

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN TRIMETILPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**



**NITAL ANDEKAN
H031201057**



**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN TRIMETILPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

**NITAL ANDEKAN
H031201057**



**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN TRIMETILPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

NITAL ANDEKAN

H031201057

Skripsi

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar sarjana

Program Studi Kimia

pada

**PROGRAM STUDI KIMIA
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

SKRIPSI

SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN TRIMETILPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT

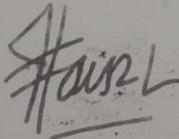
NITAL ANDEKAN

H031 20 1057

Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian Sarjana pada tanggal
30 Juli 2024 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan
pada

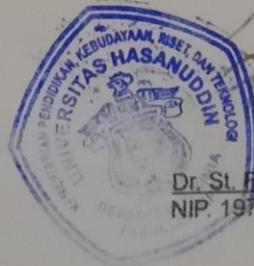
Program Studi Kimia
Departemen Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Hasanuddin
Makassar

Mengesahkan:
Pembimbing Tugas Akhir,



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

Mengetahui:
Ketua Program Studi,



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

**PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI
DAN MELIMPAKAN HAK CIPTA**

Dengan ini saya menyatakan bahwa, Skripsi berjudul "Sintesis dan Pemanfaatan Polimer Bercetakan Molekul dari Kombinasi Metakrilamida dan Trimetilpropan Trimetakrilat Sebagai Bahan Sensor Di-(2-etilheksil)ftalat" adalah benar karya saya dengan arahan dari pembimbing Dr. St. Fauziah, M.Si sebagai Pembimbing Utama. Karya Ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam bentuk apapun kepada perguruan tinggi manapun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka skripsi ini, Apabila di kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut berdasarkan aturan yang berlaku.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta (hak ekonomis) dari karya tulis saya berupa skripsi ini kepada Universitas Hasanuddin.

Makassar, 30-07-2024


Nital Andekan
H031201057

UCAPAN TERIMA KASIH

Segala Puji dan Syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yesus Kristus yang telah memberikan kasih karunia, kekuatan dan hikmat sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Puji Tuhan penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “**Sintesis dan Pemanfaatan Polimer Bercetakan Molekul dari Kombinasi Metakrilamida dan Trimetilpropan Trimetakrilat sebagai Bahan Sensor Di-(2-etilheksil)ftalat**”. Skripsi ini tidak akan selesai tanpa dukungan dan bantuan dari berbagai pihak, oleh karena itu penulis menyampaikan penghargaan dan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** selaku pembimbing dan ibu **Prof. Paulina Taba, M.Phil., Ph.D.** selaku wakil pembimbing yang telah meluangkan waktu, tenaga dan pikiran untuk membimbing dengan sabar serta memberikan ilmu, masukan dan motivasi selama proses penelitian dan penyusunan skripsi ini.
2. tim penguji sarjana, bapak **Prof. Abd. Wahid Wahab, M.Sc** dan bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** atas saran, bimbingan dan masukan yang diberikan.
3. ketua Departemen Kimia, ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** dan sekretaris Departemen Kimia, ibu **Dr. Nur Umriani Permatasari, M.Si**, serta seluruh dosen Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin yang telah memberi ilmu, motivasi dan pengalaman berharga selama menempuh perkuliahan.
4. para staf dan seluruh analis Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, terkhusus **Pak Iqbal** selaku analis Laboratorium Kimia Fisika dan Laboratorium Kimia Terpadu (UV-Vis) yang telah sabar membantu dan menjadi teman cerita selama penelitian, serta **Ibu Tini** selaku analis Laboratorium Kimia Terpadu (FTIR) dan **Kak Fiby** selaku analis Laboratorium Kimia Analitik (Potensiometer) yang telah membantu dalam penelitian ini.
5. teristimewa kepada keluarga tercinta **Bapak (Titus Kaju), Ibu (Mariani Bunga), Kakak (Fennyati Tubung) dan Adik (Jansen Seno Tubung)** yang selalu menjadi sumber inspirasi dan kekuatan bagi saya. Terima kasih atas cinta, dukungan dan doa yang tak terhingga.

6. partner, sahabat sekaligus saudara **Janti dan Dita** yang telah kebersamai suka dukanya penelitian ini hingga selesai, yang selalu memberikan semangat, dukungan serta kebersamaan yang penuh arti selama ini.
7. **Jummi dan Sepri** yang telah menjadi sahabat sekaligus saudara yang selalu memberi dukungan dan kebersamaan selama ini.
8. kakak-kakak dan teman-teman yang telah mengambil peran dalam selesainya penelitian ini, khususnya **kak Sulfa, Kak Firna, Kak Hendrik, Kak Nurul, Kak Arini dan Jenella**.
9. personil MONY*T (**Anna, Desti, Lina**) yang selalu ada menjadi tempat bercerita.
10. teman-teman OB (**Angel, Asi, Aeron, Chaterine, Chealsea, Gio, Jummi, Merlia, Peby, Ryval, Sepri, Yefan, Yudi**) yang selalu memberi cerita dan dukungan selama ini.
11. teman-teman seperjuangan **Kimia Fisika 2020** yang banyak membantu dan menghiasi masa-masa penelitian di LKF.
12. teman-teman **I2OMER (KIMIA 2020)** yang menemani dan menghiasi suka dan duka masa-masa perkuliahan selama ini.
13. kawan-kawan sepergerakan **Pengurus GMKI Cabang Makassar Komisariat FMIPA Unhas Masa Bakti 2022/2023** yang telah memberikan banyak pengalaman berharga selama ini.
14. **semua pihak** yang telah membantu, baik secara langsung maupun tidak langsung, yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.
15. terakhir, ucapan terima kasih dan apresiasi sebesar-besarnya untuk **Nital Andekan** selaku penulis yang telah berjuang keras dalam menyelesaikan skripsi ini. Pencapaian ini merupakan suatu kebanggaan tersendiri.

Akhir kata, penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca dan perkembangan ilmu pengetahuan. Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih sangatlah jauh dari kesempurnaan oleh karena itu kritikan dan saran yang sifatnya membangun senantiasa penulis harapkan demi kesempurnaan skripsi ini.

Penulis

Nital Andekan

ABSTRAK

NITAL ANDEKAN. **Sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul dari kombinasi metakrilamida dan trimetilpropan trimetakrilat sebagai bahan sensor di-(2-etilheksil)ftalat** (dibimbing oleh St. Fauziah).

Latar belakang. Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) merupakan jenis ftalat yang paling banyak digunakan sebagai pemlastis dalam pembuatan botol minuman dan dapat bermigrasi ke dalam air. Senyawa DEHP bersifat karsinogenik yang dapat mengakibatkan penyakit diare, muntah-muntah dan tukak lambung. Analisis DEHP secara potensiometri dengan elektroda pasta karbon *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) telah dikembangkan. Penggunaan MIP pada modifikasi elektroda bertujuan untuk meningkatkan sensitivitas dan selektivitas elektroda. **Tujuan.** Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan memanfaatkan polimer bercetakan molekul dari kombinasi metakrilamida dan trimetilpropan trimetakrilat sebagai bahan sensor DEHP. **Metode.** Penelitian dibagi tiga tahap, yakni: 1) sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul DEHP dari kombinasi metakrilamida (MAM) dan trimetilpropan trimetakrilat (TRIM); 2) karakterisasi elektroda pasta karbon MIP meliputi faktor Nernst, presisi, akurasi dan koefisien selektivitas; 3) modifikasi elektroda pasta karbon MIP. **Hasil.** MIP yang dihasilkan memiliki bentuk butiran polimer yang seragam dan tersusun atas atom karbon dan oksigen. Memiliki ikatan -N-H, -C-H, -C=O dan -C=C. Elektroda pasta karbon dengan pengukuran optimal pada pH 7 memiliki nilai faktor Nernst 15,61 mV/dekade. Jangkauan pengukuran 10^{-4} - 10^{-1} M. Nilai presisi berkisar antara 0,63%-2,89%. nilai akurasi 60%-100% serta elektroda pasta karbon/MIP lebih selektif terhadap DEHP dibanding DBP. **Kesimpulan.** Hasil desain elektroda pasta karbon MIP dapat digunakan untuk mendeteksi DEHP.

