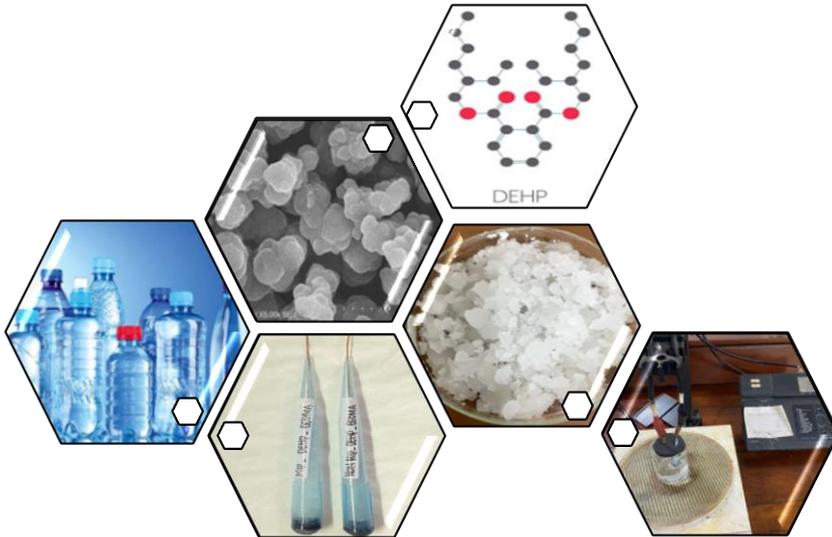


**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN ETILEN GLIKOL
DIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**



**HUSNIA PARADITHA HUSAIN
H031201095**



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

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

**HUSNIA PARADITHA HUSAIN
H031201095**



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

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

HUSNIA PARADITHA HUSAIN

H031201095

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 ETILEN GLIKOL
DIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

HUSNIA PARADITHA HUSAIN

H031 20 1095

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 dengan judul "Sintesis dan Pemanfaatan Polimer Bercetakan Molekul dari Kombinasi Metakrilamida dan Etilen Glikol Dimetakrilat 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 dikemudian 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, 1 Agustus 2024



**Husnia Paraditha Husain
H031201095**

Ucapan Terima Kasih

Assalamu 'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh,
Alhamdulillah Rabbil Aalamiin washsholaatu wassalaamu' 'ala Rosulillaah, puji dan syukur penulis haturkan kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul "**Sintesis dan Pemanfaatan Polimer Bercetakan Molekul dari Kombinasi Metakrilamida dan Etilen Glikol Dimetakrilat Sebagai Bahan Sensor 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 banyaknya hambatan dan kesulitan dalam menyelesaikan tugas ini. Tugas ini tidak akan selesai tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis dengan tulus dan ikhlas menyampaikan penghargaan dan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ibunda **Dr. St. Fauziah, M.Si** selaku pembimbing utama dan penasehat akademik, serta ibunda **Prof. Paulina Taba, M.Phil., Ph.D.** selaku wakil pembimbing yang dengan sabar selama ini telah banyak meluangkan waktu, tenaga, pikiran, arahan, motivasi serta masukannya dalam mengarahkan penulis mulai dari penyusunan proposal, melaksanakan penelitian hingga proses penyelesaian skripsi ini. Semoga senantiasa diberkahi oleh Allah SWT.
2. Tim penguji sarjana, bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** selaku ketua penguji dan bapak **Prof. Dr. Abd. Wahid Wahab, M.Sc** selaku sekretaris penguji, terima kasih atas saran, bimbingan dan memberi tambahan ilmunya. Semoga senantiasa diberkahi oleh Allah SWT.
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 membagi ilmu kepada penulis selama menempuh pendidikan. Semoga senantiasa diberkahi oleh Allah SWT.
4. Para staf dan seluruh analis Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, terkhusus bapak **Moh. Iqbal, STP**, selaku analis Laboratorium Kimia Fisika, Laboratorium Kimia Terpadu (UV-Vis), ibu **Kartini, S.Si**, selaku analis Laboratorium Kimia Terpadu (FTIR) dan ibu **Fibiyanti** selaku analis Laboratorium Kimia Analitik. Semoga senantiasa diberkahi oleh Allah SWT.
5. Teristimewa kedua orang tua tercinta penulis ayahanda **Alm. Husain Talib** dan ibunda **Mainarsyam** atas segala perhatian, kasih sayang, pengorbanan, motivasi serta doa yang tulus tiada henti yang mereka berikan kepada penulis. Adik tercinta penulis **Hamriani Husain, Nur Chaeriaty Fhadillah** dan **Muh. Husnul** yang selalu mendoakan dan

menjadi teman cerita, serta seluruh keluarga penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang selalu memberi semangat dan dukungan kepada penulis.

6. **Janti Kasuaran** dan **Nital Andekan** selaku partner penelitian dan sahabat seperjuangan dalam menyelesaikan tugas akhir, teman diskusi yang selalu membantu, menemani, melewati suka dan duka selama penelitian, terima kasih untuk waktu, tenaga, pikiran dan pengalaman yang tak terlupakan.
7. Teman-teman seangkatan **Kimia 2020**, terkhusus saudara-saudariku **I20mer 2020** untuk segala cerita dan pengalaman yang tak terlupakan.
8. **Auryga squad** (Aisyah, Ifha, Inayah, Fizah) dan Jummi terima kasih telah menjadi teman, memberi semangat, motivasi, dukungan, bantuan dan kebersamaan yang membuat dunia kampus penulis menjadi berwarna.
9. Kak **Arini**, kak **Nurul**, kak **Sulfa**, kak **Firna**, kak **Hendrik**, dan teman-teman satu lab penelitian Kimia Fisika '**KF team**' terima kasih atas saran dan bantuannya selama ini.
10. Sahabat tersayang **Bulan**, Anak canti, 35 Manegement dan Cewe Rotsal yang selalu mensupport dan memotivasi penulis.
11. Squad **KKN 110 Salenrang** "Si paling tampil", dari berbagai jurusan di Unhas disatukan di Desa Salenrang yang menjadi bagian dalam perjalanan hidup penulis.
12. Semua pihak yang terlibat dan tidak bisa penulis sebutkan satu persatu yang telah memberikan dukungan dalam bentuk moril maupun materil demi terselesaikannya skripsi ini.
13. Terakhir, terima kasih untuk **Husnia Paraditha Husain** karena telah mampu berusaha keras dan berjuang sejauh ini, mampu mengatur waktu, tenaga, pikiran, mengendalikan diri dari berbagai tekanan diluar keadaan dan tak pernah memutuskan menyerah sesulit apapun proses yang dijalani, ini merupakan suatu pencapaian yang patut dibanggakan untuk diri sendiri.

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 skripsi ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun demi kesempurnaan skripsi ini.

Penulis,

2024

ABSTRAK

HUSNIA PARADITHA HUSAIN. **Sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul dari kombinasi metakrilamida dan etilen glikol dimetakrilat sebagai bahan sensor di-(2-etilheksil)ftalat** (dibimbing oleh Dr. St. Fauziah, M.Si).

