

Skripsi

**SINTESIS *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS* (MIP) DIBUTIL
FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER METAKRILAMIDA DAN
KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN TRIMETAKRILAT SEBAGAI
PENGIKAT SILANG**

HENDRIK SERANG

H311 16 313



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2023**

**SINTESIS *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS* (MIP) DIBUTIL
FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER METAKRILAMIDA DAN
KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN TRIMETAKRILAT SEBAGAI
PENGIKAT SILANG**

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

Oleh

HENDRIK SERANG

H311 16 313



MAKASSAR

2023

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

SINTESIS *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS* (MIP) DIBUTIL FTALAT MENGGUNAKAN MONOMER METAKRILAMIDA DAN KOMBINASI TRIMETILOLPROPAN TRIMETAKRILAT SEBAGAI PENGIKAT SILANG

Disusun dan diajukan oleh:

HENDRIK SERANG

H311 16 313

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka Penyelesaian Studi Program Sarjana Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin pada tanggal 7 Agustus 2023 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama,

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

Pembimbing Pertama,

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

Ketua Departemen Kimia



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

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Hendrik Serang
NIM : H311 16 313
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul:

*SINTESIS MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS (MIP) DIBUTIL FTALAT
MENGUNAKAN MONOMER METAKRILAMIDA DAN KOMBINASI
TRIMETILOLPROPAN TRIMETAKRILAT SEBAGAI PENGIKAT SILANG*

adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambil alihan tulisan orang lain skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

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

Makassar, 7 Agustus 2023
Yang menyatakan,


Hendrik Serang

LEMBAR PERSEMBAHAN

Imagine you are holding a glass of water.

If you hold it for an hour, you'll have an ache in your arm.

Hold it for a day and your arm will feel num and paralyzed.

The weight of the glass doesn't change, but the longer you hold it, the heavier it becomes.

The stress and worries in life are like the glass of water.

Think about them for a while...

Nothing happens.

Think about them a bit longer...

They begin to hurt.

Think about them all day long...

You'll feel paralyzed and incapable of doing anything.

YOU ARE TOO GOOD TO LET A SINGLE THOUGHT RUIN YOUR DAY.

PRAKATA

Segala Puji Syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas segala berkat dan anugerah-Nya yang selalu ada dalam setiap langkah hidup dan pendidikan saya. Puji Tuhan karena pada saat ini saya dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “**Sintesis *Molecularly Imprinted Polymers (MIP) Dibutil Ftalat Menggunakan Monomer Metakrilamida dan Kombinasi Trimetilolpropan Trimetakrilat sebagai Pengikat Silang***”. Penyelesaian skripsi ini sebagai syarat guna memperoleh gelar Sarjana Sains di 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.
2. tim Penguji Sarjana, ibu **Dr. Seniwati Dali, M.Si** selaku ketua penguji dan bapak **Dr. Syahrudin Kasim, S.Si., M.Si** selaku sekretaris penguji, terima kasih atas saran dan masukannya.
3. kedua orang tua penulis Ayahanda **Bontong** dan bunda **Yuliana Pare** atas segala perhatian, kasih sayang, waktu, materi, pengorbanan, motivasi serta doa yang tulus yang tiada henti kepada penulis. Saudara-saudara dan seluruh

keluarga yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang senantiasa memberikan dorongan kepada penulis.

4. seluruh analis instrumen penelitian terkhusus instrumen UV-Vis (**Bapak Iqbal**), instrumen FTIR (**Ibu Kartini**), instrumen SEM/EDS (**Bapak Luki Triyahya**) dan instrumen SAA (**Bapak Toto Sudiro**).
5. seluruh sivitas **Laboratorium Kimia Fisika**, terima kasih kepada teman-teman peneliti LKF (**Kak Noe, Alif, Sabir, Helmi, Firna, Sulfa, dan Putri**) dan analis LKF (**Bapak Iqbal**).
6. teman-teman angkatan **Kimia 2016**, terkhusus saudara-saudariku **KROMOFOR 2016**, kakak-kakak 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, dan 2015 serta adik-adik 2017, 2018, 2019, dan 2020 yang tak dapat disebutkan satu persatu, terima kasih untuk pengalaman yang tak terlupakan, kalian yang terhebat.
7. **Annisyah Aprilia Achman** yang sudah sangat membantu dalam proses penyelesaian penelitian ini.
8. **KMF MIPA UNHAS, KMK FMIPA UNHAS** khususnya teman **KROMOFOR 2016**, yang sudah menemani selama perjalanan studi penulis.

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.

Penulis,

2023

ABSTRAK

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) adalah material polimer yang telah banyak digunakan karena kemampuannya mengenali molekul targetnya dengan selektif dalam metode pemisahan. Keunggulan lain dari MIP adalah banyaknya metode sintesis yang tersedia dan mudah untuk dilakukan. Metode sintesis MIP yang digunakan dalam penelitian ini yaitu metode presipitasi. Metode ini mudah dilakukan dan tidak memakan waktu yang lama dalam pengerjaannya. Adapun komponen penyusun dari MIP yaitu metakrilamida (MAM) sebagai monomer, trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) sebagai pengikat silang dan dibutil ftalat (DBP) sebagai molekul cetakan. Pengujian karakterisasi dengan menggunakan FTIR menunjukkan bahwa MIP yang dihasilkan memiliki ikatan -N-H, -C-H, -C≡N, -C=C, dan -C=O. Karakterisasi dengan SEM/EDS memperlihatkan bahwa MIP yang dihasilkan memiliki butiran polimer yang bentuknya seragam dan sebagian besar tersusun atas atom karbon dan oksigen. Luas permukaan pada MIP yang dihasilkan yaitu 345,5 m²/g dengan volume pori 1,035 cc/g dan radius pori rata-rata 59,91 Å. Model kinetika adsorpsi yang terjadi pada MIP mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua semu. Adapun model adsorpsi isoterm Freundlich menjadi model adsorpsi isoterm yang terjadi pada MIP dengan kapasitas adsorpsinya yaitu 0,64417 mg/g.

Kata Kunci: Dibutil Ftalat, Metakrilamida, *Molecularly Imprinted Polymer*, Polimer, Polimerisasi Presipitasi.

ABSTRACT

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) is a polymer material that has been widely used because of its ability to selectively recognize its target molecule in separation methods. Another advantage of MIP is the diversity of easily available and simple synthesis procedures. The precipitation approach for MIP synthesis was employed in this investigation. This method is simple to use and doesn't require much time to complete. The constituent components of MIP were methacrylamide (MAM) as a monomer, trimethylolpropan trimethacrylate (TRIM) as a crosslinker and dibutyl phthalate (DBP) as a template molecule. Characterization using FTIR stated that the resulting MIP had bonds -N-H, -C-H, -C≡N, -C=C, and -C=O. Characterization using SEM/EDS shows that the resulting MIP had polymer particles that were uniform in shape and were mostly composed of carbon and oxygen atoms. The surface area of the resulting MIP was 345.5 m²/g with a pore volume of 1.035 cm³/g and an average pore radius of 59.91 Å. The adsorption kinetics model that occurs in MIP followed the pseudo second order adsorption kinetics model. The Freundlich isothermal adsorption model was an isothermal adsorption model that occurs at MIP with an adsorption capacity of 0.64417 mg/g.

Keyword: Dibutyl Phthalate, Methacrylamide, Molecularly Imprinted Polymer, Polymer, Precipitation Polymerization.

