

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN ETILEN GLIKOL
DIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DIBUTIL FTALAT**



**JANTI KASUARAN
H031201041**



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

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN ETILEN GLIKOL
DIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DIBUTIL FTALAT**

**JANTI KASUARAN
H031201041**



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

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN ETILEN GLIKOL
DIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DIBUTIL FTALAT**

JANTI KASUARAN

H031201041

Skripsi

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar sarjana

Program Studi Kimia

Pada

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

SKRIPSI

**SINTESIS DAN PEMANFAATAN POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL
DARI KOMBINASI METAKRILAMIDA DAN ETILEN GLIKOL
DIMETAKRILAT SEBAGAI BAHAN SENSOR
DIBUTIL FTALAT**

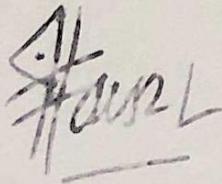
JANTI KASUARAN

H031 20 1041

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

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

Mengesahkan:
Pembimbing Tugas Akhir,



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

Mengetahui:
Ketua Program Studi,



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

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI DAN MELIMPAKAN HAK CIPTA

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

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

Makassar, 24-06-2024



Janti Kasuaran
H031201041

UCAPAN TERIMA KASIH

Segala puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa, atas segala berkat dan anugerah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Skripsi yang berjudul "**Sintesis dan Pemanfaatan Polimer Bercetakan Molekul dari Kombinasi Metakrilamida dan Etilen Glikol Dimetakrilat Sebagai Bahan Sensor Dibutil Ftalat**" ini disusun sebagai syarat dalam memperoleh gelar Sarjana Sains di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin. Penulis menyadari bahwa dalam proses penyusunan skripsi ini, banyak mendapatkan dukungan dan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan hati, izinkan penulis menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** selaku pembimbing utama dan pembimbing akademik penulis yang telah memberikan bimbingan, arahan, dan dukungan yang luar biasa selama proses penyusunan skripsi ini. Terima kasih atas waktu, ilmu, kesabaran, serta masukannya dalam mengarahkan penulis mulai dari penyusunan proposal hingga tersusunnya skripsi ini.
2. Ibu **Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil., Ph.D** selaku wakil pembimbing yang telah memberikan saran, kritik membangun, serta dorongan moral yang sangat berarti dalam penyelesaian skripsi ini.
3. Bapak **Prof. Dr. Abd. Wahid Wahab, M.Sc** dan bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si** selaku penguji, terima kasih atas waktu, pengetahuan, saran dan masukannya.
4. Ketua Departemen Kimia, ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si**, dan sekretaris Departemen Kimia, ibu **Dr. Nur Umriani Permatasari, M.Si**, serta seluruh dosen Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin yang telah membagi ilmu kepada penulis selama menempuh pendidikan.
5. Teristimewa kedua orang tua tercinta penulis ayahanda **Yunus, S.H** dan ibunda **Napa', S.Pd** yang selalu memberikan doa, cinta, dukungan moral, dan finansial tanpa henti. Terima kasih atas pengorbanan dan kasih sayang yang tiada tara. Serta keluarga penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu, yang selalu memberikan dukungan, doa, dan motivasi selama perjalanan penulis menyelesaikan skripsi ini.
6. Seluruh analis Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, terkhusus bapak **Moh Iqbal** selaku analis Laboratorium Kimia Fisika dan Laboratorium Kimia Terpadu (UV-Vis), ibu **Fibiyanti** selaku analis Laboratorium Kimia Analitik, serta ibu **Kartini** selaku analis Laboratorium Kimia Terpadu (FTIR) .
7. **Nital Andekan** dan **Husnia Paraditha Husain** selaku *partner* penelitian sekaligus sahabat seperjuangan, teman diskusi yang selalu kebersamai berjuang melewati suka maupun duka dalam proses penelitian, terima kasih untuk waktu, tenaga, cerita dan pengalaman yang tak terlupakan.
8. Kakak-kakak satu lab penelitian **kak Arini, kak Sulfa, kak Hendrik, kak Nurul**, dan **kak Firna** yang telah banyak membantu penulis dalam melaksanakan

penelitian, serta teman-teman seperjuangan **KF Team**, terima kasih untuk saran dan bantuannya selama ini.

9. Teman angkatan **Kimia 2020**, terkhusus saudara-saudariku **ISOMER 2020**, untuk segala cerita dan pengalaman yang tak terlupakan.
10. **Bestie Jummi, Andini, dan Yupita** terima kasih atas semangat, motivasi dan kebersamaan yang membuat dunia kampus semakin berwarna
11. Sahabat **Inggrid, Anna, Dhea, Vemy, Yuyun, Bulan, Rini, Jenella** dan **Fifni** yang selalu menemani penulis, memberikan *support*, mendengar cerita dan senantiasa mendoakan penulis.
12. Pemilik NIM **H051181308** yang selalu menemani dalam kondisi apapun, menjadi *suppot system* penulis dan memberi dukungan yang tulus untuk menyelesaikan skripsi ini hingga akhir.
13. Teman-teman **Among us** yang selalu memberi semangat, dukungan dan kebersamaan yang tak terlupakan.
14. Sahabat **KTB Grilve**, kak Alik, Jenella, Novra, Esti dan Eva yang selalu mendoakan penulis baik dalam suka maupun duka dan kebersamaannya dalam membangun iman.
15. Squad **KKN 110 Patengko**, Harianto, Anugerah, Dian, Maria, dan Desvani untuk semangat, dan pengalaman yang luar biasa.

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

Penulis,

2024

ABSTRAK

JANTI KASUARAN. **Sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul dari kombinasi metakrilamida dan etilen glikol dimetakrilat sebagai bahan sensor dibutil ftalat** (dibimbing oleh Dr. St. Fauziah, M.Si).

Latar belakang. Dibutil ftalat (DBP) biasanya digunakan sebagai *plasticizer* dan pelembut berbagai macam produk yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Paparan DBP akibat migrasi dari kemasan ke produk menjadi perhatian, sehingga deteksi senyawa DBP dilakukan. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk analisis DBP adalah potensiometri. Penelitian ini dilakukan modifikasi elektroda menggunakan MIP DBP. **Tujuan.** Melakukan sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul dari kombinasi MAM dan EGDMA sebagai bahan sensor DBP **Metode.** Penelitian ini dibagi atas beberapa tahap yakni: 1) sintesis MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*) dan NIP (*Non Imprinted Polymer*); 2) karakterisasi MIP dan NIP; 3) uji adsorpsi DBP MIP dan NIP; 4) pembuatan badan elektroda pasta karbon MIP; 5) penentuan pH optimum larutan DBP; dan 6) karakterisasi sensor MIP. **Hasil.** Sintesis MIP menghasilkan padatan halus berwarna putih dengan ukuran yang seragam. Ikatan yang berpengaruh pada pembentukan polimer adalah $-NH$, $-CH$, $-C=O$, dan $-C=C$. Material MIP hasil sintesis berhasil dibuat elektroda potensiometri berbasis karbon MIP sebagai sensor DBP, memiliki kinerja optimum pada pH 7. Elektroda karbon MIP DBP memiliki faktor Nernst sebesar 12,29 mV/dekade dan jangkauan pengukuran sebesar 10^{-4} M hingga 10^{-1} M. Koefisien variasi untuk konsentrasi 10^{-4} M sampai 10^{-1} M berturut-turut sebesar 4,39%, 3,68%, 3,17% dan 1,18%, dengan akurasi pengukuran berturut-turut adalah 94%, 100%, 90% dan 100,7%. Elektroda lebih selektif terhadap DBP dibandingkan DEHP. **Kesimpulan.** Hasil desain sensor MIP DBP dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa DBP.