Latar belakang. Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) merupakan bahan pemlastis berbahaya yang bersifat karsinogen. Senyawa DEHP dalam plastik mudah terlepas setelah digunakan berulang kali karena tidak berikatan secara kovalen dengan plastik. Metode sederhana yang biasa digunakan untuk mendeteksi senyawa DEHP yaitu dengan metode *Solid Phase Extraction* (SPE) yang menggunakan polimer bercetakan molekul (*Molecularly Imprinted Polymer*) sebagai fasa diamnya. MIP dapat dimanfaatkan pada permukaan material elektroda karena memiliki selektivitas dan sensitivitas yang tinggi dengan menggunakan metode potensiometri. **Tujuan.** Melakukan sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul dari kombinasi MAM dan EGDMA sebagai bahan sensor DEHP. **Metode.** Penelitian ini dibagi atas beberapa tahap yaitu, sintesis dan karakterisasi MIP dan NIP, uji adsorpsi DEHP MIP dan NIP, pembuatan badan elektroda pasta karbon MIP, penentuan pH optimum larutan DEHP dan karakterisasi sensor MIP. **Hasil.** Sintesis MIP menghasilkan padatan halus berwarna putih dengan ukuran yang seragam. Ikatan yang berpengaruh pada pembentukan polimer adalah $-NH$, $-CH$, $-C=O$ dan $-C=C$. Material MIP hasil sintesis memiliki kinerja optimum pada pH 7, faktor Nernst sebesar 12,8 mV/dekade pada jangkauan pengukuran 10^{-5} - 10^{-1} M, nilai akurasi pada konsentrasi 10^{-5} M dan 10^{-2} M sebesar 87% dan 90,7%, presisi pada konsentrasi 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M berturut-turut sebesar 4%, 4,1%, 2%, 2,8% dan 2,9%, dan elektroda lebih selektif terhadap DEHP dibandingkan DBP. **Kesimpulan.** Hasil desain sensor MIP DEHP dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa DEHP.

Kata kunci: Di-(2-etilheksil)ftalat; elektroda; faktor Nernst; *Molecularly Imprinted Polymer*; pemlastis; potensiometri; selektivitas

ABSTRACT

HUSNIA PARADITHA HUSAIN. **Synthesis and utilization of molecular printed polymers from a combination of methacrylamide and ethylene glycol dimetacrylate as sensor materials di-(2-ethylhexyl)phthalate** (supervised by Dr. St. Fauziah, M.Si).

Background. Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) is a dangerous plasticizer that is a carcinogen. The DEHP compound in plastic is easily released after repeated use because it is not covalently bound to the plastic. A simple method commonly used to detect DEHP compounds is the Solid Phase Extraction (SPE) method which uses a molecularly imprinted polymer as the stationary phase. MIP can be used on the surface of electrode material because it has high selectivity and sensitivity using the potentiometric method. **Objective.** Synthesis and utilization of molecular imprinted polymers from a combination of MAM and EGDMA as DEHP sensor materials. **Method.** This research was divided into several stages, namely, synthesis and characterization of MIP and NIP, MIP and NIP DEHP adsorption test, making MIP carbon paste electrode bodies, determining the optimum pH of the DEHP solution and characterization of the MIP sensor. **Results.** Synthesis MIP produces a white, fine solid with uniform size. The bonds that influence the formation of polymers are $-NH$, $-CH$, $-C=O$ and $-C=C$. The synthesized MIP material has optimum performance at pH 7, a Nernst factor of 12,8 mV/decade at a measurement range of 10^{-5} - 10^{-1} M, accuracy values at concentrations of 10^{-5} M and 10^{-2} M of 87% and 90,7%, precision at concentrations of 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M respectively 4%, 4,1%, 2%, 2,8% and 2,9%, and the electrode was more selective for DEHP than DBP. **Conclusion.** The results of the MIP DEHP sensor design can be used to detect DEHP compounds.

Keywords: Di-(2-ethylhexyl)phthalate; electrode; Molecularly Imprinted Polymer; plasticizer; potentiometric; selectivity

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	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR SINGKATAN	xiii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar belakang.....	1
1.2. Teori	3
1.3. Rumusan Masalah	11
1.4. Tujuan Penelitian	11
1.5. Manfaat Penelitian	11
BAB II. METODE PENELITIAN.....	12
2.1 Tempat dan Waktu.....	12
2.2 Bahan dan Alat	12
2.3 Metode Penelitian.....	12
2.4 Prosedur Penelitian	12
BAB III. HASIL DAN PEMBAHASAN	17
3.1 Sintesis <i>Molecularly Imprinted Polymer</i> (MIP)	17
3.2 Karakterisasi MIP dan NIP	19
3.3 Karakterisasi Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP	22
3.4 Hasil Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP	22
3.5 Hasil Optimasi pH.....	23
3.6 Karakterisasi Sensor DEHP	23
BAB IV. KESIMPULAN	26
4.1 Kesimpulan	26
DAFTAR PUSTAKA.....	27
LAMPIRAN.....	35

DAFTAR TABEL

Nomor urut	Halaman
1. Data uji senyawa DEHP pada ekstrak pelarut campuran metanol:asam asetat (9:1 v/v) dengan instrument spektrofometer UV-Vis	17
2. Data EDS dari MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA(BE), MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA(TE) dan NIP_MAM-co-EGDMA	20
3. Data bilangan gelombang FTIR pada MAM, NIP_MAM-co-EGDMA, MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(BE) dan MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(TE)	21
4. Data jangkauan pengukuran elektroda pasta karbon MIP DEHP secara potensiometri.....	24
5. Data pengukuran akurasi elektroda pasta karbon MIP DEHP	25
6. Data pengukuran presisi elektroda pasta karbon MIP DEHP	25

DAFTAR GAMBAR

Nomor urut	Halaman
1. Struktur DEHP.....	4
2. Skema prinsip preparasi MIP.....	5
3. Struktur molekul metakrilamida.....	7
4. Struktur molekul EGDMA.....	7
5. Struktur inisiator AIBN.....	8
6. Tampilan fisik hasil sintesis NIP (a) dan MIP (b).....	17
7. Skema reaksi sintesis MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA, (a) tahap prapolimerisasi, (b) tahap polimersasi dan (c) tahap ekstraksi.....	18
8. Tampilan fisik Morfologi permukaan menggunakan SEM dengan perbesaran 10.000× untuk (a) NIP_MAM-co-EGDMA, (b) MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(BE) dan MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(TE)	19
9. Spektrum FTIR (a) monomer MAM, (b) NIP_MAM-co-EGDMA, (c) MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(BE) dan (d) MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(TE)	20
10. Perbandingan kemampuan adsorpsi NIP dan MIP terhadap DEHP ...	22
11. Elektroda pasta karbon MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA _(TE)	22
12. Pengaruh pH terhadap potensial larutan DEHP 10 ⁻¹ M.....	23
13. Kurva yang memberikan garis lurus (faktor Nernst) pada larutan standard DEHP 10 ⁻⁵ - 10 ⁻¹ M.....	24

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor urut	Halaman
1. Bagan alir prosedur penelitian	35
2. Bagan kerja	36
3. Data spektrofotometer UV-Vis	41
4. Data potensial elektroda MIP	42
5. Perhitungan	44
6. Desain elektroda	48
7. Hasil analisis EDS	49
8. Hasil analisis FTIR	52
9. Foto hasil penelitian	56

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
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
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

Pendayagunaan kemasan dapat meningkatkan suatu nilai tambah dan melindungi produk dari berbagai faktor yang dapat menurunkan kualitas gizi. Pengemas produk makanan dan minuman saat ini sangat beragam pengemasnya, mulai dari plastik, kaleng, botol, kertas, kayu dan lain-lain (Kharisma dan Khairi, 2022). Produk kemasan yang banyak beredar di pasaran adalah kemasan plastik (Indrawijaya *et al.*, 2021). Adapun keunggulan dari kemasan plastik adalah sifatnya yang ringan, kuat, fleksibel, tidak berkarat, mudah dibentuk, dan tidak mudah pecah serta biaya produksinya yang cukup rendah (Sabila *et al.*, 2023). Selain memiliki sifat yang unggul, ternyata plastik juga tidak tahan terhadap panas dan bersifat racun karena material tersebut mengandung senyawa berbahaya sehingga dapat mencemari produk minuman dan makanan yang dapat menyebabkan gangguan kesehatan (Jumadewi *et al.*, 2020).

