

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL MENGGUNAKAN MONOMER
METIL METAKRILAT KOMBINASI PENGIKAT SILANG
TRIMETILPROPAN TRIMETAKRILAT SEBAGAI ADSORBEN
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

MARLINA

H031 18 1307



DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2022

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL MENGGUNAKAN MONOMER
METIL METAKRILAT KOMBINASI PENGIKAT SILANG
TRIMETILPROPAN TRIMETAKRILAT SEBAGAI ADSORBEN
DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT**

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

Oleh

MARLINA

H031 18 1307



MAKASSAR

2022

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

SINTESIS DAN KARAKTERISASI POLIMER BERCETAKAN
MOLEKUL MENGGUNAKAN MONOMER METIL METAKRILAT
KOMBINASI PENGIKAT SILANG TRIMETILPROPAN
TRIMETAKRILAT SEBAGAI ADSORBEN DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT

Disusun dan diajukan oleh

MARLINA

H031 18 1307

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana Program Studi

Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Hasanuddin

Pada 19 Agustus 2022

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama

Pembimbing Pertama

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

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

Ketua Program Studi



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

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Marlina
NIM : H031181307
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul "Sintesis dan Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul menggunakan Monomer Metil Metakrilat Kombinasi Pengikat Silang Trimetilpropan Trimetakrilat sebagai Adsorben Di-(2-etilheksil)ftalat" adalah karya saya sendiri dan tidak melanggar hak cipta pihak lain. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah hasil karya orang lain yang saya pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 22 Agustus 2022

Yang Menyatakan,



PRAKATA

Assalamu 'Alaykum Warohmatulloohi Wabarokaatuh,

Alhamdulillah Robbil 'Alamin washsholaatu wassalaamu' 'ala Rosulillaah, senantiasa penulis mengucapkan syukur kepada Allah SWT atas limpahan nikmat kesehatan, baik sehat fisik maupun akal pikiran, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul “**Sintesis Dan Karakterisasi Polimer Bercetakan Molekul Menggunakan Monomer Metil Metakrilat Kombinasi Pengikat Silang Trimetilpropan Trimetakrilat Sebagai Adsorben Di-(2-Etilheksil)Ftalat**” sebagai salah satu syarat guna memperoleh gelar Sarjana Sains, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin.

Penulis menyadari bahwa betapa banyaknya hambatan dan beratnya menyelesaikan tugas ini. Tugas ini tidak akan selesai tanpa dukungan dan bantuan dari berbagai pihak, oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang tulus 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 dan pembimbing akademik penulis yang dengan sabar telah meluangkan waktu, materi, tenaga, pikiran serta masukannya dalam mengarahkan penulis mulai dari penyusunan proposal hingga tersusunnya skripsi ini. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
2. tim penguji sarjana, **Prof. Dr. Nunuk Hariani Soekamto, MS** selaku ketua penguji dan bapak **Dr. Maming, M.Si** selaku sekretaris penguji, terima

- kasih atas saran dan masukannya. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
3. ketua Departemen Kimia periode sekarang dan pada masanya, ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** dan bapak **Dr. Abdul Karim, M.Si**, sekretaris Departemen Kimia periode sekarang dan pada masanya, ibu **Dr. Nur Umrhani Permatasari, M.Si** dan ibu **Dr. St. Fauziah, M.Si** , serta seluruh dosen Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin yang telah membagi ilmu kepada penulis selama menempuh pendidikan. Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
 4. para staf dan seluruh analis Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, terkhusus bapak **Sugeng Asrofin, STP**, dan bapak **Iqbal** selaku analis Laboratorium Kimia Fisika dan Laboratorium Kimia Terpadu (UV-Vis) serta ibu **Kartini, S.Si**, selaku analis Laboratorium Kimia Terpadu (FTIR). Semoga selalu diberkahi oleh Allah SWT.
 5. teristimewa kedua orang tua tercinta penulis ayahanda **Sumardi. D** dan ibunda **Nurbakiah** atas segala perhatian, kasih sayang, waktu, materi, pengorbanan, motivasi serta do'a yang tulus yang tiada henti kepada penulis serta kakak dan adik penulis yang juga selalu mendo'akan dan menjadi teman cerita, serta seluruh keluarga penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang senantiasa memberikan dorongan kepada penulis.
 6. teman-teman seangkatan **Kimia 2018**, terkhusus **HIBRIDISASI 2018** Salam "LOYALITAS TANPA BATAS", kakak-kakak 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 serta adik-adik 2019, 2020 dan 2021 yang tak sempat kusebutkan satu persatu.

7. **Maghfirah Sulaiman** selaku *partner* penelitian, teman mengeluh dan teman seperjuangan menyelesaikan tugas akhir, teman diskusi, cerita dan lainnya.
8. Kawan-kawan **Semangat** terkhusus **Fatriani, Hirawati, Rindiani, Heryanti** dan **Maghfirah Sulaiman** yang selalu memberikan dorongan dan bantuan, teman dalam suka maupun duka dan juga telah memberikan warna-warni pada pengalaman dan kenangan.
9. Teman-teman satu lab penelitian terkhusus **Polimer Squad** untuk saran dan bantuannya selama ini.
10. teman angkatan 2018 di **KM FMIPA Unhas** untuk segala cerita dan kenangan yang baik. USE YOUR MIND BE THE BEST. Salam “TAKKAN PUDAR”.
11. Member **NCT** terkhusus **NCT DREAM**, yang telah menemani, menghibur dan memotivasi lewat lagu-lagu serta konten video yang diunggah. **YO DREAM, JJEOREO JUJA FIGHTING!!!**

Semoga segala bimbingan, arahan, bantuan, serta motivasi yang telah diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi ini mendapat balasan pahala dan tercatat sebagai amal ibadah di sisi Allah SWT. Aamiin. Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini masih sangatlah jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang sifatnya membangun senantiasa penulis harapkan demi kesempurnaan skripsi ini.

Penulis,

2022

ABSTRAK

Molecularly Imprinted Polymers (MIP) merupakan polimer berongga dengan sisi aktif yang dapat mengenal molekul target dengan selektif. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan sintesis, karakterisasi dan analisis kinerja dari MIP. Sintesis MIP dilakukan menggunakan metode polimerisasi presipitasi dengan menggunakan di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) sebagai molekul cetakan, monomer metil metakrilat (MMA) yang dikombinasikan dengan trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) sebagai pengikat silang. Material MIP dikarakterisasi dengan instrumen SEM-EDS, spektrometer FTIR dan spektrofotometer UV-Vis. Variabel uji kemampuan adsorpsi material MIP terhadap senyawa DEHP adalah waktu dan konsentrasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MIP yang telah disintesis berupa padatan kasar berwarna putih serta bertekstur kaku. Karakterisasi dengan instrumen EDS menunjukkan adanya penurunan persen massa C dan persen atom C yang menandakan terbentuknya MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) dan morfologi permukaan yang dikarakterisasi dengan instrumen SEM yaitu tersusun dari butiran-butiran kecil yang cenderung seragam dan terdapat pori. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan bahwa ikatan yang berpengaruh pada pembentukan polimer (NIP dan MIP) yaitu $-CO$, $-C=O$ dan $-C=C$. Karakterisasi dengan instrumen SAA menunjukkan luas permukaan MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) yaitu 202,80 m²/g, total volume pori 0,28 cm³/g dan radius pori rata-rata 5,57 nm yang menandakan material mesopori. Model kinetika adsorpsi untuk MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua semu. Kapasitas adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) sesuai dengan model isothermal adsorpsi Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 0,68 mg/g.

Kata kunci: Polimer, Metil Metakrilat, Di-(2-etilheksil)ftalat, *Molecularly Imprinted Polymer*, Trimetilpropan Trimetakrilat.

