dkk. (2016) menggunakan suhu 60 °C selama 24 jam dalam *water bath* untuk proses polimerisasi. Sintesis polimer bercetakan DEHP yang telah dilakukan oleh Gafur (2020) juga menggunakan kondisi polimerisasi yang sama yakni 60 °C selama 24 jam dalam *water bath*, sedangkan Gunawan (2019) yang telah melakukan sintesis polimer bercetakan β -sitosterol dengan menggunakan suhu 55 °C selama 24 jam dalam *water bath* pada proses polimerisasi. Berdasarkan hasil penelitian tersebut diketahui bahwa sintesis berhasil dilakukan pada suhu 50-60 °C.

2.6 Metode Polimerisasi Presipitasi

Metode polimerisasi baru untuk pembuatan polimer bercetakan molekul telah diusulkan dalam beberapa dekade terakhir. Beberapa diantaranya adalah polimerisasi suspensi normal, polimerisasi suspensi dalam perfluorokarbon, polimerisasi benih, polimerisasi cangkok, polimerisasi surfaktan reaktif dan polimerisasi presipitasi. Di antara metode-metode tersebut, polimerisasi presipitasi (*precipitation polymerization*) atau metode pengendapan merupakan metode yang menguntungkan karena mudah dalam pengerjaannya (Zhang dkk., 2003). Menurut Vasapollo dkk. (2011), proses polimerisasi yang menggunakan metode polimerisasi presipitasi dapat mengoptimalkan jumlah pengikat silang dan mengurangi konsentrasi cetakan serta sifat pengikatan polimer meningkat dan tingkat interaksi non spesifik menurun.

Metode polimerisasi presipitasi memiliki keunggulan yaitu mikrosfer tercetak dari rantai polimer yang tumbuh, ukuran partikel yang seragam, luas permukaan aktif yang lebih tinggi, prosedur yang mudah, waktu yang lebih singkat dan agen porogen

yang tidak diperlukan dalam campuran reaksi (Adumitrachioaie dkk., 2018; Yan dan Row, 2006). Mikrosfer atau manik-manik dapat diperoleh dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi. Metode polimerisasi presipitasi memungkinkan pembentukan mikrosfer yang dicetak dengan campuran reaksi yang sama ketika menggunakan metode polimerisasi ruah (*bulk polymerization*) kecuali jumlah porogen yang lebih tinggi. Rantai polimer akan terus tumbuh dan mengendap sehingga tidak larut dalam campuran reaksi. Selanjutnya, mikrosfer atau manik-manik polimer akan mudah untuk diambil dengan cara melakukan pencucian dan sentrifugasi. Metode polimerisasi presipitasi dapat dikatakan lebih mudah dibandingkan polimerisasi ruah (Vasapollo dkk., 2011).

Menurut He dkk. (2007), metode polimerisasi presipitasi adalah pendekatan sederhana lainnya dalam menyiapkan sintesis polimer bercetakan molekul dengan bentuk manik-manik atau monodispersi yang biasanya berukuran seragam dengan skala 2 μm dimana telah digunakan pada elektrokromatografi kapiler dan pemeriksaan penunjang imunologi (*immunoassay*). Metode polimerisasi presipitasi yang baru telah dikembangkan untuk preparasi satu langkah monodispersi dan partikel-partikel bola polimer bercetakan molekul dengan diameter sekitar 5 μm yang dapat diterapkan pada pemisahan dengan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) dan ekstraksi fasa padat (SPE). Gafur (2020) telah melakukan sintesis polimer bercetakan molekul DEHP menggunakan metode polimerisasi presipitasi dengan hasil morfologi permukaan polimer tampak kasar dan kaku, tersusun dari butiran atau manik-manik dengan ukuran yang hampir seragam dan saling menyatu. Hasil yang sama diperoleh Gunawan (2019) dalam sintesis polimer bercetakan molekul β -sitosterol.

2.7 Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul

Sintesis polimer bercetakan molekul dapat diketahui keberhasilannya dengan melakukan karakterisasi. Polimer bercetakan molekul sulit dikarakterisasi karena sifatnya yang tidak larut. Namun, beberapa teknik analisis seperti karakterisasi kimia dan morfologinya dapat digunakan, seperti analisis mikro unsur pada polimer dan penggunaan spektrofotometer inframerah dan transformasi fourier atau *fourier transform infra-red* (FTIR) yang dapat diterapkan untuk memperoleh informasi secara kimiawi tentang komposisi atau gugus fungsi yang ada pada polimer. Spektrofotometer FTIR telah digunakan untuk karakterisasi MIP melalui evaluasi penggabungan gugus fungsi dalam polimer dan melalui perbandingan antara spektrum polimer dan monomer fungsional (Sole dkk., 2007). Menurut Fauziah (2016), FTIR dapat digunakan untuk mengetahui puncak serapan dari gugus fungsi yang ada pada spektrum molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang serta gugus fungsi yang berpengaruh pada sintesis polimer. Pembentukan kompleks molekul cetakan dan monomer fungsional telah diteliti dengan pendekatan spektroskopi dan teoritis yang meliputi spektroskopi UV-Vis (Vasapollo dkk., 2011).