Proses pembuatan plastik banyak menggunakan zat aditif seperti senyawa ftalat untuk mendapatkan karakter plastik yang diinginkan. Beberapa contohnya antara lain polivinil klorida (PVC), polivinil asetat (PVA), Polietilen (PE), poliuretana (PU), dan polietilen tereftalat (PET) (Laelasari *et al.*, 2021). Botol kemasan plastik umumnya dikemas dengan menggunakan bahan polietilen tereftalat (PET) (Amin *et al.*, 2018). Kemasan PET adalah jenis termoplastik bening yang memiliki kualitas tinggi terhadap perlindungan dan penyerapan air serta kestabilan dimensi yang baik sehingga tahan diberbagai suhu. Kemasan PET memiliki kode resin dengan angka satu yang sebaiknya digunakan sekali saja (Rusniati *et al.*, 2023). Plastik PET berasal dari golongan poliester yang dihasilkan dari proses polimerisasi antara etilen glikol dan asam tereftalat (Renilaili, 2019). Plastik PET mempunyai titik leleh pada suhu 85 °C - 250 °C, memiliki sifat kekakuan yang tinggi, ketahanan kimia yang sangat baik, ringan, dan kuat sehingga plastik ini banyak digunakan dalam pembuatan botol (Utomo dan Arfiana, 2023), (Ikhsanuddin *et al.*, 2022). Selain itu, dalam kemasan plastik juga banyak ditambahkan pemlastis sebagai bahan dasarnya seperti di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP), dibutil ftalat (DBP), butil benzil ftalat (BBP), dan diisonil ftalat (DINP) (Jupri *et al.*, 2022).

Senyawa DEHP merupakan bahan pemlastis berbahaya yang bersifat karsinogen (Amin *et al.*, 2018). Senyawa DEHP mudah terlepas setelah digunakan berulang kali karena tidak berikatan secara kovalen dengan plastik. Apabila senyawa ini terakumulasi dalam jangka panjang di dalam tubuh, maka dapat menyebabkan ketidakseimbangan hormon dan menurunkan kekebalan tubuh (Umma *et al.*, 2020). Penggunaan botol plastik PET rentan terjadi migrasi senyawa DEHP ke dalam air minum (Widoastuti *et al.*, 2019).

Konsentrasi DEHP yang bermigrasi pada air minum akan meningkat pada suhu yang tinggi dan waktu penyimpanan yang lama. Air mineral yang disimpan setelah 9 bulan dalam botol PET dapat mengandung senyawa DEHP. Berdasarkan

referensi Peraturan Kepala BPOM RI Tahun 2011 tentang Pengawasan Kemasan Pangan, DEHP diperbolehkan untuk digunakan dengan nilai ambang batas 1,5 mg/L karena senyawa ini berpotensi menyebabkan penyakit kanker (Jupri *et al.*, 2022). Nilai ambang batas DEHP dalam air minum juga ditetapkan pada Peraturan Menteri Kesehatan nomor 492/MENKES/PER/IV/2010, yaitu sebesar 0,0008 mg/L (Dwijayanti *et al.*, 2023). Metode sederhana yang biasa digunakan untuk mendeteksi senyawa DEHP yaitu dengan metode *Solid Phase Extraction* (SPE) yang menggunakan polimer bercetakan molekul (*Molecularly Imprinted Polymer*) sebagai fasa diamnya (Jupri *et al.*, 2022).

Polimer bercetakan molekul merupakan polimer sintetik yang dapat digunakan sebagai adsorben. MIP ini memiliki rongga yang berfungsi sebagai pengenalan molekul target dengan ukuran, struktur, bentuk serta sifat fisika dan kimia yang sama dengan molekul analit (Aprilia *et al.*, 2020). Pengembangan MIP banyak dimanfaatkan karena dapat memisahkan senyawa tertentu dengan afinitas dan selektivitas yang tinggi (Komalasari *et al.*, 2021). Keunggulan dari MIP lainnya adalah dapat digunakan lebih dari satu kali, pembuatannya yang mudah, dan biaya yang terjangkau (Utari dan Halimah, 2018). MIP merupakan material polimer yang dapat diaplikasikan sebagai material karena dapat mengenal benda asing (target) dan mampu memberikan hasil analisis dengan cepat dan mudah. Oleh karena itu, MIP digunakan sebagai bahan untuk material elektroda pada sensor (Bow *et al.*, 2021).

Polimer MIP (yang dihasilkan dari teknik *Imprinting Polymer*) dapat dimanfaatkan pada permukaan material elektroda karena MIP memiliki selektivitas dan sensitivitas yang tinggi, respon yang cepat, biaya yang murah, serta manfaat yang dapat dijadikan sebagai suatu material alternatif untuk mendeteksi suatu senyawa (Bow *et al.*, 2021). Pengembangan metode sederhana dengan selektivitas dan sensitivitas yang tinggi dengan memodifikasi elektroda menggunakan MIP dapat dilakukan dengan metode potensiometri (Khasanah *et al.*, 2016).

Potensiometri merupakan metode analisis elektrokimia yang berdasarkan hubungan antara potensial sel dan aktivitas analit (Handajani *et al.*, 2017). Sifat sensing yang dimiliki oleh MIP ini dapat diaplikasikan sebagai material sensor (Bow *et al.*, 2021). Sensor kimia secara umum terdiri dari reseptor, transduser, dan detektor. Reseptor menjadi komponen penting karena berhubungan secara langsung dengan analit (Ramadani *et al.*, 2019). Reseptor yang baik dan banyak dikembangkan saat ini adalah membran selektif, salah satunya adalah MIP (Mustaghfiroh *et al.*, 2019).

Komposisi elektroda dan pH optimum larutan menjadi parameter yang digunakan dalam potensiometri. Elektroda dibuat dengan komposisi campuran karbon, MIP dan parafin padat yang dipanaskan sehingga membentuk pasta (Khasanah *et al.*, 2016). Karbon dapat digunakan sebagai elektroda karena memiliki sifat inert dan sifat konduktivitas listrik yang baik (Tumimomor *et al.*, 2017). Elektroda dikarakterisasi melalui beberapa kinerja yaitu faktor Nernst, jangkauan pengukuran, presisi, akurasi dan koefisien selektivitas (Bow *et al.*, 2021).

Penelitian yang telah dilakukan oleh Maulidah (2012) menggunakan metode potensiometri dengan memodifikasi elektroda karbon MIP sebagai sensor urea dalam serum darah menghasilkan komposisi optimum karbon nanopori, MIP, dan parafin dengan perbandingan 40:25:35, pH optimum yaitu pH 7-8, faktor Nernst sebesar 35,46 mV/dekade, jangkauan pengukuran 10^{-8} - 10^{-2} M, koefisien variasi 1,095% pada konsentrasi 10^{-4} M dan 0,412 % pada konsentrasi 10^{-2} M sedangkan % *recovery* sebesar 95% pada konsentrasi 10^{-4} M dan koefisien selektivitas molekul asam urat sebesar 3×10^{-7} . Penelitian terkait juga dilakukan oleh Herdiningtyas (2012) menggunakan elektroda karbon MIP sebagai sensor potensiometri fruktosa dalam madu menghasilkan komposisi optimum karbon nanopori, MIP dan parafin dengan perbandingan berturut-turut 45:20:15 dengan pengukuran terbaik pada pH larutan 5,0-6,0 dan menghasilkan faktor Nernst sebesar 27,78 mV/dekade, jangkauan pengukuran 10^{-7} - 10^{-1} M dan koefisien selektivitas dari larutan glukosa sebesar $2,48 \times 10^{-5}$ yang berarti larutan tersebut tidak mengganggu pengukuran. Dari hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa MIP sebagai material sensor baik digunakan dalam analisis karena memiliki jangkauan pengukuran yang baik yaitu 10^{-7} - 10^{-1} dengan faktor Nersnt 27,78 mV/dekade.