ABSTRACT

Molecularly Imprinted Polymers (MIP) are hollow polymers with active sites that can identify target molecules selectively. This study aims to synthesize, characterize and analyze the performance of MIP. MIP synthesis was carried out using precipitation polymerization method using di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as a template molecule, methyl methacrylate (MMA) monomer combined with trimethylpropane trimethacrylate (TRIM) as a crosslinker. MIP materials were characterized by SEM-EDS instrument, FTIR spectrometer and UV-Vis spectrophotometer. The test variables for the adsorption ability of MIP material on DEHP compounds are time and concentration. The results showed that the synthesized MIP was in the form of a white coarse solid with a stiff texture. Characterization with the EDS instrument showed a decrease in the mass percent of C and percent of C atoms which indicated the formation of MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) and the surface morphology characterized by the SEM instrument was composed of small grains that tend to be uniform and have pores. The results of characterization with FTIR showed that the bonds that affect the formation of polymers (NIP and MIP) were $-\text{CO}$, $-\text{C}=\text{O}$ and $-\text{C}=\text{C}$. Characterization with the SAA instrument showed that the MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) surface area was $202.80 \text{ m}^2/\text{g}$, the total pore volume was $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ and the average pore radius was 5.57 nm , indicating mesoporous material. The adsorption kinetics model for MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) follows a pseudo-second-order adsorption kinetics model. The adsorption capacity of MIP_DEHP_MMA-co-TRIM_(TE) corresponds to the Freundlich adsorption isothermal model with an adsorption capacity of 0.68 mg/g .

Keywords: Polymer, Methyl Methacrylate, Di-(2-ethylhexyl)phthalate, Molecularly Imprinted Polymer, Trimethylpropane Trimethacrylate.

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	v
ABSTRAK.....	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xvii
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 Kemasan Makanan Berbahan Plastik dan Potensi Bahayanya.....	7
2.2 Senyawa Di-(2-etilheksil)ftalat.....	8
2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau <i>Molecularly Imprinted Polymers</i> (MIP).....	10
2.4 Komponen Polimer Bercetakan Molekul.....	12

2.5	Polimerisasi.....	16
2.6	Metode Polimerisasi Presipitasi.....	18
2.7	Karakterisasi pada MIP.....	19
2.8	Aplikasi MIP.....	19
2.9	Adsorpsi.....	20
2.10	Kinetika Adsorpsi.....	22
BAB III METODE PENELITIAN.....		24
3.1	Bahan Penelitian.....	24
3.2	Alat Penelitian.....	24
3.3	Waktu dan Tempat Penelitian.....	24
3.4	Prosedur Penelitian.....	24
3.4.1	Sintesis MIP dan NIP.....	25
3.4.2	Karakterisasi MIP dan NIP.....	26
3.4.2.1	Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan SEM-EDS.....	26
3.4.2.2	Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan FTIR.....	26
3.4.2.3	Karakterisasi MIP menggunakan SAA.....	26
3.4.3	Pembuatan Larutan Standar DEHP 100 mgL ⁻¹	26
3.4.4	Uji Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP.....	27
3.4.4.1	Pengaruh Waktu terhadap Kemampuan Adsorpsi MIP	27
3.4.4.2	Pengaruh Konsentrasi terhadap Kemampuan Adsorpsi MIP.....	27
3.4.5	Penentuan Kinetika Adsorpsi MIP.....	28
3.4.6	Penentuan Kapasitas Adsorpsi MIP.....	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		29
4.1	Sintesis <i>Molecularly Imprinted Polymer</i> (MIP).....	29

4.2	Karakterisasi NIP dan MIP.....	32
4.2.1	Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan EDS.....	32
4.2.2	Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan SEM.....	33
4.2.3	Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan FTIR.....	35
4.2.4	Karakterisasi NIP dan MIP menggunakan SAA.....	38
4.3	Karakterisasi Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP.....	40
4.3.1	Pengaruh Waktu terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP.....	41
4.3.2	Pengaruh Konsentrasi terhadap Adsorpsi DEHP oleh MIP	44
BAB V KESIMPULAN.....		48
5.1	Kesimpulan.....	48
5.2	Saran.....	48
DAFTAR PUSTAKA.....		49
LAMPIRAN.....		56

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Uji kualitatif senyawa DEHP pada pelarut cucian dengan instrumen spektrofotometer UV.....	29
2. Uji kualitatif senyawa DEHP pada ekstrak pelarut campuran metanol:asam asetat (8:2) dengan instrumen spektrofotometer UV.....	30
3. Data EDS dari NIP_MMA-co-TRIM, MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(BE) dan MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	32
4. Data bilangan gelombang hasil analisis FTIR untuk monomer MMA, NIP_MMA-co-TRIM, MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(BE) dan MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	35
5. Hasil analisis dengan menggunakan SAA.....	38
6. Data parameter kinetika adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE) berdasarkan persamaan kinetika orde satu semu dan kinetika orde dua semu	43
7. Data parameter adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE) yang diperoleh dari kurva isotermal adsorpsi Langmuir dan isotermal adsorpsi Freundlich	46

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur senyawa di-(2-etilheksil)ftalat.....	9
2. Proses sintesis MIP.....	12
3. Struktur monomer fungsional asam metakrilat (MMA).....	13
4. Struktur pengikat silang trimetilpropan trimetakrilat (TRIM).....	14
5. Inisiator benzoil peroksida (BPO).....	16
6. Tahap polimerisasi	17
7. Skema reaksi sintesis MIP_DEHP_MMA-co-TRIM, (a) tahap prapolimerisasi, (b) tahap polimerisasi, dan (c) tahap ekstraksi	31
8. Morfologi permukaan (a) NIP_MMA-co-TRIM perbesaran 5000x, (b) MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(BE) perbesaran 5000x, (c) MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE) perbesaran 5000x.....	34
9. Spektrum FTIR (a) MMA, (b) NIP_MMA-co-TRIM, (c) MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(BE) , (d) MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	36
10. Hubungan diameter pori terhadap volume N ₂ yang teradsorpsi pada MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	39
11. Hubungan tekanan relatif terhadap volume N ₂ yang terserap pada MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	39
12. Kemampuan adsorpsi DEHP oleh NIP dan MIP.....	40
13. Pengaruh waktu terhadap jumlah DEHP yang diadsorpsi oleh MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	41
14. (a) Kurva kinetika orde satu semu dan (b) Kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	42
15. Pengaruh Konsentrasi terhadap kemampuan adsorpsi MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE) pada DEHP.....	44

16. Kurva isothermal Langmuir dan dari adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	45
17. Kurva isothermal Freundlich dari adsorpsi DEHP oleh MIP_DEHP_MMA-co-TRIM _(TE)	45

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema Sintesis Polimer Bercetakan Molekul DEHP menggunakan Metode Polimerisasi Presipitasi.....	56
2. Bagan Alir Prosedur Penelitian.....	57
3. Data Spektrofotometer UV-Vis.....	60
4. Perhitungan.....	63
5. Foto Hasil Penelitian	67
6. Karakterisasi EDS.....	71
7. Karakterisasi FTIR.....	74
8. Karakterisasi SAA.....	78
9. Contoh Perhitungan Nilai K_1 dan K_2 berdasarkan Persamaan Orde Satu Semu dan Orde Dua Semu	82
10. Contoh Perhitungan Nilai Kapasitas Adsorpsi berdasarkan Model Persamaan Isotermal Langmuir dan Isotermal Freundlich	83