Kata kunci: dibutil ftalat (DBP); elektroda karbon mip; faktor Nernst; *molecularly imprinted polymer* (MIP); *plasticizer*; potensiometri.

ABSTRACT

JANTI KASUARAN. **Synthesis and utilization of molecularly imprinted polymers from a combination of methacrylamide and ethylene glycol dimethacrylate as dibutyl phthalate sensor material** (supervised by Dr. St. Fauziah, M.Si).

Background. Dibutyl phthalate (DBP) is widely utilized as a plasticizer and softener in various everyday products. The concern of DBP migration from packaging into products necessitates its detection. Potentiometry is one method for analyzing DBP. This study focuses on electrode modification using MIP DBP. **Aim.** To synthesize and employ molecularly imprinted polymers (MIPs) combining MAM and EGDMA as a sensor material for detecting DBP. This research involved several stages: 1) Synthesis of MIP (Molecularly Imprinted Polymer) and NIP (Non-Imprinted Polymer); 2) Characterization of MIP and NIP; 3) Adsorption testing of DBP on MIP and NIP; 4) Fabrication of a carbon paste electrode body with MIP; 5) Determination of the optimal pH for the DBP solution; 6) Characterization of the MIP sensor. **Results.** The MIP synthesis resulted in fine white solids of uniform size. Key bonds influencing polymer formation included -NH, -CH, -C=O, and -C=C. The synthesized MIP material was successfully incorporated into a carbon-based potentiometric electrode for DBP sensing, exhibiting optimal performance at pH 7. The carbon MIP DBP electrode displayed a Nernst factor of 12.29 mV/decade and a measurement range from 10^{-4} M to 10^{-1} M. The variation coefficient for these concentrations was 0.5 mV/decade. For concentrations ranging from 10^{-4} M to 10^{-1} M, the variation coefficients were 4.39%, 3.68%, 3.17%, and 1.18%, respectively, with measurement accuracies of 94%, 100%, 90%, and 100.7%, respectively. The electrode is more selective towards DBP than DEHP. **Conclusion.** The MIP DBP sensor developed in this study is effective for detecting DBP compounds.

Keywords: dibutyl phthalate (DBP), MIP carbon electrode, molecularly imprinted polymer (MIP), Nernst factor, plasticizer, potentiometry.

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|---|----------------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| PERNYATAAN PENGAJUAN..... | ii |
| HALAMAN PENGESAHAN..... | iii |
| PERNYATAAN KEASLIAN | iv |
| UCAPAN TERIMA KASIH..... | v |
| ABSTRAK | vii |
| ABSTRACT | viii |
| DAFTAR ISI | ix |
| DAFTAR TABEL | x |
| DAFTAR GAMBAR | xi |
| DAFTAR LAMPIRAN | xii |
| DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN..... | xiii |
| BAB I. PENDAHULUAN..... | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Teori | 3 |
| 1.3 Rumusan Masalah | 10 |
| 1.4 Tujuan dan Manfaat Penelitian | 11 |
| BAB II. METODE PENELITIAN | 12 |
| 2.1 Bahan Penelitian | 12 |
| 2.2 Alat Penelitian | 12 |
| 2.3 Waktu dan Tempat Penelitian..... | 12 |
| 2.4 Prosedur Penelitian..... | 12 |
| BAB III. HASIL DAN PEMBAHASAN..... | 17 |
| 3.1 Sintesis Molecularly Imprinted Polymers (MIP) | 17 |
| 3.2 Karakterisasi MIP dan NIP | 18 |
| 3.3 Uji Adsorpsi DBP MIP dan NIP | 21 |
| 3.4 Hasil Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP | 22 |
| 3.5 Hasil Optimasi pH Larutan DBP | 22 |
| 3.6 Karakterisasi Sensor DBP | 23 |
| BAB IV. KESIMPULAN DAN SARAN | 26 |
| 4.1 Kesimpulan | 26 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 27 |
| LAMPIRAN | 33 |

DAFTAR TABEL

| Nomor urut | Halaman |
|---|---------|
| 1. Data uji kualitatif senyawa DBP pada filtrat hasil ekstraksi molekul DBP pada MIP dengan eluan metanol:asam asetat (9:1 v/v)..... | 17 |
| 2. Data hasil EDS untuk NIP_MAM-co-EGDMA, MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(BE) dan MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(TE) | 18 |
| 3. Data spektrum FTIR pada MAM, NIP_MAM-co-EGDMA, MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(BE) , dan MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(TE) | 21 |
| 4. Jangkauan pengukuran elektroda pasta karbon MIP DBP..... | 24 |
| 5. Hasil pengukuran presisi elektroda pasta karbon MIP DBP dilakukan secara potensiometri..... | 24 |
| 6. Hasil akurasi pengukuran | 25 |

DAFTAR GAMBAR

| Nomor urut | Halaman |
|--|---------|
| 1. Struktur dibutil ftalat | 4 |
| 2. Proses sintesis MIP | 5 |
| 3. Struktur molekul EGDMA..... | 7 |
| 4. Struktur molekul AIBN..... | 7 |
| 5. Tampilan material MIP dan NIP | 17 |
| 6. Skema reaksi MIP_DBP_MAM-co-EGDMA | 18 |
| 7. Morfologi permukaan NIP_MAM-co-EGDMA, MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(BE) dan MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(TE) | 19 |
| 8. Spektrum FTIR dari MAM, NIP, dan MIP..... | 20 |
| 9. Elektoda pasta karbon MIP_DBP_MAM-co-EGDMA _(TE) | 22 |
| 10. Pengaruh pH terhadap potensial larutan DBP pada 10^{-1} M | 23 |
| 11. Kurva standar DBP dengan elektroda pasta karbon MIP..... | 23 |
| 12. Desain elektroda pasta karbon MIP DBP | 39 |

DAFTAR LAMPIRAN

| Nomor urut | Halaman |
|---------------------------------------|---------|
| 1. Bagan alir | 33 |
| 2. Prosedur kerja..... | 34 |
| 3. Desain elektroda | 39 |
| 4. Data spektrofotometer UV-Vis | 40 |
| 5. Data potensial elektroda DBP | 41 |
| 6. Perhitungan..... | 42 |
| 7. Hasil analisis FTIR | 47 |
| 8. Hasil analisis EDS..... | 51 |
| 9. Dokumentasi Penelitian | 54 |

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

| Lambang/singkatan | Arti dan penjelasan |
|-------------------|--------------------------------------|
| MIP | <i>Molecularly Imprinted Polymer</i> |
| NIP | <i>Non Imprinted Polymer</i> |
| DBP | Dibutil Ftalat |
| MAM | Metakrilamida |
| AIBN | Azobisisobutironitri |
| EGDMA | Etilen Glikol Dimetakrilat |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared</i> |
| UV-Vis | <i>Ultra-Violet Visible Scanning</i> |
| SEM | <i>Scanning Electron Microscope</i> |
| (BE) | Belum Ekstraksi |
| (TE) | Telah Ekstraksi |
| PET | <i>Polyethylene Telephthalate</i> |
| V | Volt |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pengemasan merupakan suatu usaha yang dilakukan untuk menciptakan dan memproduksi tempat atau wadah sebuah produk. Produsen menggunakan kemasan yang terbuat dari kayu, besi, timah, kaca, kertas, kain, karton dan plastik. Perusahaan sekarang ini banyak menggunakan plastik sebagai bahan pengemas produknya (Rosha dan Khaidir, 2019). Plastik merupakan salah satu molekul besar yang pembentukannya melalui proses polimerisasi. Polimerisasi adalah proses kimia yang menggabungkan molekul sederhana menjadi makromolekul. Masyarakat pada umumnya sering menggunakan plastik untuk berbagai kebutuhan (Hartono dan Rachmat, 2022). Plastik dibagi menjadi beberapa jenis seperti *High-Density Polyethylene* (HDPE), *Polyethylene* (PE), *Polypropylene* (PP), *Polyethylene Terephthalate* (PET), *Polivinilorida* (PVC). PET (*Polyethilene Terephthalathe*) dalam penggunaannya sering dijumpai dalam berbagai jenis botol plastik air mineral kemasan (Wicaksono dan Arijanto, 2017).

