

Skripsi

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER BERCETAKAN
MOLEKUL MENGGUNAKAN MONOMER METIL METAKRILAT
KOMBINASI PENGIKAT SILANG ETILEN GLIKOL DIMETAKRILAT
SEBAGAI ADSORBEN UNTUK MOLEKUL DIBUTILFTALAT**

HAJRIANA

H031 18 1009



DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2022

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL MENGGUNAKAN
MONOMER METIL METAKRILAT KOMBINASI PENGIKAT SILANG
ETILEN GLIKOL DIMETAKRILAT SEBAGAI ADSORBEN UNTUK
MOLEKUL DIBUTILFTALAT**

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

Oleh

HAJRIANA

H031181009



MAKASSAR

2022

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER BERCETAKAN
MOLEKUL MENGGUNAKAN MONOMER METIL METAKRILAT
KOMBINASI PENGIKAT SILANG ETILEN GLIKOL DIMETAKRILAT
SEBAGAI ADSORBEN UNTUK MOLEKUL DIBUTILFALAT**

Disusun dan diajukan oleh

HAJRIANA

H031 18 1009

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana Program Studi

Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

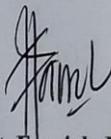
Universitas Hasanuddin

Pada 7 Juli 2022

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

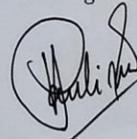
Menyetujui,

Pembimbing Utama



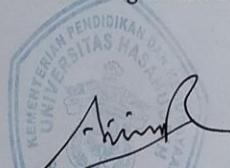
Dr. St. Fauziah, M.Si
NIP. 19720202 199903 2 002

Pembimbing Pertama



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

Ketua Program Studi



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

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Hajriana
NIM : H031181009
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

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

Makassar, 30 Juni 2022

Yang Menyatakan,


Hajriana



LEMBAR PERSEMBAHAN

Tiap malam *overthinking* dengan pertanyaan kapan lulus

Overthinking dengan pertanyaan kapan wisuda

Overthinking karena tidak bisa sehebat orang lain

Overthinking karena melihat teman yang lain sudah pada lulus

Untuk diriku, kurangi *ovethinking*,

apalagi untuk hal-hal yang sudah tidak bisa diubah.

Orang yang khawatir akan hari esok

adalah orang yang tidak hidup untuk hari ini.

I think that there's no need to live your life

based on the standards of others

Everyone say's dream big, But I don't think

you have to live so fiercely like that all the time.

-Kim Namjoon

Tidaklah mungkin bagi matahari mengejar bulan dan malam pun tidak dapat

mendahului siang. Masing-masing beredar pada garis edarnya.

-QS. Yasin [36: 40]

Skripsi ini penulis persembahkan kepada kedua orang tua dan orang-orang baik, yang selalu memberi energi positif disaat persoalan hidup sedang pelik. Terima Kasih ✨

PRAKATA

Assalamu 'Alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh,

Alhamdulillah Rabbil 'Alamin washshalatu wassalamu' 'ala Rasulillah, puji syukur senantiasa penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas rahmat, hidayah, dan karunia kesehatan yang telah diberikan kepada penulis sehingga skripsi yang berjudul “**Sintesis dan Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul menggunakan Monomer Metil Metakrilat Kombinasi Pengikat Silang Etilen Glikol Dimetakrilat sebagai Adsorben untuk Molekul Dibutilftalat**”, dapat diselesaikan. Penyelesaian skripsi ini sebagai syarat guna memperoleh gelar Sarjana Sains, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin.

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

1. ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** selaku pembimbing utama dan pembimbing akademik penulis, serta ibu **Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil** selaku pembimbing pertama, yang telah meluangkan waktu, materi, tenaga, pikiran serta masukannya dalam mengarahkan penulis mulai dari penyusunan proposal hingga tersusunnya skripsi ini.
3. tim Penguji Sarjana, ibu **Dr. Nursiah La Nafie., M.Sc** selaku ketua penguji dan ibu **Drs. Fedryk Wellian Mandey, M.Sc** selaku sekretaris penguji, terima kasih atas saran dan masukannya.
4. ketua Departemen Kimia, bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si**, dan sekretaris Departemen Kimia, ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** serta seluruh dosen

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan alam, Universitas Hasanuddin yang telah membagi ilmu kepada penulis selama menempuh pendidikan.

5. para staf dan seluruh analis Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, terkhusus bapak **Sugeng Asrofin, STP** dan bapak **Iqbal** selaku analis Laboratorium Kimia Fisika dan Laboratorium Kimia Terpadu (UV-Vis) serta ibu **Kartini, S.Si**, selaku analis Laboratorium Kimia Terpadu (FTIR).
6. teristimewa kedua orang tua tercinta penulis ayahanda **Sukiman Mansyur** dan ibunda **Halidah** atas segala perhatian, kasih sayang, waktu, materi, pengorbanan, motivasi serta do'a yang tulus yang tiada henti kepada penulis Saudara-saudara penulis dan seluruh keluarga yang juga selalu mendo'akan dan menjadi teman cerita, serta seluruh keluarga penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang senantiasa memberikan dorongan kepada penulis.
7. seangkatan **Kimia 2018**, terkhusus saudara-saudariku **Hibridisasi 2018** salam "Loyalitas Tanpa Batas", kakak-kakak 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2016 dan 2019 serta adik adik 2019, 2020, 2021 tak sempat kusebutkan satu persatu, terima kasih untuk pengalaman yang tak terlupakan.
8. **Risna Jupri** wanita *strong* selaku partner penelitian dan sahabat seperjuangan, sahabat *healing*, teman disukusi yang senantiasa menemani berjuang dan melewati suka maupun duka dalam proses penelitian, terima kasih untuk waktu, tenaga, cerita dan pengalamannya.
9. *bestie* **Salwa Anisah, Mulpi Alpia, Megayanti, Bulgis Makmur, Nurlina Syam, Lilis Imran** dan **Siti Yusnul** yang menemani penulis saat proses

pengerjaan skripsi. Terima kasih karena telah memberikan *support* dan motivasi serta warna pada pengalaman dan hari-hari yang kelabu ini.

10. sahabat **Saudara Surgaku, Nadila, Andi Azizah Adi Akbar, Nurjannah, Andi Nurul Annisa Amir, Siti Nurhalizah, Nurul Jihad, Siti Aisyah Ali** dan **Syafiqah Ulfa** terima kasih atas semangat, motivasi dan kebersamaan yang membuat dunia kampus semakin berwarna.
11. kakak-kakak, teman-teman satu lab penelitian terkhusus **Polimer Squad** untuk saran dan bantuannya selama ini.
12. teman angkatan 2018 di **KM FMIPA Unhas** untuk segala cerita dan kenangan yang baik. USE YOUR MIND BE THE BEST.
13. member **BTS, WannaOne, TXT, Enhypen, Ikon, Treasure** dan **Blackpink** yang sudah menghibur dan memberikan semangat melalui lagu-lagu serta video yang diunggah pada kanal Youtube, *Purple You*.

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 *Subhanahu wata'ala*. Aamiin.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih sangatlah jauh dari kesempurnaan oleh karena itu kritikan dan saran yang sifatnya sangat membangun senantiasa penulis harapkan demi kesempurnaan skripsi ini.