Kata kunci: elektroda pasta karbon; di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP); *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP); potensiometri

ABSTRACT

NITAL ANDEKAN. **Synthesis and utilization of molecularly imprinted polymers from a combination of methacrylamide and trimethylpropan trimethacrylate as di-(2-ethylhexyl)phthalate sensor materials** (supervised by St. Fauziah).

Background. Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) is a type of phthalate that is most widely used as a plasticizer in the manufacture of beverage bottles and can migrate into water. DEHP compounds are carcinogenic which can cause diarrhea, vomiting and stomach ulcers. Potentiometric analysis of DEHP with Molecularly Imprinted Polymer (MIP) carbon paste electrode has been developed. The use of MIP in electrode modification aims to increase the sensitivity and selectivity of the electrode. **Objective.** This study aims to synthesize and utilize molecularly imprinted polymers from a combination of methacrylamide and trimethylpropan trimethacrylate as DEHP sensor materials. **Methods.** The research was divided into three stages, *i.e* 1) synthesis and characterization of DEHP molecularly imprinted polymer from the combination of methacrylamide (MAM) and trimethylpropan trimethacrylate (TRIM); 2) characterization of MIP carbon paste electrode including Nernst factor, precision, accuracy and selectivity coefficient; 3) modification of MIP carbon paste electrode. **Results.** The resulting MIP has a uniform polymer grain shape and is composed of carbon and oxygen atoms. It has -N-H, -C-H, -C=O and -C=C bonds. Carbon paste electrode with optimal measurement at pH 7 has a Nernst factor value of 15.61 mV/decade. Measurement range 10^{-4} - 10^{-1} M. Precision values ranged from 0.63%-2.89%. accuracy values of 60%-100% and carbon paste/MIP electrodes were more selective for DEHP than DBP. **Conclusion.** The design of MIP carbon paste electrode can be used to detect DEHP.

Keywords: carbon paste electrode; Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP); Molecularly Imprinted Polymer (MIP); potentiometry

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN PENGAJUAN	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	iv
UCAPAN TERIMA KASIH	v
ABSTRAK	vii
<i>ABSTRACT</i>	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
DAFTAR ISTILAH	xiv
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar belakang.....	1
1.2. Teori.....	3
1.3. Rumusan Masalah	10
1.4. Tujuan.....	11
1.5. Manfaat Penelitian.....	11
BAB II. METODE PENELITIAN.....	12
2.1 Bahan Penelitian	12
2.2 Alat Penelitian	12
2.3 Waktu dan Tempat Penelitian	12
2.4 Prosedur Penelitian.....	12
2.4.1 Pembuatan Larutan	12
2.4.2 Sintesis MIP dan NIP	12
2.4.3 Karakterisasi MIP dan NIP	13
2.4.4 Uji Adsorpsi DEHP MIP dan NIP.....	13
2.4.5 Pencucian Karbon dengan Asam Nitrat.....	14
2.4.6 Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP	14

2.4.7 Penentuan Optimasi Elektroda	14
2.4.8 Pembuatan Kurva Standar DEHP	14
2.4.9 Karakterisasi Sensor DEHP	15
BAB III. HASIL DAN PEMBAHASAN	17
3.1 Sintesis Polimer Bercetakan Molekul (MIP).....	17
3.2 Karakterisasi MIP dan NIP	18
3.3 Uji adsorpsi DEHP MIP dan NIP	22
3.4 Hasil Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP	23
3.5 Hasil Optimasi pH DEHP Elektroda Pasta Karbon MIP.....	23
3.6 Karakterisasi Sensor	24
BAB IV. KESIMPULAN.....	27
DAFTAR PUSTAKA.....	28
LAMPIRAN	35

DAFTAR TABEL

Nomor urut	Halaman
1. Hasil absorbansi DEHP pada ekstrak pelarut campuran metanol:asam asetat (1:9) dengan spektrofotometer UV-Vis.....	31
2. Data hasil EDS dari NIP_MAM-co-TRIM, MIP_DEHP_MAM-co-TRIM _(BE) dan MIP_DEHP_MAM-co-TRIM _(TE)	34
3. Data bilangan gelombang FTIR pada MAM, NIP_MAM-co-TRIM, MIP_DEHP_MAM-co-TRIM _(BE) dan MIP_DEHP_MAM-co-TRIM _(TE)	35
4. Hasil jangkauan pengukuran elektroda pasta karbon MIP DEHP	39
5. Data pengukuran presisi elektroda pasta karbon MIP DEHP	39
6. Data pengukuran akurasi elektroda pasta karbon MIP DEHP	40

DAFTAR GAMBAR

Nomor urut	Halaman
1. Struktur di-(2-etilheksil)ftalat	18
2. Tahapan sintesis MIP	19
3. Struktur molekul TRIM	21
4. Hasil sintesis MIP dan NIP.....	31
5. Skema reaksi sintesis	32
6. Morfologi permukaan NIP_MAM-co-TRIM, MIP_DEHP_MAM-co-TRIM (BE) dan MIP_DEHP_MAM-co-TRIM(TE)	33
7. Spektrum FTIR MAM, NIP_MAM-co-TRIM, MIP_DEHP_MAM-co-TRIM (BE) dan MIP_DEHP_MAM-co-TRIM(TE).....	35
8. Perbandingan kemampuan adsorpsi NIP dan MIP terhadap DEHP	36
9. Elektroda pasta karbon MIP	37
10. Kurva optimasi pH elektroda pasta karbon MIP	37
11. Kurva standar DEHP.....	38

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor urut	Halaman
1. Bagan kerja	48
2. Data spektrofotometer UV-Vis	54
3. Data potensial elektroda pasta karbon MIP DEHP	55
4. Perhitungan	57
5. Desain elektroda	61
6. Hasil karakterisasi FTIR	62
7. Hasil karakterisasi EDS	66
8. Dokumentasi	69

DAFTAR SINGKATAN

Singkatan	Arti dan Penjelasan
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polymer</i>
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i>
DEHP	Di-(2-etilheksil)Ftalat
MAM	Metakrilamida
AIBN	Azobisisobutironitril
TRIM	Trimetilpropan trimetakrilat
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
UV-Vis	<i>Ultra-Violet Visible</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
BE	Belum ekstraksi
TE	Telah Ekstraksi
PET	<i>Polyethylene Terephthalate</i>
V	<i>Volt</i>

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring perkembangan zaman, penggunaan produk berbahan dasar plastik dalam kehidupan sehari-hari semakin berkembang pesat. Hal ini dikarenakan produk plastik merupakan barang yang memiliki berbagai bentuk dan fungsi serta murah, mudah didapatkan dan lebih praktis digunakan (Marliza *et al.*, 2021). Salah satu penggunaan plastik yang paling sering dijumpai yaitu sebagai kemasan minuman ringan dan air mineral. Plastik memiliki sifat keunggulan seperti kuat tapi ringan, tidak berkarat dan bersifat termoplastik (Jumadewi *et al.*, 2020). Namun, dibalik keunggulannya plastik memiliki kelemahan diantaranya tidak tahan panas dan bersifat racun karena adanya zat-zat monomer dan molekul kecil lain yang terkandung dalam plastik yang dapat berpindah ke dalam bahan makanan yang dikemas (Wilapangga dan Sari, 2022).