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan	Arti
MIP	<i>Molecular Imprinted Polymer</i> (Polimer bercetakan molekul)
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i>
DEHP	Di-(2-Etilheksil)ftalat
MMA	<i>Methacrylic Metil</i> (Metil metakrilat)
BPO	Benzoil Peroksida
TRIM	Trimetilpropan Trimetakrilat
TDI	<i>Tolerable Daily Intake</i>
PVC	<i>Poly Vinyl Chloride</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</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-Emmett-Teller
(TE)	Telah Ekstraksi
(BE)	Belum Ekstraksi
UE	<i>Uni Eropa</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
PVA	<i>Polyvinyl Acetate</i>

PE	<i>Polyethylene</i>
PU	<i>Polyurethane</i>
PAE	<i>Polyacrylic Ester</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
LC-MS	<i>Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pengemasan sebagai salah satu cara atau perlakuan pengamanan terhadap makanan ataupun bahan pangan. Pemakaian kemasan plastik dalam kehidupan sehari-hari hampir tidak dapat dihindari, termasuk penggunaan untuk kemasan makanan dan minuman (BPOM RI, 2011). Harga yang cukup murah dibandingkan bahan lain menjadi salah satu alasan penggunaan plastik cukup luas. Hal ini juga dapat menekan harga jual makanan yang dikemas. Plastik tidak hanya digunakan sebagai kemasan makanan, namun bahan plastik juga menjadi pilihan untuk kemasan botol minuman (Birzul dkk., 2019).

Sifat plastik dianggap sangat memberikan kemudahan dalam keseharian manusia. Oleh karena itu, sektor industri di seluruh dunia terdorong untuk menghasilkan lebih banyak produk berbahan plastik (Krisyanti, 2020). Meskipun penggunaan plastik dianggap praktis dan ekonomis, namun kemasan plastik mengandung senyawa kimia berupa zat aditif seperti, pemlastis, pewarna, dan lain-lain. Penggunaan yang kurang tepat dapat menyebabkan terjadinya migrasi zat-zat yang terdapat pada plastik dan akibatnya akan berdampak buruk bagi kesehatan manusia (BPOM RI, 2011).

Bahan utama dalam pembuatan plastik yaitu senyawa ftalat ester, di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) yang digunakan untuk membuat polivinil klorida lebih fleksibel dan dapat diproses. Produk konsumen mengandung DEHP, seperti perabot rumah tangga, bahan bangunan, bahan pembersih, tabung medis, dan bahan kemasan (Li dkk., 2017).

Ftalat dengan berat molekul yang lebih tinggi misalnya DEHP merupakan bagian terbesar dari sekitar 80% dari total ftalat diproduksi di seluruh dunia. Kelimpahan ftalat dalam ekosistem telah meningkatkan masalah kesehatan masyarakat dalam beberapa tahun terakhir, terutama setelah sifat mengganggu endokrin dari senyawa estrogenik ini disorot oleh penelitian. Penetrasi senyawa teratogenik dan karsinogenik ini ke dalam rantai makanan, air limbah dan ekosistem terjadi tidak hanya selama fase produksi tetapi selama penggunaan dan bahkan setelah pembuangan melalui pencucian dan penguapan. Ftalat, terutama efek karsinogenik dan teratogenik DEHP bertanggung jawab atas penurunan perkembangan organ pria dan kerusakan DNA (Zia dkk., 2014).

Environmental Protection Agency (EPA) Amerika Serikat telah memasukkan DEHP sebagai salah satu polutan prioritas lingkungan. DEHP juga terdaftar oleh masyarakat Eropa sebagai salah satu dari 33 zat berbahaya dalam air. Pengembangan metode baru untuk pemisahan DEHP secara selektif dan cepat dari air sangat penting untuk mencegah efek berbahaya DEHP pada lingkungan dan manusia. Terdapat banyak teknologi untuk menghilangkan DEHP dari limbah industri, termasuk pengolahan fisik, kimia, dan biologis (Li dkk., 2017).

Metode analisis DEHP saat ini sangat bervariasi sesuai dengan keunggulan masing-masing. Sebelum suatu senyawa dianalisis, tentunya dilakukan proses preparasi. Preparasi sampel dan isolasi analit merupakan tahap yang paling penting, menghabiskan banyak waktu, dan merupakan tahap yang memiliki kemungkinan paling besar untuk menjadi sumber ketidaktepatan suatu analisis (Yi dkk., 2013). Teknik preparasi sampel yang banyak digunakan dalam dua sampai tiga dekade terakhir yaitu *Solid Phase Extraction* (SPE) (Lasakova dan Jandera, 2009). SPE adalah teknik ekstraksi yang tersedia secara luas dan menggunakan sejumlah fase diam untuk mengekstrak analit dari berbagai macam matriks cairan yang berbeda.

Adapun keunggulan dari SPE yaitu mudah untuk digunakan, tidak membutuhkan waktu yang lama dan biasanya hanya memerlukan sejumlah kecil volume pelarut ekstraksi (Berthod dkk., 2014).

Faktor penting yang harus diperhatikan dalam proses ekstraksi menggunakan metode SPE adalah penggunaan adsorben yang tepat. Adsorben selektif yang telah banyak digunakan hingga saat ini adalah polimer bercetakan molekul atau lebih sering digunakan istilah *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) (Yang dkk., 2014; Vasapollo dkk., 2011). Menurut Walsh (2010), MIP merupakan suatu material dimana terdapat sisi aktif dalam polimer sintetik sehingga dapat mengenal molekul target secara selektif. Hal ini dapat terjadi karena adanya pembentukan matriks polimer pengikat silang dan monomer yang dapat berinteraksi. MIP dapat dikatakan sebagai material cerdas karena kemampuannya mengenal molekul target dengan baik (Surikumaran dkk., 2014). MIP memiliki keuntungan yaitu lebih murah untuk disintesis, selain itu MIP memiliki selektivitas dan afinitas yang tinggi terhadap molekul target yang digunakan dalam proses pencetakan. Polimer yang tercetak memiliki ketahanan fisik dan ketahanan terhadap peningkatan suhu dan tekanan (Vasapollo dkk., 2011).

Sintesis MIP dapat dilakukan dengan cara *self-assembly* antara monomer fungsional dengan molekul cetakan (*template*) dalam larutan yang diikuti dengan kopolimerisasi monomer fungsional dengan sejumlah besar molekul pengikat silang yang sesuai. Setelah polimer terbentuk, molekul cetakan dilepaskan kembali dengan menggunakan pelarut yang sesuai atau dengan pemanasan sehingga akan dihasilkan rongga atau ruang kosong yang mirip dengan bentuk molekul cetakan (Jin and Kyung, 2005).

Sintesis MIP dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi dengan melibatkan molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang, inisiator dan pelarut. Salah

satu faktor penting dalam sintesis MIP adalah rasio mol antara molekul cetakan dan monomer fungsional yang digunakan (Saputra dkk., 2013)

Monomer yang sering digunakan dalam pembuatan MIP adalah metil metakrilat (MMA) karena monomer ini dapat bertindak sebagai akseptor ikatan hidrogen dengan molekul cetakan (Hasanah dkk., 2019). Pengikat silang atau *crosslinker* juga memegang peranan penting dalam sintesis MIP karena dapat memengaruhi hasil akhir MIP yang disintesis (Fauziah, 2016). Salah satu bahan pengikat silang yang dapat digunakan dalam sintesis MIP adalah trimetilpropan trimetilkrilat (TRIM). TRIM unggul dalam beberapa aplikasi karena TRIM memiliki densitas yang tinggi dan terbuat dari gabungan tiga monomer (Walsh, 2010). TRIM sebagai pengikat silang menyebabkan polimer lebih kaku, susunan struktur, dan situs pengikatan yang lebih efektif (Vasapollo dkk., 2011).

