

Skripsi

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL STIGMASTEROL
DENGAN METODE POLIMERISASI PRESIPITASI**

FENTI SAMPE SIALLA'

H311 14 012



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2019**



Optimization Software:
www.balesio.com

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
POLIMER BERCETAKAN MOLEKUL STIGMASTEROL
DENGAN METODE POLIMERISASI PRESIPITASI**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains*

Oleh:

**FENTI SAMPE SIALLA'
H311 14 012**



MAKASSAR

2019



SKRIPSI

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI
POLIMER BERCETAKAN STIGMASTEROL
DENGAN METODE POLIMERISASI PRESIPITASI**

Disusun dan diajukan oleh:

**FENTI SAMPE SIALLA'
H311 14 012**

Skripsi ini telah diperiksa dan disetujui oleh:

Pembimbing Utama



St. Fauziah, M.Si.

19720202 199903 2 002

Pembimbing Pertama



Dr. Paulina Taba, M. Phil.

NIP. 19571115 198810 2 001



PRAKATA

Segala Puji Syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yesus atas segala berkat dan anugerah-Nya yang selalu ada dalam setiap langkah hidup saya dan juga dalam pendidikan saya. Puji Tuhan karena pada saat ini saya dapat menyelesaikan Laporan Hasil Penelitian ini dengan baik. Dalam penyelesaian laporan ini saya mengalami banyak kendala dan atas bantuan berbagai pihak saya dapat melalui masalah tersebut.

Terima kasih kepada papa **Semuel Sampe** dan mama **Elisabeth Sonda** yang selalu mendukung saya dalam Doa dan tak pernah mengenal lelah dalam membimbing saya sampai saat ini. Terima kasih atas perjuangan mama dan papa dalam mencari nafkah dan biaya untuk saya. Terima kasih juga kepada adikku **Aprianto Soni Sialla'** dan **Resky Sialla'** yang selalu menjadi motivasi saya dalam menyelesaikan studi sesegera mungkin. Terima kasih kepada kakakku **Novaria Mangea, Joy Nandri Taebenu, Adam** dan **Irianto Alsaidi** yang juga membantu saya dalam pemberian motivasi dan juga membantu saya dalam hal materi.

Terima kasih saya ucapkan kepada **Ibu St. Fauziah, S.Si, M.Si** sebagai pembimbing utama dan **Ibu Dr. PaulinaTaba, M.Phil** selaku pembimbing pertama saya yang tidak pernah lelah dalam membimbing dan memikirkan apa yang harus saya lakukan dalam penelitian ini. Terima kasih untuk waktu dan segala jerih payah Ibu selama ini.

Dalam penyelesaian laporan ini terutama dalam penelitian saya dibantu
bagai pihak baik moral maupun moril

Terima kasih kepada:



1. Kepada panel penelitian saya **Ayu Hartina** yang selalu bersama saya dalam melalui suka duka penelitian. Terima kasih untuk pemikiran baik selama ini.
 2. Kepada **Bapak Dr. ABD. Karim, M.Si** selaku Ketua Prodi Kimia FMIPA UNHAS.
 3. Kepada **Ibu Dr. Rugaiyah, M.Si, Bapak Drs. L. Musa Ramang, M.Si, Ibu Syadza Firdausiah, M.Sc dan Bapak Dr. Syahrudin Kasim, M.Si** selaku penguji yang telah memberi saran dalam penelitian.
 4. Seluruh sivitas **Laboratorium Kimia Fisika**, terima kasih kepada teman-teman peneliti LKF (**Nova, Risma, Widya, Kiki, Uni, Putpang, Ridha, Kak Edar dan Kak Rusman**) Para dosen LKF (**Bapak Muhammad Zakir dan Bapak Hayat Kasim**), Analis (**Bapak Sugeng Asropin dan Ibu Kartini**).
 5. **KMF MIPA UNHAS, KMK FMIPA UNHAS** khususnya teman **PREKURSOR 2014, PMKO Filadelfia MIPA_Farmasi** yang mengajar saya berorganisasi selama di UNHAS.
 6. Teman-teman **Kho5ong (Helen, Indrawati, Ayu, Anti dan Rani)** yang banyak mendukung saya dalam pendidikan terkhusus penelitian dan penyelesaian laporan hasil penelitian.
 7. Saudaraku **Pemuda Pantan Sangalla' (Enti, Natan, Yonas, Riska, Lia, Hery, Yafet dan Sri)** yang tak pernah lelah menanyakan kapan saya hasil dan sidang.
 8. Teman-teman **SMAN 4 TANA TORAJA Kelas XII IPA1** yang selalu menjadi tempat berbagi pengalaman dan suka duka kuliah.
- terima kasih kepada **Nalpi Tonda** yang selalu menjadi tempat mencurahkan keluh kesah selama menjalani proses perkuliahan.