Plastik terdiri atas beberapa jenis salah satunya yaitu *Polyethylene Terephthalate* (PET) (Diningsih dan Rangkuti, 2020). Minuman ringan dan air mineral umumnya dikemas dalam botol plastik PET (Amin *et al.*, 2018). Plastik PET memiliki sifat yang lebih lunak, jernih dan transparan (Yahya dan Siagian, 2021). Botol Jenis PET ini direkomendasikan hanya sekali pakai yang ditandai dengan kode angka 1 yang tertera pada botol. Jika botol ini digunakan secara berulang dan digunakan untuk menyimpan air hangat atau panas, maka akan mengakibatkan lapisan polimer pada botol tersebut meleleh dan mengeluarkan zat karsinogenik yang dapat menyebabkan kanker (Diningsih dan Rangkuti, 2020).

Proses produksi plastik melibatkan berbagai macam zat yang salah satunya disebut *plasticizers* untuk mendapatkan karakter plastik yang bening, kuat, rentang toleransi suhu yang lebar dan fleksibel. Salah satu bahan yang tergolong *plasticizers* adalah senyawa ftalat (Ilmiawati *et al.*, 2017). Senyawa ftalat dapat lepas dari plastik dan mudah menguap sehingga dapat mencemari makanan dan minuman yang terdapat dalam kemasan yang berpotensi menimbulkan kerusakan pada organ kelamin, menurunkan produksi sperma dan kanker pada testis bagi yang mengkonsumsinya (Girsang *et al.*, 2020). Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) merupakan jenis ftalat yang paling banyak digunakan sebagai pemlastis dalam pembuatan botol plastik khususnya kemasan air mineral. Senyawa ini tidak terikat secara kovalen dengan plastik sehingga dapat dengan mudah bermigrasi setelah digunakan berulang kali dan dipanaskan (Widoastuti *et al.*, 2018). Berdasarkan Peraturan Kepala BPOM RI Tahun 2011 tentang Pengawasan Kemasan Pangan, DEHP diizinkan untuk digunakan dengan persyaratan ambang batas 1,5 mg/L karena senyawa ini bersifat karsinogen (Jupri *et al.*, 2022). Oleh karena itu diperlukan suatu metode yang sensitif dan selektif untuk mendeteksi keberadaan DEHP dalam minuman berkemasan botol plastik.

Metode analisis DEHP yang umum digunakan adalah spektrofotometri dan HPLC. Namun, metode ini memiliki kelemahan yaitu membutuhkan waktu analisis yang lama dan volume sampel yang banyak sehingga dapat mempengaruhi keakuratan

hasil (Kurniawan dan Pusfitasari, 2017). Metode yang saat ini banyak dikembangkan untuk menganalisis suatu senyawa dengan selektivitas yang tinggi dan praktis yaitu dengan *Molecular Imprinting*. *Molecular Imprinting* adalah suatu teknik pembuatan polimer. Polimer disintesis menggunakan monomer fungsional, pengikat silang, pelarut, inisiator dan molekul cetakan melalui proses polimerisasi yang selanjutnya diekstraksi untuk membuang molekul cetakan yang digunakan. Proses ekstraksi tersebut akan menghasilkan polimer yang memiliki rongga yang disebut *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). Rongga-rongga yang dihasilkan berfungsi untuk mengenal molekul dengan ukuran, struktur serta sifat-sifat fisika dan kimia yang sama dengan molekul cetakan (Nurhamidah *et al.*, 2017).

MIP memiliki sifat sensing sehingga berpotensi untuk diaplikasikan sebagai material sensor dengan selektivitas dan efektivitas yang tinggi, kecepatan respon, biaya yang relatif murah serta pengoperasian yang mudah untuk mengenal target. Polimer dengan rongga yang memiliki sifat fisika-kimia dan bentuk ruang yang sama dengan molekul cetakan akan mampu mengenal target dengan baik. Ketika hasil pengujian sifat sensing dari partikel MIP baik, maka polimer tersebut berpotensi diaplikasikan sebagai material sensor potensiometrik (Bow *et al.*, 2021).

Potensiometri adalah suatu metode pengukuran secara elektrokimia yang didasarkan pada pengukuran potensial sel pada saat arus nol. Metode potensiometri terdiri dari beberapa komponen utama seperti elektroda kerja, elektroda pembanding, rangkaian jembatan garam dan voltmeter (Suheryanto *et al.*, 2019). Elektroda kerja adalah bagian terpenting dari potensiometer yang berfungsi sebagai sensor dari analit yang akan dianalisis (Khasanah *et al.*, 2016). Karakteristik sensor potensiometri ditunjukkan oleh parameter seperti faktor Nernst, jangkauan pengukuran dan selektivitas. Parameter tersebut menunjukkan kualitas sensor potensiometrik untuk digunakan sebagai alat pengukuran (Umaningrum *et al.*, 2021).

Modifikasi sensor elektroda dengan MIP yang bertujuan untuk meningkatkan kinerja elektroda telah banyak dilakukan. Dalam pembuatan MIP yang akan dimanfaatkan sebagai material sensor harus memperhatikan komponen penyusun MIP seperti pemilihan jenis monomer dan pengikat silang. Achman (2022), berhasil melakukan sintesis MIP menggunakan molekul Di-(2-etilheksil)ftalat dengan monomer metakrilamida dan trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) sebagai pengikat silang. Dalam pemanfaatannya sebagai material sensor Hariyati (2016), melakukan modifikasi elektroda pasta karbon dengan MIP untuk analisis kreatin secara potensiometri menunjukkan komposisi elektroda dengan perbandingan karbon : MIP : parafin 50% : 10% : 40% dan kinerja optimum pada pH 5. Penelitian terkait juga dilakukan oleh Handajani dkk (2017) yaitu modifikasi elektroda pasta karbon dengan MIP untuk analisis kreatin secara potensiometri dengan perbandingan komposisi elektroda karbon : MIP : parafin 11:2:7 dan kinerja optimum pada pH 6.

Berdasarkan uraian tersebut, maka penelitian tentang pemanfaatan polimer bercetakan molekul sebagai material pendeteksi senyawa Di-(2-etilheksil)ftalat secara potensiometri telah dilakukan. Pada penelitian ini MIP disintesis menggunakan metakrilamida (MAM) sebagai monomer, trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) sebagai *crosslinker*, dan 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) sebagai inisiator.

MIP yang dihasilkan selanjutnya digunakan untuk memodifikasi elektroda dengan campuran karbon dan parafin. Uji kinerja elektroda pasta karbon termodifikasi MIP secara potensiometri dilakukan melalui penentuan faktor Nernst, jangkauan pengukuran dan selektivitas.

1.2 Teori

1.2.1 Kemasan Plastik dan Kelemahannya

Kemasan dapat diartikan sebagai wadah atau pembungkus dengan tujuan utama untuk melindungi produk selama proses penyimpanan, pengiriman atau pemasaran (Widiawati, 2019). Plastik merupakan salah satu jenis bahan pengemas yang sangat umum digunakan karena keunggulannya dalam hal sifatnya yang fleksibilitas, ringan, transparan serta ketersediaannya yang murah dan mudah didapatkan (Lapanga *et al.*, 2020). Bahan kemasan plastik dibuat melalui proses yang dikenal sebagai polimerisasi, menggunakan molekul-molekul kecil hidrokarbon sebagai bahan mentah yang bergabung membentuk polimer yang lebih besar dan kompleks. Secara garis besar, plastik dikelompokkan menjadi dua yakni termoplastik dan termoset. Termoplastik adalah polimer yang mudah larut dan dapat melunak pada suhu tinggi (Zulnazri *et al.*, 2019).