Beberapa metode dapat digunakan untuk sintesis MIP seperti: polimerisasi presipitasi, polimerisasi ruah, polimerisasi suspensi, pembengkakan polimerisasi, polimerisasi miniemulsi, dan polimerisasi emulsi cangkang inti (Jin dkk., 2013). Shaikh dkk. (2012) telah melakukan sintesis MIP bercetak DEHP dengan menggunakan metode polimerisasi ruah namun sekitar 15% MIP yang dihasilkan tampak menggumpal sehingga mengurangi kapasitas adsorpsinya. Fauziah dkk. (2021) juga telah melakukan sintesis MIP bercetak DEHP dengan menggunakan pengikat silang EDGMA dan metode polimerisasi presipitasi. Metode polimerisasi presipitasi sering digunakan dalam sintesis MIP. Metode ini mudah dan sesuai untuk memperoleh MIP dengan ukuran partikel yang seragam (sekitar 0,3-10 μm), persentase hasil polimer yang tinggi, dan konstanta afinitas yang tinggi. Keunggulan dari metode polimerisasi presipitasi yaitu kesederhanaan persiapan, kurangnya kebutuhan stabilisator atau zat tambahan lainnya. Polimerisasi presipitasi juga diterapkan dalam berbagai bidang lain seperti untuk persiapan partikel polimer dengan struktur internal yang menarik, tampilan elektroforesis dan

polimer yang responsif terhadap lingkungan. Metode polimerisasi presipitasi dikembangkan oleh Stover (Pardeshi dan Singh, 2016).

Berdasarkan uraian di atas, penelitian tentang sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul DEHP dengan menggunakan monomer MMA dan pengikat silang TRIM melalui metode polimerisasi presipitasi akan dilakukan untuk memperoleh polimer bercetakan DEHP. MIP yang terbentuk akan digunakan sebagai adsorben pada proses ekstraksi maupun aplikasi lainnya, misalnya sebagai material atau bahan sensor kimia. MIP yang dihasilkan dikarakterisasi morfologi permukaannya dengan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM), komposisi unsur penyusunnya dengan instrumen *Energy Dispersive 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 DEHP yang dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dari penelitian ini adalah:

1. bagaimana hasil *molecularly imprinted polymers* (MIP) atau polimer bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) yang disintesis menggunakan kombinasi metil metakrilat (MMA) dan pengikat silang trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi?
2. bagaimana morfologi permukaan, komposisi unsur penyusun, gugus fungsi, luas permukaan, volume, dan diameter pori dari MIP dan NIP yang disintesis?
3. bagaimana model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP?
4. bagaimana kapasitas adsorpsi MIP terhadap DEHP?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud dari penelitian ini adalah melakukan sintesis polimer bercetakan molekul atau *molecularly imprinted polymers* (MIP) di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) yang disintesis menggunakan kombinasi metil metakrilat (MMA) dan pengikat silang trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi.

1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. melakukan sintesis polimer bercetakan molekul di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) menggunakan kombinasi metil metakrilat (MMA) dan pengikat silang trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi.
2. melakukan karakterisasi morfologi permukaan dengan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM), komposisi unsur penyusun dengan instrumen *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS), gugus fungsi dengan instrumen *Fourier Transform Infrared* (FTIR), luas permukaan, volume, dan diameter pori dengan instrumen *Surface Area Analyzer* (SAA) dari MIP dan NIP yang disintesis.
3. menentukan model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP.
4. menentukan kapasitas adsorpsi MIP terhadap DEHP.

1.4 Manfaat Penelitian

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

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kemasan Makanan Berbahan Plastik dan Potensi Bahayanya

Plastik merupakan bahan yang banyak digunakan di berbagai industri dan keperluan rumah tangga. Produksi plastik global pada tahun 2019 mencapai 359 juta ton, mengalami peningkatan sebesar 3,2% dibandingkan produksi tahun sebelumnya (Plastic Europe, 2019). Kebergantungan pada material berbahan plastik sangat tinggi, hampir setiap aktifitas menggunakan plastik sebagai suatu kebutuhan misal sebagai wadah belanjaan, tempat makanan, minuman dan lain sebagainya. Penggunaan plastik cukup luas karena harganya cukup murah dibandingkan bahan lain. Hal ini menjadi salah satu alasan penggunaan plastik sebagai kemasan makanan untuk menekan harga jual makanan. Plastik memiliki banyak keunggulan dibandingkan dengan bahan lainnya, termasuk praktis, tahan karat, dan ringan dalam penggunaannya (Birzul dkk., 2019; Fatimura, 2020).

Plastik yang diproduksi selain menggunakan monomer yang merupakan bahan dasar pembuatan plastik, juga menggunakan bahan aditif yang berfungsi untuk memberikan karakteristik atau sifat-sifat tertentu pada plastik. Plastik mempunyai sifat fleksibel, karena pada proses produksinya ditambahkan bahan pemlastis. Salah satu bahan kimia yang banyak digunakan sebagai pemlastis adalah senyawa ftalat, misalnya dibutil ftalat (DBP) dan di-2-etilheksil ftalat (DEHP) (Irawan and Supeni, 2013). Produksi ester ftalat mencapai lima juta ton per tahun dan digunakan sebagai pemlastis dalam polimer polivinil klorida (PVC), polivinil asetat (PVA), polietilena (PE), poliuretan (PU) dan produk lainnya

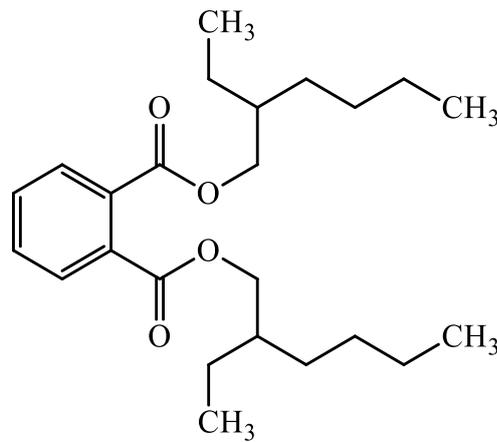
(Liu dkk., 2009). Produksi DEHP mencapai dua juta ton per tahun di Amerika Serikat. DEHP mendapat perhatian khusus sejak ditemukannya DEHP yang termigrasi ke dalam jaringan tubuh manusia akibat penggunaan peralatan medis berbahan plastik (Halden, 2010). Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Guo dkk., (2010) terkait uji migrasi komponen penyusun polimer plastik, terbukti terjadinya migrasi ftalat ke dalam bahan makanan ataupun minuman. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses migrasi, antara lain: (1) jenis dan konsentrasi bahan kimia yang terkandung dalam kemasan, (2) sifat alamiah pangan atau pilihan larutan simulasi pangan disertai kondisi saat terjadi kontak (suhu dan lama kontak), (3) ketebalan kemasan, dan (4) sifat intrinsik bahan kemasan (*inert* atau tidak) (Budiawan, 2004 dan Crompton, 2007).

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

Di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP) adalah bahan kimia yang telah tersebar luas di lingkungan. DEHP adalah *plasticizer* utama untuk membuat polivinil klorida lebih fleksibel dan dapat diproses. Berbagai produk konsumen mengandung DEHP, seperti perabot rumah tangga, bahan bangunan, bahan pembersih, tabung medis, dan bahan kemasan. DEHP dapat dengan mudah terlepas dari berbagai bahan plastik ke lingkungan karena hanya terdispersi secara fisik dalam polimer PVC dan tidak terikat secara kimia (Li dkk., 2017).