Makassar, 2022

Penulis

ABSTRAK

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) atau polimer bercetakan molekul merupakan polimer berongga yang dapat mengenal molekul target secara spesifik. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis dan karakterisasi serta optimasi kinerja dari MIP. Sintesis MIP dilakukan menggunakan metode polimerisasi presipitasi dengan menggunakan metil metakrilat (MMA) sebagai monomer dikombinasikan dengan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai pengikat silang dan dibutilfitalat (DBP) sebagai molekul cetakan pada proses polimerisasi. Material MIP dikarakterisasi menggunakan instrumen SEM-EDS, SAA, spektrofotometer FTIR, dan spektrofotometer *Ultra Violet-Visible* (UV-Vis). Variabel uji kemampuan adsorpsi MIP terhadap DBP adalah waktu dan konsentrasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa, hasil sintesis MIP merupakan padatan kasar berwarna putih dan memiliki tekstur yang kaku. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan bahwa ikatan yang berpengaruh pada pembentukan polimer (NIP dan MIP) adalah $-C=C$, $-C=O$ dan $-C-O$. Karakterisasi dengan instrumen SEM menunjukkan morfologi permukaan dari MIP_DBP_MMA-co-EGDMA tersusun dari butiran-butiran bulat yang cenderung berukuran seragam dan kurang rapat dibandingkan dengan NIP_MMA-co-EGDMA. Karakterisasi EDS menunjukkan adanya penurunan persen atom dan persen massa C yang menandakan terekstraknya DBP pada MIP_DBP_MMA-co-EGDMA. Karakterisasi dengan SAA menunjukkan luas permukaan MIP $157,1970 \text{ m}^2/\text{g}$, total volume pori $0,2449 \text{ cm}^3/\text{g}$, dan radius pori rata-rata $6,2317 \text{ nm}$ yang menandakan MIP merupakan material mesopori. Waktu terbaik untuk mengadsorpsi MIP_DBP_MMA-co-EGDMA_(TE) 150 menit. Model kinetika adsorpsi untuk MIP_DBP_MMA-co-EGDMA_(TE) mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua semu. Adsorpsi MIP_DBP_MMA-co-EGDMA_(TE) sesuai dengan model adsorpsi isoterm Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsinya sebesar $0,95 \text{ mg/g}$.

Kata kunci: dibutilfitalat, metil metakrilat, *molecularly imprinted polymer*, pengikat silang, polimer.

ABSTRACT

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) is a hollow polymer that can identify specific target molecules. This study aims to synthesize and characterize and optimize the performance of MIP. MIP synthesis was carried out using precipitation polymerization method using methyl methacrylate (MMA) as a monomer combined with ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinker and dibutylphthalate (DBP) as a template molecule in the polymerization process. MIP materials were characterized using SEM-EDS, SAA, FTIR spectrophotometer, and Ultra Violet-Visible (UV-Vis) spectrophotometer. The test variables for the adsorption ability of MIP on DBP were time and concentration. The results showed that the MIP synthesized was a white coarse solid and had a stiff texture. The results of characterization with FTIR showed that the bonds that affect the formation of polymers (NIP and MIP) were $-C=C$, $-C=O$ and $-C-O$. Characterization by SEM instrument showed that the surface morphology of MIP_DBP_MMA-co-EGDMA was composed of round grains which tended to be uniform in size and less dense than NIP_MMA-co-EGDMA. EDS characterization showed a decrease in atomic percent and mass percent of C which indicated the extraction of DBP in MIP_DBP_MMA-co-EGDMA. Characterization with SAA showed that the MIP surface area was 157,1970 m²/g, the total pore volume was 0,2449 cm³/g, and the average pore radius was 6,2317 nm, indicating that MIP is a mesoporous material. The best time to adsorb MIP_DBP_MMA-co-EGDMA_(TE) was 150 minutes. The adsorption kinetics model for MIP_DBP_MMA-co-EGDMA_(TE) followed the pseudo-second-order adsorption kinetics model. Adsorption of MIP_DBP_MMA-co-EGDMA_(TE) corresponds to the Freundlich isothermal adsorption model with an adsorption capacity of 0,95 mg/g.

Keyword: dibutylphthalate, methyl methacrylate, molecularly imprinted polymers, crosslinker, polymer.

DAFTAR ISI

	Halaman
LEMBAR PERSEMBAHAN	iv
PRAKATA	v
ABSTRAK	xi
ABSTRACT	xii
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xvi
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xix
DAFTAR SINGKATAN	xx
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	6
1.3.1 Maksud Penelitian.....	6
1.3.2 Tujuan Penelitian	6
1.4 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Potensi Bahaya Kemasan Makanan Berbahan Plastik	7

2.2 Senyawa Dibutilftalat (DBP)	8
2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau Molecularly Imprinted Polymer (MIP)	9
2.4 Komponen Penting dalam Sintesis Polimer Bercetakan Molekul atau Molecularly Imprinted Polymers (MIP).....	11
2.5 Polimerisasi.....	15
2.6 Metode Polimerisasi Presipitasi	17
2.7 Karakterisasi pada MIP	18
2.8 Aplikasi MIP	19
2.9 Adsorpsi	19
2.10 Kinetika Adsorpsi.....	23
BAB III METODE PENELITIAN.....	25
3.1 Bahan Penelitian.....	25
3.2 Alat Penelitian.....	25
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian	25
3.4 Prosedur Penelitian.....	25
3.4.1 Sintesis MIP_DBP_MMA dan NIP_MMA	26
3.4.2 Karakterisasi MIP_DBP_MMA dan NIP_MMA	27
3.4.2.1 Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan SEM-EDS.....	27
3.4.2.2 Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan FTIR	27
3.4.2.3 Karakterisasi MIP menggunakan Surface Area Analyzer (SAA).....	27
3.4.3 Pembuatan Larutan Standar DBP 100 mgL ⁻¹	28

3.4.4 Uji Kemampuan Adsorpsi MIP_DBP_MMA dan NIP_MMA	28
3.4.4.1 Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DBP oleh MIP DBP	28
3.4.4.2 Pengaruh Konsentrasi terhadap Kemampuan Adsorpsi MIP_DBP	28
3.4.5 Penentuan Kinetika Adsorpsi MIP_DBP_MMA.....	29
3.4.6 Penentuan Kapasitas Adsorpsi MIP_DBP_MMA	29
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	30
4.1 Sintesis Molecularly Imprinted Polimer (MIP).....	30
4.2 Karakterisasi NIP dan MIP.....	32
4.2.1 Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan EDS	32
4.2.2 Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan SEM	33
4.2.3 Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan FTIR.....	35
4.3 Karakterisasi Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP	39
4.4 Optimasi Kemampuan Adsorpsi MIP	40
4.4.1 Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DBP oleh MIP.....	40
4.4.3 Pengaruh Konsentrasi terhadap Adsorpsi DBP oleh MIP	43
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	46
5.1 Kesimpulan	46
5.2 Saran.....	46
DAFTAR PUSTAKA	47

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Uji kualitatif senyawa DBP pada pelarut cucian dengan instrumen spektrofotometer UV pada panjang gelombang 264,6 nm.....	30
2. Uji kualitatif senyawa DBP pada ekstrak campuran pelarut metanol:asam asetat (8:2) instrumen spektrofotometer UV pada panjang gelombang 261,6 nm.....	30
3. Data EDS dari NIP_MMA-co-EGDMA, MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(BE) dan MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	33
4. Data bilangan gelombang hasil analisis FTIR untuk monomer MMA, NIP_MMA-co-EGDMA, MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(BE) dan MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	35
5. Hasil karakterisasi menggunakan instrumen SAA.....	38
6. Data parameter kinetika adsorpsi DBP oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE) berdasarkan persamaan kinetika orde satu semu dan kinetika orde dua semu.....	42
7. Parameter adsorpsi DBP oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE) diperoleh dari kurva isoterm adsorpsi Langmuir dan isoterm adsorpsi Freundlich.....	45

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur senyawa dibutilftalat	8
2. Proses Sintesis MIP.....	10
3. Struktur metil metakrilat (MMA).....	12
4. Struktur etilenglikol dimetakrilat	13
5. Struktur benzoil peroksida (BPO).....	14
6. Mekanisme Tahap Inisiasi.....	16
7. Mekanisme Tahap Propagasi	16
8. Mekanisme Tahap Terminasi.....	17
9. Skema reaksi sintesis MIP_DBP_MMA-co-EGDMA, (a) tahap prapolimerisasi, (b) tahap polimerisasi, dan (c) tahap ekstraksi	31
10. Morfologi permukaan 10.000x (a) NIP_MMA-co-EGDMA, (b) MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(BE) dan (c) MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	34
11. Spektrum FTIR (a) MMA, (b) NIP_MMA-co-EGDMA, (c) MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(BE) , (d) MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	36
12. Hubungan tekanan relatif terhadap volume N ₂ yang teradsorpsi oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	38
13. Hubungan diameter pori terhadap volume N ₂ yang teradsorpsi oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	39
14 . Kemampuan adsorpsi DBP oleh MIP dan NIP	40
15. Pengaruh waktu terhadap jumlah DBP yang diadsorpsi oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	41
16 . (a) Kurva kinetika orde satu semu dan (b) Kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi DBP oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	41