Plastik sebagai kemasan makanan dan minuman memberikan dampak yang tidak baik bagi kesehatan, khususnya pada janin dan anak-anak. Hal tersebut dapat terjadi karena plastik mengandung zat tambahan berupa *plasticizers*. Zat tambahan ini dapat berpindah ke dalam makanan dan minuman yang dikemas, terutama jika dalam keadaan panas dan berminyak (Jumadewi *et al.*, 2020). Pada pembuatan plastik sintetik sendiri biasanya masih menggunakan *platicizer* sintetis yang berasal dari golongan ftalat (Fibriyani *et al.*, 2017). Ftalat secara umum digunakan sebagai bahan pemlastis, sehingga banyak ditemukan dalam produk perawatan, mainan anak-anak, dan dalam berbagai produksi kemasan minuman. Senyawa ftalat yang sering digunakan dan berbahaya adalah dimetil ftalat (DMP), dibutil ftalat (DBP), benzil butil ftalat (BBP), di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP) dan dioktil ftalat (DOP) (Bogdanović *et al.*, 2019).

DBP biasanya digunakan sebagai *plasticizer* dan pelembut berbagai macam produk yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Dibutil ftalat memiliki peranan penting dalam industri polimer yaitu untuk meningkatkan fleksibilitas plastik sehingga lebih praktis dibentuk sesuai tujuan penggunaannya. DBP sampai saat ini masih tetap menjadi perhatian karena berpotensi menyebabkan gangguan sistem endokrin serta kanker (Sundari *et al.*, 2016). Australia dan negara-negara di Eropa telah melarang DBP digunakan dalam suatu produk karena adanya kekhawatiran yang timbul pada masalah kesehatan manusia (Figueroa, 2019). Berdasarkan studi toksikologi, asupan harian senyawa DBP yang dapat ditoleransi oleh tubuh adalah 0,01 mg/kg per hari. Paparan ftalat akibat migrasi dari kemasan ke produk pangan menjadi perhatian, sehingga deteksi senyawa DBP dalam minuman dan makanan perlu dilakukan (Anggarkasih *et al.*, 2018).

Metode yang umum digunakan untuk mengidentifikasi senyawa DBP yaitu menggunakan instrumen seperti kromatografi gas (GC), kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC), kromatografi cair dan kromatografi gas yang digabungkan dengan

spektrometri massa (GC-MS) dan ekstraksi fase padat atau *solid phase extraction* (SPE). Penggunaan instrumental ini membutuhkan alat instrumentasi yang mahal, rumit dan tenaga khusus yang terampil. Oleh karena itu, penentuan kadar ftalat yang pasti, cepat, dan sensitif sangat penting terhadap perlindungan kesehatan. *Molecular Imprinted Polymer* (MIP) sebagai pendeteksi senyawa DBP menjadi alternatif yang banyak dikembangkan saat ini karena dalam proses analisis, biaya yang diperlukan lebih murah, sensitif, dan sederhana (Bolat *et al.*, 2019). MIP juga mempunyai beberapa keunggulan lain yaitu memiliki stabilitas yang tinggi, dapat digunakan pada suhu tinggi, tekanan tinggi, dan pH tinggi (Tristi dan Muchtaridi, 2018).

Pembuatan MIP harus memperhatikan beberapa hal yaitu, pemilihan jenis monomer, *crosslinker*, dan porogen. Penelitian sebelumnya menggunakan monomer fungsional metakrilamida (MAM), *crosslinker* etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), dengan molekul cetakan DBP telah berhasil dilakukan (Mubarika, 2023). Monomer berperan dalam proses pembentuk kompleks pre-polimerisasi dengan molekul cetakan sebagai penyedia gugus fungsional sehingga monomer akan mempengaruhi kekuatan interaksinya dengan molekul cetakan tersebut. *Crosslinker* berperan untuk mengontrol stabilitas mekanik dan bentuk ikatan cetakan setelah pelepasan molekul cetakan saat ekstraksi dari polimer. Porogen dapat memberi pengaruh terhadap luas permukaan, porositas, dan morfologi dari polimer (Sianita dan Yusuf, 2022). *Molecular Imprinting* atau pencetakan molekul pada polimer merupakan metode yang dikembangkan untuk menghasilkan polimer berpori melalui proses ekstraksi (*leaching*). Pori ini kemudian akan mengenal molekul target (molekul cetakan) berdasarkan ukuran, struktur dan sifat fisika kimia yang sama (Atqa dan Sianita, 2021). Sifat sensing yang dimiliki oleh MIP ini sangat memungkinkan untuk diaplikasikan sebagai material sensor potensiometri (Bow *et al.*, 2021).

Potensiometri merupakan metode analisis yang sederhana dan memiliki akurasi serta ketepatan yang baik. Potensiometri bekerja berdasarkan pada perubahan potensial elektroda dalam larutan yang dianalisis (Windaryati *et al.*, 2017). Metode potensiometri terdiri atas beberapa komponen seperti elektroda kerja, elektroda pembanding, rangkaian jembatan garam dan pengukur tegangan atau voltmeter. Elektroda kerja merupakan bagian terpenting dari potensiometer dan berperan sebagai pendeteksi dari analit yang akan dianalisis. Elektroda dimasukkan dalam larutan elektrolit yang sesuai sehingga terjadi kontak antar permukaan elektroda dengan elektrolit (Suheryanto *et al.*, 2019). Modifikasi terhadap elektroda banyak dikembangkan saat ini salah satunya melalui modifikasi elektroda menggunakan MIP.

Penelitian terkait penggunaan elektroda potensiometri berbasis MIP banyak dilakukan sebelumnya, dimana kebanyakan dari penelitian tersebut menggunakan elektroda pasta karbon yang dimodifikasi bersama MIP. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Maulidah (2012), modifikasi elektroda karbon dengan melapiskan MIP yang digunakan sebagai sensor urea menghasilkan komposisi elektroda optimum karbon, MIP, dan parafin dengan perbandingan 45:20:35, pH optimum 7-8 serta jangkauan pengukuran 10^{-8} M - 10^{-2} M. Penelitian terkait juga dilakukan oleh

Khasanah (2016), pengembangan elektroda pasta karbon termodifikasi MIP sebagai sensor potensiometri untuk asam urat menghasilkan komposisi elektroda optimum karbon, MIP, dan parafin dengan perbandingan 40:25:35, pada pH optimum 5, dengan jangkauan pengukuran 10^{-6} M - 10^{-3} M.

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian tentang sintesis dan pemanfaatan polimer bercetakan molekul sebagai pendeteksi molekul DBP dengan menggunakan monomer MAM dan pengikat silang EGDMA melalui metode polimerisasi presipitasi dilakukan. Polimer hasil sintesis dikarakterisasi dan dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), kemampuannya dalam mengadsorpsi senyawa DBP, kemudian dimanfaatkan sebagai material sensor melalui modifikasi elektroda pasta karbon menggunakan MIP DBP.

