

*Skripsi*

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL  
MENGUNAKAN MONOMER METIL METAKRILAT KOMBINASI  
PENGIKAT SILANG ETILEN GLIKOL DIMETAKRILAT SEBAGAI  
ADSORBEN UNTUK MOLEKUL DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

**RISNA JUPRI**

**H031 18 1329**



**DEPARTEMEN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS HASANUDDIN**

**MAKASSAR**

**2022**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL  
MENGUNAKAN MONOMER METIL METAKRILAT KOMBINASI  
PENGIKAT SILANG ETILEN GLIKOL DIMETAKRILAT SEBAGAI  
ADSORBEN UNTUK MOLEKUL DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat*

*untuk memperoleh gelar sarjana sains*

**Oleh**

**RISNA JUPRI**

**H031181329**



**MAKASSAR**

**2022**

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL  
MENGUNAKAN MONOMER METIL METAKRILAT KOMBINASI  
PENGIKAT SILANG ETILEN GLIKOL DIMETAKRILAT SEBAGAI  
ADSORBEN UNTUK MOLEKUL DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

**Disusun dan diajukan oleh**

**RISNA JUPRI**

**H031 18 1329**

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana Program Studi Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Hasanuddin  
Pada 6 Juli 2022  
Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

**Menyetujui,**

**Pembimbing Utama**



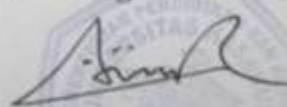
**Dr. St. Fauziah, M.Si**  
NIP. 19720202 199903 2 002

**Pembimbing Pertama**



**Prof. Dr. Paulina Taba, M.Ph, Ph.D**  
NIP. 19571115 198810 2 001

**Ketua Program Studi ,**



**Dr. Abdul Karim, M.Si**  
NIP. 19620710 198803 1 002

## PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Risna Jupri  
NIM : H031181329  
Program Studi : Kimia  
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul "Sintesis dan Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul menggunakan Monomer Metil Metakrilat Kombinasi Pengikat Silang Etilen Glikol Dimetakrilat sebagai Adsorben untuk Molekul Di-(2-etilheksil)ftalat" adalah karya saya sendiri dan tidak melanggar hak cipta pihak lain. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah hasil karya orang lain yang saya pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 6 Juli 2022

Yang Menyatakan,

  
Risna Jupri



## LEMBAR PERSEMBAHAN

Skripsi ini saya persembahkan untuk Ayahanda tercinta

Almarhum H. Jupri Sulaiman dan Ibunda H. Muna <3

--

Jangan pernah berputus asa ketika hidupmu sedang diuji dengan banyaknya

kesulitan, karena sesungguhnya dibalik kesulitan, pasti ada kemudahan.

Sebagaimana jernihnya air hujan yang berasal dari gelapnya awan.

لَا يُكَلِّفُ اللَّهُ نَفْسًا إِلَّا وُسْعَهَا

“allah tidak membebani seseorang melainkan dengan kemampuannya”  
(Q.S Al-Baqarah ayat 286)

فَإِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْرًا

“karena sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan”  
(Q.S Al-Insyirah ayat 5)

## 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 dan Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul menggunakan Monomer Metil Metakrilat Kombinasi Pengikat Silang Etilen Glikol Dimetakrilat sebagai Adsorben untuk Molekul Di-(2-etilheksil)ftalat**” 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 skripsi ini. Skripsi 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. Nursiah La Nafie, M.Sc** selaku ketua penguji dan bapak **Drs. F. W. Mandey, M.Sc** selaku sekretaris penguji, terima kasih atas saran dan masukannya. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.

3. ketua 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** dan bapak **Iqbal**, 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. teman-teman seangkatan **Kimia 2018**, terkhusus saudara-saudariku **Hibridisasi 2018**, kakak-kakak **KMK FMIPA UH 2015, 2016, dan 2017** serta adik-adik **2019, dan 2020** yang tidak sempat kusebutkan satu persatu, terima kasih untuk pengetahuan dan pengalaman yang tak terlupakan.
6. **Hajriana** selaku partner penelitian dan teman seperjuangan, yang senantiasa menemani berjuang dan melewati suka duka dalam proses penelitian. Terima kasih untuk support, waktu, tenaga, cerita dan pengalamannya.
7. Sahabat **Besse Triagustiawati, Havana Squad (Nicaa, Erin, Lulu, Ilmi, Pute dan Fely), Lambe Turah (Anti, Viny dan Marhamah)** dan tak terlupakan sahabat **Pejuang S.Si (Jeje, Icha, Namira, Wani, Fatin, Riska Malinda dan Mita)** dan *my support system* **Teguh Amin** terima kasih atas semangat, bantuan dan kehadirannya di masa-masa sulit penulis, kalian yang terbaik.
8. teristimewa kedua orang tua tercinta penulis ayahanda Almarhum **H. Jupri Sulaiman** dan ibunda **Hj. Muna** atas segala perhatian, kasih sayang, materi, pengorbanan, motivasi serta do'a yang tulus yang tiada henti kepada penulis.

Saudara-saudara, bibi **Hj. Muliana Palawa, Amd.Kep** dan seluruh keluarga penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang senantiasa memberikan dorongan kepada 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 hasil penelitian ini.

Makassar, 2022

Penulis



## 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 metil metakrilat (MMA) yang dikombinasikan dengan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai pengikat silang dengan metode polimerisasi presipitasi. Material MIP dikarakterisasi dengan instrumen SEM-EDS, spektrometer FTIR, instrumen SAA 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\_MMA-co-EGDMA<sub>(TE)</sub> 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, **-C=C**, **-C=O** dan **-CO**. Karakterisasi dengan instrumen SAA yaitu 142,2770 m<sup>2</sup>/g, total volume pori 0,2616 cm<sup>3</sup>/g dan radius pori rata-rata 7,3562 nm yang menandakan material mesopori. Waktu optimum adsorpsi MIP\_DEHP\_MMA-co-EGDMA<sub>(TE)</sub> terhadap DEHP adalah 120 menit. MIP\_DEHP\_MMA-co-EGDMA<sub>(TE)</sub> mengikuti model kinetika orde dua semu dan adsorpsi sesuai dengan isoterm adsorpsi Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 0,33 mg/g.

**Kata kunci:** polimer, metil metakrilat, di-(2-etilheksil)ftalat, *molecularly imprinted polymer*, etilen glikol dimetakrilat.