Berdasarkan uraian tersebut, maka dilakukan penelitian tentang sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul dari kombinasi monomer metakrilamida (MAM) dan pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai bahan sensor di-(2-etilheksil)ftalat melalui metode polimerisasi presipitasi. 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), serta kemampuannya dalam mengadsorpsi senyawa DEHP kemudian dimanfaatkan sebagai material sensor melalui modifikasi elektroda pasta karbon menggunakan MIP DEHP.

1.2 Teori

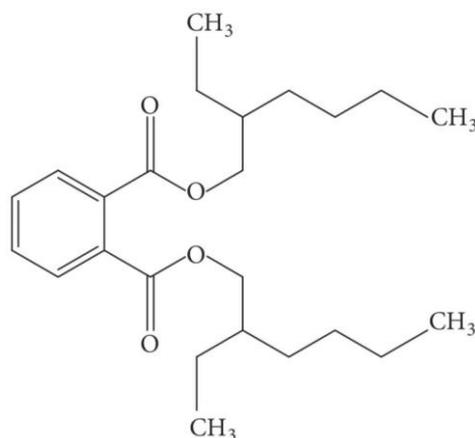
1.2.1 Kemasan Minuman Plastik

Plastik merupakan polimer sintesis yang mempunyai bentuk molekul sangat besar, harganya yang murah, mudah didapat, memiliki sifat, bentuk dan sangat praktis dalam penggunaannya serta memiliki nilai ekonomi yang tinggi (Suraji dan Sastrodiharjo, 2022). Plastik terbentuk dari suatu kondensasi organik atau penambahan polimer yang tersusun dari unit-unit ulangan dan juga terdiri dari bahan lain untuk menambah nilai kualitasnya (Harahap *et al.*, 2022). Plastik dapat digolongkan berdasarkan sifat materialnya, yaitu termoset, termoplastik dan elastomer (Khoirunnisa dan Kadarohman, 2022). Termoplastik adalah jenis plastik yang dapat didaur ulang kembali dengan pemanasan seperti PET (*Polyethylene Terephthalate*), HDPE (*High Density Polyethylene*), PVC (*Polyvinyl Cheloride*) (Anggono *et al.*, 2020). Salah satu produk yang berasal dari bahan plastik adalah botol kemasan minuman (Kusuma dan Sudarni, 2022).

Kemasan minuman plastik yang tidak berwarna harus diwaspadai karena semakin jernih, bening, dan bersih, maka semakin banyak kandungan senyawa kimia yang berbahaya bagi kesehatan (Setyowati dan Widodo, 2017). Bahaya dapat timbul karena kemasan plastik terbuat dari bahan polietilen tereftalat (PET) dan bahan pemlastis seperti di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP), dimana senyawa tersebut dapat bermigrasi ke dalam minuman. Botol PET merupakan botol yang hanya bisa digunakan sekali saja, jika digunakan secara berulang dapat mengeluarkan senyawa karsinogenik (Amin *et al.*, 2018). Semakin panas minuman yang dikemas dalam kemasan plastik, semakin meningkatkan resiko bagi kesehatan akibat zat yang terkandung dan jika terakumulasi ke dalam tubuh dengan jumlah yang banyak dapat menyebabkan gangguan kesehatan seperti kanker, gangguan sistem endokrin, gangguan imunitas, dan bayi cacat lahir (Wilapangga dan Sari, 2022).

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

Di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) adalah senyawa organik dengan rumus kimia $C_{24}H_{38}O_4$ dan berat molekul sebesar $390,564 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (NCBI, 2022). Senyawa ini juga biasa disebut bis(2-etilheksil)ftalat atau dioktilftalat (DOP). Cairan kental dan lipofilik ini tidak berwarna, hampir tidak berbau dan lebih larut dalam minyak dibanding air. Senyawa ini memiliki titik didih $384 \text{ }^\circ\text{C}$, titik leleh $-55 \text{ }^\circ\text{C}$, densitas $0,981 \text{ gcm}^{-3}$ pada suhu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rowdhwal dan Chen, 2018). Senyawa DEHP paling umum digunakan sebagai bahan pemlastis utama dalam produk polimer polivinil klorida (PVK) untuk membuat plastik lebih fleksibel (Razo *et al.*, 2021). Struktur senyawa DEHP dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur DEHP (Razo *et al.*, 2021)

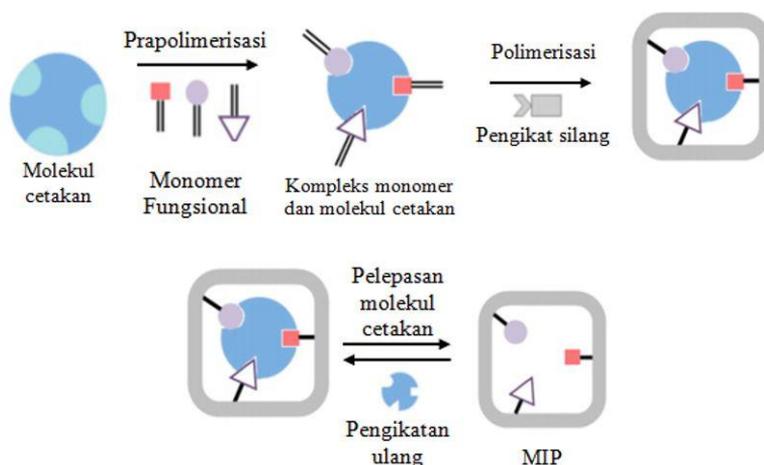
Senyawa DEHP merupakan senyawa yang bersifat karsinogen. Berdasarkan tetapan *European Union* (EU) dan *World Health Organization* (WHO) senyawa DEHP merupakan salah satu polutan yang masuk dalam daftar polutan utama dan dianggap paling bermasalah bagi kesehatan manusia yang dapat menimbulkan gangguan sistem endokrin, sistem saraf, dan hepatotoksik. Tujuan ditambahkannya

senyawa DEHP pada produk plastik adalah untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas, transparansi, serta daya tahan plastik (Umma *et al.*, 2020). Kandungan DEHP pada botol plastik umumnya sebesar 30% (b/b) (Amin *et al.*, 2018). Senyawa DEHP ini tidak terikat secara kovalen dengan plastik sehingga mudah terlepas setelah digunakan berulang kali, dipanaskan, dan dibersihkan produknya (Umma *et al.*, 2020).