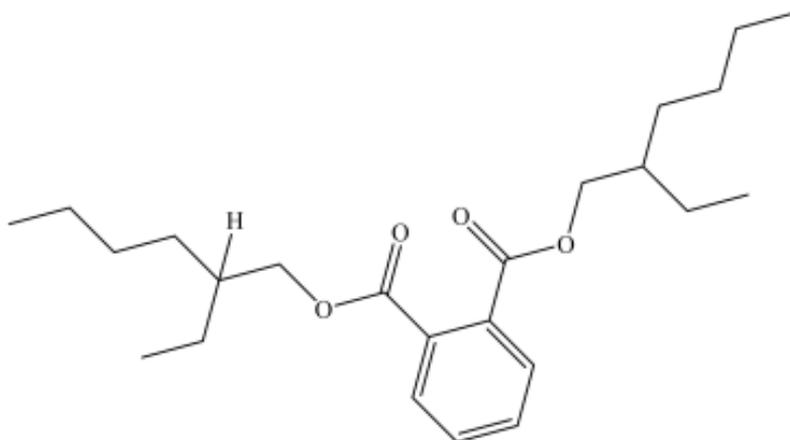
Polimer yang termasuk golongan termoplastik diantaranya *Polyethylene Terephthalate* (PET), *Polyvinyl Chloride* (PVC), *Polypropylene* (PP), *Polystyrene* (PS) dan *Polycarbonate* (PC) (Chasanah *et al.*, 2022). Jenis plastik yang digunakan dalam pembuatan botol minum sekali pakai yaitu *Polyethylene Terephthalate* (PET) (Rahman *et al.*, 2020). Idealnya, botol plastik PET hanya digunakan sekali dan kemudian didaur ulang. Namun, banyak orang yang menggunakan botol ini berulang kali untuk mengemas minuman atau untuk keperluan lainnya Praktik ini berpotensi membuat zat berbahaya yang terdapat dalam botol plastik keluar dan bercampur dengan minuman yang dikemas di dalamnya (Nadeak *et al.*, 2019).

Penggunaan berbagai material plastik khususnya sebagai kemasan makanan dan minuman secara berlebihan dapat berdampak negatif bagi kesehatan dan lingkungan. Hal ini dikarenakan dalam proses produksi plastik berbagai zat ditambahkan untuk mendapatkan karakter plastik yang diinginkan (Marliza *et al.*, 2021). Salah satu bahan kimia yang ditambahkan dalam produksi plastik yang berfungsi sebagai pemlastis adalah senyawa ftalat (Laelasari *et al.*, 2021). Beberapa contoh senyawa ftalat diantaranya *dimetyl phtalat* (DMP), *diethyl phthalate* (DEP), *dibutyl phthalate* (DBP), *dihexyl phtalat* (DHP), *benzyl butyl phthalate* (BBP) dan *Di-Ethylhexyl Phthalate* (DEHP) (Thiemann, 2020). Jenis ftalat yang paling umum digunakan dalam industri adalah *Di-Ethylhexyl Phthalate* (DEHP). Plastik mengandung 1-40% (w/w) DEHP (Umma *et al.*, 2020). Pada suhu sekitar 80-100°C, pemlastis yang terdapat pada kemasan plastik dapat bermigrasi ke dalam makanan atau minuman yang dikemas (Girsang *et al.*, 2020). Jika senyawa DEHP terakumulasi dalam jangka panjang dalam tubuh manusia, dapat mengganggu keseimbangan hormon dan menurunkan kekebalan tubuh. Dampaknya dapat

merugikan sistem reproduksi, endokrin, saraf dan dapat menyebabkan kerusakan pada hati dan jantung (Ortiz dan Sansinenea, 2018).

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

Senyawa Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) adalah salah satu turunan dari senyawa ftalat dengan rumus kimia $C_{26}H_{44}O_4$ yang diperoleh melalui reaksi esterifikasi 2-etilheksanol dengan ftalat anhidrida menggunakan katalis asam. Senyawa DEHP memiliki berat molekul sebesar $390,57 \text{ g.mol}^{-1}$ dengan ciri tidak berwarna dan hampir tidak berbau (Ortiz dan Sansinenea, 2018). Struktur senyawa DEHP dapat dilihat pada Gambar 1.



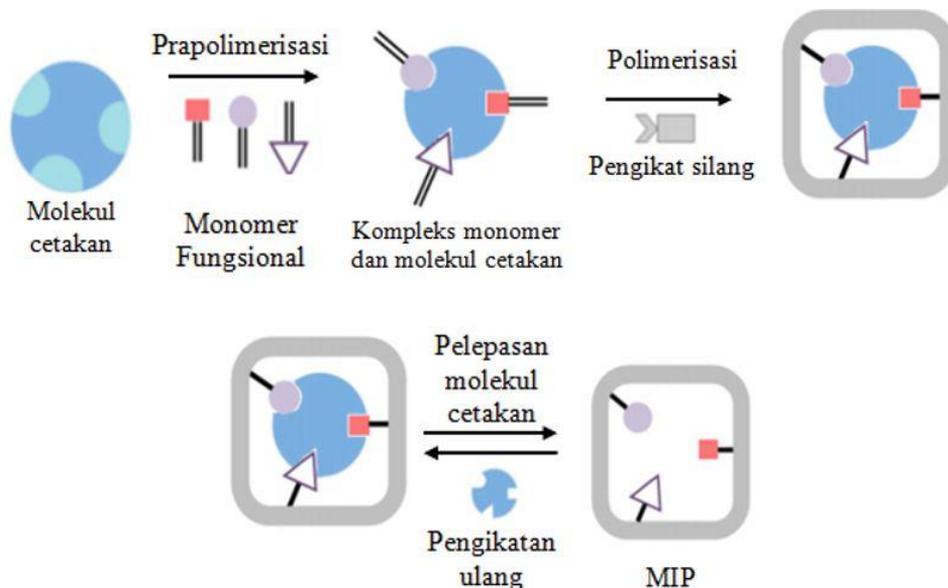
Gambar 1. Struktur DEHP (NCBI, 2022)

Senyawa DEHP termasuk bahan yang banyak digunakan dalam pembuatan plastik terutama pada pembuatan botol polietilena tereftalat (PET) yang umumnya digunakan sebagai pengemas air mineral (Kurniawan dan Pusfitasari, 2017). Kandungan DEHP pada botol plastik bervariasi, namun umumnya ditemukan sekitar 30% (b/b). Jumlah ini berpotensi menyebabkan pencemaran pada minuman dengan kelarutan DEHP 40 ppb dalam air (Jupri *et al.*, 2022). Migrasi DEHP dari botol plastik ke dalam air dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti keasaman, suhu, dan waktu. Semakin tinggi suhu dan semakin lama penyimpanan, maka semakin tinggi pula jumlah DEHP yang akan bermigrasi. Selain itu, pH yang bersifat asam dapat menyebabkan lebih banyak DEHP terlarut dalam air dan pH yang bersifat basa dapat menyebabkan DEHP terdegradasi oleh senyawa lain (Widoastuti *et al.*, 2018). Senyawa DEHP merupakan zat yang bersifat karsinogenik dan dapat mengakibatkan penyakit seperti diare, muntah-muntah, dan tukak lambung (Dwijayanti *et al.*, 2023).