DAFTAR ISI

	Halaman
LEMBAR PERSEMBAHAN	vi
PRAKATA.....	vii
ABSTRAK.....	ix
ABSTRACT.....	x
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xviii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	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 Tinjauan Umum Dibutil Ftalat (DBP)	8
2.2 Polimer	8
2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau <i>Molecularly Imprinted Polymer (MIP)</i>	10
	xi

2.4	Sintesis MIP	11
2.5	Metode Polimerisasi Presipitasi	15
2.6	Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Sintesis MIP.....	17
2.7	Metode Karakterisasi MIP	20
2.8	Adsorpsi	21
2.9	Kinetika Adsorpsi	23
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....		26
3.1	Bahan Penelitian.....	26
3.2	Alat Penelitian.....	26
3.3	Waktu dan Tempat Penelitian	26
3.4	Prosedur Penelitian.....	27
3.4.1	Sintesis MIP dan NIP	27
3.4.2	Karakterisasi MIP dan NIP	28
3.4.2.1	Analisis Gugus Fungsi	28
3.4.2.2	Analisis Morfologi dan Komposisi Unsur	28
3.4.2.3	Analisis Luas dan Pori Permukaan	28
3.4.3	Pembuatan Larutan Standar 100 mg/L.....	29
3.4.4	Uji Adsorpsi DBP pada MIP dan NIP.....	29
3.4.4.1	Uji Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DBP pada MIP	29
3.4.4.2	Uji Pengaruh Konsentrasi terhadap Adsorpsi DBP pada MIP....	29
3.4.5	Penentuan Kinetika Adsorpsi pada MIP	30
3.4.6	Penentuan Kapasitas Adsorpsi pada MIP	30
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		31
4.1	Sintesis <i>Molecularly Imprinted Polymers</i> (MIP)	31
4.2	Karakterisasi NIP dan MIP	33

4.2.1	Analisis Gugus Fungsi	33
4.2.2	Analisis Morfologi dan Komposisi Unsur	36
4.2.3	Analisis Luas dan Pori Permukaan	38
4.3	Adsorpsi DBP pada NIP dan MIP.....	40
4.4	Kemampuan Adsorpsi DBP pada MIP Akibat Pengaruh Waktu	41
4.5	Kemampuan Adsorpsi DBP pada MIP Akibat Pengaruh Konsentrasi.....	43
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		47
5.1	Kesimpulan	47
5.2	Saran.....	47
DAFTAR PUSTAKA		48
LAMPIRAN.....		55

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Daftar prosedur sintetik yang tersedia untuk sintesis MIP	12
2. Absorbansi filtrat hasil pencucian MIP dengan aseton dan metanol ($\lambda_{maks}= 257$ nm)	32
3. Absorbansi DBP dalam filtrat hasil ekstraksi molekul DBP pada MIP dengan eluen metanol:asam asetat (9:1 v/v) ($\lambda_{maks}= 264$ nm).....	32
4. Data bilangan gelombang FTIR pada MAM, NIP_ MAM-co- TRIM, MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(BE) , dan MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	35
5. Data hasil EDS dari sampel MIP_ DBP_ MAM -co-TRIM _(BE) , MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE) dan NIP_MAM-co-TRIM.....	37
6. Luas dan pori permukaan MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE) dengan menggunakan SAA.....	38
7. Data parameter model kinetika adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	44
8. Data parameter isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich untuk . adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	47

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur molekul dibutil ftalat (DBP)	7
2. Polimerisasi presipitasi pada monomer vinil membentuk rantai polimer. (A) Inisiasi, (B) Propagasi dan (C) Terminasi	10
3. Skema proses pengikatan monomer dan molekul cetakan dalam interaksi kovalen dan non-kovalen	14
4. Struktur kimia metakrilamida	18
5. Struktur kimia pengikat silang TRIM	19
6. Struktur kimia inisiator AIBN yang sering digunakan dalam MIP	20
7. Tampilan fisik NIP (A) dan MIP (B) hasil sintesis.....	31
8. Skema reaksi sintesis MIP bercetakan molekul DBP dengan monomer MAM.....	33
9. Spektrum FTIR pada MAM (hijau), NIP_MAM-co-TRIM (biru), MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(BE) (merah), dan MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE) (hitam).	34
10. Morfologi permukaan (A) NIP_MAM-co-TRIM, (B)MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(BE) dan (C) MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE) pada perbesaran 50.000×	36
11. Hubungan radius pori terhadap volume N ₂ yang teradsorpsi pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	39
12. Hubungan tekanan relatif terhadap volume N ₂ yang teradsorpsi dan terdesorpsi oleh MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	40
13. Perbandingan kemampuan adsorpsi NIP dan MIP terhadap DBP.....	40
14. Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	41
15. (A) Kurva kinetika orde satu semu dan (B) kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	42

16. Adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE) akibat pengaruh konsentrasi DBP	44
17. Kurva isoterm Langmuir dari adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	44
18. Kurva isoterm Freundlich dari adsorpsi DBP pada MIP_DBP_MAM-co-TRIM _(TE)	45

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Alir Penelitian	55
2. Prosedur Penelitian	56
3. Data Spektrofotometer UV-Vis	61
4. Perhitungan	63
5. Hasil Analisis FTIR	67
6. Hasil Analisis SEM.....	71
7. Hasil Analisis EDS	74
8. Hasil Analisis SAA	77
9. Gambar Proses Penelitian	80

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan	Arti
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polymer</i>
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i>
DBP	Dibutil Ftalat
MAM	Metakrilamida
AIBN	2,2'-azobisisobutironitril
TRIM	Trimetilolpropan Trimetakrilat
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
UV-Vis	<i>Ultra Violet-Visible</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
SAA	<i>Surface Area Analyzer</i>
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Hallenda
(BE)	Belum Ekstraksi
(TE)	Telah Ekstraksi
Å	Angstrom

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu senyawa sintetik yang sering digunakan sebagai zat aditif pada polimer seperti plastik, karet, selulosa, dan produksi stirena untuk meningkatkan kelunakan dan fleksibilitasnya adalah ester ftalat. Senyawa ini banyak ditemukan dalam produk seperti mainan anak, kosmetik, insektisida, dan beberapa macam produk lain (Agency for Toxic Substances and Diseases, 2001; David dkk., 2001). Penggunaannya yang sangat luas saat ini memungkinkan ftalat sangat berpotensi sebagai zat pencemar lingkungan dan dapat menyebabkan kanker. Beberapa senyawa ftalat bahkan telah terdaftar sebagai senyawa yang berbahaya oleh banyak negara dan organisasi internasional. Organisasi *European Union* (EU) menerbitkan daftar senyawa ftalat yang berbahaya bagi kesehatan manusia salah satunya adalah dibutil ftalat (DBP) (EU Council, 2001; World Health Organization, 2003).

Selain mempunyai banyak kegunaan dalam pembuatan plastik, DBP juga mempunyai efek negatif bagi manusia. Senyawa DBP dapat mengganggu sistem endokrin karena sifat karsinogeniknya (Naarala dan Korpi, 2009). Senyawa tersebut tidak larut dalam lemak dan dapat masuk dalam tubuh melalui kontaminasi makanan dan minuman dalam plastik. Oleh karena itu, deteksi dini senyawa DBP sangat penting dilakukan dalam suatu sampel makanan dan minuman tertentu. Beberapa metode analisis telah sukses diajukan dalam penentuan kadar DBP pada suatu sampel dengan menggunakan fluoresensi, *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dan *Gas Chromatography* (GC). Namun, metode ini membutuhkan biaya analisis yang mahal (Castillo dan Barceló, 2001). Oleh karena

itu, metode analisis lainnya perlu dikembangkan dimana metode ini mudah serta mempunyai selektifitas dan sensitifitas yang tinggi dalam penentuan DBP pada suatu sampel (Zhang, 2013).