10. Pendeta serta Jemaat Tuhan di **GKJ Turunan, GKJ Dirgantara** dan **GT Biringkanaya** yang selalu mendoakan saya.
11. Untuk teman-teman KKN angkatan 96 (**Kak Patau, Kak Irsyad, Masita, Ares, Tita** dan **Marwah**) di Desa Bonto Tappalang, Kec. Tompobulu, Bantaeng yang telah sama-sama berjuang melalui masalah dalam berKKN.
12. Teman-teman **Pondok Rimba** yang menjadi keluarga saya selama di Makassar
13. Seluruh keluarga besar serta pihak yang selalu mendoakan saya

Penulis,

Fenti Sampe Sialla'



LEMBAR PERSEMBAHAN

Lakukanlah kewajibanmu dengan setia terhadap TUHAN, AllahMu, dengan hidup menurut jalan yang ditunjukkan-Nya karena "Barang siapa setia dalam perkara-perkara kecil, ia setia juga dalam perkara-perkara besar. Dan barangsiapa tidak benar dalam perkara-perkara kecil, ia tidak benar juga dalam perkara-perkara besar.

(1 Raja-Raja 2:3 dan Lukas 16:10)

Mat 6:33 berbunyi tetapi carilah dahulu Kerajaan Allah dan kebenarannya, maka semuanya itu akan ditambahkan kepadamu karena takut akan TUHAN adalah permulaan pengetahuan, tetapi orang bodoh menghina hikmat dan didikan (Amsal 1:7)

Kupersembahkan karya kecil ini untuk papa dan mama, yang tidak kenal lelah dalam mendidik dan mengayomiku.



ABSTRAK

Molecularly imprinted polimer (MIP) adalah material berpori yang memiliki sisi aktif pengikatan yang mampu mengenali molekul tertentu yang sesuai dengan molekul cetaknya secara spesifik. Sintesis MIP dengan molekul cetakan stigmasterol menggunakan metode polimerisasi presipitasi dengan menggunakan variasi pelarut porogen yaitu 25 mL, 50 mL dan 100 mL telah dilakukan. Polimer yang dihasilkan berupa padatan putih yang dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infra Red*, *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, dan *Ultra Violet Visible*. Gugus fungsi yang berpengaruh terhadap pembentukan MIP menggunakan FTIR adalah –OH, –CH, C=C, dan C=O. Morfologi permukaan MIP dengan menggunakan SEM-EDS terlihat lebih kasar. MIP ditentukan kemampuan adsorpsinya dengan pengukuran menggunakan UV-Vis pada panjang gelombang 203,5 nm dan diperoleh nilai Δq_e berdasarkan jumlah variasi pelarut berturut-turut 0,161 mg/g, 0,164 mg/g dan 0,127 mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan pelarut porogen yang banyak, menghasilkan MIP dengan kemampuan adsorpsi yang tinggi.