1.2.3 Molecularly Imprinted Polymer (MIP)

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) adalah polimer sintesis yang memiliki rongga atau pori yang spesifik dapat mengenali sisi molekul targetnya. Dimana rongga diperoleh akibat dari pembuangan molekul cetakan yang berfungsi mengenal molekul dengan bentuk, ukuran, struktur, dan sifat yang sama dengan molekul target (Bow *et al.*, (2021). Adapun beberapa kelebihan dari MIP, antara lain stabilitas kimia yang tinggi, dapat digunakan lebih dari satu kali pakai, sintesisnya relatif mudah dan dapat diproduksi ulang dengan biaya yang terjangkau (Utari dan Halimah, 2018). Selain itu, MIP juga memiliki keunggulan lain yaitu mempunyai afinitas dan selektifitas yang tinggi untuk molekul cetakan yang digunakan dalam prosedur pencetakan (Rahmad dan Sunarto, 2017).

Konsep dari MIP mengikuti prinsip *Lock and Key's Fischer* dimana MIP berperan sebagai adsorben berpori yang terdapat situs pengenalan molekul tertentu dan mampu mengikat kembali suatu senyawa target molekulnya (Fransiska dan Sianita, 2021). Sintesis MIP meliputi polimerisasi cetakan molekul, monomer, pengikat silang, inisiator dan pelarut porogen (Komalasari *et al.*, 2021). Skema prinsip preparasi MIP dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema prinsip preparasi MIP (Fransiska dan Sianita, 2021)

Menurut Pitaloka dan Destiani (2017) proses polimerisasi diinisiasi oleh inisiator yang berupa suatu radikal bebas yang mengambil elektron bebas dari monomer, sehingga monomer reaktif bergabung dengan monomer-monomer

lainnya. Pra-polimerisasi yang terjadi antara molekul target dan monomer fungsional dilarutkan dalam pelarut porogen yang sesuai kemudian dilakukan polimerisasi dengan bantuan pengikat silang, setelah polimer terbentuk kemudian molekul cetakan dihilangkan dengan pelarut, setelah penghilangan molekul cetakan maka akan terbentuk rongga hasil cetakan dari molekul target, yang merupakan penjerap yang selektif untuk senyawa target (Soni *et al.*, 2018). Dalam sintesis MIP, perlu memperhatikan parameter yang akan digunakan, karena parameter tersebut yang akan mempengaruhi morfologi dan karakteristik serta kegunaan dari MIP tersebut. Dengan demikian MIP menjadi suatu material polimer yang dapat dimanfaatkan sebagai material sensor untuk mengenal benda asing (target) (Bow *et al.*, 2021); (Tristi dan Muchtaridi, 2018). Aplikasi MIP telah banyak dimanfaatkan dalam berbagai analisis kimia, farmasi, analisis makanan dan lain-lain (Utari dan Halimah, 2018).

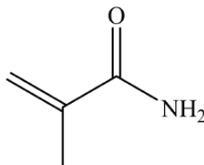
1.2.4 Komponen Sintesis MIP

Polimer bercetakan molekul yang memiliki selektivitas dan sensitivitas yang tinggi diperoleh melalui proses sintesis MIP menggunakan komponen-komponen penyusun MIP. Komponen-komponen penyusun MIP terdiri atas molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang (*crosslinker*), pelarut porogen dan inisiator (Komalasari *et al.*, 2021). Sintesis MIP dapat dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi yang melibatkan DEHP sebagai molekul cetakan, metakrilamida (MAM) sebagai monomer, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai agen pengikat silang, dan azobisisobutironitril (AIBN) sebagai inisiator dengan metode presipitasi (Butar dan Sianita, 2022).

Molekul Cetakan. Molekul cetakan berperan penting dalam dalam pencetakan molekul, struktur suatu molekul bergantung pada tipe monomer fungsional yang digunakan. Molekul cetakan akan dihilangkan dari polimer sehingga polimer dapat tercetak sesuai dengan struktur yang sama dengannya (Jupri *et al.*, 2022). Penghilangan molekul cetakan pada MIP bertujuan pengenalan kembali dan memperoleh pori yang selektif terhadap molekul target. Proses pelepasan molekul cetakan dilakukan dengan pencucian polimer menggunakan pelarut yang digunakan dalam sintesis yang dapat melarutkan molekul cetakan dengan mudah. Optimasi dilakukan dengan ekstraksi menggunakan metanol:asam asetat dengan komposisi 9:1 (volume:volume), yang berfungsi untuk membantu pelepasan ikatan molekul cetakan dengan polimer (Gunawan *et al.*, 2021).

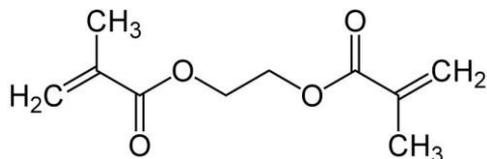
Monomer Fungsional. Monomer berperan penting dalam membentuk kompleks pre-polimerisasi dengan molekul cetakan sebagai penyedia gugus fungsional untuk pengenalan molekul cetakan dan agen pengikat silang memperbaiki situs pengikatan dengan struktur yang diinginkan (Wang *et al.*, 2020). Monomer fungsional yang baik dan telah digunakan dalam sintesis MIP oleh Achman (2022) adalah monomer metakrilamida (MAM). Metakrilamida memiliki rumus molekul C_4H_7NO dan berbentuk kristal putih tidak berbau. Kinerja polimer menggunakan monomer MAM sangat mempengaruhi struktur kimia yang

terlokalisasi pada sekitar gugus fungsi amida (Azizinezhad dan Moghimi, 2021). Struktur molekul metakrilamida dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur molekul metakrilamida (Parisi *et al.*, 2022)

Pengikat Silang. Pengikat silang berperan sebagai pengontrol stabilitas mekanik dan bentuk ikatan cetakan setelah penghilangan molekul cetakan pada saat ekstraksi MIP (Yusuf dan Sianita, 2022). Salah satu pengikat silang yang paling umum dan banyak digunakan adalah etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Jupri *et al.*, 2022). Pengikat silang EGDMA adalah senyawa diena yang dapat mengalami polimerisasi adisi. Ikatan rangkap dua pada senyawa diena memiliki sifat yang reaktif sehingga dapat disintesis pada suhu kamar (Kiswando *et al.*, 2017). Struktur molekul ikatan silang EGDMA dapat dilihat pada Gambar 4.



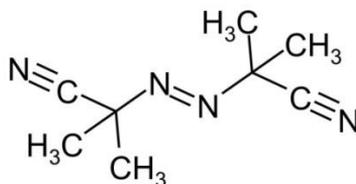
Gambar 4. Struktur molekul EGDMA (Wnuczek *et al.*, 2020)

Dalam sintesis MIP, EGDMA digunakan sebagai pengikat silang karena sifatnya fleksibel dan dapat mengkopolimerisasi monomer fungsional dengan ikatan kovalen untuk menjamin kekakuan yang tinggi pada matriks polimer (Mardiana dan Nuraisyah, 2022). Jumlah pengikat silang yang tepat sangat dibutuhkan dalam menjaga stabilitas dari rongga dan matriks polimer, jika jumlah pengikat silang yang digunakan terlalu rendah bisa menurunkan spesifisitas ikatan pada MIP, dan jika jumlah pengikat silang yang digunakan terlalu tinggi, maka polimer yang terbentuk dapat menjadi kaku dan sulit untuk diekstraksi (Butar dan Sianita, 2022).