Senyawa DEHP biasa juga disebut bis(2-etilheksil)ftalat atau dioktilftalat (DOP). Senyawa DEHP tidak berwarna dan hampir tak berbau, titik didih 384 °C, titik leleh -55 °C, densitas 0,981 gcm⁻³ pada suhu 25 °C, kelarutan dalam air 0,27 mgL⁻¹ pada suhu 25 °C, sedikit larut dalam karbon tetraklorida, larut dalam darah dan cairan yang mengandung lipoprotein. Senyawa DEHP terdiri atas sepasang

ester dengan delapan karbon yang terhubung dengan cincin asam benzena-dikarboksilat dengan berat molekul $390,56 \text{ g mol}^{-1}$ dan rumus kimia $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$. DEHP tidak terikat secara kimia dengan polimer, yakni hanya berupa gaya Van der Waals lemah dan ikatan hidrogen antara molekul cetakan DEHP dengan segmen polimer. Struktur senyawa DEHP dapat dilihat pada Gambar 1 (Rowdhwal dan Chen, 2018; Patrick, 2005; ATSDR, 2002).



Gambar 1. Struktur senyawa di-(2-etilheksil)ftalat (Rowdhwal dan Chen, 2018).

DEHP juga terdaftar oleh masyarakat Eropa sebagai salah satu dari 33 zat berbahaya dalam air (Li dkk., 2017). Penelitian sebelumnya telah mengungkapkan bahwa paparan *polyacrylic ester* (PAE) dosis tinggi tertentu akan menyebabkan sistem reproduksi, sistem endokrin, dan organ sistem pencernaan pada hewan pengerat atau hewan percobaan lainnya terganggu. Selain itu, telah dilaporkan bahwa senyawa dengan berat molekul lebih besar seperti di-(2-etilheksil)ftalat (DEHP) berpotensi bersifat karsinogen pada manusia. Mempertimbangkan penyebaran PAE yang luas dan potensi bahaya bagi kesehatan manusia dan lingkungan, Uni Eropa, Amerika Serikat, Jepang dan Cina telah memasukkannya ke dalam daftar “polutan prioritas” (Wei dkk., 2018).

DEHP dalam kemasan makanan plastik dapat bermigrasi ke dalam makanan dan ditemukan dalam makanan yang dikemas dengan konsentrasi sekitar 2-5 ppm. Asupan harian manusia dari dietil ftalat yang berasal dari makanan diperkirakan sekitar 4 mg, sedangkan paparan tahunan dari air minum yang terkontaminasi diperkirakan cukup rendah (0,0058 mg/tahun/orang) (Jeddi dkk., 2018). *Environmental Protection Agency* (EPA) telah menyatakan bahwa senyawa ftalat termasuk toksik bagi manusia (US EPA, 2012). Ambang batas migrasi yang telah diatur oleh EPA sebesar 6 ppb. Pemerintah Indonesia melalui Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) juga telah membuat aturan mengenai batasan migrasi beberapa senyawa ftalat ke dalam bahan pangan yaitu DEHP diizinkan digunakan dengan persyaratan batas migrasi $1,5 \text{ mgL}^{-1}$ (BPOM, 2011; Amin, 2009).

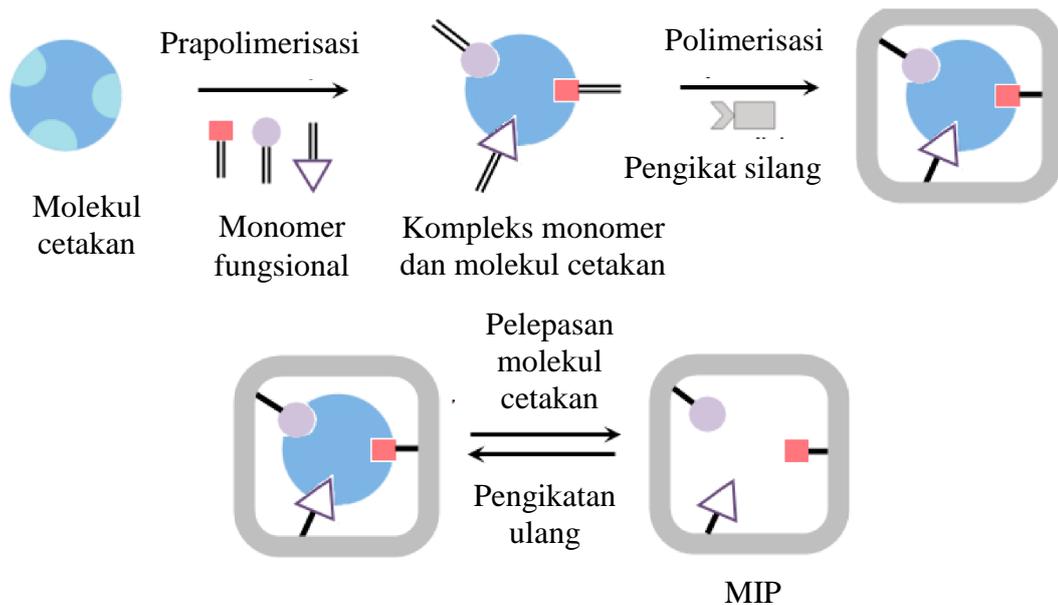
2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP)

Molecularly imprinted polymers (MIP) adalah bahan yang memiliki sifat pengenalan terhadap molekul target karena sesuai molekul cetakannya. Pencetakan didasarkan pada pengaturan awal kompleks monomer fungsional molekul cetakan dalam pelarut. MIP memiliki gugus pengikat dalam rongga polimer berpori yang disesuaikan dengan bentuk, ukuran, dan struktur kimia molekul cetakan. Oleh karena itu, MIP dapat secara selektif mengenali molekul target dalam sistem yang kompleks (Li dkk., 2017).

Material MIP merupakan material baru dan dikenal memiliki kemampuan biomimetik yang berfungsi sebagai peniru molekul target yang dapat mengikat (Sallergen, 2001). Molekul target dapat diekstraksi kembali setelah diikat oleh material MIP dan diperoleh ekstrak dengan kemurnian tinggi.

Material MIP memiliki kemampuan mengekstraksi senyawa target dengan lebih baik dan selektif serta tahan kondisi dibandingkan dengan adsorben konvensional (He dkk., 2007).

Komponen-komponen pada *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) yaitu monomer fungsional, pengikat silang, porogen, inisiator dan molekul cetakan (Li dkk., 2012). Metode pencetakan molekul umumnya dibagi ke dalam kategori; kovalen dan non-kovalen yang bergantung pada sifat interaksi yang dikembangkan antara molekul cetakan dan monomer selama sintesis. Pencetakan yang dihasilkan dari interaksi molekul cetakan dengan monomer fungsional dalam larutan dapat melalui ikatan non-kovalen (Chapuis dkk., 2004). Proses sintesis MIP meliputi polimerisasi monomer fungsional dan pengikat silang di sekeliling molekul cetakan (Chen, 2016). Sorben dibuat dengan proses polimerisasi monomer yang memiliki interaksi baik dengan molekul cetakan agar dapat membentuk kompleks monomer cetakan yang stabil. Proses polimerisasi ini diinisiasi oleh inisiator yang dapat berupa suatu radikal bebas yang mengambil elektron bebas dari monomer, sehingga monomer relatif tidak stabil dan reaktif bergabung/berikatan dengan monomer-monomer lainnya. Sisi pengenalan spesifik dapat diperoleh karena digunakan molekul cetakan dari target yang diinginkan, sehingga monomer saling berikatan di sekitar molekul cetakan, kemudian diikat oleh pengikat silang (Vasapollo, 2011). Pengikat silang digunakan untuk membuat ikatan yang menghubungkan rantai polimer satu dengan yang lain untuk membentuk polimer yang kaku (*rigid*) (Alexander dkk., 2006). Tahapan pembentukan MIP dapat ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Proses sintesis MIP (Saylan dkk., 2019)

2.4 Komponen Polimer Bercetakan Molekul

Komponen utama dalam sintesis MIP yaitu molekul cetakan, monomer fungsional, pengikat silang, inisiator serta pelarut porogenik (Advincula, 2011).

a. Molekul cetakan

Molekul cetakan memiliki peran mendasar dalam proses pencetakan molekul, struktur molekul menentukan jenis monomer fungsional yang akan digunakan dalam sintesis, karena ikatan kimia antara keduanya memperkuat interaksi antar molekul. Molekul cetakan harus baik secara kimia di bawah kondisi polimerisasi dan stabil di bawah kondisi sintesis (Freitas, 2015).