17. Pengaruh konsentrasi terhadap jumlah DBP yang diadsorpsi oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	43
18. (a) Kurva isoterm adsorpsi Langmuir dan (b) kurva isoterm adsorpsi Freundlich dari DBP oleh MIP_DBP_MMA-co-EGDMA _(TE)	44

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema Sintesis Polimer Bercetakan Molekul DBP menggunakan Metode Poolimerisasi Presipitasi	53
2. Bagan Alir Prosedur Penelitian	54
3. Data Spektrofotometer UV-Vis	57
4. Perhitungan	60
5. Foto Hasil Penelitian.....	65
6. Hasil Karakterisasi EDS	68
7. Hasil Karakterisasi FTIR	71
8. Hasil Karakterisasi SAA	75
9. Perhitungan Nilai K_1 dan K_2 Adsorpsi berdasarkan Persamaan Orde Satu Semu dan Orde Dua Semu.....	79
10. Perhitungan Nilai Kapasitas Adsorpsi berdasarkan Model Persamaan Isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich	80

DAFTAR SINGKATAN

Simbol	Arti
BE	Belum Ekstraksi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPO	Benzoil Peroksida
cm ³ /g	sentimeter kubik per gram
DBP	Dibutilftalat
EDGMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
m ² /g	meter persegi per gram
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polymer</i> (Polimer bercetakan molekul)
MMA	<i>Methyl Methacrylate</i> (Metil metakrilat)
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i>
nm	nanometer
SAA	<i>Surface Area Analyzer</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
Uv-Vis	<i>Ultra Violet Visible</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Plastik merupakan material baru yang secara luas dikembangkan dan digunakan sejak abad ke-20. Plastik adalah bahan yang banyak digunakan dalam kehidupan manusia, misalnya sebagai peralatan dalam kehidupan sehari-hari yang bersifat relatif kuat, ringan dan mempunyai harga yang murah. Pemanfaatan plastik harus diperhatikan mengingat besarnya limbah yang dihasilkan (Aripin dkk., 2017).

Pemakaian plastik sebagai kemasan makanan dan minuman tidak dapat dihindari dalam kehidupan sehari-hari. Plastik merupakan bahan polimer sintesis yang murah dan mudah didapat serta sangat praktis dalam penggunaannya. Namun, dalam proses produksi plastik berbagai zat aditif seperti pemlastis (*plasticizer*) ditambah untuk mendapatkan karakter plastik yang diinginkan seperti bening, kuat, rentang toleransi suhu yang lebar dan fleksibel (Ilmiawati dkk., 2017).

Senyawa ftalat dan turunannya seperti di-2-etilheksilftalat (DEHP), dibutilftalat (DBP), butil benzil ftalat (BBP), dan diisononil ftalat (DINP) digunakan sebagai pemlastis yang banyak ditambahkan dalam bahan dasar plastik. Bahan yang tergolong pemlastis adalah berbagai senyawa ftalat yang dipakai pada pembuatan plastik jenis polivinil klorida (PVC) (Ilmiawati dkk., 2017). Sekitar 30% dari berat plastik jenis PVC adalah senyawa ftalat. Ftalat pada kemasan plastik dapat larut jika terjadi kontak langsung dengan makanan dan minuman pada saat dikemas. Dampak dari hal tersebut menyebabkan jumlah senyawa ftalat dalam tubuh meningkat dan dapat mengakibatkan gangguan fungsi hormon serta masalah reproduksi karena ftalat sebagai pengganggu sistem endokrin (Llompart dkk., 2006).

Dibutilftalat (DBP) banyak digunakan sebagai pemlastis dalam pembuatan plastik, misalnya polivinil klorida (PVC) untuk meningkatkan fleksibilitas dan plastisitasnya. Selain itu, DBP juga digunakan dalam cat kuku, pelapis kertas, obat-obatan, dan pembungkus makanan plastik. DBP adalah komponen yang larut dalam lemak, karena itu dapat masuk ke dalam tubuh lewat makanan dan minuman yang terkontaminasi oleh wadah plastik. Senyawa DBP yang banyak terkandung dalam kemasan produk makanan atau minuman merupakan senyawa organik yang bersifat karsinogen. Oleh karena itu, analisis kadar senyawa DBP dalam makanan dan minuman perlu dilakukan. Namun, sebelum suatu senyawa dianalisis menggunakan instrumen, dilakukan preparasi lebih dahulu dan salah satu metode yang dapat dilakukan yakni ekstraksi fasa padat atau *solid phase extraction* (SPE) (Zhang dkk., 2013).

Preparasi sampel dengan metode SPE sering digunakan oleh para peneliti. Metode SPE merupakan metode yang baik dalam ekstraksi sampel, karena langkah kerjanya lebih sederhana dan selektif (Marie dan Hennion, 1999). Faktor penting dalam proses ekstraksi menggunakan metode SPE adalah pemilihan adsorben yang tepat. *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) atau polimer bercetakan molekul menjadi pilihan adsorben yang tepat dalam metode ekstraksi dan saat ini telah banyak digunakan (Yang dkk., 2014; Vasapollo dkk., 2011).

MIP merupakan polimer selektif tingkat tinggi yang memiliki sisi aktif pengenalan dan mampu berikatan ulang secara spesifik dengan senyawa lainnya yang berhubungan, MIP memiliki kelebihan diantaranya dapat digunakan kembali (*reusable*), memiliki selektivitas dan afinitasnya yang tinggi terhadap molekul target yang digunakan dalam proses pencetakan (Moghaddam dkk., 2013). Bahan ini merupakan polimer sintetik yang dapat mengenali molekul cetakan atau molekul

target secara spesifik sehingga lebih unggul. Selain daripada itu, MIP secara luas diaplikasikan dalam proses ekstraksi dan pemurnian sebagai bahan sensor kimia dengan keunggulannya yang lebih tahan kondisi (suhu dan pH) dan dapat digunakan untuk jumlah sampel yang banyak (Vasapollo dkk., 2011).

MIP memiliki rongga atau pori akibat pelepasan molekul cetakan (*template*), dimana rongga tersebut dapat berfungsi untuk mengenali molekul target dengan struktur dan sifat yang sama dengan rongga tersebut (Hidayat dan Sunarto, 2017). Menurut Krisch (2000), sintesis MIP dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi yang melibatkan monomer fungsional, pengikat silang (*crosslinker*), inisiator, dan pelarut. Polimer yang dicetak secara molekular dibuat dengan mencampurkan molekul cetakan dengan monomer fungsional, pengikat silang dan inisiator dalam pelarut yang tepat, biasanya pelarut aprotik dan nonpolar.