Ekstraksi fase padat (SPE) adalah salah satu metode pemisahan yang banyak digunakan dalam pemurnian sampel dimana keunggulan metode ini yaitu murah dan mudah digunakan. Selain itu, metode ini dapat dikombinasikan dengan beberapa metode penentuan lainnya seperti HPLC, elektroforesis kapiler dan sensor elektrokimia untuk mendeteksi sejumlah komponen yang ada pada sampel (Liu dkk., 2011; Puig dkk., 2007). Sensor elektrokimia merupakan metode penentuan dengan kemudahan dan sensitivitasnya yang baik dibandingkan HPLC dan elektroforesis kapiler untuk menganalisis suatu sampel. Namun, beberapa masalah yang melibatkan pengikatan non spesifik, rendahnya transfer massa dan respon terbatas untuk aplikasi sensor elektrokimia masih ditemukan (Junko, 2001; Prasad dkk., 2007). Masalah ini dapat diatasi dengan menggunakan material pendeteksi yang sangat sensitif yaitu *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) (Verheyen dkk., 2011). Material MIP adalah material yang memiliki sisi pengenalan molekul dengan cara membentuk molekul cetakan tersebut dalam material polimer. Material ini memiliki kelebihan yaitu sangat selektif terhadap suatu molekul target (Amin dkk., 2018).

Beberapa variabel yang penting dalam proses sintesis MIP, salah satunya adalah pemilihan monomer yang baik. Pemilihan monomer sangat penting karena kemampuannya dalam mengenal suatu molekul spesifik. Monomer yang baik juga tidak hanya meningkatkan afinitas antara molekul cetakan tapi juga mengurangi adsorpsi non-spesifik pada MIP sehingga dapat meningkatkan kemampuan mengenali molekul cetakan secara spesifik (Karim dkk., 2005; Zhang, 2017). Salah

satu monomer yang dapat digunakan yaitu metakrilamida (MAM) dimana hasil penelitian yang dilakukan oleh Huang dkk. (2020) menyatakan bahwa hasil dari simulasi komputasi dengan menggunakan aplikasi Gaussian, MAM memiliki energi pengikatan (ΔE) sebesar -19,64 kkal/mol. Energi pengikatan monomer lainnya yaitu asam metakrilat (MAA) sebesar -15,88 kkal/mol, 2-vinil piridin (2-VP) sebesar -18,60 kkal/mol dan asam 4-vinil benzoat (4-VBA) sebesar -18,36 kkal/mol. Nilai ΔE yang rendah mengindikasikan bahwa molekul target dan monomer memiliki kekuatan interaksi yang lebih baik. Hal ini dapat dijadikan sebagai teori pendukung bahwa monomer metakrilamida dapat dijadikan sebagai salah satu monomer yang digunakan dalam sintesis MIP.

Selain monomer, pengikat silang juga berperan penting dalam sintesis MIP. Pengikat silang harus mempunyai kemampuan untuk berinteraksi yang kuat dengan molekul cetakan dan dapat melindungi gugus fungsi pada monomer dalam arah dan tempat spesifik sehingga dapat mempertahankan struktur pada sisi pengikatan (*cavity*) (Muhammad dkk., 2012; Chen dkk., 2011). Salah satu pengikat silang yang dapat digunakan yaitu trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM). Pada senyawa TRIM, tiga rantai cabang yang mengandung gugus vinil membuat TRIM dapat menghasilkan MIP dengan sisi pengenalan yang lebih rapat bagi molekul cetakan (Esfandayari dkk., 2013). Hasil penelitian yang dilakukan oleh Cheong dkk. (2013) juga menyatakan bahwa penggunaan TRIM menghasilkan mikropartikel MIP dengan kapasitas dan selektivitas yang tinggi. Studi lain yang dilakukan oleh Pengkamta dkk. (2020) menyatakan bahwa, material MIP dengan TRIM sebagai pengikat silang menghasilkan persentase pengikatan 45-50% lebih tinggi dibandingkan MIP yang menggunakan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai pengikat silang yang hanya menunjukkan 40-45%. Hal ini dapat disebabkan oleh

adanya pengaruh struktur antara TRIM dan EGDMA.

Pemilihan pelarut juga perlu diperhatikan karena pelarut memiliki peran yang penting dalam pembentukan struktur pori pada MIP. Salah satu syarat pelarut yang baik yaitu pemilihan pelarut dengan polaritas yang rendah untuk mengurangi interferensi atau gangguan selama pembentukan kompleks antara monomer dan molekul cetakan untuk menghasilkan MIP dengan selektivitas yang tinggi (Yan dan Row, 2006; Lah dkk., 2019). Salah satu pelarut yang lazim digunakan yaitu toluena. Pada penelitian yang dilakukan oleh Lah dkk. (2019), kapasitas pengikatan MIP yang dihasilkan dengan menggunakan toluena mirip dengan kapasitas pengikatannya jika menggunakan tiga pelarut lainnya yaitu dimetil sulfoksida (DMSO), kloroform dan aseton, serta berada pada posisi kedua tertinggi dalam analisis BET dan penentuan *Imprinting Factor* (IF). Oleh karena itu, pemilihan toluena sebagai pelarut porogen dapat dipertimbangkan karena memiliki hasil yang baik pada penelitian sebelumnya.

Selain pemilihan monomer, pelarut dan pengikat silang, metode polimerisasi juga merupakan salah satu variabel yang penting dalam proses sintesis MIP. Salah satu metode yang paling sering digunakan yaitu metode polimerisasi ruah. Namun, dalam metode ini, polimer yang dihasilkan digerus dan dihancurkan sehingga ukuran dan bentuk partikel yang diperoleh tidak seragam dan struktur internal (*cavities*) rusak serta kapasitas adsorpsi menurun (Lai dkk., 2007; Chen dkk., 2013). Selain metode polimerisasi ruah, metode polimerisasi presipitasi juga dikembangkan. Metode ini mudah, murah dan mampu menghasilkan ukuran partikel bulat yang seragam. Hal ini telah dibuktikan dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Kitabatake dkk. (2013) dan Zhang dkk. (2016) dimana selain menghasilkan ukuran partikel polimer yang seragam, polimer yang dihasilkan

memiliki kapasitas adsorpsi dan selektivitas yang baik serta memiliki kemampuan penggunaan kembali (*reusability*) terhadap molekul cetakan yang digunakan.

Berdasarkan uraian diatas, penelitian tentang sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul DBP dengan menggunakan monomer metakrilamida (MAM) dan pengikat silang trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) melalui metode polimerisasi presipitasi telah dilakukan untuk memperoleh polimer bercetakan dibutil ftalat (DBP). Material MIP yang dihasilkan dikarakterisasi morfologi permukaannya dengan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM), komposisi unsur penyusunnya dengan instrumen *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS), gugus fungsi yang berperan dalam sintesisnya dengan instrumen *Fourier Transform Infrared* (FTIR), luas permukaan, volume, dan diameter pori dengan instrumen *Surface Area Analyzer* (SAA), serta kemampuannya dalam mengadsorpsi senyawa DBP yang dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dari penelitian ini adalah :

1. bagaimana hasil sintesis polimer bercetakan molekul (MIP) dibutil ftalat (DBP) dengan menggunakan kombinasi monomer metakrilamida (MAM) dan pengikat silang trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi ?
2. bagaimana karakteristik gugus fungsi, morfologi permukaan, komposisi unsur penyusun, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari MIP yang disintesis ?
3. bagaimana model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP berdasarkan pengaruh waktu ?