Kata Kunci : Adsorpsi, karakterisasi, *Molecularly Imprinted Polimer* (MIP), presipitasi, stigmasterol



ABSTRACT

Molecularly imprinted polymer (MIP) is a porous material that has an active binding side that is able to recognize molecules which are suitable with its template molecules specifically. MIP synthesis used stigmasterol as molecule template and used precipitation polymerization method with variation of porogen solvents of 25 mL, 50 mL and 100 mL. Polymer is in the form of white solids and was characterized using Fourier Transform Infra Red, Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, and Ultra Violet-Visible spectrophotometer. FTIR analysis showed that the functional groups that take part in the formation of MIP are $-OH$, $-CH$, $C = C$, and $C = O$. SEM-EDS analysis showed the surface morphology of MIP looks more rough. The adsorption ability of MIP was determined using UV-Vis at wavelength 203.5 nm and the value of Δq_e obtained based on the number of solvent variations are 0.161 mg/g, 0.164 mg/g and 0.127 mg/g respectively. This shows that the use of large volume of porogen solvents produces MIP with high adsorption ability.

Keywords: Adsorption, characterization, Molecularly Imprinted Polymer (MIP), precipitation, stigmasterol



DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA.....	iv
LEMBAR PERSEMBAHAN	vii
ABSTRAK.....	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	5
1.3.1 Maksud Penelitian.....	5
1.3.2 Tujuan Penelitian.....	6
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Stigmasterol.....	7
2.2 Polimer	8
2.3 Polimer Bercetakan Molekul atau <i>Molecularly Imprinted Polymers</i> (MIP).....	10
3.1 Sintesis MIP	10
3.2 Metode Polimerisasi Presipitasi.....	13
3.3 Variabel-variabel yang Mempengaruhi Sintesis MIP.....	14
	ix



2.3.4 Karakterisasi Struktural dan Sisi Pengikatan MIP.....	18
2.4 Aplikasi MIP.....	19
2.5 Adsorpsi.....	20
BAB III METODE PENELITIAN.....	21
3.1 Bahan Penelitian.....	21
3.2 Alat Penelitian.....	21
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian.....	21
3.4 Prosedur Penelitian.....	22
3.4.1 Sintesis MIP dan NIP.....	22
3.4.2 Pembuatan Larutan Standar.....	23
3.4.3 Uji Kemampuan Adsorpsi MIP dan NIP.....	23
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	24
4.1 Sintesis <i>Molecularly Imprinted Polimer</i> (MIP) dan <i>Non Imprinted Polimer</i> (NIP).....	24
4.2 Adsorpsi NIP dan MIP terhadap Stigmasterol.....	29
4.3 Karakterisasi NIP dan MIP.....	31
4.3.1 Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan EDS.....	31
4.3.2 Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan SEM.....	32
4.3.3 Karakterisasi MIP dan NIP menggunakan EDS.....	34
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	38
5.1 Kesimpulan.....	38
5.2 Saran.....	38
DAFTAR PUSTAKA.....	39
LAMPIRAN.....	43



DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
1. Hasil Sintesis NIP dan MIP menggunakan molekul cetakan stigmasterol dalam berbagai variasi volume pelarut.....	24
2. Hasil MIP yang telah diekstraksi.....	25
3. Hasil uji kualitatif ekstrak pelarut dengan pereaksi Liebermann Burchard	25
4. Hasil Analisis Adsorpsi NIP_MAA-co-TRIM dan MIP_stigmasterol_MAA-co-TRIM terhadap Stigmasterol.....	30
5. Hasil karakterisasi EDS NIP_MAA-co-TRIM.....	31
6. Hasil karakterisasi MIP_stigmasterol_MAA-co-TRIM dengan EDS.....	31
7. Data bilangan gelombang setiap spektrum FTIR (a) MAA, (b) NIP_MAA-co-TRIM_50, (c) MIP_stigmasterol_MAA-co-TRIM_50 _(BE) dan (d) MIP_stigmasterol_MAA-co-TRIM_50 _(TE)	37



DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Struktur stigmasterol	7
2. Tahap polimersasi (tahap inisiasi, propagasi dan terminasi).....	9
3. Proses sintesis MIP	11
4. Contoh monomer fungsional	15
5. Struktur pengikat silang TRIM.....	16
6. Tahap prapolimerisasi.....	26
7. Tahap inisiasi	27
8. Tahap propagasi	28
9. Tahap terminasi	29
10. Analisis SEM NIP dan MIP dengan perbesaran 30.000 kali.....	33
11. Spektrum FTIR MAA, NIP_MAA-co-TRIM 50, MIP_stigmasterol _MAA-co-TRIM_50 _(BE) , MIP_stigmasterol_MAA-co-TRIM_50 _(TE)	34