1.2.3 Molecularly Imprinted Polymer (MIP) dan Aplikasinya

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) merupakan suatu polimer yang memiliki rongga atau pori akibat pembuangan molekul cetakan, dimana rongga tersebut berfungsi mengenali molekul target dengan struktur dan sifat yang sama dengan rongga

(Rahmad dan Sunarto, 2017). MIP memiliki kemampuan pengenalan spesifik pada molekul target. Jika dibandingkan dengan jenis adsorben yang biasa digunakan misalnya karbon aktif, MIP memiliki selektivitas lebih tinggi, dan pemakaian kembali yang lebih besar (Mustapa dan Zulfikar, 2023). Tahapan sintesis MIP ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Tahapan sintesis MIP (Fransiska dan Sianita, 2021)

Sintesis MIP didasarkan pada pembentukan kompleks antara molekul cetakan dengan monomer fungsional sehingga membentuk ruang polimer tiga dimensi (Sirumapea *et al.*, 2018). MIP disintesis dengan cara polimerisasi molekul cetakan dengan suatu monomer dimana monomer yang digunakan harus sesuai dengan molekul cetakan karena gugus pada monomer digunakan untuk pembentukan ikatan hidrogen antara matriks polimer dan gugus fungsional. MIP memiliki bagian molekul analit yang sangat spesifik dalam hal afinitas dan interaksi serta dalam hal ukuran. Hal ini dapat terbentuk dalam proses sintesis antara monomer fungsional, pengikat silang, dan molekul cetakan. Setelah proses sintesis, cetakan molekul akan dilepas dengan proses *leaching* sehingga molekul cetakan yang terbentuk pada polimer akan memberikan ukuran, bentuk dan interaksi yang sesuai dengan molekul analit (Fransiska dan Sianita, 2021).

Material MIP banyak diaplikasikan pada berbagai bidang karena memiliki banyak kelebihan seperti stabilitas yang tinggi, dapat digunakan pada kondisi yang ekstrim seperti pada suhu tinggi, tekanan tinggi, pH yang sangat ekstrim dan pada pelarut organik (Tristi dan Muchtaridi, 2018). MIP sebagai adsorben digunakan dalam pemisahan, pemekatan, menganalisis zat sasaran (molekul cetakan), dan menghilangkan zat sasaran yang tidak diinginkan (Atqa dan Sianita, 2021). MIP telah banyak digunakan dalam sensor, katalis dan berbagai pengujian karena sifatnya

yang sangat kuat dan dapat beroperasi di bawah berbagai kondisi (Muzani dan Karmanto, 2019). MIP dengan sifatnya yang dapat mengenali target sangat mungkin untuk diaplikasikan sebagai material sensor (Bow *et al.*, 2021).

1.2.4 Komponen Penyusun MIP

Komponen-komponen penyusun MIP terdiri dari molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang (*crosslinker*) inisiator dan pelarut porogenik (Rahmad dan Sunarto, 2017). Komponen penyusun ini dipolimerisasi untuk menghasilkan rongga (*cavities*) yang dapat berfungsi mengenali molekul target dengan struktur, ukuran dan sifat fisika-kimia yang sama dengan molekul cetakan (Komalasari *et al.*, 2021).

a. Molekul Cetakan

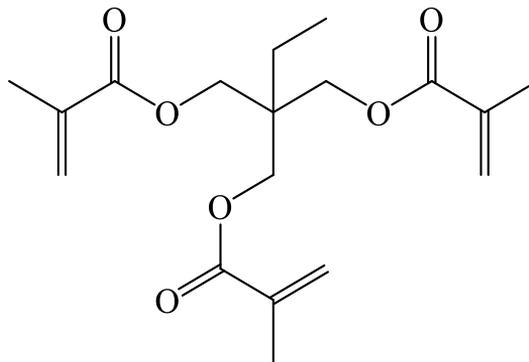
Molekul cetakan merupakan kunci dalam sintesis untuk mendapatkan MIP yang memiliki selektivitas dan afinitas yang tinggi karena molekul ini berperan sebagai cetakan komplemen untuk membentuk rongga yang khas (Kulsum *et al.*, 2021). Molekul cetakan harus mengandung gugus fungsi yang tidak menghambat polimerisasi dan harus gugus fungsi yang dapat membentuk kompleks dengan monomer fungsional (Wloch dan Datta, 2019).

b. Monomer Fungsional

Monomer fungsional memiliki peran membentuk kompleks pre-polimerisasi bersama molekul cetakan dengan menyediakan gugus fungsional, maka dari itu pemilihan monomer fungsional merupakan salah satu faktor penentu kuat-lemahnya interaksi dengan molekul cetakan (Afifah dan Wicaksono, 2018). Monomer fungsional lebih banyak digunakan daripada monomer biasa karena monomer fungsional mengandung gugus Y yang dapat berinteraksi dengan molekul cetakan melalui ikatan hidrogen, dipol-dipol, dan interaksi ionik untuk membentuk kompleks dengan molekul cetakan (Hasanah *et al.*, 2021).

c. Pengikat Silang (*Crosslinker*)

Pengikat silang mempunyai peran penting dalam pembentukan sifat fisik polimer pada MIP. Karakteristik fisik polimer yang dipengaruhi oleh adanya pengikat silang adalah karakteristik morfologi struktur penyerap, struktur tiga dimensi, kekakuan optimal, dan ketahanan MIP. Senyawa kimia yang paling sering digunakan sebagai pengikat silang adalah trimetilolpropana trimetakrilat (TRIM), divinilbenzena (DVB), dan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Hasanah *et al.*, 2021). Beberapa penelitian menunjukkan perbandingan cross-linker yang biasa digunakan di MIP. Esfandyari-Manesh *et al* (2013) membandingkan penggunaan TRIM dan EGDMA pada MIP dengan asam metakrilat (MAA) sebagai monomer fungsional dan karbamazepin (CBZ) sebagai molekul cetakan. Studi mereka menunjukkan bahwa MIP yang menggunakan TRIM (MAA-TRIM) sebagai pengikat silang menunjukkan kapasitas pengikatan yang lebih baik dan memiliki lebih banyak situs pengenalan karbamazepin dibandingkan dengan MAA-EGDMA. TRIM sebagai pengikat silang memberikan polimer dengan kekakuan, keteraturan struktur dan situs pengikatan yang lebih efektif dibandingkan EGDMA (Vasapollo *et al.*, 2011). Struktur molekul ikatan silang TRIM dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur molekul TRIM (Wloch dan Datta, 2019)

d. Pelarut Porogen

Porogen berfungsi untuk membawa semua komponen ke dalam satu fase pada polimerisasi sehingga terbentuk kompleks antara monomer dengan molekul cetakan. Semakin sedikit jumlah volume porogen yang digunakan maka pori-pori yang terbentuk semakin sedikit dan nilai kemampuan adsorpsi kecil. Sebaliknya, semakin banyak jumlah volume porogen maka pori-pori yang terbentuk semakin banyak dan nilai kemampuan adsorpsi lebih besar. Namun penggunaan jumlah volume porogen yang berlebihan akan mengakibatkan larutan menjadi encer sehingga diperlukan waktu yang lebih lama pada saat proses sintesis dan biaya yang diperlukan lebih besar (Yusuf dan Sianita, 2022). MIP biasanya disintesis dalam pelarut organik untuk meningkatkan ikatan hidrogen dan interaksi elektrostatis antara molekul cetakan dan monomer (Hasanah *et al.*, 2021).

e. Inisiator

Proses polimerisasi terdiri dari tiga tahapan yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Senyawa inisiator diperlukan pada tahap inisiasi. Inisiator berfungsi untuk memulai polimerisasi. Inisiasi terjadi ketika inisiator terurai menjadi potongan-potongan molekul asli tetap yang disebut potongan starter. Potongan-potongan ini mengandung elektron bebas yang menemukan pasangannya dengan berikatan dengan salah satu ikatan karbon dalam monomer fungsional dan memulai proses polimerisasi. Inisiator sangat penting karena dapat menentukan keberhasilan proses polimerisasi. Inisiator yang baik adalah senyawa yang mudah terurai. Senyawa yang biasa digunakan sebagai inisiator adalah senyawa peroksi dan azobis. 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) digunakan sebagai inisiator karena dapat terurai melalui fotolisis dan termolisis pada suhu 50-70°C (Murdaya *et al.*, 2022).