Molekul cetakan (*template*) berperan sangat penting dalam proses sintesis MIP karena struktur molekul bergantung pada tipe monomer fungsional yang digunakan (Yan dan Row, 2006). Penggunaan monomer fungsional yang tepat bertujuan untuk menentukan MIP berinteraksi secara selektif dengan molekul target (Fauziah, 2016). Metil metakrilat (MMA) banyak digunakan sebagai monomer karena memiliki karakteristik kuat, transparan dan tingkat kestabilan yang tinggi serta bersifat netral menyebabkan kemungkinan terbentuk interaksi elektrostatik dipol-dipol pada gugus oksigen, nitrogen, klorida, dan cincin aromatik yang dapat menjadi dasar pada MIP (Mohajeri dkk., 2011). Menurut Hasanah dkk., (2019), MMA sering digunakan untuk mensintesis polimer bercetakan molekul karena dapat bertindak sebagai akseptor ikatan hidrogen untuk molekul. Pengikat silang yang digunakan dalam sintesis MIP sangat mempengaruhi selektivitas. Pengikat silang (*crosslinkers*) memiliki tiga fungsi utama dalam MIP yaitu untuk mempertahankan

morfologi matriks polimer, menstabilkan sisi pengikatan yang telah terbentuk dan mempertahankan stabilitas mekanik dengan matriks polimer (Yan dan Row, 2006). Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sering digunakan sebagai bahan pengikat silang karena memiliki gugus fungsi yang mudah berinteraksi dengan gugus fungsi pada monomer seperti MMA sehingga menghasilkan MIP dengan derajat kestabilan yang tinggi (Mayes dan Whitcombe, 2005). Inisiator berperan dalam proses polimerisasi sebagai sumber radikal yang mengambil elektron bebas dari monomer, sehingga monomer menjadi tidak stabil dan reaktif untuk bergabung/berikatan dengan monomer-monomer lainnya (Vasapollo, 2010). Pelarut porogen berfungsi untuk melarutkan semua komponen seperti molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang dan inisiator serta membentuk pori-pori dalam MIP. Pada proses sintesis MIP, selain bahan-bahan utama yang dibutuhkan, metode polimerisasi yang tepat juga diperlukan untuk dapat memperoleh MIP yang bersifat selektif (Yan dan Row, 2006).

Beberapa metode yang digunakan dalam proses polimerisasi, antara lain metode ruah, presipitasi (endapan), suspensi, emulsi, dan lain-lain. Polimerisasi presipitasi dikenal sebagai proses yang efektif dan paling sering digunakan dalam sintesis MIP (Mohajeri dkk., 2011). Menurut Haginaka 2012, perbedaan mendasar dari polimerisasi ruah dan presipitasi yaitu pada jumlah volume pelarut porogen yang digunakan. Metode presipitasi memerlukan volume pelarut lebih besar dibanding metode ruah. Kelemahan metode polimerisasi ruah dibandingkan dengan metode polimerisasi presipitasi terdapat pada tahap penggerusan dan pengayakan yang dapat mengurangi kemungkinan kerusakan dan berkurangnya ukuran polimer sehingga menyebabkan kemampuan adsorpsi dari MIP sebagai adsorben menurun (Poma, 2010).

Adsorpsi adalah proses pemisahan komponen tertentu dari suatu fase fluida berpindah ke permukaan zat padat yang menyerap. Bahan yang diserap disebut adsorbat dan bahan yang berfungsi sebagai penyerap disebut adsorben. Adsorpsi memiliki beberapa kelebihan diantaranya biaya yang diperlukan relatif murah, prosesnya yang sederhana, efektivitas, dan efisiensinya tinggi serta adsorbennya yang dapat digunakan berulang-ulang (Asip dkk., 2008).

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian tentang sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul DBP dengan menggunakan monomer MMA dan pengikat silang EGDMA melalui metode polimerisasi presipitasi akan dilakukan. MIP yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi dan dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Surface Area Analyzer* (SAA), Spektrofotometer Ultra Violet Visible (UV-Vis) serta kemampuannya dalam mengadsorpsi senyawa DBP.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dari penelitian ini adalah:

1. bagaimana karakterisasi morfologi permukaan, komposisi unsur penyusun, gugus fungsi, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari hasil *molecularly imprinted polymers* (MIP) atau polimer bercetakan molekul Dibutilftalat (DBP) yang disintesis menggunakan kombinasi metil metakrilat (MMA) dan pengikat silang (EGDMA) dengan metode polimerisasi presipitasi?
2. bagaimana model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk polimer bercetakan molekul DBP berdasarkan pengaruh variasi waktu?
3. bagaimana kapasitas adsorpsi DBP oleh polimer bercetakan molekul DBP berdasarkan pengaruh variasi konsentrasi?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud dari penelitian ini adalah melakukan sintesis polimer bercetakan molekul atau *Molecularly Imprinted Polimers* (MIP) menggunakan metode polimerisasi presipitasi.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. mengkarakterisasi morfologi permukaan, komposisi unsur penyusun, gugus fungsi, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari hasil sintesis polimer bercetakan molekul dibutyltalat (DBP) menggunakan kombinasi metil metakrilat (MMA) dan pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) dengan metode polimerisasi presipitasi.
2. menentukan model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk polimer bercetakan molekul DBP berdasarkan pengaruh variasi waktu.
3. menentukan kapasitas adsorpsi DBP oleh polimer bercetakan molekul DBP berdasarkan pengaruh variasi konsentrasi.

1.4 Manfaat Penelitian

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

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Potensi Bahaya Kemasan Makanan Berbahan Plastik

Penggunaan wadah plastik, steroform, maupun kantong plastik merupakan hal yang identik dalam pengemasan makanan. Hal ini dikarenakan harganya yang murah, praktis, dan stabil dalam kondisi panas maupun dingin (Ayodya, 2007). Selain memiliki dampak yang baik, pengemasan tersebut juga memiliki dampak negatif karena makanan panas yang dibungkus akan bereaksi dengan unsur kimia yang terkandung dalam material berbahan plastik tersebut (Damanik, 2012). Menurut Herman (2006), sebagian plastik diproduksi dari proses daur ulang, hasil dari proses daur ulang itu dapat menyebabkan kanker karena mengandung senyawa ftalat misalnya dioktilftalat (DOP) yang bersifat toksik.

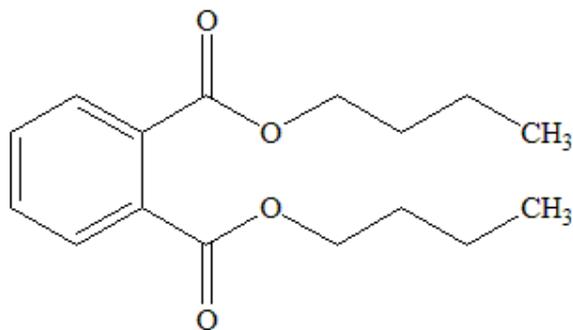
Plastik merupakan bahan polimer sintesis yang murah dan mudah didapat serta sangat praktis dalam penggunaannya. Berbagai zat yang secara umum disebut zat aditif ditambahkan untuk mendapatkan katakter plastik yang diinginkan seperti bening, kuat, rentang toleransi suhu yang lebar, dan fleksibel dalam proses produksi plastik. Bahan zat aditif yang tergolong pemlastis diantaranya adalah berbagai senyawa ftalat yang dipakai dalam pembuatan plastik seperti polivinil klorida (PVC) (Ilmiawati dkk., 2017).

Plastik sebagai kemasan makanan dan minuman merupakan sumber utama paparan ftalat dan *bisphenol-A* (BPA). Pemilihan jenis plastik yang relatif aman untuk wadah makanan dan minuman serta cara pemakaian wadah plastik yang benar akan meminimalkan paparan oleh BPA dan senyawa ftalat. Senyawa ftalat pada kemasan makanan dan minuman dapat terlepas jika mengandung minyak (Ilmiawati dkk., 2017).

Bahan pemlastis merupakan zat aditif yang digunakan dalam proses pembuatan plastik karena dapat mempermudah pembentukan plastik dan diproduksi lebih dari dua miliar ton per tahunnya. Jenis senyawa yang lazim digunakan sebagai pemlastis adalah senyawa ftalat diantaranya diisoniftalat (DNIP), di-(2-propilheptil)ftalat (DPHP), diisodekilftalat (DIDP), dioktiltereftalat (DOTP), di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) dan dibutilftalat (DBP). Namun, dibutilftalat sangat berbahaya karena sangat sulit diproses dalam sistem pencernaan sehingga sulit dikeluarkan melalui feses atau urin, akibatnya dibutilftalat semakin lama semakin menumpuk dan berbalut lemak. Hal tersebut bisa memicu kanker pada darah atau leukimia pada manusia (Koswara, 2006).