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
6.	Skema
Prosedur Kerja.....	43
7. Bagan Kerja.....	44
8. Gambar Alur Kerja.....	46
9. Data Pengukuran dengan UV-Vis.....	48
10. Kurva hubungan Absorbansi Vs Konsentrasi.....	49
11. Perhitungan.....	50
12. Hasil Karakterisasi Menggunakan EDS	54
13. Hasil Karakterisasi Menggunakan FTIR	63



DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Simbol/Singkatan	Arti
AIBN	2,2'-azobisisobutironitril
EGDMA	<i>Ethylene Glycol Dimethyl Acrylate</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
MAA	<i>Methacrylic acid</i>
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polimer</i>
NIP	<i>Non Imprinted Polymers</i>
SEM-EDS	<i>Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
UV	<i>Ultra Violet</i>
(BE)	Belum Ekstraksi
(TE)	Telah Ekstraksi



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Isolasi senyawa kimia dari bahan alam adalah sebuah usaha untuk memisahkan senyawa tertentu yang bercampur di dalam sampel bahan alam tersebut. Suatu sampel bahan alam dapat mengandung ribuan senyawa, baik yang dikategorikan metabolit primer maupun metabolit sekunder. Proses isolasi dan pemurnian dilakukan dengan beberapa tahap antara lain melakukan ekstraksi dengan menggunakan pelarut organik, melakukan pemisahan dengan berbagai metode, elusidasi struktur senyawa yang telah diisolasi dan uji aktivitas. Metode pemisah dilakukan untuk memisahkan atau memurnikan suatu senyawa atau sekelompok senyawa (Lestari dkk., 2014).

Proses pemisahan senyawa dari sampel bahan alam saat ini masih memiliki hambatan, karena memerlukan rangkaian proses yang panjang yakni proses ekstraksi, partisi, fraksinasi dan pemurnian senyawa. Proses ekstraksi yang sering digunakan saat ini membutuhkan pelarut yang banyak, sehingga membutuhkan biaya yang mahal (Fauziah, 2016). Untuk mengatasi hal ini perlu dicari suatu metode preparasi sampel yang cepat dan hemat pelarut, sehingga biaya yang dibutuhkan lebih murah.

Metode ekstraksi yang saat ini sangat berkembang untuk isolasi dan pemurnian senyawa bahan alam adalah ekstraksi fase padat atau *Solid Phase*

n (SPE). Metode ini memiliki beberapa keunggulan. Ekstraksi ini lebih (> 99,9 %), pelarut yang digunakan lebih sedikit, koleksi analit lebih dan partikular pengotor dapat dihilangkan. Namun, SPE juga memiliki



kekurangan terutama pada adsorben. Metode SPE membutuhkan adsorben dengan selektivitas yang tinggi dan memiliki pori atau rongga yang sesuai dengan adsorbat agar proses adsorpsi oleh adsorben berlangsung lebih efektif. Adsorben seperti itu dapat diperoleh dengan membuat adsorben dari polimer sintetik dengan menggunakan teknik pencetakan molekul sehingga menghasilkan polimer bercetakan molekul atau yang disebut *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). MIP disebut material cerdas karena dapat mengenal molekul target secara selektif (Gonzales dkk., 2014; Fauziah, 2016). Oleh karena itu, MIP sangat tepat digunakan sebagai adsorben pada metode SPE atau metode kromatografi untuk pemisahan senyawa.