## ABSTRACT

*Molecularly Imprinted Polymer (MIP) is an intelligent synthetic material because it has the ability to selectively recognize target molecules. This study aims to synthesize, characterize and analyze the performance of MIP. MIP material was synthesized using di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as a template molecule, methyl methacrylate (MMA) monomer combined with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinker by precipitation polymerization method. MIP materials were characterized by SEM-EDS instrument, FTIR spectrometer, SAA instrument and UV-Vis spectrophotometer. The test variables for the adsorption ability of MIP material on DEHP compounds were time and concentration. The results showed that 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 the mass percent of C and percent of C atoms which indicated the formation of MIP\_DEHP\_MMA-co-EGDMA<sub>(TE)</sub> 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 were  $-C=C$ ,  $-C=O$  and  $-CO$ . Characterization with the SAA instrument was 142,2770 m<sup>2</sup>/g, the total pore volume was 0,2616 cm<sup>3</sup>/g and the average pore radius was 7.3562 nm, indicating mesoporous material. The optimum time for adsorption of MIP\_DEHP\_MMA-co-EGDMA<sub>(TE)</sub> to DEHP was 120 minutes. MIP\_DEHP\_MMA-co-EGDMA<sub>(TE)</sub> followed the pseudo-second-order kinetics model and the adsorption obeyed the Freundlich adsorption isotherm with an adsorption capacity value of 0,33 mg/g.*

**Keywords:** *polymer, methyl methacrylate, di-(2-ethylhexyl)phthalate, molecularly imprinted polymer, ethylene glycol dimethacrylate.*

## DAFTAR ISI

	<b>Halaman</b>
PRAKATA.....	ivi
ABSTRAK.....	ixx
ABSTRACT.....	x
DAFTAR ISI.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xivv
DAFTAR GAMBAR.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xviii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	5
1.3.1 Maksud Penelitian.....	5
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Kemasan Makanan Berbahan Plastik dan Potensi Bahayanya.....	7
2.2 Senyawa Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP).....	8
2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau <i>Molecularly Imprinted Polymers</i> (MIP)	9
2.4 Komponen dalam Sintesis Polimer Bercetakan Molekul atau <i>Molecularly Imprinted Polymers</i> (MIP).....	11

2.5 Polimerisasi.....	14
2.6 Metode Polimerisasi Presipitasi.....	17
2.7 Karakterisasi Pada MIP.....	18
2.8 Adsorpsi .....	19
2.9 Kinetika Adsorpsi .....	22
<b>BAB III METODE PENELITIAN.....</b>	<b>24</b>
3.1 Bahan Penelitian.....	24
3.2 Alat Penelitian.....	24
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	24
3.4 Prosedur Penelitian .....	25
3.4.1 Sintesis MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA dan NIP_MMA-co-DEHP .....	25
3.4.2 Karakterisasi MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA dan NIP_MMA-co-DEHP .....	26
3.4.2.1 SEM-EDS.....	26
3.4.2.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	26
3.4.2.3 <i>Surface Area Analyzer</i> (SAA).....	26
3.4.3 Pembuatan Larutan Standar DEHP 100 mgL <sup>-1</sup> .....	27
3.4.4 Uji Kemampuan Adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA dan NIP_MMA-co- EDGMA.....	27
3.4.5 Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co- EGDMA .....	27
3.4.6 Pengaruh Konsentrasi terhadap Adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA .....	28
3.4.7 Penentuan Kinetika Adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA .....	28
3.4.8 Penentuan Kapasitas Adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA .....	28
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>29</b>

4.1 Sintesis Molecularly Imprinted Polimer (MIP) .....	29
4.2 Karakterisasi NIP dan MIP .....	31
4.2.1 Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan EDS .....	31
4.2.2 Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan SEM.....	33
4.2.3 Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan FTIR .....	34
4.2.4 Karakterisasi MIP menggunakan SAA ( <i>Surface Area Analyzer</i> ) .....	37
4.3 Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP .....	39
4.3.1 Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP .....	40
4.3.2 Pengaruh Konsentrasi terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP .....	42
BAB V KESIMPULAN .....	46
5.1 kesimpulan .....	46
5.2 Saran.....	46
DAFTAR PUSTAKA .....	47

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel</b>		<b>Halaman</b>
1.	Uji kualitatif senyawa DEHP pada pelarut cucian dengan instrumen spektrofometer UV pada panjang gelombang 254,60 nm.....	29
2.	Uji kualitatif senyawa DEHP pada ekstrak pelarut campuran metanol:asam asetat (8:2) dengan instrumen spektrofometer UV pada panjang gelombang 262,6 nm.....	29
3.	Data EDS dari NIP_MMA-co-EGDMA, MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(BE)</sub> dan MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	32
4.	Data bilangan gelombang hasil analisis FTIR untuk monomer MAA, NIP_MMA-co-EGDMA, MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(BE)</sub> dan MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	36
5.	Hasil analisis dengan menggunakan SAA .....	37
6.	Data parameter kinetika adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> berdasarkan persamaan kinetika orde satu semu dan kinetika orde dua semu.....	42
7.	Parameter adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> yang diperoleh dari kurva isoterm adsorpsi Langmuir dan isoterm adsorpsi Freundlich .....	45

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur senyawa di-(2-etilheksil)ftalat (Rowdhwal dan Chen, 2018). ....	8
2. Proses sintesis MIP (tarley dkk., 2005).....	10
3. Struktur metil metakrilat (yan dan row, 2006).....	12
4. Struktur pengikat silang (EGDMA) (yan dan row, 2006).....	13
5. Benzoiil peroksida (BPO), (hasanah dkk, 2020).....	14
6. Mekanisme tahap inisiasi (a). Pembentukan radikal bebas dari inisiator, (b). Penambahan salah satu radikal bebas ke monomer.....	15
7. Mekanisme tahap propagasi.....	16
8. Mekanisme tahap terminasi (freitas, 2015).....	17
9. Skema reaksi sintesis MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA, (a) tahap prapolimerisasi, (b) tahap polimerisasi, dan (c) tahap ekstraksi .....	31
10. Morfologi permukaan (a) NIP_MMA-co-EGDMA perbesaran 10.000x, (b) MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(BE)</sub> perbesaran 10.000x, (c) MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> perbesaran 10.000x.....	34
11. Spektrum FTIR (a) MAA, (b) NIP_MMA-co-EGDMA, (c) MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(BE)</sub> , (d) MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	35
12. Hubungan diameter pori terhadap volume N <sub>2</sub> yang teradsorpsi pada MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	38
13. Hubungan tekanan relatif terhadap volume N <sub>2</sub> yang terserap pada MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	38
14. Kemampuan adsorpsi DEHP oleh MIP dan NIP .....	39
15. Pengaruh waktu terhadap jumlah DEHP yang diadsorpsi oleh MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	40

16.	(a) Kurva kinetika orde satu semu dan (b) Kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> .....	41
17.	Pengaruh Konsentrasi terhadap kemampuan adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> pada DEHP. ....	43
18.	Kurva isoterm Langmuir dan dari adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> . ....	44
19.	Kurva isoterm Freundlich dari adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-EGDMA <sub>(TE)</sub> . ....	44



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema Sintesis Polimer Bercetakan Molekul DEHP Menggunakan Metode Polimerisasi Presipitasi .....	53
2. Bagan Alir Prosedur Kerja .....	54
3. Data Spektrofotometer UV-Vis.....	57
4. Perhitungan .....	60
5. Foto Hasil Penelitian.....	62
6. Karakterisasi EDS .....	65
7. Karakterisasi FTIR .....	69
8. Karakterisasi SAA.....	73
9. Contoh Perhitungan Nilai Kapasitas Adsorpsi berdasarkan Model Persamaan Isoterm Adsorpsi Langmuir dan Isoterm Adsorpsi Freundlich ...	77
10. Contoh Perhitungan Nilai $K_1$ Orde Satu Semu dan Nilai $K_2$ Dari Persamaan Orde Dua Semu .....	77

## DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

<b>Simbol/Singkatan</b>	<b>Arti</b>
MIP	<i>Molecular Imprinted Polymer</i> (Polimer bercetakan molekul)
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i>
DEHP	Di-(2-Etilheksil)ftalat
MMA	<i>Methyl Methacrylate</i>
BPO	Benzoil Peroksida
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
UV-Vis	<i>Ultra Violet Visible</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SAA	<i>Surface Area Analyzer</i>

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Penggunaan plastik dalam kehidupan sehari-hari sebagai kemasan makanan dan minuman tidak bisa dihindari. Plastik merupakan salah satu jenis bahan polimer sintetik, murah, mudah diperoleh, dan sangat praktis digunakan. Namun, dalam proses produksi plastik, untuk mendapatkan sifat plastik yang dibutuhkan, seperti transparansi, kekencangan, rentang toleransi suhu yang luas dan fleksibilitas, harus ditambahkan berbagai zat aditif, salah satunya adalah pemlastis (*plasticizer*). Bahan yang diklasifikasikan sebagai pemlastis mencakup berbagai senyawa ftalat yang digunakan untuk membuat plastik misalnya plastik dari bahan *polivinil klorida* (PVC) (Ilmiawati ddk., 2017).

Plastik yang digunakan sebagai kemasan makanan dan minuman merupakan sumber utama paparan *bisphenol A* (BPA) dan senyawa ftalat terhadap populasi manusia. Senyawa ftalat dan turunannya seperti di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP), dibutil ftalata (DBP), butil benzil ftalat (BBP), dan diisononil ftalat (DINP) merupakan jenis pemlastis yang banyak ditambahkan sebagai bahan dasar pembuatan plastik. Senyawa ftalat dapat mudah lepas dari plastik dan mudah menguap (Ilmiawati dkk., 2017).

Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) merupakan bahan yang ditambahkan pada pembuatan botol polietilena tereftalat (PET) yang umumnya digunakan sebagai pengemas air mineral atau minuman ringan (Amin dkk, 2018). Kandungan DEHP pada botol plastik bervariasi, tetapi biasanya mengandung 30% (b/b) (ECPI 2009). Jumlah ini dapat menyebabkan kontaminasi pada minuman dengan kelarutan DEHP 40 ppb dalam air (Yalkowsky & He 2003).

Botol Polietilen tereftalat (PET) hanya disarankan untuk sekali pakai karena dapat menyebabkan lapisan pada botol meleleh dan melepaskan bahan-bahan yang bersifat karsinogen saat digunakan kembali, saat digunakan untuk menyimpan minuman panas atau jika digunakan dalam waktu penyimpanan yang cukup lama (Safitri, 2011). Berdasarkan Peraturan Kepala BPOM RI Tahun 2011 tentang Pengawasan Kemasan Pangan, DEHP diizinkan digunakan dengan persyaratan ambang batas  $1,5 \text{ mgL}^{-1}$  karena senyawa ini sangat berpotensi menyebabkan penyakit kanker pada manusia.

Senyawa DEHP merupakan senyawa organik kecil yang bersifat karsinogen dari data hasil analisis diperoleh pada produk makanan dan minuman kemasan. Senyawa DEHP dapat dianalisis dengan metode yang bervariasi sesuai dengan kelebihan masing-masing. Sebelum menganalisis suatu senyawa, tentunya diperlukan proses ekstraksi, salah satu metode ekstraksi yang banyak digunakan adalah metode ekstraksi fasa padat atau *solid phase extraction* (SPE). Metode SPE merupakan metode ekstraksi sampel yang banyak digunakan karena langkah kerjanya lebih sederhana (Hennion, 1999). Faktor penting yang dibutuhkan pada metode SPE adalah pemilihan adsorben yang selektif. Polimer bercetakan molekul menjadi pilihan adsorben yang tepat dalam metode SPE (Yang dkk., 2014; Vasapollo dkk., 2011).

Polimer bercetakan molekul atau *molecularly imprinted polymer* (MIP) merupakan material sintetik yang dapat digunakan sebagai adsorben. Polimer sintetik ini dikenal sebagai material cerdas karena dapat mengenali molekul target secara selektif. Bahan MIP dapat digunakan sebagai bahan sensor kimia, dan kelebihan adalah tahan terhadap suhu tinggi, pH yang tinggi, serta dapat digunakan untuk jumlah sampel yang banyak (Vasapollo dkk., 2011; Yang dkk., 2014).

Material MIP merupakan polimer yang berpori atau berongga akibat penghilangan molekul cetakan (*template*), dimana rongga tersebut nantinya dapat digunakan untuk mengidentifikasi molekul target dengan struktur dan karakteristik yang sama dengan rongga tersebut (Hidayat dan Sunarto, 2017). Bahan utama yang digunakan dalam proses polimerisasi untuk mensintesis MIP adalah monomer fungsional, molekul cetakan, pengikat silang (*crosslinker*), inisiator dan pelarut porogen (Freitas, 2015).

Proses sintesis MIP harus melibatkan molekul cetakan dengan monomer fungsional yang akan berinteraksi secara spesifik sehingga terbentuk polimer, molekul cetakan akan dihilangkan dari polimer sehingga polimer akan tercetak sesuai dengan struktur dan molekul cetakannya. Polimer akan memiliki cetakan atau rongga dengan gugus fungsi yang dapat mengikat molekul target secara selektif (Caro dkk., 2006).

Pada proses pencetakan molekul, molekul cetakan berperan sebagai objek yang penting, struktur molekular bergantung pada tipe monomer fungsional yang digunakan (Shaikh dkk., 2012; Yan dan Row, 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). Metil metakrilat atau MMA merupakan monomer fungsional yang sering digunakan untuk mensintesis polimer bercetakan molekul karena dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul cetakan (Hasanah dkk., 2019). Menurut Hasanah dkk., (2020) mensintesis polimer bercetakan molekul *diazepam* menggunakan monomer fungsional yaitu MMA yang dibandingkan dengan AAM (akrilamida) dengan pelarut kloroform. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MIP yang menggunakan monomer fungsional MMA lebih baik dari pada monomer

fungsional AAM, karena tingkat afinitas monomer fungsional MMA lebih tinggi dibandingkan dengan monomer fungsional AAM.

Zat pengikat silang juga berperan penting dalam sintesis MIP, karena mempengaruhi hasil akhir sintesis MIP (Fauziah, 2016). Salah satu bahan pengikat silang yang sering digunakan dalam sintesis MIP adalah etilen glikol dimetakrilat, EGDMA, (Mayes dan Whitcombe, 2005). Menurut Yan dan Row (2006), pemilihan pengikat silang merupakan hal yang penting agar proses interaksi antara molekul cetakan dan monomer terjadi dengan baik. Pengikat silang memenuhi tiga fungsi penting dalam proses sintesis MIP. Pertama, pengikat silang berperan penting untuk mengontrol morfologi matriks polimer, makroporis (*macroporous*) atau *microgel powder*. Kedua, pengikat silang berguna untuk menstabilkan sisi pengikat. Ketiga, memberikan stabilitas mekanik dengan matriks polimer.