4. bagaimana kapasitas adsorpsi MIP terhadap dibutil ftalat (DBP) berdasarkan pengaruh konsentrasi ?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud dari penelitian ini adalah mensintesis polimer bercetakan molekul atau *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP) menggunakan monomer metakrilamida dan pengikat silang trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. melakukan sintesis polimer bercetakan molekul (MIP) dibutil ftalat (DBP) menggunakan kombinasi metakrilamida (MAM) dan pengikat silang trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi
2. mengkarakterisasi gugus fungsi, morfologi permukaan, komposisi unsur penyusun, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari MIP yang disintesis
3. menganalisis model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP berdasarkan pengaruh waktu
4. menentukan kapasitas adsorpsi MIP terhadap dibutil ftalat (DBP) berdasarkan pengaruh konsentrasi

1.4 Manfaat Penelitian

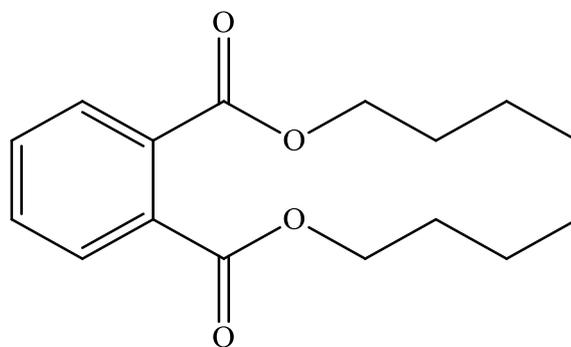
Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang cara mensintesis MIP dari molekul dibutil ftalat (DBP) menggunakan metode polimerisasi presipitasi dan menghasilkan material cerdas yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben atau fasa diam pada ekstraksi fasa padat (SPE).

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Umum Dibutil Ftalat (DBP)

Senyawa ftalat adalah salah satu senyawa kimia yang disintesis dan digunakan sebagai zat tambahan untuk meningkatkan plastisitas atau fleksibilitas pada plastik, karet, selulosa, dan produksi stirena. Namun, penggunaannya yang sangat luas dalam dunia industri menyebabkan senyawa ftalat dianggap sebagai polutan yang dapat merusak lingkungan. Senyawa ini menimbulkan efek yang merugikan bagi kesehatan manusia dan dapat menyebabkan kanker. Senyawa-senyawa ftalat yang lazim digunakan dalam dunia industri yaitu dimetil ftalat (DMP), dietil ftalat (DEP), diamil ftalat (DAP), dioktil ftalat (DNOP), dan dibutil ftalat (DBP) (He dkk., 2010).



Gambar 1. Struktur molekul dibutil ftalat (DBP) (He dkk., 2010)

Dibutil ftalat (Gambar 1) biasanya digunakan sebagai *plasticizer* dan pelembut dalam meningkatkan fleksibilitas, durabilitas, transparansi, dan masa pakai dalam tinta, plastik kosmetik dan berbagai macam produk yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari. DBP secara fisik bukan termasuk kedalam polimer berstruktur yang artinya bagian ester pada molekul DBP dapat bermigrasi dari

polimer ke udara, tanah, makanan, air, dan dapat dengan mudah terabsorpsi ke dalam kulit. Australia dan negara-negara di Eropa telah melarang DBP digunakan dalam suatu produk karena adanya kekhawatiran yang timbul pada masalah kesehatan manusia (Figueroa, 2019).

2.2 Polimer

Definisi polimer menurut IUPAC (Metanowski, 1999 dan Jones dkk., 2009), adalah zat yang dikarakterisasi oleh pengulangan satu atau lebih spesies atom atau kelompok atom (unit berulang konstitusional) yang terhubung satu sama lain dalam jumlah yang cukup untuk menyediakan satu set properti yang tidak berbeda nyata dengan penambahan satu atau beberapa unit berulang konstitusional. Kata polimer berasal dari kata Yunani '*poly*' yang artinya banyak dan '*mer*' yang artinya bagian. Jöns Jacob Berzelius pada tahun 1832 adalah seorang kimiawan Swedia yang mengusulkan penggunaan istilah polimer untuk semua senyawa dengan massa molar yang berlipat ganda dengan massa molar senyawa dengan komposisi unsur yang sama (Gedde dan Hedenqvist, 2019).

Komisi IUPAC untuk tata nama makromolekuler pada tahun 1994 mendefinisikan tipe polimer berdasarkan reaksi polimerisasi berikut (Mita dkk., 1994):

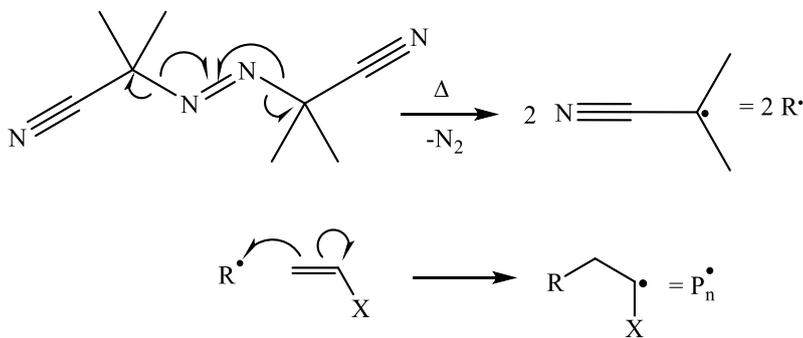
1. Polimerisasi rantai: Polimer ini terbentuk melalui reaksi rantai dimana perpanjangan rantai berlangsung melalui reaksi antara monomer dan sisi reaktif pada rantai polimer dengan regenerasi sisi reaktif di akhir setiap tahap perpanjangan. Reaksi jenis ini dilakukan dengan reaksi berantai tanpa pembentukan molekul kecil

2. Polimerisasi kondensasi: Polimer yang terbentuk pada proses polimerisasi ini akan melalui reaksi kondensasi antara molekul dari semua derajat polimerisasi. Reaksi kondensasi dipahami sebagai reaksi kimia dimana dua gugus fungsi (gugus reaktif dengan sifat kimia yang berbeda) berinteraksi untuk membentuk kelompok fungsional yang berbeda dengan hilangnya molekul kecil. Kata 'kondensasi' berarti suatu proses dimana dua atau lebih molekul dibawa 'bersama' (dari bahasa latin 'con') untuk membentuk molekul padat atau 'dense'. Namun, hal ini tidak menyatakan bahwa hasil produk reaksi kondensasi memiliki kerapatan yang lebih besar daripada reaktan. Ketika dua gugus fungsi bereaksi dalam molekul yang sama, proses itu disebut kondensasi intramolekuler dan jika gugus fungsinya berada pada molekul yang berbeda, proses itu disebut kondensasi intramolekuler.
3. Polimerisasi adisi: Pemanjangan rantai polimer pada proses polimerisasi ini dihasilkan dengan cara reaksi adisi antara molekul pada semua derajat polimerisasi.