Sintesis MIP memerlukan beberapa variabel diantaranya monomer, pengikat silang (*crosslinker*), molekul cetakan dan kondisi polimerisasi. Pemilihan monomer sangat penting dilakukan karena pemilihan monomer yang tepat dapat menghasilkan interaksi yang sesuai dengan molekul cetakan. Salah satu monomer yang sering digunakan adalah asam metakrilat (MAA). Monomer MAA adalah monomer fungsional yang sering digunakan pada teknik pencetakan polimer melalui interaksi non-kovalen karena memiliki kemampuan yang sangat baik untuk berinteraksi dengan berbagai kelompok fungsional seperti ester, asam, amida dan amina (Perez dkk., 2000)

Selain monomer, pengikat silang juga merupakan variabel penting dalam sintesis MIP karena berfungsi untuk mengendalikan morfologi dari matriks polimer, menstabilkan sisi pengikatan dan menjaga stabilitas mekanik matriks

(Belitan dkk., 2010). Walsh (2010), melaporkan bahwa studi yang akan trimetilpropantrimetakrilat (TRIM) sebagai pengikat silang dan sebagai monomer dalam proses polimerisasi menghasilkan MIP yang



selektif dan mempunyai kapasitas yang tinggi. TRIM memiliki banyak gugus vinil sehingga gugus vinil tersebut akan memberikan kontribusi pengikatan dengan monomer lebih banyak. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan MAA sebagai monomer dan TRIM sebagai pengikat silang akan menghasilkan polimer bercetakan molekul yang memiliki matriks dengan tingkat kekakuan yang lebih tinggi dan lebih stabil. Papaionnou dkk., (2001), juga mempelajari penggunaan monomer fungsional dan pengikat silang untuk menghasilkan polimer. Hasil penelitian menunjukkan bahwa monomer fungsional dan pengikat silang memiliki pengaruh yang sangat besar untuk pembentukan MIP. Polimer yang disintesis dari monomer MAA dengan pengikat silang TRIM lebih unggul dibandingkan dengan MIP yang disintesis dari kombinasi monomer MAA dan pengikat silang etilen glikol dimetil akrilat (EGDMA).

Fauziah (2016), juga mensintesis MIP dengan kombinasi monomer dan pengikat silang tersebut. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MIP yang disintesis dengan kombinasi monomer MAA dan pengikat silang TRIM memiliki selektivitas yang lebih baik daripada MIP yang disintesis dengan kombinasi monomer MAA dan pengikat silang EGDMA. Hal ini mengindikasikan bahwa polimer yang disintesis dengan pengikat silang TRIM memiliki struktur rongga yang stabil karena memiliki matriks polimer yang lebih kaku sehingga bentuk dan ukuran rongga yang dihasilkan tidak berubah sesuai dengan molekul cetakan.

Yan dan Row (2006), menyatakan bahwa molekul cetakan pembentuk rongga pada MIP sebaiknya menggunakan molekul organik kecil karena

dan molekul organik yang besar seperti protein akan menghasilkan MIP memiliki rongga atau cetakan yang lebih besar sehingga kurang kaku dan stabil. Oleh karena itu, pemilihan molekul cetakan untuk sintesis MIP



sebagai adsorben harus sesuai dan tepat. Senyawa organik dari sampel bahan alam yang memiliki manfaat atau senyawa yang membahayakan kesehatan dan lingkungan, sangat menarik untuk dijadikan sebagai molekul cetakan. Salah satu adalah stigmasterol yang termasuk dalam kelompok fitosterol memiliki banyak manfaat dalam bidang kesehatan dan farmasi misalnya sebagai anti tumor, anti oksidan, anti inflamasi dan sebagainya (Xiong dkk., 2007). Dalam proses pemisahan bahan alam, stigmasterol termasuk senyawa yang sulit dipisahkan dari senyawa sterol lainnya. Tisnadjaja dkk., (2005), melakukan penelitian untuk mengidentifikasi kandungan stigmasterol pada bagian tanaman kedawung. Pemurnian stigmasterol dilakukan dengan kromatografi kolom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semua fraksi mengandung senyawa dengan nilai R_f berdekatan, sehingga sangat sulit dipisahkan. Oleh karena itu, sampel harus dipisahkan kembali, sehingga membutuhkan waktu pemurnian yang cukup lama menggunakan pelarut yang lebih banyak sehingga membutuhkan biaya yang mahal. Berdasarkan alasan tersebut, maka stigmasterol merupakan senyawa organik yang sangat menarik untuk dijadikan molekul cetakan dalam sintesis polimer bercetakan molekul.