1.2 Teori

1.2.1 Kemasan Plastik dan Kelemahannya

Kemasan merupakan suatu bentuk kegiatan dalam mendesain dan memproduksi pembungkus untuk melindungi kualitas produk di dalamnya, menjaga agar kualitas produk tetap prima, dan memastikan produk tidak rusak ketika sampai di tangan konsumen (Utami, 2020). Bahan kemasan yang sering digunakan yaitu bahan kemasan kebanyakan terbuat dari plastik, kertas, multilayer, nilon/vacum, aluminium foil dan *metalized* (Widiati, 2019). Plastik adalah salah satu bahan polimer kimia yang sering digunakan dalam kehidupan manusia, hal ini terjadi karena plastik memiliki keunggulan dibandingkan bahan polimer lain diantaranya ringan, kuat, transparan, tahan air dan harganya relatif lebih murah (Nandika, 2021). Plastik merupakan senyawa polimer yang tersusun atas karbon dan hidrogen sebagai unsur penyusun utamanya. Jenis-jenis plastik yang beredar di pasaran di antaranya yaitu, *High Density Polyethylene* (HDPE), *Polyvinyl Chloride* (PVC), *Low Density Polyethylene* (LDPE), *Polyethylene terephthalate* (PET), *Polypropylene* (PP), *Polystyrene* (PS) (Damayanti *et al.*, 2023).

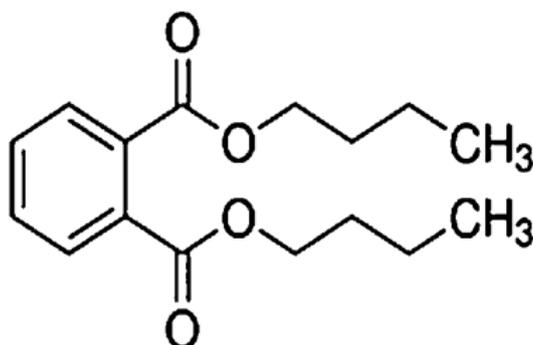
Plastik jenis *Polyethylene Terephthalate* (PET) termasuk jenis plastik terbaik yang dapat digunakan sebagai kemasan minuman ringan yang bersoda atau terkabonasi. Botol plastik dipergunakan juga sebagai botol minuman air mineral, jus, soft drink, dan minuman olah raga. Plastik PET mempunyai kekuatan mekanik yang tinggi, transparan, dan permeabilitas yang bisa diabaikan untuk karbon dioksida. Plastik PET memiliki kekuatan tarik dan kekuatan impak yang tinggi, begitu pula dengan ketahanan kimia, *clarity*, *processability*, kemampuan mempertahankan warna dan stabilitas termalnya. Proses pembuatan plastik menggunakan berbagai zat yang disebut *plasticizers* yang ditambahkan untuk mendapatkan plastik yang diinginkan seperti bening, kuat, rentang toleransi suhu yang lebar dan fleksibel (Ilmiawati *et al.*, 2017). Bahan yang termasuk *plasticizers* diantaranya yaitu berbagai senyawa *phthalate* yang digunakan pada pembuatan plastik, tetapi senyawa *phthalate* dapat dengan mudah mengalami *leaching* atau terbebas dari plastik

sehingga bisa menguap dengan mudah dan masuk kedalam produk (Suraji dan Sastrodiharjo, 2022).

Paparan *phthalate* dapat meningkatkan risiko alergi dan asma, mengganggu perkembangan saraf pada anak, mengurangi maskulinitas pada anak laki-laki, dan gangguan hiperaktifitas dengan defisit atensi. Paparan *phthalate* dapat menurunkan kualitas sperma, mempengaruhi kadar hormon reproduksi, jarak anogenitalia, dan kinerja kelenjar tiroid (Marliza *et al.*, 2021). Senyawa *phthalate* dapat mempengaruhi perkembangan sistem reproduksi pria, atau dapat menurunkan kadar hormon testosteron pria dan yang lebih buruk. Paparan terburuk dari senyawa *phthalate* ini mampu menimbulkan penyakit kanker (Indrawijaya *et al.*, 2021). Contoh bahan kimia yang banyak digunakan sebagai pemlastis adalah senyawa ftalat, misalnya *dibutyl phtalat* (DBP) dan *di-2-etylheksyl phtalat* (DEHP) (Laelasari *et al.*, 2021).

1.2.2 Senyawa Dibutil Ftalat (DBP)

DBP adalah salah satu senyawa kelompok ester ftalat berupa cairan berminyak tidak berbau dan tidak berwarna yang dihasilkan saat butanol bereaksi dengan anhidrida ftalat. DBP memiliki rumus kimia $C_{16}H_{22}O_4$ (Sundari *et al.*, 2016). Struktur dari senyawa DBP dapat dilihat pada Gambar 1.



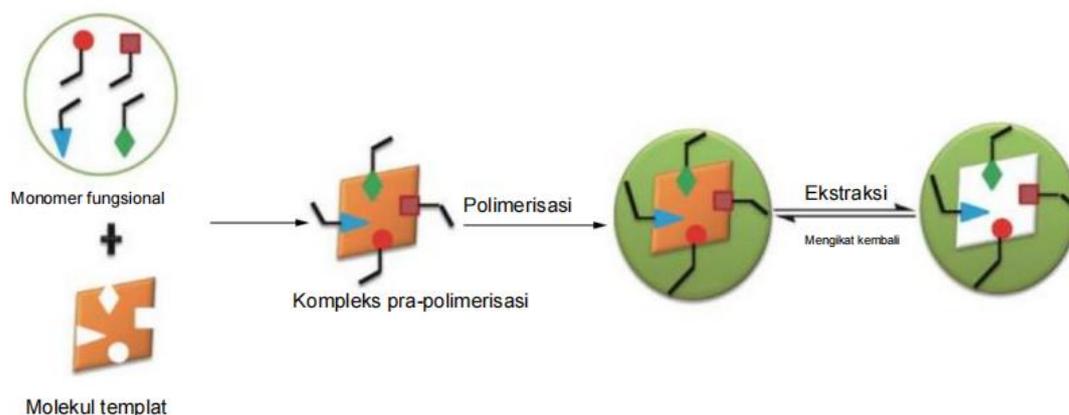
Gambar 1. Struktur dibutil ftalat (Bolot *et al.*, 2019)

Dibutil ftalat dan jenis ftalat lainnya dapat ditemukan dalam mikroplastik, yang dianggap sebagai limbah bersama dengan limbah kimia. Adanya gabungan garam dan asam fulvat, emisi cahaya, ukuran partikel plastik yang kecil, dan suhu tinggi adalah semua faktor yang menyebabkan senyawa DBP lepas dari plastik. Kebutuhan untuk mengontrol kandungan DBP dalam air dan makanan meningkat sebagai akibat dari peningkatan produksi plastik. Konsentrasi maksimum DBP dalam air minum yang diizinkan di setiap negara berkisar antara 0,2 mg/L hingga 0,45 mg/L. Sumber utama kontaminan senyawa DBP ke dalam tubuh adalah minuman, biji-bijian, dan produk sereal. Produk kebanyakan mengakumulasi senyawa ftalat dari kemasannya, dan dari lingkungan. Salah satu golongan ester ftalat yang banyak digunakan pada plastik yaitu senyawa DBP yang masuk sebagai polutan yang dominan di air sungai, dan konsentrasinya melebihi tingkat ftalat yang diizinkan dalam air (Berlina *et al.*, 2022).