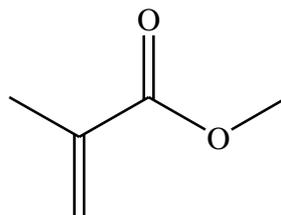
Molekul cetakan terikat pada polimer melalui ikatan kovalen atau non-kovalen. Ikatan non-kovalen yang lebih disukai, karena sisi pengikatannya lebih heterogen sehingga MIP yang dihasilkan lebih bervariasi dan interaksi pengikatannya lebih lemah sehingga mudah diputuskan dibanding pengikatan tipe kovalen (Syu dkk., 2005).

b. Monomer

Monomer fungsional merupakan bahan penting yang dibutuhkan dalam produksi MIP karena bertanggungjawab untuk mengikat molekul yang ditargetkan dalam rongga. Pada saat sintesis MIP dilakukan, rantai monomer vinil mengalami reaksi adisi dengan penambahan inisiator, dan reaksi polimerisasi kemudian dihubungkan karena ditambahkan pengikat silang (Tahir dkk., 2012). Pembentukan MIP dengan ikatan non-kovalen harus menggunakan monomer fungsional yang sesuai dengan keasaman molekul cetakan, yaitu dengan menggunakan monomer yang berlawanan dengan molekul cetakan (Lorenzo dan Concherio, 2013).

Monomer fungsional memiliki peranan untuk membentuk kompleks prepolimerisasi bersama molekul cetakan dengan menyediakan gugus fungsional, oleh karena itu, pemilihan monomer fungsional merupakan salah satu faktor penentu kuat lemahnya interaksi dengan molekul cetakan (Chen dkk., 2016). Monomer fungsional terdiri atas dua unit yaitu unit pengenalan karena berikatan dengan molekul cetakan sebagai pengenalan, dan unit terpolimerisasi yaitu yang akan berikatan dengan monomer lainnya membentuk suatu polimer (Fasihi dkk., 2011).

Monomer fungsional yang sering digunakan untuk sintesis MIP yaitu metil metakrilat yang dapat bertindak sebagai akseptor ikatan hidrogen dengan molekul cetakan selama proses polimerisasi (Hasanah dkk., 2019). Struktur monomer fungsional MMA ditunjukkan pada Gambar 3.

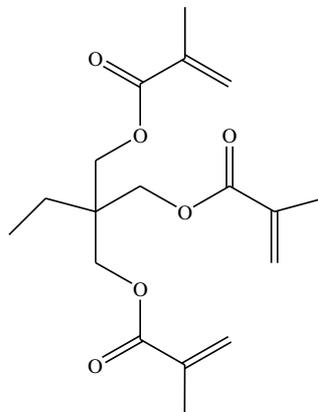


Gambar 3. Struktur metil metakrilat (MMA) (Yan dan Row, 2006)

c. Pengikat Silang

Pengikat silang merupakan senyawa organik yang ditambahkan dalam campuran polimerisasi, yang berfungsi untuk memperbaiki struktur polimer yang tersusun dari monomer disekitar molekul cetakan yang ada (Adumitrachioaie dkk., 2018). Selektifitas dari polimer bercetakan molekul dipengaruhi oleh jenis dan jumlah agen pengikat silang yang digunakan. Pengikat silang berperan penting untuk mengontrol morfologi matriks polimer, baik jenis gel, berpori besar atau bubuk mikrogel. Selain itu, pengikat silang juga berguna untuk menstabilkan sisi pengikat (Yan dan Row, 2006).

Salah satu bahan pengikat silang yang sering digunakan dalam sintesis MIP adalah TRIM. TRIM unggul dalam beberapa aplikasi karena TRIM memiliki densitas yang tinggi dan terbuat dari gabungan tiga monomer (Walsh, 2010). TRIM sebagai pengikat silang menyebabkan polimer lebih kaku, susunan struktur, dan situs pengikatan yang lebih efektif. Pada penelitian lain telah diamati bahwa, jenis pengikat silang sangat mempengaruhi ukuran akhir dan hasil nanopartikel MIP, seperti penggunaan divinilbenzen sebagai pengikat silang, partikel MIP polidisersi diperoleh dalam hasil yang rendah. Sedangkan, penggunaan pengikat silang TRIM menyebabkan nanopartikel bentuknya seragam dan diperoleh hasil yang tinggi yakni 90% (Vasapollo dkk., 2011). Struktur TRIM ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) (Vasapollo dkk., 2011)

d. Pelarut Porogenik

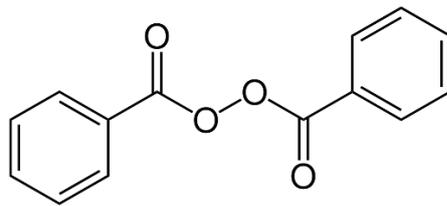
Pelarut porogenik memiliki peran penting dalam pembentukan struktur polimer bercetakan molekul yang besar. Pelarut porogenik harus dapat melarutkan molekul cetakan, inisiator, pengikat silang dan monomer. Pelarut porogenik sebaiknya memiliki tingkat kepolaran yang rendah untuk menurunkan gangguan dalam proses interaksi antara molekul cetakan dan monomer (Yan dan Row, 2004).

Volume pelarut porogenik yang digunakan akan mempengaruhi kelarutan campuran monomer-molekul cetakan dan porositas polimer. Semakin banyak volume yang digunakan maka diameter pori yang dihasilkan akan semakin besar dan akses analisis masuk ke dalam rongga akan lebih baik, akan tetapi terjadi pengecilan ukuran. (Puoci dkk., 2008). Pelarut porogenik yang memiliki kelarutan rendah dapat terpisah lebih awal dan cenderung membentuk pori-pori yang lebih besar. Sebaliknya, pelarut porogenik yang memiliki kelarutan tinggi lebih cenderung membentuk pori-pori yang kecil dan luas permukaan yang lebih besar (Cormack dan Elorza, 2004).

e. Inisiator

Proses polimerisasi diinisiasi oleh inisiator, berupa suatu radikal bebas yang mengambil elektron bebas dari monomer, sehingga monomer relatif tidak stabil dan reaktif bergabung/berikatan dengan monomer-monomer lainnya (Vasapollo, 2010). Inisiator dapat diklasifikasikan dalam tiga kelas utama yaitu inisiator termal, inisiator redoks dan foto-inisiator (Adumitrachioaie dkk., 2018). Tingkat dan cara penguraian inisiator terhadap radikal dapat dipicu dan dikendalikan dengan pemanasan, pemaparan cahaya dan cara kimia atau elektrokimia disesuaikan dengan sifat kimianya (Yan dan Row, 2006). Sebagai contoh, inisiator benzoil

peroksida (BPO) merupakan bahan yang bersifat oksidator jika kontak dengan bahan organik atau bahan lain yang dapat teroksidasi, dapat menimbulkan api dan eksplosif. Rumus molekul $(C_6H_5CO)_2O_2$ dengan berat molekul $242,22 \text{ g mol}^{-1}$, titik didih: dekomposisi, titik leleh: $103,5^\circ\text{C}$, bentuk butir putih, kristal padat, tak berasa dan tak berwarna (Wahyuni, 2003). Struktur inisiator BPO ditunjukkan pada Gambar 5.