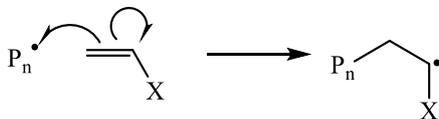
Mekanisme adisi atau polimerisasi perpanjangan rantai (*chain-growth polymerization*) sedikit berbeda dengan polimerisasi kondensasi. Tahap reaksi perpanjangan rantai pada polimerisasi perpanjangan rantai adalah adisi monomer untuk memperpanjang rantai yang mengandung pusat aktif seperti radikal bebas. Ketika perpanjangan rantai diinisiasi dari pembentukan spesies aktif, propagasi rantai biasanya cepat dengan adisi monomer secara berurutan. Polimerisasi perpanjangan rantai terkadang melibatkan ikatan karbon-karbon tak jenuh alkena atau alkuna (Wagner dkk., 2020). Polimerisasi radikal adalah salah satu metode yang digunakan sebagai proses polimerisasi pada senyawa karbon tak jenuh seperti etilen, vinil klorida serta akrilat dan turunannya dimana proses ini telah digunakan

pada dunia industri (Inamuddin dkk., 2020). Polimerisasi radikal ini diinisiasi oleh radikal yang terbentuk dari adanya inisiator yang kemudian berikatan dengan monomer. Rantai ini dipropagasi dengan penambahan berurutan suatu unit monomer. Terminasi rantai terjadi ketika dua radikal hasil propagasi bereaksi sendiri atau (*self-react*) dengan cara kombinasi atau disproporsionasi (Wagner dkk., 2020). Skema dari reaksi polimerisasi radikal dapat dilihat pada Gambar 2.

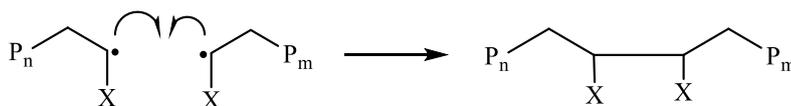
(A) Inisiasi



(B) Propagasi



(C) Terminasi



Gambar 2. Polimerisasi presipitasi pada monomer vinil membentuk rantai polimer. (A) Inisiasi, (B) Propagasi dan (C) Terminasi (Wagner dkk., 2020)

2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau *Molecularly Imprinted Polymer (MIP)*

Polimer bercetakan molekul ini adalah salah satu jenis material yang dapat diandalkan dan hemat biaya untuk aplikasi berbasis struktural selektif seperti pemisahan, analisis dan pembersihan matriks. Sintesis MIP meliputi reaksi polimerisasi yang terjadi antara monomer fungsional dan pengikat silang dengan

adanya molekul target (*template*) akan menghasilkan bentuk struktur, ukuran dan rongga yang khusus. Selanjutnya, dilakukan penghilangan molekul cetakan polimer yang akan menghasilkan rongga sebagai tempat untuk pengikatan ulang molekul target. MIP memiliki kemampuan yang sangat unik yaitu dapat mengenali molekul targetnya secara spesifik sesuai dengan molekul cetakan yang dimilikinya (Mostafiz dkk., 2021).

Polimer bercetakan molekul memiliki banyak keuntungan dalam hal kestabilan mekanis dan kimiawi, biaya yang murah, serta mudahnya dalam preparasi adsorpsi dan desorpsi reversibel. Material MIP telah banyak digunakan sebagai material untuk sensor, pemisahan, detektor, dan katalis (Xu dkk., 2017). Manfaatnya sebagai katalis memungkinkan penggunaan material MIP pada kondisi suhu dan tekanan yang tinggi, bahkan dapat digunakan sebagai alternatif pengganti enzim dalam pelarut organik dan pH tertentu (Li dkk., 2011). Aplikasi MIP yang paling umum digunakan dalam bidang biologi, lingkungan dan farmasi yaitu sebagai penyerap dalam *Solid Phase Extraction* (SPE) (Vasconcelos, 2020).

2.4 Sintesis MIP

Polimer bercetakan molekul (MIP) adalah polimer yang dibuat dengan molekul target, melalui proses polimerisasi yang selanjutnya diekstrak untuk menghilangkannya molekul cetakan dari polimernya. Ekstraksi yang dilakukan akan meninggalkan rongga dengan afinitas yang tinggi terhadap molekul tercetak. Sintesis MIP didasarkan pada pembentukan kompleks antara molekul cetakan (analit/target/molekul yang analog) dengan monomer fungsional sehingga membentuk rongga polimer tiga dimensi (Sirumapea dkk., 2018). Saat ini, MIP dapat disintesis dengan berbagai cara dan bentuk seperti yang ada pada Tabel 1.

Jika ingin membandingkan bentuk MIP yang dihasilkan misalnya film atau lembaran, mikropartikel atau nanopartikel, bentuk nanopartikel yang lebih banyak memberikan keuntungan karena bentuk ini menghasilkan tingginya perbandingan luas permukaan terhadap volume dan besarnya luas permukaan per satuan berat polimer (Tokonami dkk., 2009).

Tabel 1. Daftar prosedur sintetik yang tersedia untuk sintesis MIP (Sajini dan Mathew, 2021).

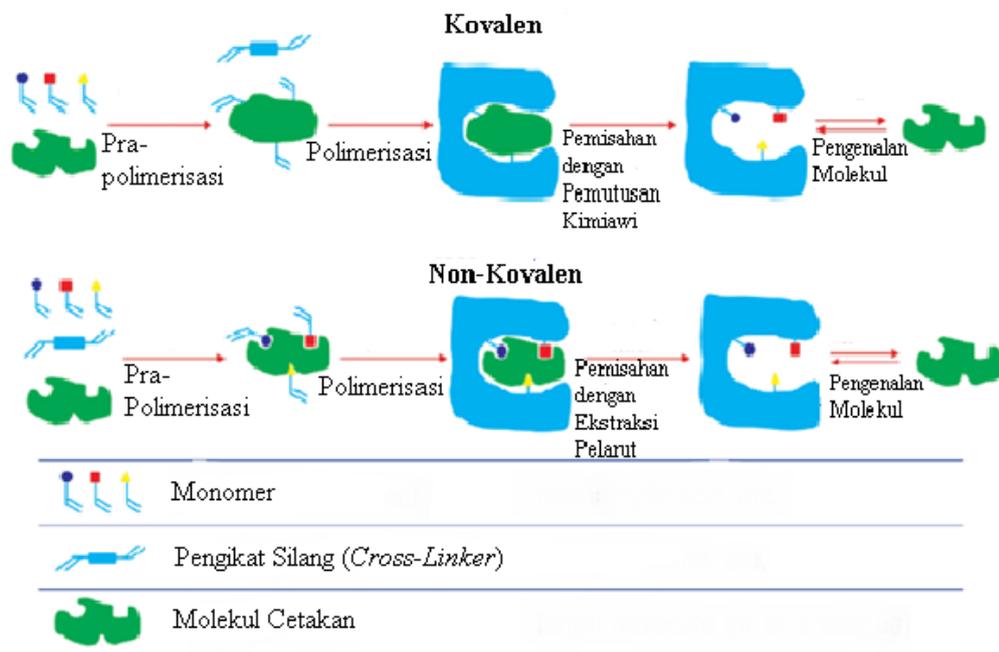
Mekanisme	Metode Polimerisasi	Kelebihan	Kekurangan
Polimerisasi Radikal Bebas	Ruah	Mudah dan sederhana dalam preparasi dan tidak dibutuhkan peralatan yang rumit dan mahal	Memakan waktu penggerusan, pengayakan dan partikel tidak beragam dalam bentuk dan ukuran
	Emulsi	Kelimpahan tinggi, polimer larut dalam air, penggerusan dan pengayakan dihindari	Kapasitas rendah
	Presipitasi	Partikel bulat dan seragam, kualitas tinggi, penggerusan dan pengayakan dihindari, preparasi satu tahap	Penggunaan pelarut organik dalam jumlah banyak
	Suspensi	Proses mudah, partikel bulat	Partikel besar, pengenalan molekul yang jelek
Proses Sol-Gel	Sol-Gel	Pelarut reaksi ramah lingkungan, mudah dibuat dalam temperatur ruangan	Kurang dalam metode polimerisasi dan monomer fungsional

Proses polimerisasi pada MIP tidak hanya menggunakan monomer fungsional dan molekul cetakan akan tetapi inisiator dan pengikat silang (*cross-linker*) juga dilibatkan dalam proses ini. Inisiator berperan penting pada proses inisiasi dalam tahap polimerisasi. Polimer yang mengandung molekul cetakan yang dikelilingi monomer dan terikat di dalam matriks polimer dihasilkan dalam bentuk matriks polimer tiga dimensi (Advincula, 2011). Pengikat silang, monomer dan pelarut porogen yang dipilih akan menentukan kekuatan dan kestabilan struktur polimer serta memberikan porositas yang baik pada polimer (Lorenzo dkk., 2011).