1.2.3 Polimer Bercetakan Molekul dan Aplikasinya

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) merupakan material polimer sintetis yang mempunyai kemampuan dalam pengenalan yang spesifik pada molekul target. Polimer bercetakan molekul ini mempunyai selektivitas lebih tinggi jika dibandingkan dengan jenis adsorben yang biasa digunakan misalnya karbon aktif, dan potensi pemakaian kembali yang lebih besar (Mustapa dan Zulfikar, 2023). MIP merupakan teknik pembuatan material polimer melalui proses polimerisasi yang diperoleh dari hasil sintesis analit, pelarut, monomer fungsional, *crosslinker*, dan inisiator. Metode presipitasi adalah metode yang paling umum digunakan dalam mensintesis MIP, karena tidak menggunakan surfaktan atau penstabil yang dapat tetap teradsorpsi ke permukaan polimer. Metode presipitasi memiliki cara yang hampir sama dengan bulking, namun tidak memerlukan proses penggerusan dan menggunakan pelarut yang lebih banyak (Butar dan Sianita, 2022).

MIP atau polimer bercetakan molekul dibuat dari molekul target, melalui proses polimerisasi, yang diekstrak sehingga terlepas dari bingkai polimernya. Ekstraksi yang dilakukan akan menghasilkan ruang yang memiliki afinitas yang tinggi terhadap molekul tercetak. Sintesis MIP didasarkan pada pembentukan kompleks antara molekul cetakan atau target bersama monomer fungsional sehingga membentuk ruang polimer tiga dimensi (Sirumapea *et al.*, 2018). MIP atau polimer bercetakan molekul sebagai adsorben bertindak dalam pemisahan, pemekatan, menganalisis molekul cetakan, dan menghilangkan molekul cetakan yang tidak diinginkan. MIP mengikuti prinsip *Lock and Key's Fischer*, dimana MIP dapat bekerja sebagai bahan berpori yang mampu mengenal molekul tertentu, yang hanya cocok untuk molekul target tertentu (Atqa dan Sianita, 2021). Proses sintesis material MIP dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Proses sintesis MIP (Sajini et al., 2019)

Molekul cetakan berikatan dengan monomer fungsi, hasil dari ikatan tersebut akan mengalami proses polimerisasi untuk menghasilkan polimer padat. Selanjutnya, polimer tersebut dilakukan proses ekstraksi atau pembuangan molekul cetakan untuk menghasilkan rongga yang memiliki ukuran sama dengan molekul cetakan yang digunakan. Polimer yang memiliki rongga tersebut disebut dengan

MIP. Rongga yang dihasilkan berfungsi mengenal kembali target yang memiliki sifat fisika dan kimia yang sama dengan molekul cetakan yang digunakan (Nurhamidah *et al.*, 2017). Material MIP dapat mengenal molekul cetakan dengan sangat baik, sehingga dapat mengidentifikasi ekstrak secara spesifik. MIP banyak digunakan sebagai bahan fase padat untuk memisahkan senyawa. MIP sebagai material ekstraksi fase padat, dapat mengurangi perlakuan awal sampel yang rumit. Polimer bercetakan molekul atau MIP dapat diaplikasikan sebagai elemen pengenalan sensor. Sensor kimia secara umum terdiri dari bahan pengenalan dan komponen sinyal respons. MIP bertindak sebagai transduser sinyal yang mengubah sinyal pengikat dari pengenalan molekuler menjadi sinyal listrik yang dapat dideteksi, dan memiliki keunggulan dalam sensitivitas yang tinggi (Zhao dan Shen, 2015).

1.2.4 Komponen Penyusun MIP

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) merupakan salah satu polimer sintesis yang dihasilkan melalui penggabungan antara monomer dan *crosslinker* yang memiliki sisi ikatan yang spesifik dan selektif dengan adanya molekul cetakan yang dipolimerisasi sehingga menghasilkan suatu rongga atau *cavities* yang memiliki ukuran, bentuk, konformasi yang sama dengan molekul cetakan. Komponen penyusun MIP diantaranya monomer fungsional, molekul cetakan, *crosslinker* (pengikat silang), inisiator dan porogen (Kulsum *et al.*, 2022).

a. Monomer fungsional

MIP terdiri dari berbagai molekul kecil yang saling berikatan satu sama lain. Monomer adalah molekul kecil yang membentuk polimer ini, dan reaksi yang terjadi disebut reaksi polimerisasi. Rantai polimer terdiri dari ratusan, ribuan, bahkan jutaan molekul monomer yang saling berikatan (Tunjungsari *et al.*, 2019). Pemilihan monomer fungsional yang digunakan dalam sintesis polimer bercetakan molekuler (MIP) sangat penting untuk keberhasilan pencetakan molekuler. Interaksi antara molekul cetakan dan monomer fungsional sebelum proses polimerisasi adalah faktor penting yang harus diperhatikan dalam pembuatan MIP yang efektif dengan afinitas yang baik (Krishnan *et al.*, 2019). Monomer fungsional umumnya dipilih berdasarkan interaksinya dengan molekul cetakan (Boukadida *et al.*, 2022). Tiga jenis monomer fungsional yang sering dipelajari seperti asam metakrilat, asam itakonat dan akrilamida merupakan monomer fungsional yang banyak digunakan dan menghasilkan polimer yang spesifik sebagai sorben (Sirumapea *et al.*, 2018).

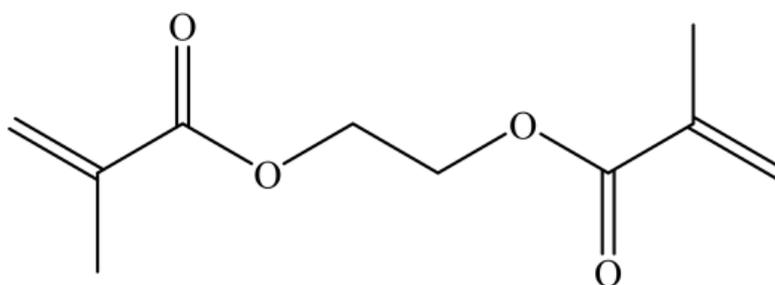
b. Molekul cetakan

MIP adalah metode pemisahan yang dibentuk oleh molekul cetakan dalam matriks polimer diikuti dengan pelepasan molekul cetakan dengan ekstraksi untuk memberikan kerangka permanen (Amin *et al.*, 2018). Molekul cetakan termasuk molekul kecil seperti benzena dan molekul yang lebih besar seperti peptida. Molekul cetakan dapat melekat pada monomer dalam pencetakan molekuler yang meninggalkan rongga dan memiliki bentuk dan gugus fungsi yang sesuai ketika dikeluarkan dari matriks polimer. Molekul cetakan diharapkan memiliki interaksi kimia dan fisik yang substansial dengan monomer fungsional. Hal ini diharapkan terjadi

karena adanya interaksi π - π dan ikatan hidrogen antara molekul cetakan dan monomer fungsional (Elugoke *et al.*, 2021).

c. Pengikat silang (*crosslinker*)