Selain parameter-parameter yang telah disebutkan, metode polimerisasi yang digunakan untuk mensintesis MIP juga merupakan hal yang harus diperhatikan. Salah satu metode yang sering digunakan adalah metode ruah. Namun, metode ini memiliki kekurangan karena polimer yang dihasilkan dari polimerisasi ruah harus digerus dan diayak (Fauziah, 2016). Partikel yang digerus dan diayak memiliki bentuk ukuran partikel yang tidak seragam dan dapat rusak pada beberapa sisi pengikatannya sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi

molekul target (Yan dan Row, 2006). Salah satu metode polimerisasi yang digunakan dalam sintesis MIP adalah metode polimerisasi presipitasi.



Metode polimerisasi ini didasarkan pada penggunaan pelarut yang lebih banyak dari metode polimerisasi ruah, tetapi dapat menghasilkan polimer dengan ukuran partikel yang seragam sehingga tidak perlu dilakukan penggerusan dan pengayakan (Li dan Stover, 2003).

Berdasarkan uraian yang telah dijelaskan sebelumnya, maka penelitian untuk mensintesis MIP dilakukan dengan menggunakan monomer MAA, pengikat silang TRIM dan molekul cetakan stigmasterol melalui metode polimerisasi presipitasi untuk memperoleh polimer bercetakan stigmasterol (MIP stigmasterol). MIP yang dihasilkan dikarakterisasi morfologi permukaannya, dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif serta digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi stigmasterol.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. bagaimana mensintesis polimer bercetakan molekul (MIP) stigmasterol menggunakan kombinasi monomer asam metakrilat (MAA) dan pengikat silang trimetilpropan trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi?
2. bagaimana kemampuan adsorpsi NIP dan MIP terhadap stigmasterol?
3. bagaimana pengaruh variasi pelarut terhadap karakterisasi NIP dan MIP?

1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian

1.3.1 Maksud Penelitian

Maksud dari penelitian ini adalah mensintesis polimer bercetakan molekul *regularly imprinted polymer* (MIP) dengan metode polimerisasi presipitasi digunakan sebagai adsorben pada ekstraksi fasa padat (SPE).



1.3.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. mensintesis polimer bercetakan molekul (MIP) stigmasterol menggunakan kombinasi monomer asam metakrilat (MAA) dan pengikat silang trimetilpropana trimetakrilat (TRIM) dengan metode polimerisasi presipitasi
2. menentukan pengaruh variasi pelarut terhadap karakterisasi NIP dan MIP
3. menentukan kemampuan adsorpsi MIP terhadap stigmasterol.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini dilakukan untuk memberikan pengetahuan mengenai cara mensintesis polimer bercetakan stigmasterol dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi dengan kombinasi monomer asam metakrilat (MAA) dengan pengikat silang trimetilpropana (TRIM) agar menghasilkan polimer bercetakan molekul stigmasterol yang merupakan material cerdas yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben atau fasa diam pada SPE untuk pemisahan senyawa stigmasterol.