2.2 Senyawa Dibutilftalat (DBP)

Senyawa dibutilftalat (DBP) merupakan senyawa ftalat yang umum digunakan sebagai bahan pemlastis. Senyawa DBP juga disebut dibutilftalat atau 1,2-benzena-dikarboksilat. Senyawa DBP adalah minyak yang berwarna kuning pucat atau hampir tidak berwarna dan memiliki bau seperti ester. Senyawa DBP memiliki berat molekul $278,34 \text{ g/mol}^{-1}$, rumus kimia $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, titik leleh $-69 \text{ }^\circ\text{C}$, titik didih $340 \text{ }^\circ\text{C}$, kelarutan dalam air 10 mg/L pada suhu $20 \text{ }^\circ\text{C}$, densitas $1,045 \text{ g/cm}^3$ pada suhu $20 \text{ }^\circ\text{C}$, dan larut dalam pelarut organik. Struktur DBP dapat dilihat pada Gambar 1 (ATSDR, 1990).



Gambar 1. Struktur senyawa dibutilftalat (ATSDR, 1990)

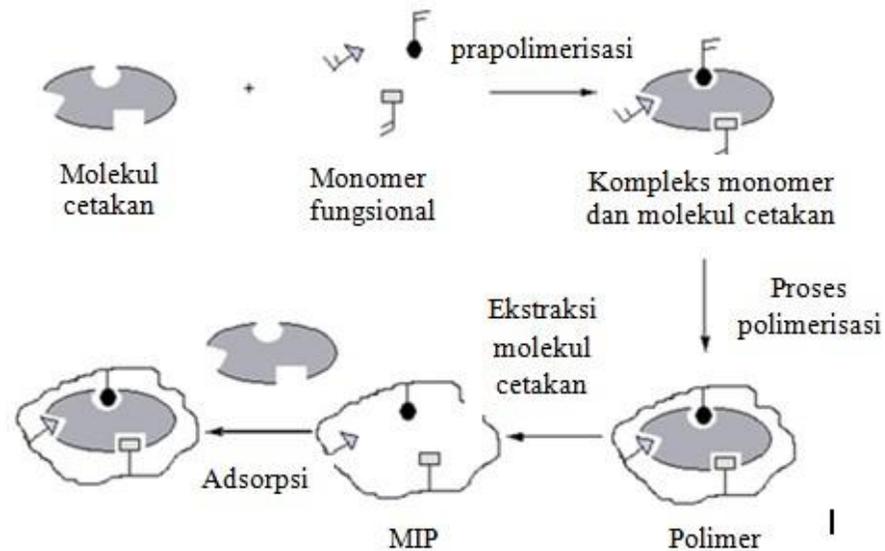
Dibutylatolat dihasilkan dari reaksi ftalat anhidrida dengan n-butanol dengan asam sulfat atau asam p-toluena sulfonat sebagai katalis. DBP digunakan sebagai tinta cetakan, perekat, cat, pelapis film, dan pelapis kaca serta sebagai pemlastis di dalam polimer PVC (European Chemicals Bureau, 2000). Masalah kesehatan yang dapat disebabkan jika terpapar senyawa DBP yaitu kerusakan pada bagian kornea mata yang hancur secara perlahan (Cagianut, 1964). Menurut European Chemicals Bureau (2000), paparan DBP terjadi melalui kontaminasi makanan dan minuman dalam kemasan berbentuk plastik.

2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau Molecularly Imprinted Polymer (MIP)

Pencetakan molekul adalah teknik untuk mensintesis polimer bercetakan molekul yang memiliki sifat dapat mengenal senyawa target secara spesifik. Polimer bercetakan molekul merupakan polimer sintetik yang memiliki rongga-rongga spesifik yang mirip dengan morfologi molekul cetakan. Polimer bercetakan molekul disintesis dengan mencampurkan molekul cetakan dengan monomer fungsional, pengikat silang, inisiator dan pelarut porogen. Keberhasilan pencetakan molekul umumnya bergantung pada pemilihan monomer fungsional yang digunakan dalam sintesis polimer bercetakan molekul (MIP) (Krishnan dkk., 2019).

Menurut Sellergren (2001), polimer bercetakan molekul yang dikenal dengan *molecularly imprinted polymer (MIP)* merupakan material yang memiliki kemampuan biomimetik yang berfungsi sebagai peniru molekul target yang dapat mengikat. MIP dibuat dengan proses polimerisasi menggunakan monomer fungsional dan pengikat silang (*crosslinker*), serta molekul cetakan (*template*). Setelah polimer terbentuk molekul cetakan yang terdapat dalam matriks polimer kemudian diekstraksi. MIP akan memiliki rongga dengan sisi pengenalan yang spesifik dimana memiliki ukuran molekul, bentuk dan gugus fungsi yang sama dengan

molekul cetakan (Nicolescu dkk., 2012). Molekul target yang terikat oleh MIP dapat diekstraksi kembali dan akan diperoleh ekstrak dengan kemurnian yang lebih tinggi (He dkk., 2007). Skema pembentukan MIP dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Proses Sintesis MIP (Vasapollo dkk., 2011)

MIP diperoleh dari pembentukan kompleks antara molekul cetakan (*template*) dan monomer fungsional yang kemudian membentuk polimer jaringan tiga dimensi karena adanya pengikat silang yang berlebihan. Interaksi antarmolekul seperti ikatan hidrogen, dipol-dipol, ikatan ionik antara molekul cetakan dan gugus fungsi yang ada dalam matriks polimer mendorong pengenalan molekul target oleh MIP. Dengan demikian, polimer yang dihasilkan hanya mengenali dan mengikat secara selektif molekul target yang sama dengan molekul cetakan yang digunakan (Vasapollo, 2011).

Dua pendekatan interaksi yang bisa terjadi antara molekul cetakan dan monomer fungsional dalam proses sintesis MIP adalah interaksi secara non kovalen dan kovalen. Monomer fungsional yang sesuai dipilih agar dapat terjadi interaksi dengan gugus fungsi dari molekul cetakan pada proses polimerisasi. Sisi pengikatan

dihasilkan dari interaksi kovalen atau yang lebih umum interaksi non kovalen antara monomer fungsional dan molekul cetakan dengan bantuan pengikat silang pada proses polimerisasi. Pendekatan interaksi non kovalen lebih umum digunakan karena pendekatan interaksi non kovalen lebih mudah dilakukan untuk menghindari sintesis kompleks prapolimerisasi, pelepasan molekul cetakan jauh lebih mudah dilakukan dan berbagai fungsionalitas yang lebih baik jika menggunakan pendekatan non kovalen (Yan dan Row, 2006). Namun jika dilihat dari kekuatan pencetakan, pendekatan interaksi kovalen jauh lebih baik dibandingkan nonkovalen karena lebih sulit diputuskan (Komiyama dkk., 2003).

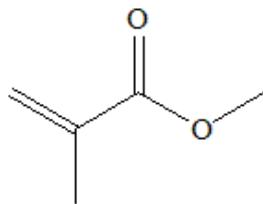
2.4 Komponen Penting dalam Sintesis Polimer Bercetakan Molekul atau Molecularly Imprinted Polymers (MIP)

Sintesis MIP dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi yang melibatkan beberapa komponen penting yaitu, monomer fungsional, molekul cetakan, *crosslinker*, inisiator, dan pelarut (Krisch dkk., 2000).

a. Monomer fungsional

Proses sintesis polimer bercetakan molekul (MIP) membutuhkan optimasi pada pemilihan monomer fungsional untuk mendapatkan selektivitas dan afinitas yang tinggi (Abdurrahman, 2018). Jika dua atau lebih jenis monomer fungsional digunakan dalam sintesis MIP maka harus memperhitungkan reaktivitas kedua monomer. Jika monomer fungsional memiliki reaktivitas yang sama maka kontribusinya terhadap pembentukan rantai polimer serupa. Namun, jika reaktivitas monomer berbeda maka, monomer dengan reaktivitas yang lebih tinggi memiliki kontribusi yang lebih besar dalam pembentukan rantai polimer. Monomer terbagi menjadi asam, basa dan netral (Guć dan Schroeder, 2017).