Molekul cetakan yang ada pada polimer setelah terjadinya proses polimerisasi akan diekstraksi dengan menggunakan pelarut organik tertentu. Polimer yang molekul cetakannya telah diekstraksi akan terbentuk rongga dengan sisi aktif yang spesifik sesuai dengan ukuran, bentuk dan interaksi molekulnya (Lovell, 2011).

Material MIP yang telah kehilangan molekul cetakannya setelah proses ekstraksi mengakibatkan terjadinya pemutusan ikatan antara gugus fungsional polimer dan molekul cetakan. Proses pemutusan ikatan antara monomer dan molekul cetakannya bergantung pada kekuatan pada jenis ikatan yang terbentuk. Apabila keduanya terbentuk melalui ikatan kovalen, maka pemutusan akan dilakukan dengan cara hidrolisis dengan menggunakan asam kuat sedangkan jika terbentuk melalui ikatan non kovalen, maka dilakukan ekstraksi molekul cetakan dengan menggunakan pelarut organik tertentu (Yu dan Mosbach, 2001).

Interaksi yang dapat terjadi antara monomer dan molekul cetakan dalam proses sintesis MIP yaitu interaksi kovalen dan non kovalen (Wulff dan Vietmeier, 1989). Proses pengikatan monomer dan molekul cetakan melalui interaksi kovalen dan non kovalen dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Skema proses pengikatan monomer dan molekul cetakan dalam interaksi kovalen dan non-kovalen (Xie dkk., 2019)

1. Interaksi Kovalen

Pada interaksi ini, molekul cetakan akan berikatan dengan monomer secara kovalen. Pengikatan jenis ini merupakan pengikatan polimer yang bergantung pada ikatan kovalen reversibel. Setelah kopolimerisasi dengan pengikat silang, molekul cetakan akan lepas dari polimer secara kimiawi. Selain itu, hal-hal yang dibutuhkan dalam interaksi kovalen yang berbeda dengan interaksi non-kovalen yaitu adanya perbedaan rasio antara monomer fungsional, pengikat silang dan molekul cetakan. Namun, sejak pemilihan interaksi ini dan jumlah potensi cetakan secara substansial dibatasi, interaksi kovalen reversibel ini dengan monomernya akan lebih banyak dalam segi jumlah dan terkadang sering digunakan prosedur hidrolisis asam untuk memutuskan ikatan antara cetakan dan monomer fungsional (Wulff dkk., 1973).

2. Interaksi Non-Kovalen

Sintesis MIP dengan menggunakan metode interaksi non-kovalen

merupakan metode yang paling banyak dilakukan karena kemudahannya. Selama proses interaksi ini, monomer dan molekul cetakan akan terbentuk ikatan satu sama lain dengan sendirinya kemudian diikuti dengan proses kopolimerisasi oleh pengikat silang (Svenson dkk., 2004). Interaksi molekul cetakan selama proses pencetakan dan pengikatan kembali dengan monomer dapat dikategorikan sebagai interaksi ionik, hidrofobik ataupun ikatan hidrogen. Interaksi ini nampaknya memiliki lebih banyak potensi di masa depan karena banyaknya senyawa, termasuk senyawa biologis yang mampu berinteraksi non-kovalen dengan monomer fungsional. Keunggulan interaksi non-kovalen dibandingkan interaksi kovalen ada dua yaitu, metodenya sangat mudah dibandingkan dengan metode kovalen dan menghasilkan sisi pengikatan yang lebih tinggi. Jumlah interaksi pengikatan yang meningkat dalam polimer akan meningkatkan kekuatan suatu sisi tertentu. Hal ini menyebabkan bahwa jumlah gugus fungsi dalam pengikatan sisi polimer tidak ditentukan langsung dari larutan pra-polimer melainkan ditentukan selama proses polimerisasi (Michael dkk., 1995).

2.5 Metode Polimerisasi Presipitasi

Polimer jenis MIP yang dibuat dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi menghasilkan ukuran partikel yang seragam dan permukaan yang bersih karena dispersan dan surfaktan tidak digunakan untuk menstabilisasi butiran polimer yang dihasilkan. Selama proses polimerisasi presipitasi, monomer, molekul cetakan dan pengikat silang akan terdispersi dalam jumlah pelarut yang sangat besar. Polimer yang dihasilkan tidak akan larut dalam pelarut yang digunakan dan akan mengendap dalam pelarut untuk membentuk MIP. Penelitian yang dilakukan oleh Row dkk. (2003) menghasilkan MIP bercetakan molekul kafein dengan

metode polimerisasi presipitasi menggunakan asetonitril 96% sebagai pelarut, MAA sebagai monomer dan EGDMA sebagai pengikat silang. Ukuran partikel rata-rata MIP yang dihasilkan yaitu 400 nm sedangkan ukuran rata-rata NIP yang dihasilkan adalah 800 nm, hal ini mengindikasikan bahwa molekul cetakan dapat mempengaruhi ukuran partikel yang dihasilkan (Lu dkk., 2020).

Metode ini sangat ditentukan oleh kelarutan dan jumlah pelarut yang digunakan. Rendahnya jumlah pelarut yang digunakan akan menghasilkan adhesi dan aglomerasi pada partikel polimer. Pada metode ini juga sering membutuhkan waktu selama 24 jam pada suhu sekitar 60°C. Jika waktu proses polimerisasi presipitasi ini ingin dipersingkat, maka dikembangkan metode *Distillation Precipitation Polymerization* (DPP) untuk mempercepat pengendapan MIP. Li dkk. (2017) melakukan penelitian tentang sintesis MIP menggunakan metode DPP. Namun, hasil yang didapatkan DPP dapat menyebabkan menurunnya ukuran partikel polimer yang dihasilkan karena penggunaan suhu yang tinggi serta menyebabkan proses polimerisasi yang tidak stabil karena banyaknya pelarut yang hilang. Oleh karena itu, Sellergren (2016) mengusulkan metode *Reflux Precipitation Polymerization* (RPP) untuk mengatasi hal ini. Ketika membandingkan polimerisasi presipitasi biasa pada suhu 60°C selama 24 jam dengan DPP dalam kondisi refluks selama 3 jam, hasil yang didapatkan ternyata sebanding.

Metode DPP dan RPP dapat mempersingkat waktu proses polimerisasi, namun penggunaannya pada suhu yang tinggi dan membutuhkan peralatan reaksi yang rumit menyebabkan DPP dan RPP jarang digunakan. Metode polimerisasi presipitasi yang biasa sering digunakan karena penggunaannya yang mudah dan

tidak membutuhkan peralatan reaksi yang rumit, namun membutuhkan pelarut organik dalam jumlah besar (Lu dkk., 2020).