Selain memilih bahan utama yang akan digunakan dalam sintesis polimer bercetakan molekul, maka pemilihan metode polimerisasi juga perlu dilakukan. Salah satu metode polimerisasi yang sering digunakan dalam sintesis MIP yaitu metode polimerisasi presipitasi. Persentase perolehan polimer yang cukup tinggi, memiliki ukuran dan bentuk yang seragam dan kemudahan dalam prosesnya menjadi alasan mengapa metode polimerisasi presipitasi sering digunakan (Yan dan Row, 2006; Cacho, dkk., 2004; Jing dkk., 2007).

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian tentang sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul DEHP dengan menggunakan monomer MMA dan pengikat silang EGDMA melalui metode polimerisasi presipitasi akan dilakukan. MIP yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dan dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Energy Dispersive*

*Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared (FTIR), Surface Area Analyzer (SAA), Ultra Violet-Visible (UV-Vis)*, serta kemampuannya dalam mengadsorpsi senyawa DEHP.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Adapun rumusan masalah dari penelitian ini adalah:

1. bagaimana karakterisasi permukaan, komposisi unsur penyusun, gugus fungsi, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari hasil *molecularly imprinted polymers* (MIP) atau polimer bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) yang disintesis menggunakan monomer fungsional metil metakrilat (MMA) kombinasi pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ?
2. bagaimana model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk polimer bercetakan molekul DEHP berdasarkan pengaruh variasi waktu?
3. bagaimana kapasitas adsorpsi DEHP oleh polimer bercetakan molekul DEHP berdasarkan pengaruh variasi konsentrasi?

## **1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian**

### **1.3.1 Maksud Penelitian**

Maksud dari penelitian ini adalah melakukan sintesis polimer bercetakan molekul dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi.

### **1.3.2 Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengkarakterisasi morfologi permukaan, komposisi unsur penyusun, gugus fungsi, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari hasil sintesis polimer

bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) menggunakan monomer fungsional metil metakrilat (MMA) kombinasi pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) dengan metode polimerisasi presipitasi.

2. menentukan model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk polimer bercetakan molekul DEHP berdasarkan pengaruh variasi waktu.
3. menentukan kapasitas adsorpsi DEHP oleh polimer bercetakan molekul DEHP berdasarkan pengaruh variasi konsentrasi.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang cara MIP DEHP disintesis dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi dan menghasilkan material cerdas yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben atau fasa diam pada SPE, maupun diaplikasikan dalam proses pemurnian, serta sebagai material dalam pembuatan sensor kimia.



## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Kemasan Makanan Berbahan Plastik dan Potensi Bahayanya**

Salah satu industri terpenting di dunia adalah industri pengemasan. Pengemasan adalah kegiatan mengemas atau melingkupi suatu produk. Produk yang dijual di pasaran hampir tidak pernah ditemui dalam keadaan tidak dikemas, terutama minuman dan makanan. Hal ini karena, kemasan memiliki fungsi ganda, yaitu melindungi produk dari pengaruh fisik, kimia dan biologi, menjaga keawetan dan kualitas produk, sebagai media informasi dan promosi, memberikan informasi kepada konsumen tentang penggunaan, kandungan dan penyimpanan, serta memberikan daya tarik terhadap produk makanan (Sucipta dkk., 2017).

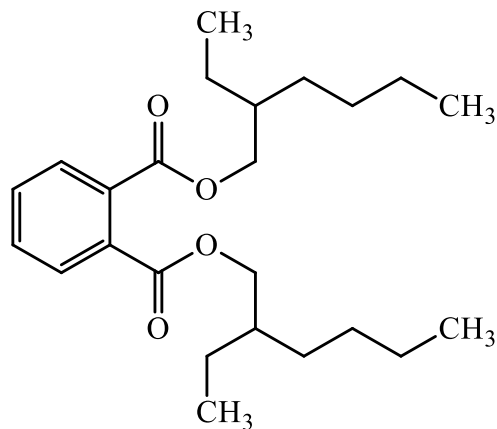
Beberapa jenis plastik yang sangat aman digunakan sebagai kemasan yaitu polipropilen, polietilen densitas tinggi, polietilen densitas rendah, dan polietilen tereftalat (Yuyun dan Gunarsa, 2011). Plastik polietilen tereftalat (PET) merupakan jenis plastik terbaik dan biasa digunakan sebagai botol minuman untuk air mineral, jus, minuman olahraga, dan minuman ringan (soda/minuman berkarbonasi) (Okatama, 2016). Namun, berbagai zat sering ditambahkan dalam produksi jenis plastik, zat tersebut disebut pemlastis. Jenis senyawa yang biasa digunakan sebagai pemlastis adalah senyawa ftalat, antara lain diisobutil ftalat (DINP), bis(2-propilheptil) ftalat (DPHP), dan Diisodesill ftalat (DIDP), dioktil tereftalat (DOTP), dibutil ftalat (DBP) dan bis(-2-etilheksil)ftalat (DEHP) (Koswara, 2006).

Tujuan penambahan pemlastis adalah untuk mendapatkan sifat-sifat plastis yang dibutuhkan, seperti transparansi, kekokohan, rentang toleransi suhu yang lebar dan fleksibel. Pemlastis biasanya merupakan senyawa organik rantai panjang, seperti adipat dan fosfat organik, dan yang paling umum adalah senyawa ftalat (Ilmiawati

dkk., 2017; Wibowo dkk., 2014). Pemlastis adalah bahan tambahan yang digunakan dalam proses pembuatan plastik karena dapat mendorong pembentukan plastik. Pemlastis mencakup berbagai senyawa ftalat yang digunakan untuk membuat plastik salah satunya DEHP. Paparan DEHP yang paling umum adalah melalui kontaminasi makanan dan minuman yang bersifat karsinogen (Nohynek dkk, 2013).

## 2.2 Senyawa Di-(2-Etilheksil)Ftalat (DEHP)

Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) adalah senyawa ftalat yang paling umum dan digunakan sebagai pemlastis untuk produk polimer agar elastis. Senyawa DEHP juga dikenal sebagai bis(2-etilheksil)ftalat atau dioktil ftalat (DOP). Senyawa DEHP tidak berwarna dan hampir tidak berbau, titik didih 384°C, titik leleh -55 °C, massa jenis 0,981 gcm<sup>-3</sup> pada 25 °C, kelarutan dalam air pada 25 °C 0,27 mgL<sup>-1</sup>, sedikit larut dalam karbon tetraklorida, larut dalam darah dan cairan mengandung lipoprotein , Ini bercampur dengan baik dengan minyak mineral dan heksana, dan volatilitasnya adalah  $1,42 \times 10^{-7}$  mmHg pada 25 °C. Senyawa DEHP terdiri dari sepasang ester dengan delapan atom karbon. Ester terhubung ke cincin asam benzena dikarboksilat (Rowdhwal dan Chen, 2018; ATSDR, 2002). Struktur senyawa DEHP dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Struktur senyawa di-(2-etilheksil)ftalat (Rowdhwal dan Chen, 2018).

Senyawa DEHP merupakan karsinogen yang dapat menyebabkan tumor hati pada tikus. Hal ini dapat didukung dengan ditemukannya monoester mono-(2-etilheksil) ftalat (MEHP) yang merupakan hasil degradasi DEHP sehingga dapat menyebabkan kerusakan DNA (EPA, 1997). Senyawa DEHP dapat mengganggu fungsi sistem endokrin dan berdampak buruk bagi kesehatan organisme dan keturunannya (Nohynek dkk., 2013). Efek potensial DEHP telah dilaporkan mengganggu perkembangan seksual tikus dan kelinci jantan, yang ditandai dengan penurunan sintesis testosteron (penurunan produksi sperma) (David dkk., 2000).