Metil metakrilat (MMA) merupakan salah satu senyawa akrilat yang memiliki karakteristik stabilitas terhadap UV dan sifat mekanik yang baik sehingga banyak digunakan pada aplikasi eksterior (Siregar dkk., 2012). Metil metakrilat (MMA) adalah monomer yang banyak digunakan dalam proses produksi plastik akrilik atau produksi dispersi polimer untuk cat dan pelapis. MMA memiliki karakteristik transparansi yang baik dan tahan cuaca serta banyak digunakan dalam pembuatan papan nama, bahan bangunan, kendaraan dan peralatan penerangan (Nagai, 2001). Polimer yang dicetak menggunakan monomer MMA sebagai monomer fungsional menunjukkan pengenalan selektif dan afinitas yang tinggi terhadap molekul cetakan yang sesuai (Lv dkk., 2007). Struktur monomer fungsional ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur metil metakrilat (MMA) (Gué dan Schroeder, 2017)

b. Molekul cetakan (*template*)

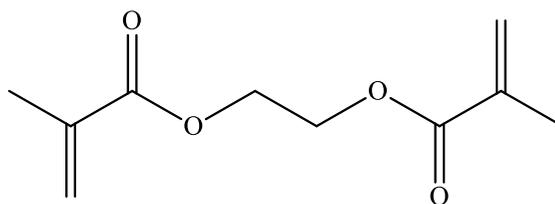
Molekul cetakan berperan sebagai objek penting dalam proses pencetakan molekul, struktur molekul bergantung pada tipe monomer fungsional yang digunakan. Suatu molekul cetakan idealnya harus bersifat inert di bawah kondisi polimerisasi, sehingga harus dicari strategi pencetakan alternatif jika molekul cetakan dapat berpartisipasi dalam reaksi radikal atau tidak stabil di bawah kondisi polimerisasi. Sintesis MIP umumnya menggunakan molekul organik kecil sebagai molekul cetakan karena yang berukuran besar akan mengakibatkan MIP memiliki rongga yang kurang kaku dan proses pengikatan kembali juga lebih sulit dilakukan

karena molekul besar seperti peptida dan protein tidak langsung menembus jaringan polimer untuk menempati kembali sisi pengikatan (Yan dan Row, 2006). Menurut Andres dkk (2009), molekul cetakan adalah pencetak rongga pada MIP dan rongga yang dibentuk memiliki gugus fungsi yang berasal dari monomer.

c. Pengikat silang (*crosslinker*)

Jumlah pengikat silang atau *crosslinker* yang digunakan dalam sintesis MIP sangat mempengaruhi selektivitas. Jumlah pengikat silang harus cukup banyak untuk menjaga stabilitas sisi pengenalan. Pengikat silang memiliki tiga peran penting pertama, mengendalikan morfologi matriks polimer baik itu berupa gel, makropori atau bubuk mikrogel. Kedua untuk menstabilkan cetakan, pengikat silang memberikan stabilitas mekanis ke matriks polimer. Ketiga untuk menghasilkan bahan dengan stabilitas mekanik yang baik (Yan dan Row, 2006).

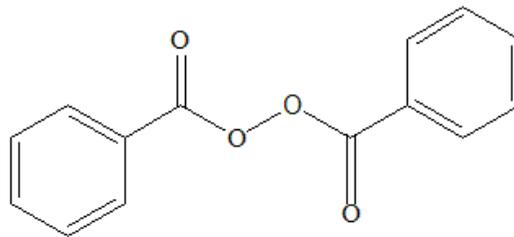
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) merupakan salah satu pengikat silang yang sering digunakan dalam sintesis MIP. Keunggulan EGDMA yaitu memiliki gugus fungsi yang mudah berinteraksi dengan gugus fungsi pada monomer sehingga menghasilkan MIP dengan derajat kestabilan dan kekakuan yang tinggi (Mayes dan Whitcombe, 2005). Menurut Royani (2014), jumlah rongga pada MIP dipengaruhi oleh jumlah pengikat silang yang digunakan, semakin banyak pengikat silang yang digunakan maka akan mengurangi jumlah rongga yang terbentuk. Struktur EGDMA ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur etilenglikol dimetakrilat (Gué dan Schroeder, 2017)

d. Inisiator

Radikal bebas dapat terbentuk karena adanya paparan cahaya dan pemanasan. Senyawa yang membentuk radikal bebas digunakan sebagai inisiator dalam proses polimerisasi. Inisiator dengan aktifitas yang rendah tidak diradikalisasi dengan pemanasan sebab dapat mengurangi efisiensi molekul cetakan, terutama jika molekul cetakan tidak stabil dalam suhu tinggi, oleh sebab itu inisiator dengan aktifitas yang rendah harus diradikalisasi dengan cahaya ultraviolet (Walsh, 2010). Salah satu contoh inisiator yang dapat terurai dengan mudah oleh fotolisis ultraviolet atau termolisis untuk menghasilkan radikal bebas yang digunakan dalam proses polimerisasi yaitu benzoil peroksida (BPO). Sebagai inisiator dalam proses polimerisasi, BPO dapat menghasilkan poli (metil metakrilat) di bawah kondisi termal atau fotokimia (Yan dan Row, 2006). Struktur BPO ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur benzoil peroksida (BPO) (Gué dan Schroeder, 2017)

e. Pelarut porogen

Pelarut porogen berperan melarutkan semua komponen seperti molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang, dan inisiator dalam proses polimerisasi. Fungsi lain dari pelarut porogen adalah membentuk pori-pori dalam polimer. Ketika polimer sedang dipersiapkan komposisi atau kadar pelarut porogen

dapat digunakan untuk mengontrol morfologi dan volume pori-pori. Volume pelarut porogen berbanding lurus dengan volume pori-pori. (Cormack dan Elorza, 2004).

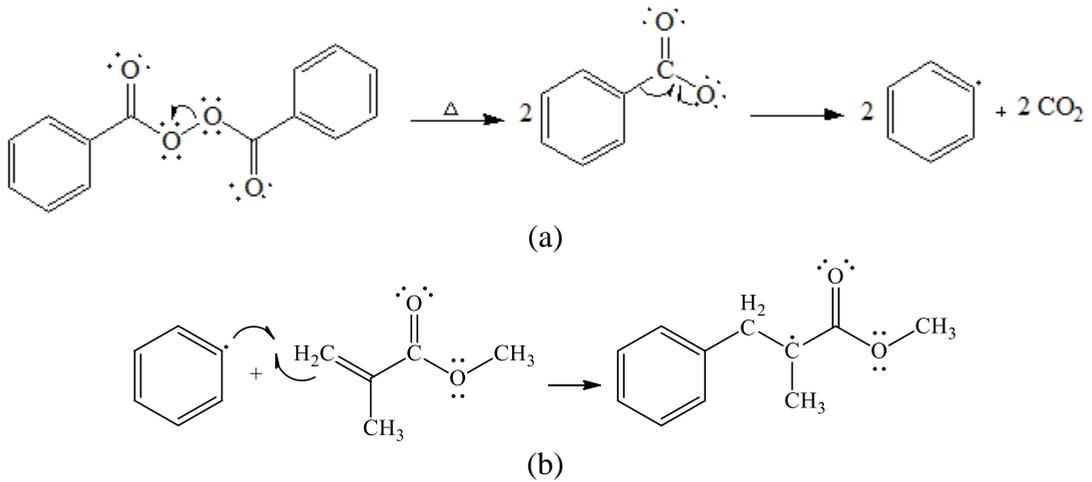
Pelarut porogen yang memiliki polaritas yang relatif rendah dapat mengurangi interferensi selama pembentukan kompleks antara molekul cetakan dan monomer yang akan mempengaruhi selektivitas MIP yang dihasilkan. Pelarut porogen yang memiliki kelarutan yang lebih tinggi cenderung menghasilkan ukuran pori-pori yang kecil dengan luas permukaan yang lebih besar. Sebaliknya, pelarut yang memiliki kelarutan yang lebih rendah dapat menghasilkan ukuran pori-pori yang besar dengan luas permukaan yang lebih kecil (Yan dan Row, 2006).