Pelarut Porogen. Pelarut porogen berfungsi sebagai media reaksi dan bertindak sebagai agen pembentuk rongga atau pori (Yusuf dan Sanita, 2022). Pelarut porogen dapat mempengaruhi parameter suatu polimer seperti luas permukaan, porositas, dan morfologi suatu polimer. Biasanya dalam sintesis MIP, dilakukan beberapa kali percobaan dengan menggunakan pelarut porogen yang berbeda untuk menghasilkan suatu MIP yang baik (Afgani dan Destiani, 2018). Pelarut non polar seperti toluen dan kloroform dapat digunakan sebagai porogen pada proses polimerisasi. Pada sintesis MIP, ketika ikatan hidrogen antara monomer dengan molekul cetakan tidak begitu kuat, lebih baik menggunakan porogen yang non polar karena akan menstabilkan kompleks prepolimerisasi dan

akan mengurangi ikatan tidak spesifik. Porogen dapat mempengaruhi morfologi dari pori yang terbentuk dalam MIP. Morfologi dari pori dilihat dari luas permukaan pori, diameter pori, dan volume pori. Suatu MIP yang baik memiliki luas permukaan yang besar, semakin luas pori yang dimiliki, semakin banyak analit yang dapat terperap (Afgani dan Destiani, 2018).

Inisiator. Inisiator merupakan sumber radikal bebas dalam polimerisasi. Radikal bebas merupakan atom atau gugus yang memiliki satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan (Nasriyanti *et al.*, 2020). Azobisisobutironitril (AIBN) digunakan sebagai inisiator karena dapat menginisiasi polimerisasi dengan membentuk radikal bebas pada suhu 60-70 °C, sehingga mampu mempercepat reaksi pembentukan polimer. Sementara itu, untuk menghilangkan oksigendengan cara mengaliri larutan dengan gelembung gas inert seperti nitrogen dan argon untuk menghindari reaksi lebih lanjut (Mardiana dan Nuraisyah, 2022). Inisiator AIBN digunakan pada sintesis MIP yang bertindak mempercepat reaksi polimerisasi (Amin *et al.*, 2018). Struktur inisiator AIBN yang sering digunakan dalam pembuatan MIP dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur inisiator AIBN (Sibarani *et al.*, 2019)

1.2.5 Karakterisasi Sintesis MIP

Sintesis MIP dapat diketahui hasilnya berdasarkan dengan melakukan karakterisasi (Fauziah *et al.*, 2021). Karakterisasi MIP dapat dilakukan dengan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Djunaidi *et al.*, 2023). Karakterisasi menggunakan instrument FTIR dilakukan untuk melihat identifikasi gugus fungsi dan jenis ikatan yang terjadi antara monomer (Wiranti *et al.*, 2018). FTIR bisa digunakan dalam menganalisis suatu interaksi ikatan non-kovalen misalnya ikatan hidrogen (Kulsum *et al.*, 2022). Prinsip kerja FTIR yaitu interaksi antara energi dan materi, dimana infra merah yang melewati sampel melalui celah berfungsi mengontrol jumlah energi yang disampaikan kepada sampel. Kemudian beberapa infra merah diserap oleh sampel dan yang lainnya di transmisikan melalui permukaan sampel sehingga sinar infra merah lolos ke detektor dan sinyal yang terukur akan dikirim ke komputer untuk direkam dalam bentuk puncak-puncak (Anisa *et al.*, 2023). Karakterisasi menggunakan SEM bertujuan untuk melihat morfologi permukaan MIP DEHP terutama menghitung jumlah, komposisi senyawa dan ukuran rongga yang terbentuk pada MIP. Karakterisasi MIP dengan menggunakan SEM dapat melihat morfologi suatu permukaan partikel sampai pada ukuran 1 nm (Rahmayani *et al.*, 2021).

1.2.6 Adsorpsi

Adsorpsi adalah peristiwa dimana zat padat mempunyai kecenderungan untuk menyerap atau menarik molekul gas maupun cairan pada permukaan zat penyerap (Irawan, 2018). Zat yang diserap disebut dengan adsorbat dan zat menyerap disebut adsorben. Adsorpsi terbagi atas dua metode yaitu adsorpsi fisika dan kimia (Saputri, 2020). Pada proses adsorpsi secara fisika gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya-gaya van der Waals. Salah satu adsorben yang banyak digunakan dalam adsorpsi logam adalah karbon aktif (Anggriani *et al.*, 2021). Adsorpsi memiliki beberapa kelebihan dibanding dengan metode lainnya, diantaranya prosesnya relatif sederhana, efektivitas dan efisiensinya lebih tinggi dan adsorbennya dapat dipergunakan kembali (Wahyuni *et al.*, 2019). Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi antara lain yaitu jenis adsorben, jenis zat yang diserap, luas permukaan adsorben, konsentrasi zat yang diadsorpsi dan suhu (Wijayanti *et al.*, 2018). Terdapat dua persamaan yang digunakan dalam adsorpsi yaitu isotherm Freundlich dan Langmuir, isotherm Freundlich merupakan persamaan yang menyatakan hubungan antara jumlah zat yang teradsorpsi dengan konsentrasi zat dalam larutan (Wahyuni *et al.*, 2019).

1.2.7 Sensor Kimia

Sensor merupakan alat yang dapat digunakan untuk mengkonversi suatu besaran tertentu menjadi satuan analog sehingga dapat dibaca oleh suatu rangkaian elektronik (Kaleka, 2017). Sensor adalah jenis transduser yang biasa digunakan untuk pendeteksian pada saat melakukan pengukuran dan pengendalian terhadap analit. Beberapa jenis sensor yang banyak digunakan dalam rangkaian elektronik yaitu diantaranya sensor cahaya, sensor suhu dan sensor tekanan (Edwin dan Kristiadje, 2016). Elektrokimia adalah peristiwa kimia yang berhubungan dengan energi listrik. Prinsip dasar reaksi pada elektrokimia adalah reaksi reduksi pada kutub katoda dan oksidasi pada kutub anoda. Sel elektrokimia ada 2 yaitu sel galvanis dan sel elektrolisis. Sel galvanis merupakan sel elektrokimia, dimana reaksi kimia menghasilkan listrik, sedangkan sel elektrolisis adalah listrik dapat menghasilkan suatu reaksi kimia (Setiawan *et al.*, 2021).

1.2.8 Potensiometri

Pada beberapa tahun ini, banyak MIP yang digunakan sebagai reseptor selektif dalam sensor potensiometri (Wang *et al.*, 2020). Potensiometri merupakan metode analisis yang didasarkan pada pengukuran beda potensial sel elektrokimia tanpa adanya arus (Iyabu, 2014). Potensiometri memiliki keunggulan antara lain analisisnya yang mudah dan murah, dapat digunakan pada larutan keruh dan berwarna, waktu analisis yang cepat, akurasi, dan selektivitasnya tinggi (Suheryanto *et al.*, 2019). Metode potensiometri merupakan metode analisis elektrokimia yang didasarkan dengan hubungan antara potensial sel dan aktivitas analit (Handajani *et al.*, 2017).

Elektroda. Elektroda adalah suatu komponen yang dipergunakan dalam potensiometri yang berfungsi sebagai sensor analit yang meliputi penghantar elektronik seperti logam dan penghantar ionik (larutan) (Zulfady dan Ghony, 2022). Pada pengukuran secara potensiometri elektroda yang digunakan adalah elektroda inert. Elektroda inert adalah elektroda yang tidak bereaksi dengan analit. Contoh elektroda inert adalah platina (Pt), karbon (C), dan emas (Au) (Hayati *et al.*, 2020). Berdasarkan pengukuran secara potensiometri, elektroda dibagi menjadi dua yaitu elektroda kerja dan elektroda pembanding (Suheryanto *et al.*, 2019). Elektroda kerja bagian terpenting dari potensiometri dan berfungsi sebagai tempat terjadinya reaksi reduksi dan oksidasi yang memberikan respon dari analit yang akan dianalisis. Elektroda pembanding adalah elektroda setengah sel yang mempunyai nilai potensial elektrokimia konstan dan tidak dipengaruhi oleh larutan analit (Maryanto dan Kurniawan, 2016). Contoh elektroda pembanding yang umum digunakan dan dikenal luas yaitu elektroda kalomel jenuh dan elektroda Ag/AgCl (Iyabu, 2014). Elektroda kerja biasanya menggunakan kawat platina, perak dan tembaga (Iyabu, 2014).