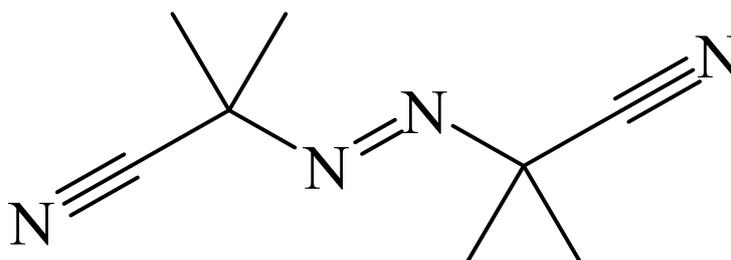
Terdapat beberapa faktor yang memengaruhi selektivitas sorben MIP, salah satunya adalah jenis dan jumlah agen pengikat silang (*cross-linking agent*) yang digunakan pada proses polimerisasi. *Crosslinker* berfungsi sebagai pengontrol morfologi matriks polimer, menstabilkan situs ikatan, dan menjaga kestabilan mekanik (Suherman dan Hasanah, 2017). Pemilihan jenis dan jumlah pengikat silang dapat memberikan pengaruh yang kuat terhadap selektivitas MIP (Iturralde *et al.*, 2014). EGDMA adalah salah satu pengikat silang yang paling umum digunakan dalam sintesis MIP (Elugoke *et al.*, 2021). Struktur molekul pengikat silang EGDMA dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur molekul EGDMA (Elugoke *et al.*, 2021)

d. Inisator

Inisiatir adalah komponen penting dari MIP yang berperan dalam polimerisasi radikal bebas. Molekul cetakan yang tidak stabil secara termal dan fotokimia tidak akan terpolimerisasi dengan menggunakan inisiatir yang tidak diaktifkan secara termal dan fotokimia. Proses sintesis MIP pada umumnya menggunakan suhu rendah untuk polimerisasi, sehingga dibutuhkan inisiatir yang aktif secara fotokimia. Hal ini terbukti dalam penggunaan AIBN yang aktif secara termal sebagai inisiatir dalam sintesis polimer bercetakan asam kafeat pada suhu sekitar 60 °C. Beberapa inisiatir yang umum digunakan pada sintesis MIP yaitu azobis isobutironitril (AIBN), benzoil peroksida (BPO), 4,4'-azo (4-asam sianovalerat) (ACVA), dan azobisdimetil valeronitril (ABDV) (Elugoke *et al.*, 2021). Struktur molekul AIBN dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur molekul AIBN (Yan dan Row, 2006)

e. Porogen

Pembentukan pori pada polimer makropori sebagian besar dipengaruhi oleh sifat pelarut yang digunakan untuk membawa setiap komponen lain dari MIP ke dalam satu fase (Elugoke *et al.*, 2021). Pelarut porogenik atau polimer nonreaktif ditambahkan secara keseluruhan untuk meningkatkan porositas MIP, yang membantu memfasilitasi difusi molekul cetakan melalui MIP. Campuran porogen ditentukan dengan melihat sifat polaritas, kelarutan monomer, dan interaksi diantara monomer dan porogen. Performa yang sangat baik dari MIP bergantung pada penggunaan berbagai pelarut organik. Porogen yang umum digunakan seperti toluena, odecyl alkohol/sikloheksanol, kloroform, dan aseton sebagai pengatur porositas dan morfologi dari MIP (Che Lah *et al.*, 2021).

1.2.5 Adsorpsi

Salah satu metode untuk memisahkan komponen dalam fluida adalah adsorpsi. Pada proses adsorpsi, adsorben berfungsi sebagai media penyerap, dan adsorbat adalah bagian yang akan dipisahkan (Subhan *et al.*, 2022). Peristiwa yang dikenal sebagai adsorpsi terjadi ketika atom atau molekul suatu zat menempel pada permukaan zat lain karena ketidakseimbangan gaya di permukaan. Adsorbat dan adsorben adalah istilah untuk zat yang teradsorpsi. Ada dua metode adsorpsi yaitu adsorpsi secara fisika (*physiosorption*) dan adsorpsi secara kimia (*chemisorption*). Pada proses adsorpsi secara fisika gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya-gaya van der Waals (Anggriani *et al.*, 2021). Adsorben yang baik memiliki kemampuan adsorpsi dan persentase adsorpsi yang tinggi.

1.2.6 Sensor Kimia

Sensor adalah perangkat yang berfungsi sebagai konverter dari efek nonelektrik, seperti efek fisika dan kimia, menjadi sinyal listrik. Ini karena besaran fisika mencakup besaran pokok dan satuan turunan, sedangkan besaran kimia biasanya mencakup sejumlah reaksi kimia. Seringkali diperlukan sejumlah langkah untuk mengubah variabel fisik menjadi satuan yang berbeda sebelum dapat dihasilkan sinyal keluaran dengan satuan listrik. Diperlukan beberapa langkah untuk melakukan transformasi variabel fisika dengan satuan yang berbeda sebelum sinyal keluaran dengan satuan listrik dapat dihasilkan. Langkah-langkah ini melibatkan perubahan dalam jenis energi atau sifat fisik bahan, di mana pada bagian terakhir (*output*) harus menghasilkan sinyal listrik ke format yang diinginkan (Sulistiyanti *et al.*, 2020). Sensor kimia adalah alat analisis (*analytical device*) berisi reagen kimia (*chemical material/reagent*) yang dapat bereaksi dengan analit tertentu dalam larutan atau gas. Reaksi ini menghasilkan sinyal elektrik yang proporsional (*physicochemical transducer*) dengan perubahan fisika kimiawi (Amaliyah *et al.*, 2021).

1.2.7 Potensiometri

Analisis elektrokimia dengan metode potensiometri didasarkan pada hubungan potensial sel dan aktivitas analit. Perbedaan tegangan potensial antara dua elektroda

di potensiometer diukur dengan arus listrik nol, karena metode ini tidak dipengaruhi oleh reaksi redoks, dapat digunakan untuk menganalisis senyawa yang tidak elektroaktif. Metode ini melibatkan prosedur sederhana untuk analisis, tetapi memiliki sensitivitas dan selektivitas yang tinggi serta batas deteksi yang rendah, sehingga mengurangi masalah yang ditimbulkan oleh kontaminan. (Handajani *et al.*, 2017). Metode potensiometri digunakan untuk mengukur potensial sel, pH, dan menentukan konsentrasi ion logam dan non logam dalam suatu larutan elektrolit (Bow, 2014).

Potensiometri memiliki banyak keunggulan, yaitu dapat digunakan pada larutan yang berwarna dan keruh, memiliki waktu analisis yang sangat cepat, sangat akurat, dan sangat selektif. Metode potensiometri terdiri dari beberapa bagian seperti pengukur tegangan, rangkaian jembatan garam, elektroda kerja, dan elektroda pembanding (Suheryanto *et al.*, 2019). Beberapa parameter termasuk jangkauan pengukuran, faktor Nernst, kisaran konsentrasi, batas deteksi dan selektivitas, menunjukkan kualitas sensor potensiometrik yang digunakan sebagai alat pengukuran. Persamaan yang menyatakan hubungan ini disebut persamaan Nernst (Bow *et al.*, 2021).

1.2.8 Elektroda

Elektroda merupakan komponen yang biasanya disebut sebagai sensor, memiliki kemampuan untuk menangkap fenomena fisika dan kimia, kemudian mengubahnya menjadi sinyal listrik dalam bentuk arus listrik atau tegangan listrik (Bow *et al.*, 2014). Elektroda yang biasanya digunakan adalah platina, emas, grafit, dan karbon. Polimer konduktif juga dapat digunakan untuk mengembangkan bahan elektroda. Pada metode potensiometri memiliki dua elektroda diantaranya yaitu elektroda kerja dan elektroda pembanding (Agustiarina dan Putri, 2020).