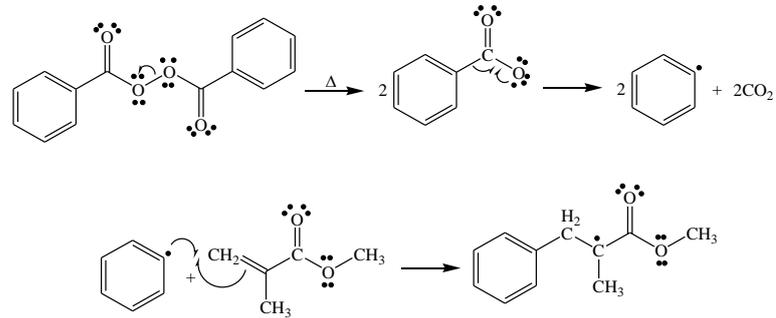


Gambar 5. Inisiator Benzoyl Peroksida (BPO) (Wahyuni, 2003)

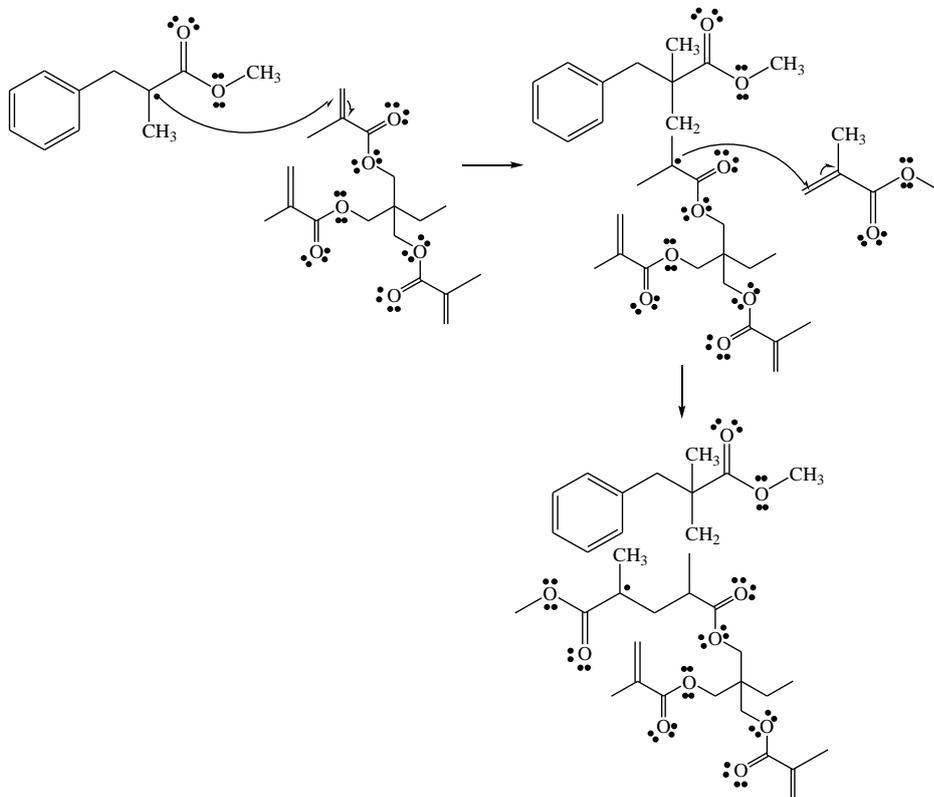
2.5 Polimerisasi

Polimerisasi merupakan suatu jenis reaksi kimia dimana monomer-monomer bereaksi untuk membentuk rantai yang besar berupa polimer (Cowd, 1991). Menurut Steven (2001), polimer berasal dari bahasa Yunani yaitu *poly*, yang berarti banyak, dan *mer*, yang memiliki arti satuan atau bagian. Polimer memiliki ciri utama yaitu berantai panjang dan memiliki massa molekul yang besar. Polimer terbentuk karena bergabungnya sejumlah besar molekul kecil, yang disebut monomer. Proses bergabungnya monomer membentuk polimer dikenal dengan istilah polimerisasi. Polimerisasi didefinisikan sebagai reaksi kimia yang terjadi antara dua atau lebih zat bergabung dengan bantuan panas atau pelarut membentuk molekul dengan berat molekul tinggi (Kaushik dkk., 2016). Polimerisasi terjadi melalui tiga tahap yaitu penyusunan (inisiasi), perpanjangan rantai (propagasi) dan penghentian (terminasi) (Freitas, 2015). Contoh ketiga tahap polimerisasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.

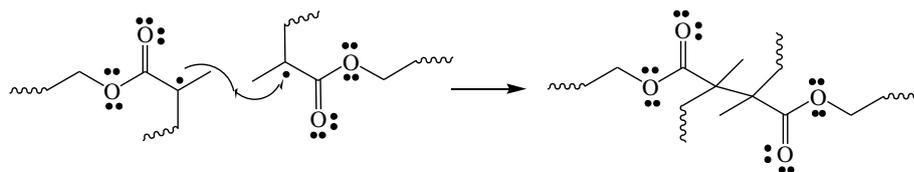
Tahap inisiasi



Tahap propagasi



Tahap terminasi



Gambar 6. Tiga tahap polimerisasi (inisiasi, propagasi dan terminasi) (Walsh, 2010)

Polimerisasi dapat dilakukan dengan banyak metode yang tersedia. Beberapa metode yang dapat digunakan untuk sintesis MIP adalah: polimerisasi presipitasi, polimerisasi ruah, polimerisasi suspensi, pembengkakan polimerisasi, polimerisasi miniemulsi, dan polimerisasi emulsi cangkang inti (Jin dkk., 2013). Berdasarkan sumbernya, polimer terdiri dari dua jenis yaitu polimer alam dan polimer sintetik. Polimer alam yaitu polimer yang terbentuk karena proses alamiah seperti karet alam, selulosa yang berasal dari tumbuhan, wol yang berasal dari hewan serta asbes yang berasal dari mineral. Sedangkan, polimer sintetik merupakan polimer yang dibuat melalui serangkaian proses kimia seperti nilon, plastik, poliester (Stevens, 2001).

2.6 Metode Polimerisasi Presipitasi

Polimerisasi presipitasi adalah metode pembuatan mikrosfer polimer dengan kontrol yang memadai dari bentuk morfologi produk. Metode polimerisasi presipitasi ini dilakukan dengan cara menumbuhkan rantai polimer dalam pelarut. Pertumbuhan rantai polimer yang semakin panjang akan menyebabkan polimer tersebut semakin tidak larut dalam media organik. Polimer akhirnya akan mengendap setelah mencapai masa kritis. Metode polimerisasi presipitasi merupakan metode polimerisasi yang baik digunakan dan menghasilkan produk yang banyak dengan permukaan bersih, halus dan memiliki ukuran partikel yang seragam. Keuntungan dari metode ini yaitu persiapannya sederhana, kurangnya kebutuhan stabilisator atau zat tambahan lainnya. Oleh karena itu, metode presipitasi banyak digunakan untuk sintesis MIP (Pardeshi dan Singh, 2016).

Metode presipitasi dilakukan dengan cara yang hampir sama dengan metode ruah namun metode presipitasi tidak melakukan penggerusan polimer yang dihasilkan karena struktur polimer akan rusak dengan penggerusan. Perbedaan

lainnya yaitu pada metode presipitasi menggunakan pelarut yang lebih banyak (Cacho dkk, 2004).