1.2.5 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses penjerapan suatu zat (molekul atau ion) pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul-molekul gas, uap atau cairan (Zulfania *et al.*, 2022). Zat yang teradsorpsi disebut adsorbat dan zat pengadsorpsi disebut adsorben. Metode adsorpsi dibedakan menjadi dua yaitu

adsorpsi secara fisika dan kimia. Proses adsorpsi fisika terjadi ketika permukaan adsorbat dan permukaan adsorben terikat dengan gaya Van der Waals sedangkan proses adsorpsi secara kimia terjadi jika adsorbat dan permukaan adsorben bereaksi secara kimiawi (Anggriani *et al.*, 2021).

1.2.6 Sensor Kimia

Sensor kimia didefinisikan sebagai perangkat yang mampu menangkap dan mengubah informasi kimia menjadi sinyal yang dapat digunakan secara analitis. Sensor kimia dapat mendeteksi jumlah suatu zat kimia dengan cara mengubah besaran kimia menjadi besaran listrik dan biasanya melibatkan beberapa reaksi kimia. Secara umum, sensor kimia terdiri dari dua unit fungsional penting yakni reseptor dan transduser. Reseptor berinteraksi dengan analit, mengubah informasi kimia dari sampel menjadi bentuk energi yang dapat diukur dengan transduser. Transduser kemudian bertanggung jawab mengubah sinar energi yang dihasilkan oleh interaksi reseptor-analit menjadi nilai yang dapat dibaca (Baranwal *et al.*, 2022). Beberapa jenis sensor kimia menggunakan prinsip kolorimetri dan elektrokimia (Thohir dan Sabila, 2021). Sensor elektrokimia merupakan jenis sensor yang paling sering digunakan karena keunggulannya terkait dengan pendeteksiannya yang cepat, selektivitas yang tinggi, ukuran yang kecil dan berbiaya rendah. Sensor elektrokimia dapat diklasifikasikan menjadi beberapa kategori termasuk potensiometri, impedimetri dan fotoelektrokimia (Baranwal *et al.*, 2022).

1.2.7 Potensiometri

Potensiometri adalah suatu metode pengukuran ion dalam suatu larutan secara kuantitatif yang didasarkan pada prinsip elektrokimia. Metode analisis secara potensiometri merupakan metode analisis yang mudah dan memiliki akurasi serta ketepatan yang baik. Kelebihan potensiometri meliputi biaya analisis yang terjangkau, dapat digunakan pada larutan berwarna dan keruh, kecepatan analisis yang tinggi, serta tingkat akurasi dan selektivitas yang tinggi. Namun, salah satu kelemahan potensiometri adalah bahwa nilai potensial yang diukur bisa berubah secara reversibel tergantung pada reaktivitas ion tertentu (Suheryanto *et al.*, 2019). Metode ini berguna untuk menentukan titik setara suatu titrasi secara instrumen, menggantikan penggunaan indikator visual. Titik akhir reaksi diketahui dengan mengukur potensial melalui sensor dari elektroda yang digunakan dalam analisis. Perangkat yang digunakan dalam metode potensiometri dikenal sebagai potensiometer (Torowati *et al.*, 2018).

Perbedaan tegangan potensial antara dua elektroda pada potensiometri diukur dengan mempertahankan arus listrik bernilai nol. Besarnya potensial listrik pada sel potensiometri bergantung pada larutan elektrolit dan untuk memperoleh potensial listrik yang maksimal dilakukan optimalisasi larutan elektrolit (Sihombing dan Hakim, 2021). Metode potensiometri tidak dipengaruhi oleh reaksi redoks, sehingga dapat digunakan untuk analisis non elektroaktif (Handajani *et al.*, 2017).

1.2.8 Elektroda

Sel elektrokimia merupakan sebuah sistem yang terdiri dari komponen peralatan dan bahan elektrolit yang memungkinkan konduksi arus listrik. Secara umum, sel elektrokimia terdiri dari dua elektroda dan penghantar luar. Elektrolit dalam sel elektrokimia dapat berupa leburan atau larutan. Elektroda dicelupkan ke dalam larutan elektrolit yang sesuai, memastikan kontak antara permukaan elektroda dan elektrolit. Hubungan antara keduanya menciptakan potensial sel, yang menentukan terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi (redoks). Setiap proses redoks terjadi pada permukaan elektroda sel elektrokimia. Elektroda yang merupakan tempat terjadinya proses reduksi disebut katoda. Anoda dan katoda dalam sel elektrokimia dihubungkan dengan penghantar untuk mengalirkan elektron sehingga menghasilkan arus listrik. Elektroda dalam sel elektrokimia dibagi menjadi dua jenis, yaitu elektroda kerja dan elektroda pembanding (Suheryanto *et al.*, 2019).

a. Elektroda Kerja

Elektroda kerja menjadi tempat berlangsungnya reaksi redoks yang akan berikatan dengan analit sehingga dapat dilihat adanya potensial serta menjadi tempat transfer elektron dari dan ke analit (Agustiarina dan Putri, 2020). Setiap elektroda kerja memiliki *range* potensial yang dapat digunakan dalam larutan berbeda-beda tergantung pada material elektroda dan komposisi larutan yang terlibat (Khoiriyah dan Setiarso, 2016). Salah satu elektroda kerja yang sering digunakan yaitu elektroda pasta karbon. Elektroda ini memiliki beberapa kelebihan seperti kisaran potensial yang lebar, arus dasar rendah, murah dan cocok untuk berbagai sensor. Kinerja elektroda pasta karbon dapat ditingkatkan dengan cara dimodifikasi secara kimia. Modifikasi secara kimia digunakan untuk melindungi dari gangguan oleh ion lainnya, sehingga memiliki respon elektroda yang stabil (Irdhawati *et al.*, 2015).

Bahan utama dalam pembuatan elektroda pasta karbon adalah serbuk grafit dan cairan pasta. Beberapa jenis pasta karbon memiliki tekstur lembut dan tidak padat, sehingga perlu ditempatkan dalam wadah khusus. Salah satu cara sederhana untuk membuat elektroda pasta karbon adalah dengan menggunakan sebatang kawat tembaga yang dilengkapi dengan penahan pasta karbon, seperti sedotan plastik atau polietilen, yang membungkus sebagian batang kawat. Elektroda pasta karbon mudah untuk dimodifikasi menjadi suatu komposit yang mampu mengidentifikasi suatu analit secara selektif dan sensitif. Elektroda pasta karbon merupakan elektroda kerja yang terbuat dari serbuk karbon dengan perekatnya minyak parafin. Minyak parafin dipilih sebagai perekat karena sifatnya inert dan stabil (Khoiriyah dan Setiarso, 2016)

b. Elektroda Pembanding

Elektroda pembanding merupakan elektroda setengah sel yang diketahui nilai potensialnya. Elektroda pembanding memiliki fungsi mengukur potensial yang terdapat pada elektroda kerja (Agustiarina dan Putri, 2020). Syarat utama dari elektroda pembanding yaitu potensialnya harus diketahui pasti dan tidak berubah selama digunakan. Contoh elektroda yang telah dikenal secara luas yaitu Elektroda Hidrogen Standar (EHS), Elektroda Kalomel Jenuh (EKJ), Elektroda Merkuri/Merkuri Sulfat, dan Elektroda Ag/AgCl. Elektroda Ag/AgCl merupakan elektroda yang terdiri

dari logam perak yang dilapisi dengan perak klorida, larutan KCl, dan membran (Maryanto dan Kurniawan, 2016).