2.5 Polimerisasi

Istilah polimer pertama kali digunakan oleh kimiawan Swedia Berzelius pada tahun 1833. Polimer merupakan molekul raksasa atau biasa disebut makromolekul. Polimer terbentuk dari gabungan beberapa molekul kecil yang disebut monomer. Proses pembentukan polimer dikenal dengan istilah polimerisasi (Efan, 2005 dan Kaushik dkk., 2016). Proses Polimerisasi terbagi menjadi tiga tahap yaitu inisiasi (penyusunan), propagasi (perpanjangan rantai) dan terminasi (penghentian) (Freitas, 2015):

a. Inisiasi

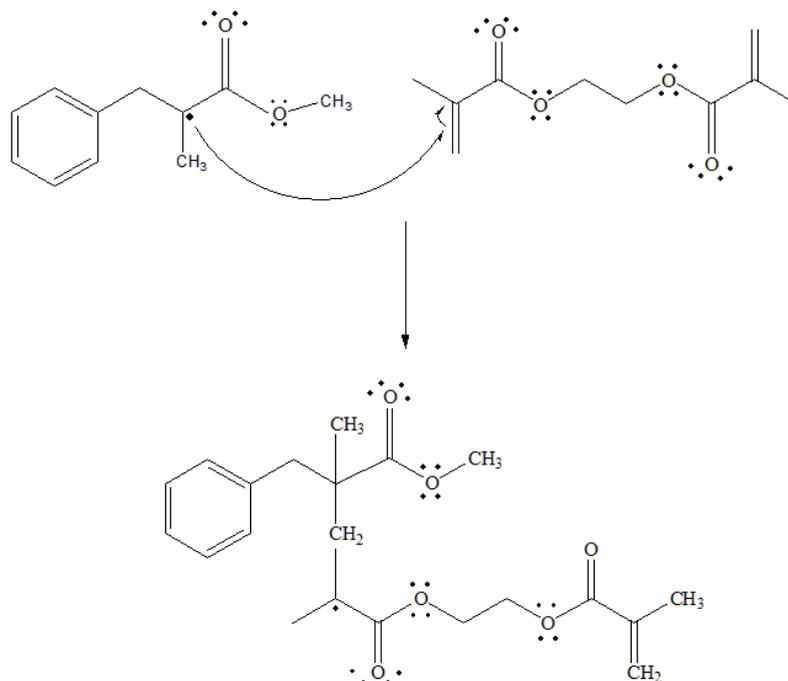
Inisiasi merupakan tahap awal terbentuknya pusat aktif radikal bebas dari senyawa inisiator. Tahap ini berlangsung dalam dua langkah. Langkah pertama adalah pembentukan radikal bebas oleh inisiator dan langkah kedua adalah penambahan salah satu radikal bebas ke molekul monomer (Freitas, 2015). Salah satu contoh mekanisme tahap inisiasi dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Mekanisme tahap inisiasi (a) pembentukan radikal bebas dari inisiator (b) penambahan radikal bebas ke monomer (Freitas, 2015)

b. Propagasi

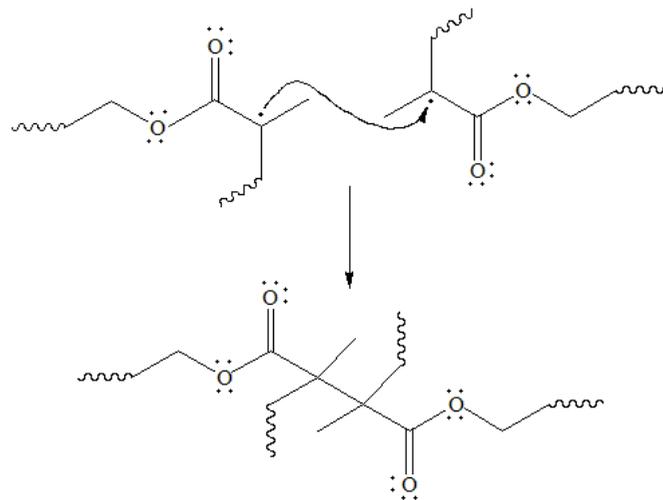
Tahap selanjutnya yaitu tahap perpanjangan rantai polimer secara berulang-ulang akibat penambahan monomer. Monomer ditambahkan secara berurutan ke pusat aktif dengan cepat. Setiap penambahan monomer yang dibutuhkan biasanya terjadi dalam beberapa detik (Freitas, 2015). Salah satu contoh mekanisme tahap propagasi dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Mekanisme Tahap Propagasi (Freitas, 2015)

c. Terminasi

Tahap terakhir adalah tahap terminasi yaitu penghancuran pusat aktif secara permanen dan tahap propagasi berhenti. Mekanisme terminasi yang paling umum dalam polimerisasi yaitu disproporsi dan kombinasi. Kombinasi melibatkan penggabungan dua rantai yang sama dalam membentuk polimer sedangkan disproporsi terjadi melalui proses transfer oleh satu atom hidrogen dari satu rantai polimer ke yang lain, membentuk polimer yang berasal dari pertumbuhan rantai yang berbeda atau tanpa rantai yang berikatan (Freitas, 2015). Salah satu contoh mekanisme tahap terminasi dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Mekanisme tahap terminasi (Freitas, 2015)

2.6 Metode Polimerisasi Presipitasi

Metode polimerisasi yang biasa digunakan pada sintesis MIP adalah metode ruah (*bulk*) dan metode presipitasi. Polimerisasi presipitasi merupakan salah satu metode yang mudah dan sesuai untuk memperoleh MIP dengan karakteristik yang diinginkan. Metode polimerisasi ini berdasarkan pada pencampuran larutan polimer yang terdiri dari molekul cetakan, monomer fungsional dan pengikat silang dengan adanya jumlah pelarut porogen yang lebih banyak dibandingkan metode polimerisasi *bulking* (Chaco dkk., 2003).

Metode polimerisasi ruah berbeda dengan metode presipitasi. Metode polimerisasi ruah akan menghasilkan MIP yang lebih sedikit dan bentuk serta ukuran yang diperoleh acak. Sedangkan untuk memperoleh bentuk dan ukuran yang baik dapat menggunakan metode polimerisasi presipitasi, dimana partikel yang dihasilkan bulat dan monodispersi (Funaya dan Haginaka, 2012). Namun, pada proses polimerisasi menggunakan metode presipitasi membutuhkan molekul cetakan dan pelarut dalam jumlah yang banyak dan kondisi yang khusus (Yan dan Row, 2006).

2.7 Karakterisasi pada MIP

Teknik *scanning electron microscopy* (SEM) sering digunakan untuk memeriksa struktur dan morfologi permukaan MIP. SEM memiliki resolusi yang bagus dan sangat tinggi. Analisis SEM memberikan informasi mengenai ukuran partikel, bentuk partikel dan tekstur permukaan (Walsh, 2010). *Energy dispersive spectroscopy* (EDS) digunakan untuk mengidentifikasi unsur-unsur kimia penyusun suatu sampel yang ditemukan pada permukaan instrumen (Martins dkk., 2002).

FTIR merupakan instrumen yang sering digunakan dalam karakterisasi MIP. Analisis menggunakan FTIR memberikan informasi mengenai sejauh mana penggabungan monomer ke dalam jaringan polimer dengan melihat gugus-gugus fungsi penyusun polimer. Karakterisasi menggunakan FTIR juga memungkinkan untuk menyelidiki interaksi non-kovalen, seperti ikatan hidrogen yang terbentuk antara polimer dan molekul cetakan (Walsh, 2010).

Karakterisasi luas permukaan, volume dan diameter pori pada MIP dilakukan menggunakan instrumen *Surface Area Analyzer* (SAA). Prinsip adsorpsi dan desorpsi gas nitrogen digunakan pada instrumen SAA untuk memperoleh luas permukaan, volume dan diameter pori sampel. Parameter pori dan luas permukaan dihitung menggunakan model isoterm Brunauer, Emmet dan Teller (BET) (Yang dkk., 2015).