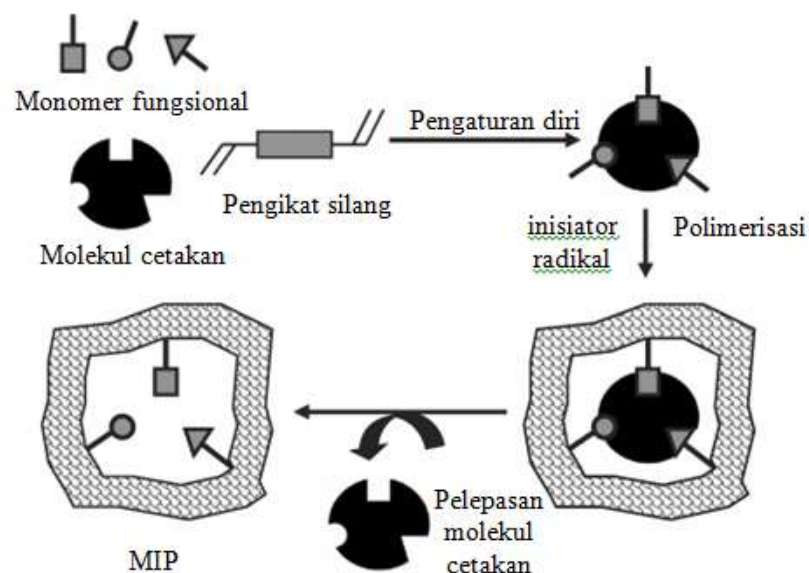
Paparan DEHP yang paling umum adalah melalui kontaminasi makanan dan minuman. Menurut Organisasi Kesehatan Dunia (1992) paparan harian rata-rata di Amerika Serikat pada tahun 1992 adalah sekitar 0,3 mg per orang per hari, dan ambang batasnya adalah batas harian paparan dari makanan adalah 2 mg. Pada manusia, paparan senyawa DEHP dapat merusak ginjal dan otak (David dkk., 2000), merusak jaringan miokard (Hillman dkk., 1975), mengganggu fungsi ovarium (Li dkk., 2016).

### **2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP)**

Adsorben selektif yang dapat mengenal molekul target secara spesifik telah banyak digunakan saat ini untuk mengekstraksi senyawa organik kecil sebelum dianalisis. Adsorben tersebut adalah polimer bercetakan molekul atau *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). Sisi aktif MIP selektif karena adanya *receptor-like* hasil sintesis yang dapat mengenali bentuk dan posisi gugus fungsi dari analit. Selain itu, MIP dapat diaplikasikan sebagai adsorben untuk mengekstraksi sampel dalam jumlah yang banyak (Yang dkk., 2014; Vasapollo dkk., 2011).

Material MIP adalah polimer yang dapat dihasilkan dari proses polimerisasi antara molekul cetakan, monomer fungsional, molekul pengikat silang (*crosslinker*), inisiator dan pelarut porogen dalam jumlah tertentu. Monomer fungsional dan molekul

cetakan awalnya berinteraksi melalui ikatan kovalen atau non-kovalen, kemudian polimerisasi terjadi antara monomer fungsional dengan pengikat silang dalam pelarut *inert*. Sintesis polimer bercetakan molekul didasarkan pada pembentukan kompleks antara monomer fungsional dengan molekul cetakan sehingga akan membentuk ruang polimer tiga dimensi (Lu dkk., 2011). Pengikat silang digunakan untuk membuat ikatan yang menghubungkan rantai polimer satu dengan yang lain untuk membentuk polimer yang kaku (*rigid*) (Alexander dkk., 2006). Inisiator merupakan bahan kimia yang dapat meningkatkan kecepatan polimerisasi (Komiyama dkk., 2003). Polimer yang dihasilkan setelah sintesis akan dicuci untuk melepaskan molekul cetakan kembali, agar dihasilkan rongga yang bentuknya sesuai dengan molekul cetakan tersebut (Kirsch dkk., 2000). Polimer akan memiliki cetakan atau rongga dengan gugus fungsi yang dapat mengikat kembali molekul target secara selektif (Caro dkk., 2006). Tahapan sintesis MIP dapat ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Proses sintesis mip (tarley dkk., 2005)

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, 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 atau *molecularly imprinted polymers*. Proses pelepasan molekul cetakan yang tepat akan menghasilkan MIP yang optimal (Syawali, 2018).

Keuntungan utama dari polimer bercetakan molekul (MIP) adalah selektivitas dan afinitasnya yang tinggi terhadap molekul target yang digunakan dalam prosedur pencetakan. MIP apabila dibandingkan dengan polimer alami seperti protein dan asam nukleat, memiliki ketahanan fisik yang lebih tinggi, ketahanan terhadap suhu dan tekanan yang tinggi dan tidak bereaksi terhadap asam, basa, ion logam dan pelarut organik. Selain itu, polimer ini juga lebih murah untuk disintesis dan memiliki masa penyimpanan yang cukup lama (Vasapollo dkk., 2011).

## **2.4 Komponen dalam Sintesis Polimer Bercetakan Molekul atau *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP)**

Komponen utama dalam sintesis MIP yaitu molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang, inisiator serta pelarut porogenik (Advincula, 2011).

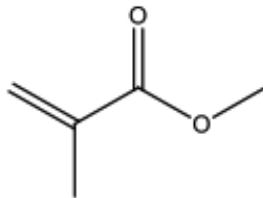
### **a. Molekul Cetakan**

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. Molekul cetakan merupakan pencetak rongga, rongga yang dibentuk memiliki gugus fungsi yang berasal dari monomer. Menurut Andres dkk., (2009), sintesis MIP selalu menggunakan

molekul organik kecil sebagai cetakan seperti senyawa aktif maupun senyawa berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan seperti senyawa-senyawa ftalat yaitu di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP), dibutilftalat (DBP), dan lain-lain. Molekul cetakan berupa molekul organik besar masih mengalami kendala dalam proses sintesis MIP karena struktur molekul yang besar rentan terhadap suhu dan sifat fisis MIP akan memiliki rongga yang kurang kaku (Shaikh dkk., 2012).

#### b. Monomer

Menurut Yan dan Row (2006) pemilihan monomer merupakan hal yang penting untuk proses interaksinya dengan molekul cetakan. Monomer fungsional adalah zat yang memiliki peran untuk menghasilkan sisi aktif pada polimer yang tercetak karena hasil interaksinya dengan molekul cetakan (Haupt, 2001). Representatif atau contoh dari monomer fungsional yakni senyawa-senyawa asam karboksilat seperti metil metakrilat (MMA) (Vasapollo dkk., 2011). Adapun struktur metil metakrilat (MMA) disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Struktur metil metakrilat (yan dan row, 2006).