2.6 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Sintesis MIP

Syarat khusus yang harus dipenuhi dalam sintesis MIP adalah MIP harus mengandung molekul cetakan (*template*), monomer fungsional, pengikat silang (*cross-linker*), inisiator polimerisasi, dan pelarut (porogen). MIP dengan hasil yang baik telah dihasilkan melalui percobaan dan pengujian, namun reaksi polimerisasi dapat dipengaruhi oleh banyak faktor seperti tipe dan jumlah monomer, pengikat silang, inisiator, pelarut, suhu, dan waktu reaksi polimerisasi (Chen dkk., 2016).

a. Molekul Cetakan (*Template*)

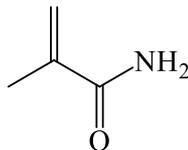
Pada proses pencetakan molekul, molekul cetakan merupakan komponen yang sangat penting karena komponen ini yang akan mengatur posisi gugus fungsi sesuai dengan monomer fungsional yang digunakan. Namun, berbagai alasan yang ada menyebabkan tidak semua molekul cetakan dapat dipakai. Jika disesuaikan dengan kompatibilitasnya dengan polimerisasi radikal bebas, molekul cetakan harusnya inert secara kimiawi dalam proses polimerisasi. Oleh karena itu molekul cetakan mempunyai kriteria dimana (Cormack dan Elorza, 2004):

1. molekul cetakan harus memiliki gugus fungsi yang dapat membentuk kompleks dengan monomer fungsional
2. molekul cetakan harus memiliki gugus fungsi yang tidak menghambat proses polimerisasi
3. molekul cetakan dapat stabil pada suhu yang cukup tinggi selama (misalnya AIBN pada suhu sekitar 60°C dapat digunakan sebagai inisiator) atau terpapar sinar UV proses polimerisasi.

b. Monomer Fungsional

Peran dari monomer fungsional yaitu untuk membentuk kompleks pra-polimerisasi dengan molekul cetakan dengan menyediakan gugus fungsional. Oleh karena itu, pemilihan monomer fungsional yang tepat yang dapat berinteraksi dengan molekul cetakan dengan sangat kuat dan membentuk donor-reseptor spesifik sebelum proses polimerisasi sangat penting (Chen dkk., 2016).

Salah satu senyawa yang dapat digunakan dalam sintesis MIP adalah metakrilamida. Hasil penelitian yang dilakukan oleh Bitar dkk. (2015) menyatakan bahwa metakrilamida sebagai monomer memiliki interaksi yang baik dengan molekul target iprodion dan akrilamida memiliki interaksi yang terburuk. Hasil ini merupakan hasil simulasi MD (*Molecular Dynamics*) dengan energi interaksi monomer metakrilamida yaitu $-16,3 \pm 4,9$ kkal/mol dan pada akrilamida yaitu $-8,7 \pm 5,5$ kkal/mol. Hasil simulasi ini dapat dijadikan sebagai teori pendukung untuk melakukan eksperimen bahwa metakrilamida memiliki interaksi yang kuat dengan molekul targetnya (Bitar, dkk., 2015). Struktur monomer metakrilamida ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur kimia metakrilamida (Chen dkk., 2016)

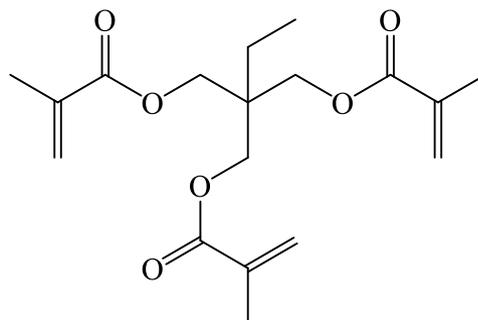
c. Pelarut (Porogen)

Pelarut porogenik (porogen) umumnya berfungsi sebagai medium pendispersi dan agen pembentuk pori dalam proses polimerisasi. Porogen juga memainkan peran yang penting dalam polimerisasi. Biasanya, pelarut yang digunakan dalam sintesis MIP adalah 2-metoksietanol, metanol, tetrahidrofuran (THF), asetonitril, dikloroetana, kloroform, N,N-dimetilformamida (DMF), atau

toluena. Polaritas porogen dapat mempengaruhi interaksi antara molekul cetakan dan monomer fungsional yang juga akan mempengaruhi sifat adsorpsi pada MIP khususnya pada sistem interaksi non-kovalen. Pelarut organik non-polar dan kurang polar seperti toluena, asetonitril dan kloroform sering digunakan dalam interaksi cetakan non-kovalen untuk menghasilkan efisiensi cetakan yang baik karena sifat adsorpsi dan morfologi polimer bergantung pada tipe dan jenis pelarut yang digunakan (Gladis dan Rao, 2004).

d. Pengikat Silang (*Cross-Linker*)

Pengikat silang pada proses polimerisasi digunakan untuk memperbaiki posisi monomer fungsional di sekeliling molekul cetakan, dengan demikian akan terbentuk polimer kaku. Tipe dan jumlah pengikat silang memiliki pengaruh yang penting dalam selektivitas dan kapasitas pengikatan MIP (Yan dan Row, 2006). Biasanya, rendahnya jumlah pengikat silang akan menghasilkan sifat mekanik yang tidak stabil dan tingginya jumlah pengikat silang yang digunakan akan mengurangi jumlah pengenalan sisi per satuan massa MIP. Gambar 5 menunjukkan pengikat silang TRIM yang dapat digunakan dalam polimerisasi radikal bebas.



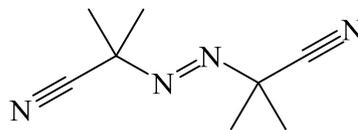
Gambar 5. Struktur kimia pengikat silang TRIM (Wloch dan Datta, 2019)

Keunggulan yang dimiliki TRIM salah satunya karena adanya tiga rantai bercabang yang mengandung gugus vinil sehingga membuat TRIM lebih disukai dalam proses polimerisasi. Tiga rantai bercabang pada TRIM ini membuat *cavity*

atau sisi pengenalan molekul cetakan menjadi lebih rapat dibandingkan pengikat silang EGDMA yang hanya mengandung dua gugus vinil (Hasanah dkk., 2021).

e. Inisiator

Sebagian besar MIP umumnya menggunakan metode polimerisasi radikal bebas (*Free Radical Polymerization (FRP)*), fotopolimerisasi atau elektropolimerisasi. FRP dapat diinisiasi secara pemanasan atau fotokimiawi. Selain senyawa peroksi, senyawa azo juga sering digunakan sebagai inisiator seperti senyawa azobisisobutironitril pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur kimia inisiator AIBN yang sering digunakan dalam MIP (Yan dan Row, 2006)

Azobisisobutironitril (AIBN) adalah inisiator yang paling mudah digunakan karena suhu dekomposisinya yaitu 50-70°C. Pemastian reaksi polimerisasi dilakukan dengan cara menghilangkan oksigen terlarut dari larutan polimerisasi harus dilakukan sesegera mungkin sebelum reaksi lebih lanjut terjadi. Oksigen dapat dihilangkan dengan cara mengalirkan gelembung gas inert seperti nitrogen atau argon (Yan dan Row, 2006).