Elektroda kerja berfungsi sebagai tempat reaksi kimia terjadi. Reaksi reduksi-oksidasinya, misalnya, akan terikat dengan analit untuk menciptakan potensial dan menjadi tempat elektron berpindah dari dan ke analit. Elektroda kerja yang sering digunakan yaitu *glassy* karbon (C), platina (Pt), tembaga (Cu), dan emas (Au) (Agustiarina dan Putri, 2020). Elektroda kerja dapat dibuat sesuai dengan kebutuhan analisis guna meningkatkan kinerja elektroda. Hal ini dikarenakan elektroda kerja memiliki peran penting pada proses redoks dalam merespon sampel. Elektroda berbasis karbon adalah salah satu elektroda kerja yang paling umum digunakan. Elektroda ini memiliki beberapa kelebihan diantaranya range potensial yang luas, arus dasar rendah, inert, murah dan homogen dapat digunakan untuk mendeteksi zat kimia (Sari dan Setiarso, 2020).

Elektroda pembanding adalah elektroda setengah sel dengan nilai potensial reduksinya yang sudah diketahui dan berfungsi untuk mengukur potensial pada elektroda kerja. Persyaratan utama untuk elektroda pembanding adalah memiliki potensial yang diketahui pasti dan relatif tidak berubah selama digunakan. Contoh elektroda yang telah dikenal secara luas yaitu elektroda hidrogen standar (EHS), elektroda kalomel jenuh (EKJ), elektroda merkuri/merkuri sulfat, dan elektroda Ag/AgCl (Maryanto dan Kurniawan, 2017).

1.2.9 Karakterisasi Sensor

Karakterisasi yang meliputi nilai faktor Nernst, jangkauan pengukuran dan koefisien selektivitas digunakan untuk menunjukkan kualitas suatu sensor potensiometri (Umaningrum *et al.*, 2021).

Faktor Nernst. Karakteristik utama sensor elektrokimia juga dikenal sebagai elektrode selektif ion terdiri dari sifat Nernstian. Sensor ini menghasilkan perbedaan potensial pada antarmuka membran dengan larutan melalui penggunaan kaidah kesetimbangan elektrokimia (Fardiyah *et al.*, 2014). Penentuan faktor Nernst dapat dilakukan dengan membuat kurva dari larutan DBP yang diukur menggunakan elektroda pasta karbon/MIP. Kurva ini dibuat dengan memplot potensial (mV) terhadap logaritma konsentrasi DBP. Faktor Nernst dinyatakan sebagai kemiringan (*slope*) pada persamaan regresi kurva linier (Handajani *et al.*, 2017).

Jangkauan pengukuran. Jangkauan pengukuran diketahui dengan membuat kurva antara log konsentrasi larutan dan potensial elektroda, dan ditentukan dari rentang konsentrasi yang memberikan garis linier pada kurva. (Handajani *et al.*, 2012).

Akurasi dan presisi. Akurasi didefinisikan sebagai ukuran yang menunjukkan seberapa dekat hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Persentase perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan menunjukkan akurasi. Nilai pemulihan yang hampir seratus persen menunjukkan bahwa teknik tersebut memiliki ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian rata-rata suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya. Presisi dilakukan untuk mengukur kedekatan antara hasil uji yang dilakukan berulang pada sampel. Nilai standar deviasi (SD) dan koefisien variasi (KV) diperoleh untuk mengetahui tingkat presisi (Maulidah, 2012). Presisi merupakan kesesuaian antara nilai suatu deret pengukuran dari kuantitas yang sama atau keterulangan dari suatu pengukuran. Nilai presisi dinyatakan dalam persen koefisien variasi (KV) (Handajani *et al.*, 2017).

Koefisien selektivitas. Selektivitas merupakan kemampuan suatu elektroda mengukur zat tertentu secara cermat. Nilai koefisien selektivitas menentukan selektivitas suatu elektroda. Pada pengukuran secara potensiometri, sebagian besar membran sensor dari elektroda akan mensensor analit atau ion utama, tetapi ada juga ion lain yang dapat berinteraksi dengan membran sensor.

1.3 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dari penelitian ini adalah:

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

1.4 Tujuan dan Manfaat Penelitian

1.4.1 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Melakukan sintesis dan karakterisasi dari polimer bercetakan molekul DBP yang disintesis, menggunakan monomer fungsional MAM kombinasi pengikat silang EGDMA.
2. Menentukan kondisi optimal dan mengkarakterisasi sensor berbasis MIP meliputi jangkauan pengukuran, faktor Nernst, presisi, akurasi dan koefisien selektivitas dalam mendeteksi senyawa dibutil ftalat DBP.
3. Mendesain sensor berbasis MIP yang dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa DBP.

1.4.2 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang cara mensintesis MIP DBP dengan monomer MAM kombinasi pengikat silang EGDMA, dan dimanfaatkan sebagai bahan sensor yang lebih sederhana, cepat, sensitif, dan spesifik dalam mendeteksi senyawa DBP.

BAB II METODE PENELITIAN

2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah dibutil ftalat (DBP) 99%, metakrilamida (MAM) 99%, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), 2,2-azobisiso-butyronitril (AIBN), kalium klorida (KCl), asam nitrat (HNO_3), asam asetat (CH_3COOH) p.a, toluena, aseton, metanol p.a, gas nitrogen, kawat tembaga (Cu), parafin padat, karbon, kertas *Whatman* no. 42, aluminium foil, tissu, dan akuades.

2.2 Alat penelitian

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

2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

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

2.4 Prosedur Penelitian

Prosedur kerja dalam penelitian ini dibagi atas beberapa tahap yaitu sintesis MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*) dan NIP (*Non Imprinted Polymer*), karakterisasi MIP dan NIP, uji adsorpsi DBP MIP dan NIP, pembuatan badan elektroda pasta karbon MIP, penentuan pH optimum larutan DBP, karakterisasi sensor MIP. Prosedur secara umum dapat dilihat pada skema yang tertera pada Lampiran 1.

2.4.1 Pembuatan Larutan

Pembuatan Larutan Standar DBP 100 mgL⁻¹. Cairan DBP sebanyak 0,0101 mL dipipet ke dalam labu ukur 100 mL, ditambahkan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian konsentrasi larutan standar dibuat dengan variasi 3, 6, 9, 12, dan 15 mgL⁻¹ (Jupri *et al.*, 2022).

Pembuatan Larutan DBP 10⁻¹ M. Cairan DBP sebanyak 2,7 mL dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian himpitkan dengan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan (Sari, 2012).

Pembuatan Larutan kerja DBP 10⁻⁸ - 10⁻² M. Cairan DBP 10⁻¹ M sebanyak 2,5 mL dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL lalu ditambahkan metanol sampai tanda batas dan dihomogenkan. Prosedur yang sama dilakukan untuk pembuatan larutan kerja DBP 10⁻³ M hingga 10⁻⁸ M dengan volume larutan induk menyesuaikan (Sari, 2012).