1.2.9 Kinerja Elektroda Termodifikasi *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP)

Kualitas suatu sensor potensiometri dapat ditunjukkan dengan melakukan karakterisasi yang meliputi nilai faktor Nernst, batas deteksi, jangkauan pengukuran, akurasi, presisi dan selektivitas elektroda. Karakter sensor potensiometri yang ideal adalah yang memberikan respon cepat dan reversibel, menunjukkan rentang respon linier yang lebar dan memiliki selektivitas tinggi (Umaningrum *et al.*, 2021).

a. Faktor Nernst

Faktor Nernst adalah parameter yang digunakan untuk mengetahui kinerja elektroda. Sensor ini bekerja berdasarkan kaidah kesetimbangan elektrokimia untuk menghasilkan beda potensial pada antarmuka membran dengan larutan. Faktor Nernst diperoleh dengan membuat kurva standar yang menyatakan hubungan antara log konsentrasi terhadap potensial (Fardiyah *et al.*, 2014)

b. Akurasi dan Presisi

Akurasi merupakan kesesuaian atau kedekatan antara hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Suatu pengukuran dinyatakan akurat apabila harga persen akurasinya mendekati 100% (Hariyati, 2016).

Presisi merupakan kesesuaian antara nilai suatu deret pengukuran dari kuantitas yang sama atau keterulangan dari suatu pengukuran. Nilai presisi dinyatakan dalam persen koefisien variasi (KV) (Handajani *et al.*, 2017).

c. Jangkauan Pengukuran

Jangkauan pengukuran merupakan batas konsentrasi analit yang mampu dianalisis oleh suatu elektroda, dimana kurva potensial terhadap log konsentrasi memberikan garis lurus sehingga masih memenuhi persamaan Nernst (Fardiyah *et al.*, 2014).

d. Koefisien Selektivitas

Selektivitas merupakan kemampuan suatu elektroda mengukur zat tertentu secara cermat. Tingkat selektivitas suatu elektroda ditentukan oleh nilai koefisien selektivitas. Pada pengukuran secara potensiometri, sebagian besar membran sensor dari elektroda akan mensensor analit atau ion utama, tetapi ada juga ion lain yang dapat berinteraksi dengan membran sensor (Maulidah, 2012).

1.3 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. bagaimana hasil sintesis dan karakteristik polimer bercetakan molekul DEHP dengan menggunakan monomer MAM kombinasi pengikat silang TRIM?
2. bagaimana kondisi optimal dan karakteristik sensor berbasis MIP meliputi faktor Nernst, jangkauan pengukuran, presisi, akurasi dan koefisien selektivitas dalam mendeteksi senyawa DEHP?
3. apakah hasil desain sensor MIP dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa DEHP?

1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah:

1. melakukan sintesis dan karakterisasi dari polimer bercetakan molekul DEHP dengan menggunakan monomer MAM kombinasi pengikat silang TRIM.
2. menentukan kondisi optimal dan mengkarakterisasi sensor berbasis MIP yang meliputi faktor Nernst, jangkauan pengukuran, presisi, akurasi dan koefisien selektivitas dalam mendeteksi senyawa DEHP.
3. menghasilkan sensor berbasis MIP yang dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa DEHP.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai cara mensintesis polimer bercetakan molekul dari kombinasi monomer MAM dan pengikat silang TRIM yang dapat menghasilkan material cerdas yang sensitif dan selektif terhadap senyawa DEHP sehingga diperoleh pengukuran yang lebih akurat. Dengan demikian hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai metode yang lebih sederhana, cepat, sensitif dan spesifik untuk analisis DEHP.

BAB II METODE

2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) 99,5%, metakrilamida (MAM) 99%, trimetilpropan trimetakrilat (TRIM), 2,2-azobisiso-butironitril (AIBN), toluena, aseton, metanol, asam asetat (CH_3COOH) p.a, asam nitrat (HNO_3), kalium klorida (KCl), gas nitrogen, kawat tembaga (Cu), parafin, karbon, kertas saring *Whatman* no.42, aluminium foil, tisu dan akuades.

2.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya alat-alat gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, neraca analitik, *shaker*, *water bath*, *hotplate*, *magnetic stirrer*, sonikator, oven, botol, mikropipet (10-100 μL dan 100-1000 μL), pH-meter, elektroda Ag/AgCl, seperangkat alat potensiometer Orion, spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), spektrofotometer *Ultra Violet Visible* (UV Vis), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Februari - Juni 2024 di Laboratorium Kimia Fisika, Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin.

2.4 Prosedur Penelitian

2.4.1 Pembuatan Larutan

Larutan Standar DEHP 100 mgL^{-1} . Cairan DEHP dipipet sebanyak 0,001 mL ke dalam labu ukur 10 mL, ditambahkan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian konsentrasi larutan standar dibuat dengan variasi 3, 9, 15, 21, 24 dan 27 mg/L (Jupri dkk., 2022).

Larutan DEHP konsentrasi 10^{-1} M. Sebanyak 0,04 mL cairan DEHP dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian dihomogenkan dengan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan.

Larutan kerja DEHP 10^{-2} - 10^{-8} M. Sebanyak 2,5 mL larutan DEHP 10^{-1} M dipipet ke dalam labu ukur 25 mL lalu ditambahkan metanol sampai tanda batas dan kocok hingga homogen. Prosedur yang sama dilakukan untuk pembuatan larutan kerja DEHP 10^{-3} M hingga 10^{-8} M dengan volume larutan induk menyesuaikan (Sari, 2012).

2.4.2 Sintesis MIP dan NIP

Cairan DEHP dipipet sebanyak 0,3965 mL (1 mmol) ke dalam labu alas bulat dan ditambahkan monomer MAM 0,3404 g (4 mmol) lalu didiamkan selama 5 menit. Setelah itu, campuran ditambahkan pengikat silang TRIM 6,39 mL (20 mmol) dan

didiamkan selama 10 menit. Selanjutnya, campuran dilarutkan dengan 50 mL pelarut porogen toluena. Larutan prapolimerisasi tersebut kemudian disonikasi selama 10 dan dialiri gas nitrogen selama 15 menit untuk menghilangkan oksigen. Setelah itu, larutan ditambahkan 5 mL inisiator AIBN (1 mmol), lalu disonikasi selama 10 menit dan dialiri gas nitrogen selama 15 menit berurutan. Tahap berikutnya adalah polimerisasi dimana campuran dimasukkan ke dalam water bath pada suhu 60 °C selama 24 jam (Tabarestani *et al.*, 2016). Polimer yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan aseton, metanol dan akuades secara berurutan. Selanjutnya molekul cetakan (senyawa DEHP) diekstraksi dengan cara disonikasi menggunakan pelarut campuran metanol : asam asetat (9 : 1 v/v) selama 30 menit (Yang *et al.*, 2015). Polimer tersebut diberi nama MIP_DEHP_MAM-co-TRIM_(BE) dan setelah diekstraksi diberi nama MIP_DEHP_MAM-co-TRIM_(TE). Ekstrak kemudian diuji dengan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum untuk mendeteksi senyawa DEHP. Prosedur ini diulang hingga nilai absorbansi ekstrak menjadi nol. Setelah itu, MIP dicuci dengan metanol dan akuades sampai pH netral, lalu dikeringkan dan dikarakterisasi lebih lanjut. *Non Imprinted Polymers* (NIP) dibuat tanpa menggunakan molekul cetakan dengan cara yang sama pada pembuatan MIP tanpa proses ekstraksi. Polimer ini diberi nama NIP_MAM-co-TRIM.

2.4.3 Karakterisasi MIP dan NIP

Karakterisasi Menggunakan SEM-EDS. Material MIP dan NIP dipotong dan dilapisi dengan lapisan konduktor kemudian morfologi permukaan dan persebaran atomnya dianalisis menggunakan instrumen SEM-EDS (Sujatno *et al.*, 2015).