#### c. Pengikat Silang

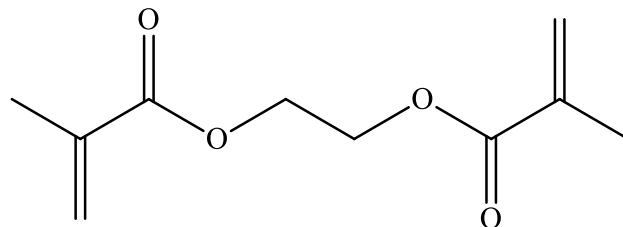
*Crosslinker* atau pengikat silang juga sangat memegang peranan penting dalam sintesis MIP karena dapat mempengaruhi hasil akhir MIP yang disintesis. Selektivitas dari MIP sangat dipengaruhi oleh jenis dan jumlah pengikat silang yang digunakan dalam sintesis (Fauziah, 2016). Menurut Vasapollo dkk., (2011), pengikat silang memiliki tiga peran utama yakni:

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.

Beberapa pengikat silang berbasis metakrilat menurut Vasapollo dkk., (2011) yang telah digunakan dalam sintesis MIP yakni etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), divinilbenzena (DVB), trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) dan pentaeritritol triakrilat (PETRA).

Bahan yang sering digunakan dalam sintesis MIP yaitu etilen glikol dimetakrilat (EGDMA). Struktur molekul EGDMA ditunjukkan pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Struktur pengikat silang (EGDMA) (yan dan row, 2006).

#### d. Pelarut Porogenik

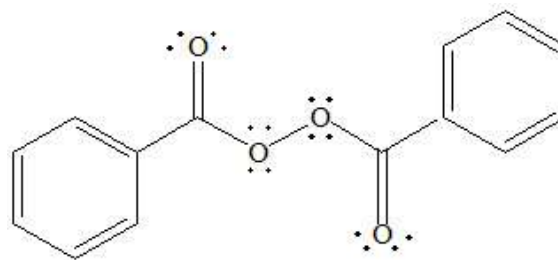
Menurut Freitas (2015), pelarut merupakan bagian dari media tempat dilakukannya polimerisasi. Pelarut berfungsi untuk membawa semua komponen seperti monomer fungsional, molekul cetakan, inisiator dan pengikat silang menjadi satu fasa dalam proses polimerisasi atau dengan kata lain semua komponen tersebut harus larut dalam pelarut porogen.

Pelarut porogenik berperan penting dalam pembentukan struktur polimer bercetakan molekul yang besar. Pelarut porogenik harus dapat melarutkan molekul cetakan, inisiator, pengikat silang dan monomer. Pelarut porogenik sebaiknya memiliki tingkat kepolaran yang rendah untuk menurunkan gangguan dalam proses interaksi antara molekul cetakan dan monomer (Yan and Row, 2004). 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 (Vasapollo dkk., 2011).

#### e. Inisiator

Senyawa yang membentuk radikal bebas dalam proses polimerisasi sering digunakan sebagai inisiator. Radikal bebas dari suatu inisiator dapat terbentuk karena adanya pemanasan dan paparan cahaya. Inisiator dengan aktifitas yang rendah harus diradikalisasi dengan cahaya (UV) bukan dengan pemanasan sebab dapat memperkecil efisiensi pencetakan molekul, terutama jika molekul cetaknya tidak stabil dalam suhu tinggi (Walsh, 2010). Sebagai contoh, inisiator benzoil peroksida (BPO) dapat menghasilkan radikal bebas yang berperan dalam proses polimerisasi (Hasanah dkk, 2020).



**Gambar 5.** Benzoil peroksida (BPO), (hasanah dkk, 2020).

## 2.5 Polimerisasi

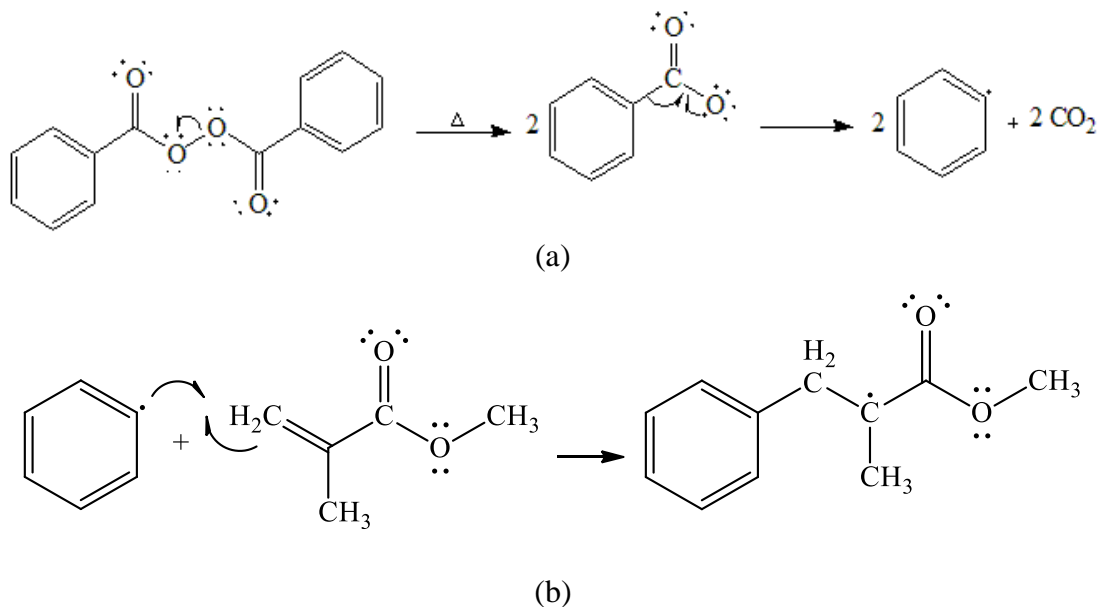
Polimer adalah suatu molekul raksasa (makromolekul) yang terbentuk dari susunan ulang molekul kecil yang terikat melalui ikatan kimia (Efan, 2005). Istilah polimer pertama kali digunakan oleh kimiawan Swedia Berzelius pada tahun 1833. Istilah kata polimer dan monomer berasal dari Yunani yakni “poli” 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).



Polimerisasi merupakan suatu jenis reaksi kimia dimana monomer-monomer bereaksi untuk membentuk rantai yang besar berupa polimer (Cowd, 1991). Polimerisasi reaksi rantai terjadi melalui tiga tahap yaitu penyusunan (inisiasi), perpanjangan rantai (propagasi) dan penghentian (terminasi) (Walsh, 2010).

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.