1.2.9 Karakterisasi Elektroda *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, konsentrasi batas deteksi rendah, memiliki selektivitas tinggi dan usia pemakaian lama (Umaningrum *et al.*, 2021). Karakteristik sensor potensiometri ditunjukkan oleh beberapa parameter yaitu komposisi elektroda dan pH optimum larutan. Elektroda dibuat dengan komposisi campuran karbon, MIP, dan parafin. Kinerja suatu elektroda pasta karbon MIP meliputi beberapa parameter diantaranya, faktor Nernst dan koefisien selektivitas (Khasanah *et al.*, 2016).

Faktor Nernst. Faktor Nernst adalah parameter yang digunakan dalam kinerja elektroda (Herlina *et al.*, 2022). Sensitivitas sensor ditentukan berdasarkan kemiringan (*slope*) kurva kalibrasi (pada rentang konsentrasi pengukuran) larutan DEHP standar yang diperoleh. Linearitas suatu kurva kalibrasi atau dapat disebut dengan koefisien korelasi (Handajani *et al.*, 2017). Kinerja sensor yang baik dilihat dari nilai *slope* sekitar $(59,2/n \pm 2)$ mV/dekade (Bow *et al.*, 2021). Jika faktor Nernst yang diperoleh lebih dari nilai tersebut maka disebut Super-Nernstian, dan jika kurang disebut Sub-Nernstian. Koneksi antara potensial elektroda yang terukur dengan keaktifkan analit dalam larutan dapat dinyatakan dalam persamaan Nernst (Rohmah dan Rini, 2020).

Jangkauan Pengukuran. Jangkauan pengukuran suatu ESI merupakan *range* yang masih memberikkan suatu garis lurus dan memenuhi persamaan Nernst pada kurva potensial (E) terhadap log konsentrasi (Yuntarso *et al.*, 2018).

Akurasi dan Presisi. Akurasi merupakan ukuran yang menunjukkan tingkat kesesuaian hasil terhadap suatu pengukuran standar. Akurasi ditentukan dari nilai RMSE (*Root Mean Squar Error*) yang dihasilkan elektroda sensor, semakin kecil nilai RMSE yang dihasilkan, maka pengukuran elektroda sensor dikatakan semakin akurat. Presisi dilakukan untuk mengetahui apakah kedapatulangan ESI baik yang dilakukan secara berulang kali pada sampel, meskipun hasilnya tidak selalu benar (Andri *et al.*, 2015).

Koefisien Selektivitas. Selektivitas merupakan karakter elektroda yang penting, karena elektroda yang memiliki sifat selektif dapat digunakan untuk mengukur analit walaupun terdapat ion pengganggu. Selektivitas adalah kemampuan dari elektroda yang bisa membedakan senyawa yang berbeda dalam suatu larutan. Tingkat selektivitas suatu elektroda ditentukan oleh nilai koefisien selektivitas (Herlina *et al.*, 2022).

1.3 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. bagaimana hasil sintesis dan karakteristik polimer bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) dengan menggunakan monomer metakrilamida (MAM) kombinasi pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)?
2. bagaimana kondisi optimal dan karakterisasi sensor berbasis MIP meliputi jangkauan pengukuran, faktor Nernst, 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 di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) dengan menggunakan monomer metakrilamida (MAM) kombinasi pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA).
2. menghasilkan kondisi optimal dan mengkarakterisasi sensor berbasis MIP yang meliputi jangkauan pengukuran, faktor Nernst, presisi, akurasi dan koefisien selektivitas dalam mendeteksi senyawa DEHP.
3. mendesain sensor berbasis MIP yang dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa DEHP.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang cara sintesis MIP DEHP dengan monomer metakrilamida kombinasi pengikat silang etilen glikol dimetakrilat dan dimanfaatkan sebagai bahan sensor yang lebih sederhana, cepat, sensitif dan spesifik dalam mendeteksi senyawa DEHP.

BAB II METODE

2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) 99,5%, metakrilamida 99% (MAM), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), 2,2-azobisiso-butironitril (AIBN), toluena, aseton, metanol p.a (CH₃OH), asam asetat p.a (CH₃COOH), asam nitrat (HNO₃), kalium klorida (KCl), gas nitrogen, kawat tembaga (Cu), parafin padat, karbon, aluminium foil, kertas *Whatman* no. 42, tisu, dan akuades.

2.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, *hotplate*, *magnetic stirrer*, neraca analitik, *shaker*, *water bath*, sonikator, oven, botol vial, mikropipet (10-100 µL dan 100-1000 µL), pH-meter, seperangkat alat potensiometer, 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, Laboratorium Kimia Terpadu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin dan Institut Teknologi Bandung.

2.4 Prosedur Penelitian

2.4.1 Pembuatan Larutan

Larutan Standar DEHP 100 mgL⁻¹. Cairan DEHP sebanyak 0,001 mL dipipet ke dalam labu ukur 10 mL, ditambahkan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan. Konsentrasi larutan standar dibuat dengan variasi 3, 9, 15, 21 dan 24 mg/L (Jupri *et al.*, 2022).

Larutan DEHP konsentrasi 10⁻¹ M. Larutan kerja DEHP 10⁻¹ M dibuat dengan memipet 4 mL cairan DEHP ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian ditambahkan akuades sampai tanda batas dan dihomogenkan (Maulidah, 2012).

Larutan kerja DEHP 10⁻² - 10⁻⁸ M. Larutan kerja DEHP 10⁻² M dibuat dengan cara memipet 2,5 mL larutan DEHP 10⁻¹ M ke dalam labu ukur 25 mL lalu ditambahkan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan. Prosedur yang sama dilakukan untuk pembuatan larutan kerja DEHP 10⁻³ M hingga 10⁻⁸ M dengan volume larutan induk menyesuaikan (Maulidah, 2012).

Pembuatan Larutan Asam Nitrat 1 M. Larutan asam nitrat 1 M sebanyak 7 mL dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian dihimpitkan hingga tanda batas dan dihomogenkan (Maulidah, 2012).

2.4.2 Sintesis MIP dan NIP

Larutan DEHP sebanyak 0,3965 mL (1 mmol) dipipet dan dicampurkan dengan monomer MAM 0,3404 g (4 mmol) dalam labu alas bulat lalu didiamkan selama 5 menit. Setelah itu, campuran ditambahkan pengikat silang EGDMA sebanyak 3,772 mL (20 mmol) dan didiamkan selama 10 menit. Selanjutnya, campuran dilarutkan dengan 50 mL pelarut porogen toluena. Larutan prapolimerisasi tersebut kemudian disonikasi selama 10 menit lalu dialiri gas nitrogen selama 10 menit untuk menghilangkan oksigen. Setelah itu, larutan tersebut ditambahkan 5 mL inisiator AIBN (1 mmol), lalu disonikasi 10 menit dan dialiri gas nitrogen selama 10 menit. Tahap berikutnya adalah polimerisasi, campuran dimasukkan ke dalam *water bath* pada suhu 60 °C selama 24 jam (Jupri *et al.*, 2022). Polimer yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan aseton, metanol, dan akuades secara berurutan. Selanjutnya molekul cetakan (senyawa DEHP) diekstraksi dengan cara disonikasi dengan menggunakan pelarut campuran metanol dan asam asetat dengan perbandingan 9 : 1 v/v selama 30 menit (Yang *et al.*, 2015). Polimer tersebut diberi nama MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA_(BE) dan setelah ekstraksi diberi nama MIP_DEHP_MAM-co-EGDMA_(TE). Ekstrak kemudian diuji dengan spektrofotometer UV pada panjang maksimum untuk mendeteksi senyawa DEHP. Prosedur ini diulang hingga nilai absorbansi ekstrak menjadi nol. Setelah itu, MIP dicuci dengan metanol dan akuades hingga 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 melalui proses ekstraksi. Polimer ini diberi nama NIP_MAM-co-EGDMA.