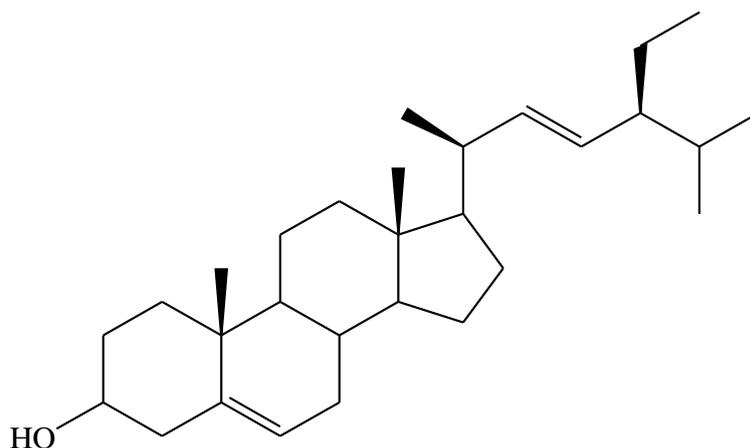


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Stigmasterol

Stigmasterol merupakan suatu senyawa yang termasuk ke dalam golongan steroid dan merupakan kelompok senyawa fitosterol. Senyawa sterol dapat dibagi menjadi 2 macam, yaitu senyawa sterol dari tumbuhan dan senyawa sterol dari hewan. Senyawa sterol dari tumbuhan disebut fitosterol, sedangkan senyawa sterol dari hewan disebut zoosterol. Fitosterol terdiri atas, kampesterol, *brassicasterol*, β -sitosterol dan stigmasterol. Sedangkan zoosterol terdiri atas hormon steroid dan kolesterol. Stigmasterol adalah salah satu senyawa golongan fitosterol yang memiliki rumus senyawa $C_{29}H_{48}O$, berat molekul 412,70 g/mol dan titik leburnya 161-170 °C (Nasrudin dkk., 2017). Struktur stigmasterol dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur stigmasterol (Sumardjo, 2009)



Stigmasterol adalah suatu senyawa organik yang disebut juga stigmasterin. Sterol digunakan pada sejumlah proses kimia yang dirancang untuk menghasilkan banyak senyawa sintesis untuk industri farmasi. Stigmasterol

bertindak sebagai pendahulu dalam sintesis progesteron dan bertindak sebagai perantara dalam biosintesis androgen, estrogen, kortikoid dan dalam sintesis vitamin D3. Sintesis senyawa stigmasterol pertama kali dilakukan pada tahun 1906 oleh Adolf dan diketahui stigmasterol memiliki prospek farmakologis seperti anti osteoartritik, anti tumor, anti mutagenik, sitotoksitas, anti oksidan serta anti inflamasi (Nasrudin dkk., 2017).

2.2 Polimer

Polimer adalah suatu makromolekul yang tersusun secara berulang dari molekul kecil dan sederhana. Penyusunan tersebut dapat secara linear atau bercabang, dimana unit pengulangan dalam suatu polimer setara atau hampir setara dengan monomer penyusunnya. Panjang rantai polimer ditentukan oleh jumlah unit pengulangan dalam rantai yang disebut sebagai derajat polimerisasi (Billmeyer, 1984).

Proses polimerisasi digolongkan menjadi dua kelompok, yaitu polimerisasi kondensasi dan polimerisasi adisi. Polimerisasi kondensasi memiliki kesamaan dengan reaksi kondensasi yang terjadi pada zat bermassa molekul rendah dimana terjadi reaksi antara dua molekul yang mengandung dua gugus fungsi atau lebih yang dapat bereaksi dan menghasilkan satu molekul bergugus fungsi banyak. Polimerisasi kondensasi menghasilkan molekul kecil seperti H₂O (Cowd, 1991).