2.4.2 Sintesis MIP dan NIP

Cairan DBP dipipet sebanyak 0,2651 mL (1 mmol) ke dalam labu alas bulat dan ditambahkan monomer MAM 0,3404 g (4 mmol) lalu didiamkan selama 5 menit. Setelah itu, campuran ditambahkan pengikat silang EGDMA 3,772 mL (20 mmol) dan didiamkan selama 10 menit. Selanjutnya, campuran dilarutkan dengan 50 mL pelarut porogen toluena. Larutan prapolimerisasi tersebut kemudian disonikasi selama 10 menit untuk menghilangkan oksigen. Setelah itu, larutan ditambahkan 5 mL inisiator AIBN (1 mmol), lalu disonikasi selama 10 menit dan dialiri gas nitrogen selama 10 menit berurutan. Tahap berikutnya adalah polimerisasi dimana campuran dimasukkan ke dalam *water bath* pada suhu 60 °C selama 24 jam (Tabarestani *et al.*, 2016). Polimer yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan aseton, metanol dan akuades secara berurutan. Selanjutnya molekul cetakan (senyawa DBP) diekstraksi dengan cara disonikasi menggunakan pelarut campuran metanol : asam asetat (9 : 1 v/v) selama 30 menit (Yang *et al.*, 2015). Polimer tersebut diberi nama MIP_DBP_MAM-co-EGDMA_(BE) dan setelah diekstraksi diberi nama MIP_DBP_MAM-co-EGDMA_(TE). Ekstrak kemudian diuji dengan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum untuk mendeteksi senyawa DBP. Prosedur ini diulang hingga nilai absorbansi ekstrak menjadi nol. Setelah itu, MIP dicuci dengan metanol dan akuades sampai pH netral, lalu dikeringkan dan dikarakterisasi lebih lanjut. *Non Imprinted Polymers* (NIP) dibuat tanpa menggunakan molekul cetakan dengan cara yang sama pada pembuatan MIP tanpa proses ekstraksi. Polimer ini diberi nama NIP_MAM-co-EGDMA.

2.4.3 Karakterisasi MIP dan NIP

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

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

2.4.4 Uji Adsorpsi DBP MIP dan NIP

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

ditentukan dengan persamaan kemampuan adsorpsi dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 1 (Riwayati *et al.*, 2019):

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{w} \quad (1)$$

Keterangan :

| | |
|----------------|--|
| Q | = Kemampuan adsorpsi per bobot adsorben (mg/g) |
| V | = Volume larutan (L) |
| C ₀ | = Konsentrasi awal larutan (mg/L) |
| C _e | = Konsentrasi akhir larutan (mg/L) |
| w | = Massa adsorben (g) |

2.4.5 Pencucian Karbon dengan Asam Nitrat

Padatan karbon sebanyak 6 g ditimbang di dalam gelas kimia, dan ditambahkan 50 mL asam nitrat 1 M kemudian diaduk menggunakan *stirrer* selama ±30 menit, setelah itu dilakukan penyaringan dan dicuci menggunakan air panas dan dikeringkan. Hilangnya Ni²⁺ dari karbon dapat dilihat dari cairan hasil penyaringan yang sudah tidak memberikan warna hijau. Pencucian ini bertujuan untuk menghilangkan mineral-mineral yang dimungkinkan dapat mempengaruhi konduktivitas karbon.

2.4.6 Pembuatan Elektroda Pasta Karbon MIP

Elektroda dibuat dengan menyiapkan badan elektroda terlebih dahulu yaitu tip mikropipet 1 mL yang dipasang kawat Cu sebagai penghubung antara elektroda dan potensiometer. Dalam Tip mikropipet, $\frac{3}{4}$ bagiannya diisi dengan parafin padat, selanjutnya ruang kosong dalam tip mikropipet tersebut diisi dengan pasta yang terbuat dari campuran karbon, MIP, dan parafin dengan perbandingan 45:20:35 yang dipanaskan untuk membentuk pasta dan dilakukan penekanan sehingga tip mikropipet padat. Selanjutnya, permukaan elektroda digosokkan pada kertas HVS hingga rata dan halus (Khasanah *et al.*, 2016; Handajani *et al.*, 2017). Desain elektroda pasta karbon MIP DBP dapat dilihat pada Lampiran 3.

2.4.7 Penentuan pH Optimum Larutan DBP

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

2.4.8 Pembuatan Kurva Standar DBP

Larutan DBP dengan konsentrasi 10⁻¹ M sampai 10⁻⁸ M dibuat pada pH optimum yang telah dihasilkan, selanjutnya diukur potensialnya dengan menggunakan sensor potensiometri pasta karbon/MIP yang sudah dioptimasi. Beda potensial yang dihasilkan

selanjutnya dibuat kurva hubungan antara potensial dan log konsentrasi DBP. Kurva yang memberikan garis lurus adalah kurva standar DBP.

2.4.9 Karakterisasi Sensor DBP

Karakterisasi sensor DBP untuk mengetahui kinerja sensor yang telah didesain dilakukan melalui pengukuran faktor Nernst dan koefisien selektivitas. Hasil desain sensor yang memberikan kinerja yang maksimal akan digunakan untuk mengukur konsentrasi DBP.

Penentuan jangkauan pengukuran. Penentuan jangkauan pengukuran dilakukan dengan membuat kurva standar DBP antara besarnya pengukuran potensial larutan DBP 10^{-8} – 10^{-1} M dengan log konsentrasi. Kemudian akan dihasilkan persamaan garis regresi linear untuk mendapatkan nilai kemiringannya (faktor Nernst). Batas yang masih memberikan nilai kemiringan pada garis regresi linear dan masih memenuhi persamaan Nernst disebut dengan jangkauan pengukuran (Handajani *et al.*, 2017).

Penentuan faktor Nernst. Penentuan besarnya faktor Nernst dapat dilakukan dengan membuat kurva larutan DBP yang telah diukur dengan elektroda pasta karbon MIP. Kurva dibuat dengan menghubungkan antara potensial (V) dengan log konsentrasi DBP (Khasanah *et al.*, 2016). Faktor Nernst dinyatakan dengan kemiringan kurva (*slope*) pada persamaan regresi kurva linier (Handajani *et al.*, 2017).

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

Penentuan presisi. Penentuan presisi dapat ditentukan dengan menghitung nilai simpangan baku (standar deviasi/SD) dan koefisien variasi (KV). Pada penelitian ini, dilakukan pengulangan pengukuran larutan DBP pada konsentrasi 10^{-4} M sampai 10^{-1} M dengan elektroda pasta karbon MIP sebanyak tiga kali, kemudian dilakukan perhitungan dengan rumus pada persamaan 3 dan 4 (Handajani *et al.*, 2017).

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

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

Keterangan:

| | |
|-----------|---------------------------|
| KV | = koefisien variasi |
| SD | = standar deviasi |
| Xi | = nilai setiap pengukuran |
| \bar{x} | = rata-rata pengukuran |
| n | = jumlah pengukuran |

Penentuan akurasi. Tingkat akurasi ditentukan dengan mengukur potensial elektroda pada larutan DBP dengan menghitung nilai perbandingan antara konsentrasi larutan standar yang diperoleh dengan konsentrasi larutan standar sebenarnya. Besarnya persen akurasi dilakukan pada konsentrasi DBP 10^{-4} M sampai 10^{-1} M diukur pada pH optimum sehingga diperoleh nilai potensial larutan. Nilai potensial

disubstitusikan ke persamaan regresi sebagai nilai y, sehingga dari nilai log konsentrasi (x) diperoleh konsentrasi DBP. Selanjutnya, harga persen akurasi didapatkan dengan persamaan 5 (Handajani *et al.*, 2017).

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

Keterangan:

- R = akurasi
 Csp = konsentrasi analit yang terukur
 Ks = konsentrasi analit yang sebenarnya

Penentuan koefisien selektivitas. Penentuan besarnya koefisien selektivitas dilakukan dengan mengukur besarnya potensial yang dihasilkan dari larutan pengganggu yaitu molekul DEHP dengan konsentrasi 10^{-3} M menggunakan elektroda pasta karbon MIP yang telah dioptimasi. Kemudian, memasukkan nilai potensial dari molekul pengganggu kedalam persamaan regresi linear dari kurva standar DBP, sehingga dihasilkan besarnya konsentrasi yang terukur. Hasil dari konsentrasi tersebut selanjutnya dimasukkan kedalam persamaan 9 (Sari, 2012):

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

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