Karakterisasi Menggunakan FTIR. Material MIP dan NIP masing-masing dimasukkan ke dalam oven pada suhu 50 °C, kemudian material MIP dan NIP ditambahkan KBr dengan perbandingan 1:10 lalu pelet sampel dibuat dengan menggunakan *mechanical pressel* pada ketebalan 3 mm. Selanjutnya, gugus fungsi yang terdapat pada sampel dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR (Bintoro *et al.*, 2017).

2.4.4 Uji Adsorpsi DEHP MIP dan NIP

Padatan MIP dan NIP masing-masing sebanyak 30 mg dimasukkan ke botol vial berbeda yang telah disiapkan, selanjutnya 5 mL larutan DEHP 10 mg/L ditambahkan ke dalam botol vial tersebut. Campuran diaduk dengan alat *shaker* selama 60 menit pada suhu ruang, kemudian disaring. Selanjutnya, konsentrasi DEHP dalam filtrat dianalisis dengan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum (Jupri *et al.*, 2022). Jumlah senyawa DEHP yang teradsorpsi dalam setiap gram MIP dan NIP ditentukan dengan persamaan (1) (Zulfikar *et al.*, 2018).

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

dimana, q_e adalah jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben (mg/g), C_o adalah konsentrasi awal (mg/L), C_e adalah konsentrasi akhir (mg/L), V adalah volume sampel (L) dan M adalah massa adsorben (g).

2.4.5 Pencucian Karbon dengan Asam Nitrat

Karbon sebanyak 6 g dimasukkan ke dalam gelas kimia. Selanjutnya ditambahkan 50 mL asam nitrat 1 M kemudian diaduk menggunakan *stirrer* selama ± 30 menit. Setelah itu dilakukan penyaringan kemudian dicuci lagi menggunakan air panas dan dikeringkan. Hilangnya Ni^{2+} dari karbon dapat dilihat dari cairan hasil penyaringan yang sudah tidak memberikan warna hijau. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan mineral-mineral yang dimungkinkan dapat mempengaruhi konduktivitas karbon.

2.4.6 Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP

Elektroda dibuat dengan menyiapkan badan elektroda terlebih dahulu yaitu tip mikropipet 1 mL yang dipasang kawat Cu sebagai penghubung antara elektroda dan potensiometer. Dalam Tip mikropipet, $\frac{3}{4}$ bagiannya diisi dengan parafin padat. Selanjutnya ruang kosong dalam tip mikropipet tersebut diisi dengan pasta yang terbuat dari campuran karbon, parafin dan MIP DEHP yang dipanaskan untuk membentuk pasta dan dilakukan penekanan sehingga tip mikropipet padat. Selanjutnya permukaan elektroda digosokkan pada kertas HVS hingga rata dan halus (Khasanah *et al.*, 2016; Handajani *et al.*, 2017). Desain elektroda pasta karbon MIP DEHP dapat dilihat pada Lampiran 5.

2.4.7 Optimasi pH Larutan DEHP

Optimasi pH larutan DEHP dilakukan pada variasi pH 4, 5, 6, 7 dan 8. Optimasi pH larutan diawali dengan memipet 5 mL larutan standar DEHP 10^{-1} M dan 1 mL KCl 0,1 M ke dalam 5 labu ukur 50 mL, kemudian ditambahkan 2 mL larutan buffer pH 4, 5, 6, 7 dan 8 secara berturut-turut. Pada kelima labu ditambahkan metanol sampai tanda batas, kemudian dianalisis menggunakan elektroda kerja pasta karbon/MIP dan elektroda pembanding Ag/AgCl, selanjutnya pH optimum ditunjukkan oleh harga potensial yang relatif konstan (Handajani *et al.*, 2017).

2.4.8 Pembuatan Kurva Standar DEHP

Larutan DEHP dengan konsentrasi 10^{-8} M sampai 10^{-1} M dibuat pada pH optimum yang telah dihasilkan, selanjutnya diukur potensialnya dengan menggunakan sensor potensiometri pasta karbon/MIP. Beda potensial yang dihasilkan selanjutnya dibuat kurva hubungan antara potensial dan log konsentrasi DEHP. Kurva yang memberikan garis lurus adalah kurva standar DEHP.

2.4.9 Karakterisasi Sensor DEHP

Penentuan faktor Nernst. Penentuan besarnya faktor Nernst dapat dilakukan dengan membuat kurva larutan DEHP yang telah diukur dengan elektroda pasta karbon MIP. Kurva dibuat dengan menghubungkan antara potensial (mV) dengan log

konsentrasi DEHP. Faktor Nernst dinyatakan dengan kemiringan kurva (*slope*) pada persamaan regresi kurva linier (Handajani *et al.*, 2017).

$$y = ax + b \quad (2)$$

Penentuan presisi. Presisi dapat ditentukan dengan menghitung nilai simpangan baku (standar deviasi/SD) dan koefisien variasi (KV). Pada penelitian ini, dilakukan pengulangan pengukuran larutan DEHP pada konsentrasi 10^{-3} M dan 10^{-4} M dengan elektroda pasta karbon MIP sebanyak tiga kali, kemudian dilakukan perhitungan dengan rumus pada persamaan (3) dan (4).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(xi - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

dimana, KV adalah koefisien variasi, SD adalah standar deviasi, xi adalah nilai setiap pengukuran, \bar{x} adalah rata-rata pengukuran dan n adalah jumlah pengukuran.

Penentuan akurasi. Tingkat akurasi ditentukan dengan mengukur potensial elektroda pada larutan DEHP dengan menghitung nilai perbandingan antara konsentrasi larutan standar yang diperoleh dengan konsentrasi larutan standar sebenarnya. Besarnya persen *recovery* dilakukan pada konsentrasi DEHP 10^{-3} M dan 10^{-4} M diukur menggunakan elektroda pada pH optimum sehingga diperoleh nilai potensial larutan. Nilai potensial disubstitusikan ke persamaan regresi sebagai nilai y, sehingga dari nilai log konsentrasi (x) diperoleh konsentrasi DEHP (Handajani *et al.*, 2017). Selanjutnya, harga persen *recovery* didapatkan dengan persamaan (5) (Hariyati, 2016).

$$R = \frac{C_{sp}}{K_s} \times 100\% \quad (5)$$

dimana, R adalah akurasi, Csp adalah konsentrasi analit yang terukur dan Ks adalah konsentrasi analit yang sebenarnya.

Penentuan Koefisien Selektivitas. Penentuan besarnya koefisien selektivitas dilakukan dengan mengukur besarnya potensial yang dihasilkan dari larutan pengganggu yaitu molekul DBP dengan konsentrasi 10^{-3} M menggunakan elektroda pasta karbon MIP. Kemudian, memasukkan nilai potensial dari molekul pengganggu kedalam persamaan regresi linear dari kurva standar DEHP, sehingga dihasilkan besarnya konsentrasi yang terukur. Hasil dari konsentrasi tersebut selanjutnya dimasukkan kedalam persamaan (6) sehingga akan didapatkan besarnya koefisien selektivitas dari elektroda pasta karbon MIP (Sari, 2012):

$$K_{ij}^{pot} = \frac{\text{Konsentrasi larutan yang terukur}}{\text{konsentrasi larutan yang sesungguhnya}} \quad (6)$$

Jika nilai $K_{ij} = 0$, maka molekul asing tidak mengganggu. Jika $K_{ij} < 1$, maka elektroda bersifat selektif terhadap DEHP daripada DBP. Jika $K_{ij} > 1$, maka elektroda bersifat lebih selektif terhadap ion DBP daripada ion DEHP (Maulidah, 2012).