2.7 Karakterisasi pada MIP

Keberhasilan sintesis MIP dapat diketahui melalui karakterisasi struktur dan sisi pengikatan MIP. Karakterisasi struktur dari MIP dilakukan dengan instrumen *Fourier Transform Infra-red (FTIR)*, *Surface Area Analyzer (SAA)* dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)*.

Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan untuk membuktikan bahwa polimer dapat terbentuk dan gugus-gugus fungsi pada polimer dapat diketahui (Shi dkk., 2007). Instrumen *Fourier Transform Infrared (FTIR)* dapat mengidentifikasi gugus fungsi dan jenis ikatan antara monomer dan molekul cetakan. Penting untuk mencocokkan ikatan antara monomer dan molekul cetakan untuk memaksimalkan pembentukan kompleks (Yan dan Row, 2006). Instrumen SEM-EDS diperlukan untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi unsur penyusun MIP (Fauziah, 2016). Karakterisasi MIP dengan *Surface Area Analyzer (SAA)* dilakukan untuk memperoleh informasi mengenai luas permukaan, volume, dan diameter pori. Instrumen ini digunakan dengan prinsip adsorpsi dan desorpsi gas nitrogen untuk memperoleh luas permukaan, volume, dan diameter pori sampel. Luas permukaan spesifik, diameter, dan volume rata-rata pori dihitung menggunakan model isoterm Brunauer, Emmet, dan Teller (BET) (Yang dkk., 2015).

2.8 Aplikasi MIP

Aplikasi MIP telah banyak digunakan dalam bidang kimia analitik, misalnya untuk identifikasi antibiotik dalam sampel makanan dan lingkungan,

dalam aplikasi farmasi, penemuan dan pemurnian obat, analisis makanan, analisis lingkungan dan biologis, dan lain-lain (Uzuriaga dkk., 2016; Kazemi dkk, 2016; Guc dan Schroeder, 2017). Kemudahan dalam preparasinya menjadikan MIP sebagai salah satu bidang penelitian yang patut untuk dikembangkan (Moral dan Mayes, 2003).

MIP cocok digunakan pada kolom kromatografi sebagai fase diam dalam proses pemisahan senyawa dalam sampel. Metode kromatografi, termasuk *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), *Liquid Chromatography Mass Spectrometry* (LC-MS) dan *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS), dapat memberikan identifikasi struktur molekul dari molekul yang diadsorpsi (Zhao dan Shen, 2015). Selain itu, material MIP dikembangkan sebagai sensor elektrokimia, sensor resonansi permukaan plasmon dan sensor *Quartz Crystal Microbalance* (QCM)(Szatkowska dkk., 2013; Malik dkk., 2017).

2.9 Adsorpsi

Adsorpsi adalah terserapnya suatu zat (molekul atau ion) pada permukaan adsorben. Mekanisme adsorpsi digambarkan sebagai proses dimana molekul yang semula ada pada larutan, menempel pada permukaan adsorben secara fisika. Suatu molekul dapat teradsorpsi jika gaya adhesi antara molekul adsorbat dengan molekul adsorben lebih besar dibanding dengan gaya kohesi pada masing-masing molekul (Bassett, 1994). Alberty dan Daniel (1987), mendefinisikan adsorpsi sebagai fenomena yang terjadi pada permukaan. Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat.

Adsorpsi fisika adalah proses dimana interaksi antara adsorben dengan adsorbat melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya van der Waals, sedangkan adsorpsi kimia terjadi jika interaksi antara adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia. Adsorpsi kimia terjadi jika interaksi intermolekul melibatkan gaya elektrostatis dan ikatan kovalen. Pada adsorpsi kimia, ikatan kimia yang kuat terbentuk akibat adanya pemakaian bersama elektron antara adsorbat dan adsorben (Zhang dkk., 2018).

Kemampuan adsorpsi ditentukan dari penggunaan variasi waktu adsorpsi dan pH. Persamaan yang digunakan adalah sebagai berikut (Zhou dkk., 2016):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

dimana q_e adalah banyaknya jumlah yang teradsorpsi (mg/g), V adalah volume larutan (L), C_0 adalah konsentrasi awal larutan (mg/L), C_e adalah konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi (mg/L), dan m adalah massa MIP yang digunakan (g) (Zhou dkk., 2016).

Model isotermal yang dapat digunakan untuk menentukan kapasitas adsorpsi adalah model isotermal Langmuir dan model isotermal Freundlich (Day dan Underwood, 2002). Persamaan isotermal Langmuir dan Freundlich ditunjukkan pada persamaan (2) dan (3) berturut-turut (Wijayanti dkk., 2018).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (2)$$

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

Keterangan:

C_e = Konsentrasi akhir (mg/L)

q_e = Jumlah zat teradsorpsi saat kesetimbangan (mg/g)

Q_o	= Kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)
k_f	= Kapasitas adsorpsi (mg/g)
b	= Konstanta Langmuir (L/mg)
$\frac{1}{n}$	= Konstanta Freundlich menyatakan faktor heterogenitas

2.10 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adalah penggambaran tentang laju reaksi atau kecepatan saat proses terjadinya reaksi (Yusof dkk., 2010). Kinetika adsorpsi merupakan penggambaran laju yang meliputi waktu adsorpsi dan menyatakan tingkat kecepatan penyerapan yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat (Muna, 2011). Kinetika adsorpsi bergantung pada luas permukaan adsorben, jenis pelarut, ukuran partikel, suhu, jenis gugus fungsi dan konsentrasi. Kemampuan pengikatan yang tinggi pada matriks polimer dari gugus fungsi dapat meningkatkan kecepatan reaksi secara keseluruhan (Allen dkk., 2004).

Orde reaksi menyatakan kebergantungan laju reaksi pada konsentrasi suatu zat yang bereaksi. Orde reaksi ditentukan secara eksperimen dan diatur oleh mekanisme reaksi tersebut yaitu dari jumlah spesies yang bertumbukan selama reaksi terjadi. Orde reaksi tidak berhubungan dengan stoikiometri reaksi. Perhitungan laju reaksi menggunakan persamaan orde satu semu ditunjukkan pada persamaan (5) (Yavus dkk., 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Keterangan:

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

Setelah diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal $q_t = 0$ pada $t = 0$ dan $q_t = q_t$ pada

$t = t$, maka terbentuk persamaan (6) (Fauziah, 2016):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 \frac{t}{2,303} \quad (5)$$

Selain persamaan di atas, persamaan orde dua semu ditunjukkan dalam persamaan (7):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Keterangan:

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

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

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (7)$$

atau dapat dituliskan seperti persamaan (9):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

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

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah di(2-etilheksil)ftalat (DEHP) 99,5% (Sigma Aldrich), metil metakrilat 99% (MMA) (Sigma Aldrich), trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) (Sigma Aldrich), benzoil peroksida (BPO) (Sigma Aldrich), toluena, aseton, metanol (Grade HPLC), asam asetat p.a, gas nitrogen, kertas saring *Whattman* no. 41, aluminium foil, kertas tisu, dan akuades.

3.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan gelas yang lazim digunakan di laboratorium, neraca analitik, *shaker*, *water bath*, sonikator, oven, botol, mikropipet 100 dan 1000 μL , spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) (Shimadzu, IRPrestige21), spektrofotometer *Ultra Violet Visible* (UV-Vis) (Shimadzu, UV-2600), *Surface Area Analyzer* (SAA) (NOVA, 1200e), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) (JEOL, JSM-6510 LA).

3.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dimulai pada bulan Januari-April 2022 di Laboratorium Kimia Fisika dan Laboratorium Kimia Terpadu, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro dan Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI).

3.4 Prosedur Penelitian

Prosedur kerja dalam penelitian ini dibagi dalam beberapa tahap yaitu sintesis MIP dan NIP, karakterisasi MIP, optimasi MIP (pengaruh waktu dan