2.8 Aplikasi MIP

Proses pencetakan molekul adalah konsep sederhana yang dapat menghasilkan matriks makromolekul yang memiliki kemampuan dalam pengenalan molekul secara selektif. Persiapan yang mudah dan biaya yang relatif rendah tahan terhadap suhu dan tekanan tinggi serta kemampuan untuk bertindak sebagai reseptor biologis sintesis polimer bercetakan molekul dapat diaplikasikan pada beberapa bidang misalnya, bidang kimia, biologi, kesehatan lingkungan, dan lain-lain . Aplikasi MIP dapat digunakan untuk pemisahan senyawa menggunakan metode *Solid Phase Extraction* (SPE) dan untuk mengidentifikasi senyawa menggunakan MIP sebagai bahan sensor (Walsh, 2010).

Aplikasi terbesar MIP saat ini adalah untuk pemisahan senyawa. MIP banyak digunakan sebagai fase diam dalam kromatografi termasuk *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dan *Capillary Electrophoresis* (CE). Penggunaan MIP dalam aplikasi sensor sangat menguntungkan karena MIP memiliki stabilitas mekanik dan termal yang tinggi (Walsh, 2010). Menurut Allender dkk., (2000) aplikasi MIP pada pembelajaran difusi obat menunjukkan bahwa MIP melepaskan obat yang konsentrasinya lebih rendah dibuktikan dengan pengikatan spesifik MIP dapat digunakan untuk mengontrol pelepasan obat.

2.9 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan suatu proses di mana adsorbat bergerak dari fase gas atau cair dan membentuk lapisan mono molekul superfisial pada fase padat atau cair (substrat) (Crawford dkk., 2017). Secara umum adsorpsi dapat didefinisikan sebagai proses penyerapan suatu zat, proses ini hanya terjadi pada permukaan zat tersebut. Proses adsorpsi terdiri dari adsorben dan adsorbat. Adsorben adalah zat mengadsorpsi sedangkan adsorbat adalah zat yang teradsorpsi (Toor dan Jin, 2012).

Menurut Bird (1993), perpindahan massa adsorbat dari fase gerak ke permukaan adsorben dapat terjadi jika gaya tarik menarik antara molekul adsorbat dengan sisi aktif permukaan adsorben lebih kuat dibanding gaya tarik antara molekul adsorbat.

Pada umumnya, pori-pori pada adsorben memiliki ukuran yang sangat kecil, akibatnya luas permukaan dalam menjadi lebih besar dibandingkan yang berada di luar. Adanya perbedaan bobot molekul atau perbedaan polaritas merupakan penyebab terjadinya pemisahan. Proses adsorpsi terjadi pada pori-pori atau pada letak tertentu adsorben (Saragih, 2008). Adsorpsi memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode lainnya, diantaranya biayanya yang diperlukan relatif terjangkau, prosesnya relatif sederhana, efektivitas, dan efisiensinya tinggi serta adsorbennya dapat digunakan berulang-ulang (Toor dan Jin, 2012). Terdapat dua kelompok adsorpsi, yaitu adsorpsi kimia dan adsorpsi fisik:

- a. Adsorpsi kimia, menurut Lestari (2010) adsorpsi kimia dapat terjadi karena adanya reaksi kimia antara molekul-molekul adsorbat dengan permukaan adsorben. Adsorpsi kimia memiliki ciri-ciri yaitu melibatkan ikatan kovalen dimana terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan, nilai kalor adsorpsi memiliki kisaran nilai yang sama dengan energi untuk berlangsungnya reaksi kimia (Kyzas dkk., 2013).
- b. Adsorpsi fisik, pada adsorpsi fisik gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya Van der Waals. Akibat adanya gaya yang bekerja antara adsorbat dan adsorben menyebabkan proses adsorpsi terjadi. Adsorpsi ini berlangsung relatif cepat dan bersifat reversibel. Adsorbat yang terikat secara lemah pada permukaan adsorben, dapat bergerak dari suatu bagian permukaan ke bagian permukaan lain (Lestari, 2010).

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

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

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

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

Keterangan:

- Q = Jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben (mg/g)
- C_o = Konsentrasi awal (mg/L)
- C_e = Konsentrasi akhir (mg/L)
- V = Volume sampel (L)
- W = Berat adsorben (g)

Adsorpsi kimia terjadi karena adanya interaksi antara sisi aktif adsorben dengan adsorbat yang melibatkan ikatan kimia. Interaksi kimia hanya terjadi pada lapisan penyerapan tunggal (*monolayer adsorption*) permukaan dinding sel adsorben. Isoterm adsorpsi menggambarkan hubungan antara zat teradsorpsi dalam jumlah tertentu berat adsoben dalam satuan keseimbangan (Purwaningsih, 2016). Tipe isoterm adsorpsi dapat digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi. Pada umumnya adsorpsi fase cair-padat menganut tipe isoterm Freundlich dan Langmuir (Day dan Underwood, 2001).

Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan pada asumsi bahwa molekul-molekul dari adsorbat membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben. Isoterm Langmuir banyak digunakan untuk menggambarkan reaksi adsorpsi (Toor dan Jin 2012). Isoterm Freunlich berlaku untuk reaksi adsorpsi heterogen dan melibatkan pembentukan multilayers. Isoterm Freunlich berlaku untuk adsorpsi monolayer

(*chemisorption*) dan adsorpsi multilayer (*physisorption*) dan didasarkan pada asumsi bahwa adsorbat teradsorpsi ke permukaan heterogen dari adsorben (Boparai dkk., 2011). Persamaan isoterm Langmuir dapat dilihat pada persamaan (3) (Fauziah, 2016).

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

Keterangan:

- C_e = Konentrasi saat kesetimbangan (mg/L)
- q_e = Jumlah zat teradsorpsi saat kesetimbangan (mg/g)
- q_m = Kapasitas adsorpsi maksimum *monolayer* (mg/g)
- K_L = Konstanta afinitas adsorpsi atau konstanta kesetimbangan (L/mg)

selain itu, persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan (4)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \times \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

atau dapat dituliskan seperti persamaan (5)

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

nilai q_m dan K_L dapat diperoleh dengan memplot $1/q_e$ terhadap $1/C_e$. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dilihat pada persamaan (6) (Fauziah, 2016):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Keterangan:

- C_e = Konentrasi saat kesetimbangan (mg/L)
- q_e = Jumlah zat teradsorpsi saat kesetimbangan (mg/g)
- K_f = Kapasitas adsorpsi (mg/g)
- $\frac{1}{n}$ = Konstanta Freundlich menyatakan faktor heterogenitas

atau dapat dituliskan dalam bentuk persamaan (7)

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

2.10 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi menggambarkan tingkat laju penyerapan yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat. Karakteristik kemampuan penyerapan adsorben terhadap adsorbat dapat dilihat dari laju adsorpsinya (Hafiyah, 2013). Beberapa faktor yang mempengaruhi kinetika adsorpsi yaitu luas permukaan, jenis pelarut, ukuran partikel, suhu, jenis gugus fungsi, dan konsentrasi (Allen dkk., 2004). Luas permukaan berbanding lurus dengan kapasitas adsorpsi dan kecepatan adsorpsi, dimana semakin luas permukaan suatu adsorben maka semakin banyak zat yang dapat diserap dan proses adsorpsi berlangsung lebih cepat. Pada peristiwa adsorpsi penambahan komponen ketiga akan mempengaruhi sifat permukaan. Komponen yang ditambahkan berupa *surface* aktif atau molekul yang teradsorpsi pada permukaan (Atkins, 1990).

Menurut Hafiyah (2013) laju adsorpsi dapat diketahui dari konstanta laju adsorpsi (k) dan orde reaksi yang dihasilkan dari suatu model kinetika adsorpsi. Orde reaksi tidak berhubungan dengan stoikiometri reaksi akan tetapi diatur oleh mekanisme reaksi yaitu jumlah spesies yang bertumbukan selama reaksi terjadi, dapat dilihat pada persamaan (8) (Yavus dkk., 2007):

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

Keterangan:

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

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

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

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

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

Keterangan:

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

Setelah persamaan diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal, maka persamaan menjadi persamaan (8):

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

atau dapat dituliskan seperti persamaan (9):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

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