2.7 Metode Karakterisasi MIP

Morfologi MIP biasanya diselidiki dengan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*, *InfraRed (IR)* dan spektroskopi UV-Vis digunakan untuk mengkarakterisasi interaksi monomer-molekul cetakan, baik dari skrining monomer untuk melihat interaksinya dengan molekul cetakan atau untuk validasi data desain komputasi. Penggunaan struktur murni serapan sinar-X,

difraksi dan *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) juga telah menjadi hal yang penting dalam karakterisasi MIP. Pengukuran luas permukaan spesifik dan ukuran pori pada polimer dapat diukur dengan menggunakan analisis Brunauer-Emmett-Teller (BET) dengan instrumen *Surface Area Analyzer* (SAA). Stabilitas termal diuji menggunakan analisis termogravimetri (TGA). Material magnetik seperti Fe_3O_4 , sifat magnetiknya dianalisis menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) (Whitcombe dkk., 2014).

2.8 Adsorpsi

Adsorpsi dalam larutan berair didefinisikan sebagai fenomena gaya tarik menarik antara zat terlarut (atom, molekul, atau ion) dalam cairan dengan permukaan suatu padatan (Gabelman, 2017). Padatan dalam proses ini disebut sebagai adsorben dan zat terlarut disebut sebagai adsorbat. Untuk memastikan proses perlakuan yang dilakukan berhasil, interaksi ikatan antara adsorben dan adsorbat harus terjadi. Jenis ikatan yang terjadi bergantung pada adsorben dan adsorbat yang digunakan tetapi proses adsorpsinya pada umumnya diklasifikasikan sebagai fisisorpsi (*physisorption*) atau kemisorpsi (*chemisorption*) (Erkey, 2011).

Fisisorpsi adalah istilah untuk menjelaskan semua interaksi elektrostatik lemah termasuk Van der Waals, ikatan hidrogen dan interaksi dipol-dipol antara adsorben dan adsorbat. Ikatan ini dianggap sebagai interaksi terlemah dan dapat diputuskan dengan mudah. Adsorpsi jenis ini sangat mudah pada suhu rendah dan sulit dalam suhu tinggi. Kemisorpsi terjadi dengan adanya pertukaran elektron antara adsorben dan adsorbat untuk membentuk ikatan ionik atau kovalen. Oleh karena itu, kemisorpsi didasarkan pada reaksi kimia antara adsorbat dengan permukaan adsorben (Ayob dkk., 2021).

Interaksi antara adsorben dan adsorbat sangat dipengaruhi oleh beberapa parameter yaitu waktu kontak, pH dan massa adsorben (Othman dkk., 2013):

1. Efek Waktu Kontak

Waktu kontak adalah salah satu parameter yang utama yang mengatur proses adsorpsi. Penentuan waktu kontak optimum untuk adsorpsi bertujuan untuk menentukan waktu yang dibutuhkan oleh adsorben untuk menyerap adsorbat dengan jumlah tertinggi.

2. Efek pH

pH sangat berperan penting dalam sistem adsorpsi khususnya dalam larutan berair karena larutan berair ini akan mempengaruhi sifat masing-masing ion yang dilepas dari adsorben. Jadi, untuk mendapatkan adsorpsi maksimum harus terlebih dahulu mengetahui rentang pH yang sesuai.

3. Efek Massa Adsorben

Efek massa adsorben umumnya menentukan kapasitas adsorpsi adsorben padat untuk adsorbat tertentu dalam larutan. Ketersediaannya luas permukaan adsorben yang akan mempengaruhi kapasitas adsorpsi yang dimiliki oleh adsorben.

Banyaknya adsorbat yang teradsorpsi dalam setiap gram adsorben dihitung dengan menggunakan persamaan (1),

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \quad (1)$$

dimana q_t adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi (mg/g) saat waktu t (menit), C_o dan C_t (mg/L) adalah konsentrasi awal dan sisa dari adsorbat, V (L) adalah volume adsorbat yang digunakan, dan m (g) adalah massa adsorben (Wang dkk., 2018).

Jumlah material yang diserap oleh adsorben juga sering dinyatakan dalam

fungsi konsentrasi kesetimbangan setelah adsorpsi pada suhu konstan dimana proses untuk menjelaskan fungsi tersebut disebut dengan adsorpsi isoterm (Tadros, 2013). Model adsorpsi isoterm memiliki model yang berbeda tergantung dari berapa parameter yang digunakan. Salah satu contoh model adsorpsi isoterm yang sering digunakan yaitu model adsorpsi isoterm Langmuir dan Freundlich. Model isoterm Langmuir mengasumsikan bahwa ketebalan lapisan yang teradsorpsi adalah satu molekul (adsorpsi monolayer), sedangkan model isoterm Freundlich tidak dibatasi pada pembentukan monolayer sehingga dapat digunakan pada adsorpsi multilayer. Berikut adalah bentuk persamaan linearitas dari adsorpsi isoterm Langmuir (2) dan isoterm Freundlich (3) (Al-Ghouti dan Da'ana, 2020):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (3)$$

dimana:

- q_e = Jumlah adsorbat pada kesetimbangan (mg/g)
- q_m = Kapasitas maksimum adsorpsi monolayer (mg/g)
- C_e = Konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan (mg/L)
- K_L = Konstanta adsorpsi Langmuir (L/mg)
- K_F = Kapasitas adsorpsi mg/g
- $1/n$ = Intensitas adsorpsi atau heterogenitas permukaan

2.9 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi adalah salah satu faktor penting yang akan menjelaskan bagaimana keefektifan penyerapan. Kinetika adsorpsi pada dasarnya menjelaskan laju zat terlarut yang diserap dan lama waktu kontak adsorbat pada interaksi padat-

cair. Kecepatan adsorpsi bergantung pada jumlah partikel yang terserap pada permukaan adsorben per detik (Meera dan Ganesan, 2015). Pada studi kinetika adsorpsi, analisis linear dan nonlinear dapat diterapkan. Kecocokan data yang dihasilkan dapat menjelaskan model kinetika yang cocok pada suatu proses. Berikut adalah 2 macam model kinetika adsorpsi yang umum digunakan:

1. Orde Satu Semu

Orde satu semu menyatakan laju perubahan yang terjadi untuk menyerap adsorbat dengan waktu reaksi tertentu adalah berbanding lurus dengan perbedaan konsentrasi dan laju pengurangan adsorbat terhadap waktu. Persamaan orde satu semu dapat dituliskan menurut persamaan (4) (Edet dan Ifelebuegu, 2020):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Jika persamaan (4) diintegrasikan, hasil integrasinya adalah persamaan (5)

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{q_e - q_t} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (5)$$

dimana:

q_e = jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada kesetimbangan (mg/g)

q_t = jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada waktu t (mg/g)

k_1 = tetapan laju untuk adsorpsi orde satu semu (menit⁻¹)

Ketika nilai $\ln(q_e - q_t)$ diplotkan dengan t, maka akan dihasilkan garis lurus dengan k_1 dan q_e dapat ditentukan dari *slope* dan *intercept* yang dihasilkan.

2. Orde Dua Semu

Persamaan orde dua semu dapat dinyatakan oleh persamaan (6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Jika persamaan (6) diintegrasikan, hasil integrasinya adalah persamaan (7)

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

dan dapat dituliskan dalam bentuk persamaan (8)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (8)$$

dimana:

k_2 = tetapan laju untuk adsorpsi orde dua semu (g/(mg.menit))

Ketika nilai t/q_t diplotkan dengan t , maka akan dihasilkan garis lurus dengan k_2 dan q_e dapat ditentukan dari *intercept* dan *slope* yang dihasilkan (Edet dan Ifelebuegu, 2020).