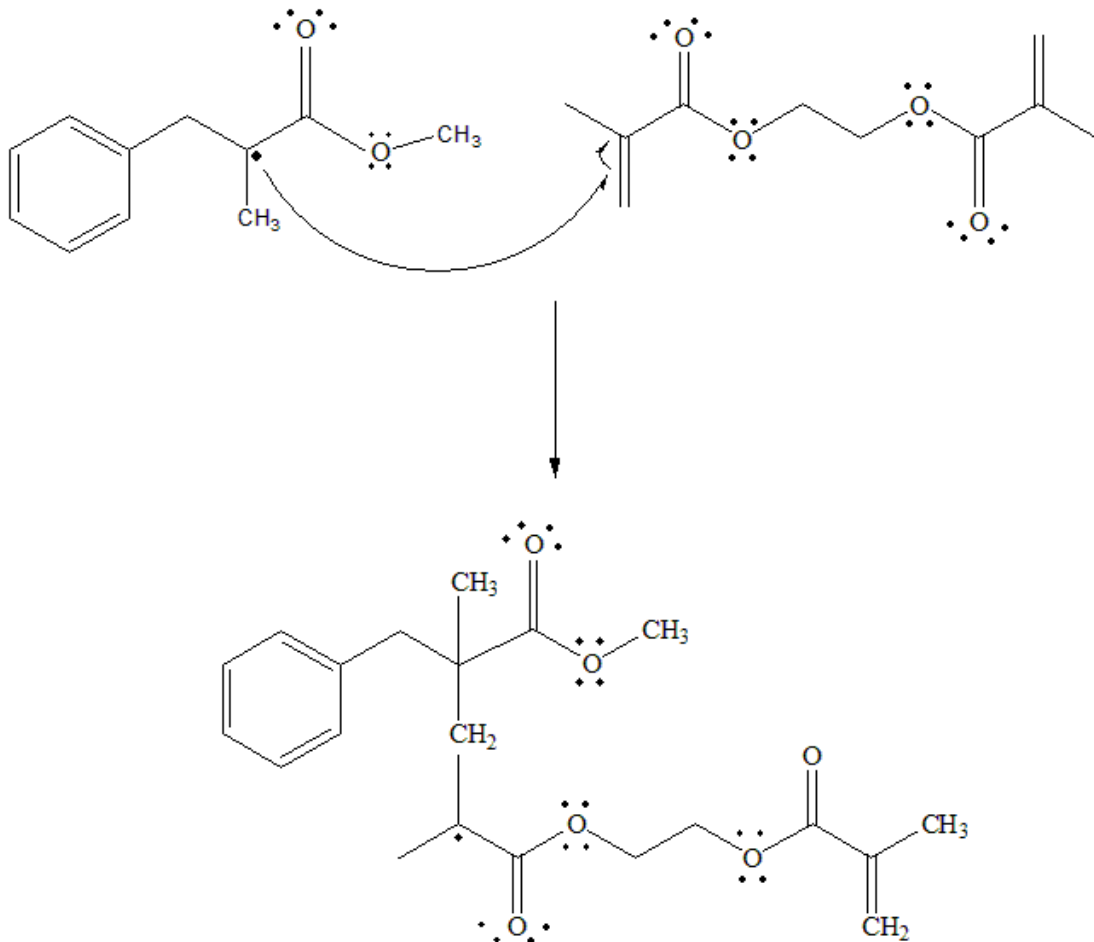


**Gambar 6.** Mekanisme tahap inisiasi BPO (a). Pembentukan radikal bebas dari inisiator, (b). Penambahan salah satu radikal bebas ke monomer MMA (Freitas, 2015).

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. Mekanisme contoh tahap propagasi dapat dilihat dilihat pada gambar 7.

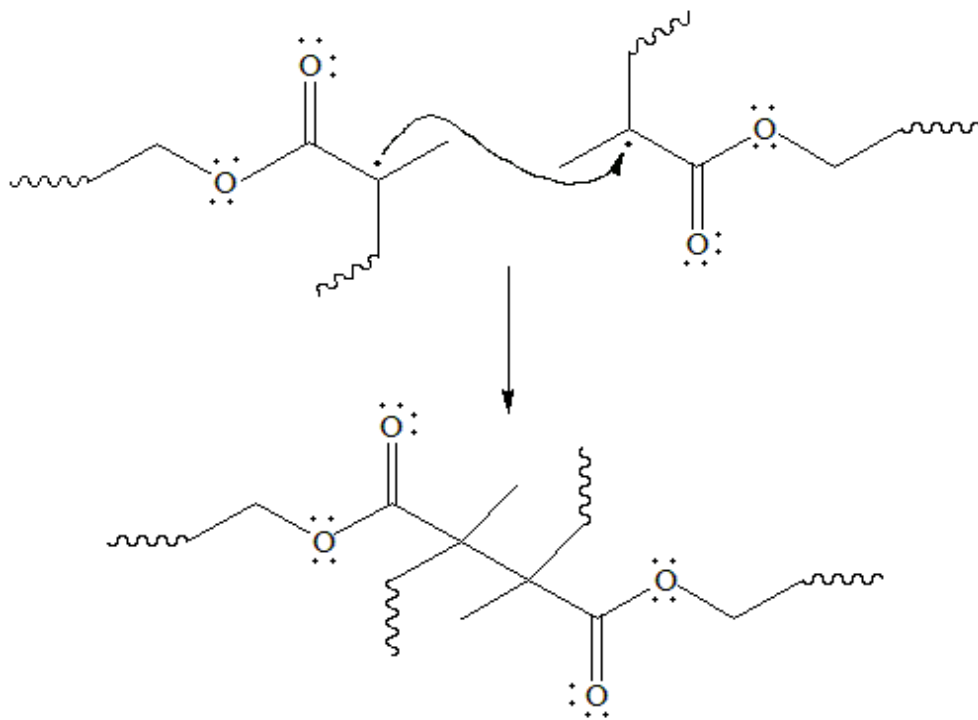


**Gambar 7.** Mekanisme Tahap Propagasi (Freitas, 2015).

### 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 disproportionasi 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)

## 2.6 Metode Polimerisasi Presipitasi

. Metode polimerisasi harus diperhatikan agar dapat dihasilkan MIP yang memiliki struktur yang kaku, kemampuan mengadsorpsi dan selektivitas adsorpsi yang tinggi. Beberapa metode polimerisasi yang sering digunakan untuk sintesis MIP adalah polimerisasi suspensi, polimerisasi in situ, polimerisasi ruah, polimerisasi permukaan, polimerisasi dispersi, polimerisasi presipitasi dan polimerisasi pengembangan (Zhao dan Shen, 2015). Polimerisasi presipitasi (*precipitation polymerization*) atau metode pengendapan merupakan metode yang paling menguntungkan di antara metode-

metode tersebut karena mudah dalam pengerjaannya (Zhang dkk., 2003). Menurut Vasapollo dkk., (2011), proses polimerisasi yang menggunakan metode polimerisasi presipitasi terlihat bahwa dapat mengoptimalkan kerja pengikat silang, pengikatan polimer meningkat dan tingkat interaksi non spesifik menurun.

Metode presipitasi berbeda dengan metode ruah yang mudah, tetapi merusak struktur karena dilakukannya penggerusan terhadap polimer. Sedangkan, metode presipitasi dilakukan dengan cara yang hampir sama dengan metode ruah tetapi tanpa dilakukan penggerusan terhadap polimer. Perbedaan lain pada metode presipitasi adalah menggunakan lebih banyak pelarut. Metode ini dilakukan dengan cara menumbuhkan rantai polimer dalam pelarut. Pertumbuhan rantai polimer yang semakin panjang menyebabkan polimer tersebut semakin tidak larut dalam media organik. Polimer akhirnya mengendap setelah mencapai masa kritis (Yan dan Row, 2006). Polimerisasi presipitasi tampaknya menjadi salah satu metode yang paling sesuai untuk menyiapkan polimer cetak dengan distribusi situs pengikatan homogen (Cacho dkk, 2004).