2.4.3 Karakterisasi MIP dan NIP

Karakterisasi Menggunakan SEM-EDS. Material MIP dan NIP dipotong dan dilapisi dengan lapisan konduktor kemudian dianalisis morfologi permukaan dan persebaran atomnya 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 tekanan mekanik pada ketebalan 3 mm. Selanjutnya, gugus fungsi yang terdapat dalam sampel dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR (Mardiana dan Nuraisyah, 2022).

2.4.4 Uji Adsorpsi DEHP MIP dan NIP

Material MIP dan NIP sebanyak 30 mg masing-masing dimasukkan ke botol vial berbeda yang telah disiapkan, selanjutnya ditambahkan 5 mL larutan DEHP 10 mg/L ke dalam botol vial tersebut. Campuran diaduk menggunakan alat *shaker* selama 60 menit pada suhu ruang, kemudian disaring. Selanjutnya, konsentrasi DEHP dalam filtrat dianalisis dengan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum. Jumlah senyawa DEHP yang teradsorpsi dalam setiap

gram MIP dan NIP ditentukan dengan rumus pada persamaan (1) oleh (Anggriani *et al.*, 2021) sebagai berikut:

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

Keterangan:

- q_e = jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben (mg/g)
- C_o = konsentrasi awal (mg/L)
- C_e = konsentrasi akhir (mg/L)
- V = volume sampel (L)
- m = massa adsorben (g)

2.4.5 Pencucian Karbon dengan Asam Nitrat

Padatan karbon sebanyak 6 g dimasukkan ke dalam gelas kimia 100 mL. Selanjutnya ditambahkan 50 mL asam nitrat 1 M kemudian dan diaduk menggunakan *stirrer* selama ± 30 menit. Setelah itu, penyaringan dilakukan lalu dicuci menggunakan air panas dan dikeringkan. Hilangnya Ni^{2+} dari karbon dapat dilihat dari cairan hasil penyaringan yang sudah tidak membentuk warna hijau. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan mineral-mineral yang dimungkinkan dapat mempengaruhi konduktivitas karbon (Maulidah, 2012).

2.4.6 Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP

Elektroda dibuat dengan menyiapkan badan elektroda terlebih dahulu yaitu kawat Cu dipasang dalam tip mikropipet 1 mL sebagai penghubung antara elektroda dan potensiometer, dan mengisi $\frac{3}{4}$ bagian tip mikropipet 1 mL dengan parafin padat yang di dalamnya telah dipasang kawat Cu. Selanjutnya ruang kosong dalam tip mikropipet tersebut diisi dengan campuran karbon, parafin, dan MIP yang dipanaskan untuk membentuk pasta dengan perbandingan berturut-turut 45:35:20 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 6.

2.4.7 Optimasi pH Larutan DEHP

Optimasi pH larutan DEHP dilakukan pada variasi pH 4, 5, 6, 7, dan 8. Sebanyak 5 mL larutan standar DEHP 10^{-1} M dan 1 mL KCl 0,1 M dimasukkan ke dalam 5 labu ukur 50 mL, kemudian ditambahkan 2 mL larutan *buffer* pH 4, 5, 6, 7, dan 8 secara berturut-turut, lalu dihomogenkan dengan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan. Selanjutnya larutan ini dimasukkan dalam gelas kimia dan dianalisis menggunakan elektroda kerja pasta karbon MIP dan elektroda pembanding. Selanjutnya pH optimum ditunjukkan oleh harga potensial yang relatif konstan (Khasanah *et al.*, 2016).

3.4.8 Pembuatan Kurva Standar DEHP

Larutan DEHP dengan konsentrasi 10^{-1} M sampai 10^{-8} M yang telah dibuat pada pH optimum yang 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 Jangkauan Pengukuran. Penentuan jangkauan pengukuran dilakukan dengan membuat kurva standar DEHP antara besarnya pengukuran potensial larutan DEHP 10^{-8} – 10^{-1} M dengan log konsentrasi. Kemudian akan dihasilkan persamaan garis regresi linear untuk mendapatkan nilai kemiringannya (faktor Nernst). Jangkauan pengukuran adalah batas yang masih memberikan nilai kemiringan pada garis regresi linear dan masih memenuhi persamaan Nernst (Handajani *et al.*, 2017).

Penentuan Faktor Nernst. Penentuan faktor Nernst dapat dilakukan dengan membuat kurva larutan DEHP yang sudah diukur dengan elektroda pasta karbon MIP. Kurva dibuat dengan menghubungkan antara potensial (V) dengan log konsentrasi DEHP. Kemiringan kurva (*slope*) merupakan besarnya faktor Nernst pada persamaan berikut:

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

Penentuan Presisi. Penentuan 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^{-5} M dan 10^{-1} M dengan elektroda pasta karbon MIP sebanyak tiga kali, kemudian nilai presisi ditentukan dalam koefisien variasi (KV), yaitu dapat dilihat dengan rumus pada persamaan (3) dan (4) oleh (Yuntarso *et al.*, 2018) sebagai berikut:

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

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

Keterangan:

SD = standar deviasi

KV = koefisien variasi

x_i = nilai setiap pengukuran

\bar{x} = rata-rata pengukuran

n = jumlah pengukuran

Penentuan Akurasi. Akurasi didapatkan dengan menghitung nilai perbandingan antara konsentrasi larutan standar yang diperoleh dengan konsentrasi larutan standar sebenarnya. Besarnya persen akurasi dilakukan pada konsentrasi DEHP 10^{-5} M dan 10^{-1} M diukur menggunakan elektroda optimum pada pH optimum sehingga diperoleh nilai potensial larutan. Nilai potensial disubstitusikan ke persamaan regresi sebagai nilai y, sehingga diperoleh konsentrasi DEHP dari nilai

log konsentrasi x. Selanjutnya, harga persen akurasi dapat dilihat dengan rumus pada persamaan (5) oleh (Nurul dan Sujana, 2020) sebagai berikut:

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

Keterangan:

R = akurasi

C_{sp} = konsentrasi yang terukur

K_s = konsentrasi sebenarnya

Penentuan Koefisien Selektivitas. Penentuan besarnya koefisien selektivitas dilakukan dengan mengukur besarnya potensial yang dihasilkan dari molekul pengganggu yaitu DBP konsentrasi 10^{-3} M menggunakan elektroda pasta karbon MIP. Kemudian, memasukkan nilai potensial dari molekul pengganggu ke dalam persamaan regresi linear dari kurva standar DEHP, sehingga dihasilkan besarnya konsentrasi yang terukur. Pengukuran secara luas pengaruh senyawa lain pada respon sensor potensiometri dapat dilihat pada persamaan (6) oleh (Iyabu, 2014) sebagai berikut:

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