Karakteristik morfologi permukaan polimer bercetakan molekul dapat diketahui secara tepat dengan teknik mikroskopi, seperti mikroskop cahaya untuk melihat secara keseluruhan bentuk alami manik-manik polimer dan instrumen *scanning electron microscopy* (SEM) yang digunakan untuk menggambarkan pori-pori makro pada polimer. Instrumen SEM sering digunakan karena SEM memiliki tingkat resolusi yang bagus dan sangat tinggi (Shi dkk., 2007; Vasapollo dkk., 2011). Karakterisasi menggunakan SEM, umumnya dilengkapi dengan data *energy dispersive x-ray spectroscopy* (EDS) agar dapat diketahui komposisi unsur-unsur penyusun

polimer bercetakan molekul (Shi dkk., 2007). Instrumen SEM-EDS digunakan pada karakterisasi MIP untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi unsur penyusunnya (Fauziah, 2016).

Luas permukaan spesifik, volume pori spesifik, distribusi ukuran pori dan nilai diameter pori rata-rata partikel polimer dapat ditentukan dengan menggunakan instrumen *surface area analyzer* (SAA). Instrumen SAA menggunakan metode adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk memperoleh luas permukaan spesifik, volume dan diameter pori sampel dimana metode ini menggunakan analisis model Brunauer, Emmet dan Teller (BET). Namun, tingkat karakterisasi yang sangat penting untuk MIP menyangkut selektivitas molekul seperti kapasitas pengikatan. Salah satu metode terbaik untuk mengevaluasi kapasitas pengikatan dan selektivitas molekul yakni *batch rebinding* (Vasapollo dkk, 2011; Yang dkk, 2015).

Di sisi lain, isotermal Freundlich dan Langmuir-Freundlich merupakan model teoritis kromatografi yang paling sesuai untuk karakterisasi MIP. Metode ini biasa disebut pengikatan heterogen kontinyu yang dapat dengan baik mencirikan MIP dengan menghitung sisi pengikatan, indeks heterogenitas dan rata-rata afinitas pengikatan. Isotermal model Langmuir-Freundlich yang paling banyak dan umum digunakan untuk melakukan karakterisasi MIP sebagai fase diam atau fase stasioner kromatografi cair kinerja tinggi atau *high performance liquid chromatography* (HPLC) yang disiapkan untuk pencetakan kovalen atau non kovalen (Vasapollo dkk., 2011).

2.8 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan suatu fenomena yang terjadi pada permukaan karena akumulasi suatu spesies (molekul, ion atau atom) pada batas permukaan cair dan padat (dua fasa). Adsorpsi dapat terjadi karena adanya pengaruh dari gaya tarik menarik

antar molekul. Fasa yang terserap disebut adsorbat dan fasa yang menyerap disebut adsorben. Adsorben biasanya adalah bahan-bahan yang memiliki pori-pori dimana adsorpsi berlangsung pada dinding-dinding pori atau tempat-tempat tertentu di dalam adsorben (Alberty dan Daniel, 1987; Widayatno dkk., 2017). Menurut Sembodo (2006), adsorben harus memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi dengan pori berdiameter kecil, sehingga proses retensi partikel adsorbat oleh adsorben berlangsung dengan efektif. Jumlah yang diserap setiap berat adsorben, bergantung dari konsentrasi zat terlarut. Namun, ketika adsorben sudah jenuh, maka perubahan konsentrasi tidak lagi berpengaruh pada waktu tertentu (Atkins, 1990)

Adsorpsi terbagi menjadi dua yaitu adsorpsi fisika (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*). Adsorpsi fisika melibatkan ikatan koordinasi hidrogen dan gaya Van der Waals atau kekuatan antarmolekul sebagai penyebab gaya tarik menarik akan tetapi tidak melibatkan perubahan yang signifikan. Adsorpsi kimia yaitu zat yang diadsorpsi akan bereaksi secara kimiawi dengan adsorben dan bergantung pada luas permukaan serta reaksi yang terjadi antara zat padat dan zat terlarut yang teradsorpsi dimana adsorpsi kimia akan meningkat dengan meningkatnya luas permukaan karena molekul yang teradsorpsi dihubungkan ke permukaan oleh ikatan valensi (Botahala, 2009; Widayatno dkk., 2017). Adsorbat dan adsorben pada adsorpsi kimia bereaksi secara kimiawi melibatkan gaya elektrostatik dan memiliki ikatan kimia yang kuat karena dipengaruhi oleh pemakaian elektron bersama (Zhang dkk., 2018).

Kapasitas adsorpsi dan hasil persentase adsorpsi yang tinggi merupakan suatu ciri bahwa adsorben yang digunakan sangat baik (Day dan Underwood, 2001). Jumlah yang diadsorpsi dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (1) dan efisiensi adsorpsi dengan menggunakan persamaan (2) menurut Madikizela dkk., (2016):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$\text{Efisiensi adsorpsi (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

dimana q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g) dalam hal ini jumlah DEHP yang teradsorpsi, C_o dan C_e adalah konsentrasi awal dan akhir (mg/L), W adalah massa MIP atau massa adsorben yang telah digunakan (g) dan V adalah volume larutan (L) (Madikizela dkk., 2016).

Kapasitas adsorpsi DEHP dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan isotermal adsorpsi. Persamaan isotermal adsorpsi yang umum digunakan adalah isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich (Rahmi, 2018). Persamaan isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich dapat dilihat pada persamaan (3) dan (4) secara berturut-turut (Yang dkk., 2015):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

dimana C_e adalah konsentrasi saat setimbang dalam larutan dengan satuan mg/L, q_m adalah kapasitas adsorpsi monolayer dengan satuan mg/g, q_e adalah jumlah zat teradsorpsi saat setimbang dengan satuan mg/g, K_L konstanta afinitas adsorpsi dengan satuan L/mg, K_F adalah kapasitas adsorpsi dengan satuan mg/g dan $\frac{1}{n}$ adalah faktor heterogenitas (Allen dkk., 2004; Yang dkk., 2015).