## **2.7 Karakterisasi Pada MIP**

Karakterisasi MIP dapat dilakukan dengan mengamati morfologinya. Analisis SEM digunakan untuk menjelaskan karakteristik morfologi baik dari bentuk maupun struktur permukaan MIP, hal ini merupakan informasi yang penting untuk sintesis dan aplikasi MIP. *Study Scanning Electron Microscopy* (SEM) sering digunakan untuk memeriksa morfologi struktur dan permukaan *molecular imprinted polimer* (MIP) karena memiliki 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; Fauziah, 2016). *fourier transform infra-red* (FTIR) yang dapat diterapkan untuk memperoleh informasi secara kimiawi tentang komposisi atau gugus fungsi yang ada pada polimer. Instrumen 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 (vaspollo dkk., 2011).

Karakterisasi MIP untuk memperoleh informasi mengenai luas permukaan, volume, dan diameter pori dapat dilakukan dengan menggunakan instrumen *Surface Area Analyzer* (SAA). Instrumen ini digunakan dengan prinsip adsorpsi dan desorpsi gas nitrogen untuk memperoleh luas permukaan, volume, dan diameter pori sampel. Luas permukaan spesifik, diameter, dan volume rata-rata pori dihitung menggunakan model isoterm Brunauer, Emmet, dan Teller (BET) (Yang dkk., 2015).

## **2.8 Adsorpsi**

Adsorpsi adalah suatu proses yang terjadi ketika suatu fluida (cairan maupun gas) terikat pada suatu padatan dan akhirnya membentuk suatu film (lapisan tipis) pada permukaan padatan tersebut (Widjajanti dkk., 2011). Metode adsorpsi memiliki beberapa kelebihan diantaranya adalah prosesnya relatif sederhana, efektifitas dan efesiensinya relatif tinggi serta tidak memberikan efek samping berupa zat beracun (Safrianti dkk., 2012).

Pada adsorpsi kimia, adsorbat dan adsorben bereaksi secara kimiawi melibatkan gaya elektrostatik dan pemakaian elektron bersama sehingga memiliki ikatan kimia yang kuat (Zhang dkk., 2018). Beberapa aspek yang dapat mempengaruhi adsorpsi adalah pH media, waktu kontak, berat adsorben, dan suhu, dimana jika adsorpsi dilakukan pada kondisi optimum untuk setiap aspeknya maka proses adsorpsi akan terjadi secara maksimal (Puspita dkk., 2017). Adsorpsi dapat terjadi karena adanya energi permukaan dan gaya tarik-menarik permukaan. Sifat dari masing-masing permukaan berbeda, bergantung pada susunan dalam molekul-molekul zat. Setiap molekul yang berada dibagian dalam dikelilingi oleh molekul-molekul lainnya, sehingga gaya tarik menarik antar molekul akan sama besar, setimbang ke segala bagian. Sedangkan, molekul dipermukaan hanya mempunyai gaya tarik kearah dalam (Asip dkk., 2008).

Kapasitas adsorpsi dan persentase penyerapan yang tinggi merupakan ciri-ciri adsorben yang baik (Day dan Underwood, 2001). Banyaknya jumlah adsorbat yang dapat diadsorpsi oleh adsorben dapat dihitung menggunakan persamaan (Baidho dkk., 2013):

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

Kadar adsorbat yang teradsorpsi dapat dihitung menggunakan persamaan (Mulugeta dan Lelisa, 2014):

$$\text{Kadar adsorbat yang teradsorpsi (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

Keterangan:

- Q = Jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben (mg/g)
- C<sub>o</sub> = Konsentrasi awal (mg/L)
- C<sub>e</sub> = Konsentrasi akhir (mg/L)

V = Volume sampel (L)  
W = Berat adsorben (g)

Kapasitas adsorpsi maksimum MIP terhadap DEHP dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan isoterm adsorpsi. Persamaan isoterm yang umum digunakan adalah isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich (Rahmi, 2018). Persamaan isotermal Langmuir ditunjukkan pada persamaan (3) dan (4) (Wijayanti dkk., 2018):

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{1}{Q_o} C_e \quad (4)$$

atau dapat dituliskan seperti persamaan (5):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

persamaan isotermal Freundlich ditunjukkan pada persamaan (6) dan (7) berturut-turut (Wijayanti dkk., 2018):

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Keterangan:

$C_o$  = Konsentrasi awal (mg/L)  
 $C_e$  = Konsentrasi akhir (mg/L)  
 $q_e$  = Jumlah zat teradsorpsi saat kesetimbangan (mg/g)  
 $q_m$  = Kapasitas maksimum *monolayer* (mg/g)  
 $K_L$  = Konstanta Langmuir (L/mg)  
 $K_f$  = Kapasitas adsorpsi (mg/g)  
 $Q_o$  = Kapasitas maksimum (mg/g)  
 $b$  = Konstanta Langmuir (L/mg)  
 $\frac{1}{n}$  = Konstanta Freundlich menyatakan faktor heterogenitas.

## 2.9 Kinetika Adsorpsi

Menurut Muna (2011), kinetika adsorpsi merupakan penggambaran laju yang meliputi waktu adsorpsi dan menyatakan tingkat kecepatan penyerapan yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat. Kinetika adsorpsi bergantung pada luas permukaan adsorben, jenis pelarut, ukuran partikel, suhu, jenis gugus fungsi dan konsentrasi. Kemampuan pengikatan yang tinggi dari gugus fungsi pada matriks polimer dapat meningkatkan kecepatan reaksi secara keseluruhan (Allen dkk., 2004).

Orde reaksi menyatakan ketergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi suatu zat yang bereaksi. Orde reaksi ditentukan secara eksperimen dan tidak berhubungan dengan stoikiometri reaksi, namun diatur oleh mekanisme reaksi tersebut yaitu dari jumlah spesies yang bertumbukan selama reaksi terjadi, berikut ditunjukkan oleh persamaan (8) (Yavus dkk., 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

Keterangan:

- $K_1$  = tetapan laju adsorpsi pada orde satu semu ( $\text{menit}^{-1}$ )
- $q_t$  = jumlah molekul target yang diadsorpsi pada t menit ( $\text{mg/g}$ )
- $q_e$  = jumlah molekul target yang diadsorpsi saat kesetimbangan ( $\text{mg/g}$ )

Setelah diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal  $q_t=0$  pada  $t = 0$  dan  $q_t = q_t$  pada  $t = t$ , maka persamaan menjadi persamaan (9) (Fauziah, 2016):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 \frac{t}{2,303} \quad (9)$$

Selain persamaan di atas, persamaan orde dua semu dinyatakan dalam persamaan (10):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Keterangan:

- $K_2$  = tetapan laju adsorpsi pada orde dua semu ( $\text{menit}^{-1}$ )



Setelah persamaan diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal, maka persamaan menjadi persamaan (11):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (11)$$

atau dapat dituliskan seperti persamaan (11):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

dengan memplot  $t/q_t$  vs  $t$  akan memberikan garis lurus, jika kinetika orde kedua berlaku maka nilai-nilai  $q_e$  dan  $K_2$  dapat dihitung dari kemiringan dan intersep (Yusof dkk., 2010 dan Zakaria dkk., 2009).