Polimerisasi adisi melibatkan reaksi rantai yang disebabkan oleh radikal

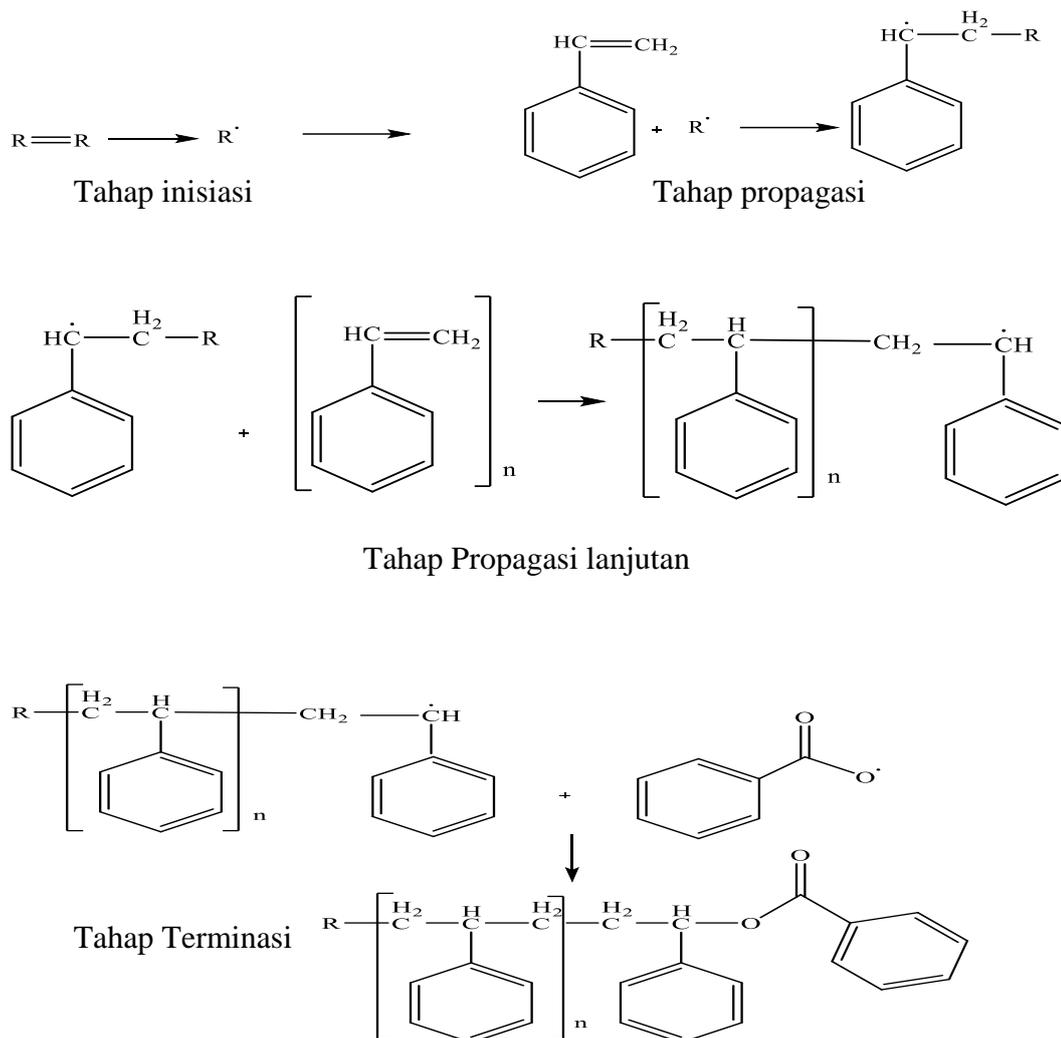
(partikel reaktif yang mengandung elektron tak berpasangan) atau ion.

Polimerisasi ini terjadi khusus pada senyawa yang memiliki ikatan rangkap

(Cowd, 1991). Polimerisasi adisi merupakan polimer yang terbentuk melalui tiga



tahap reaksi yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Tahap inisiasi akan menghasilkan radikal bebas yang akan menyerang dan mengikat monomer. Kemudian, pada tahap propagasi, beberapa molekul monomer terikat dengan radikal bebas dengan cepat, sedangkan tahap terminasi dua radikal akan bereaksi satu sama lain (Sperling, 2006). Tahap polimerisasi dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Tahapan polimerisasi (tahap inisiasi, propagasi dan terminasi) (Sperling, 2006)



ner Bercetakan Molekul atau *Molecularly Imprinted Polimer (MIP)*

Polimer bercetakan molekul adalah material berpori yang memiliki sisi aktif pengikatan yang mampu mengenali molekul tertentu yang sesuai dengan molekul cetaknya secara spesifik. Polimer bercetakan molekul adalah suatu polimer sintetik yang paling berkembang saat ini. MIP dapat digunakan sebagai adsorben dalam proses pemisahan yang menggunakan teknik ekstraksi fase padat (SPE) karena stabil terhadap perubahan pH, suhu dan dapat disimpan dalam waktu yang lama pada suhu kamar. Oleh karena itu, MIP memiliki kelebihan dalam mendeteksi suatu molekul tertentu. Hal yang paling menonjol dari molekul bercetakan polimer (MIP) adalah kemampuannya untuk mengenal molekul target secara spesifik sesuai molekul cetakan (Alexander dkk., 2009).

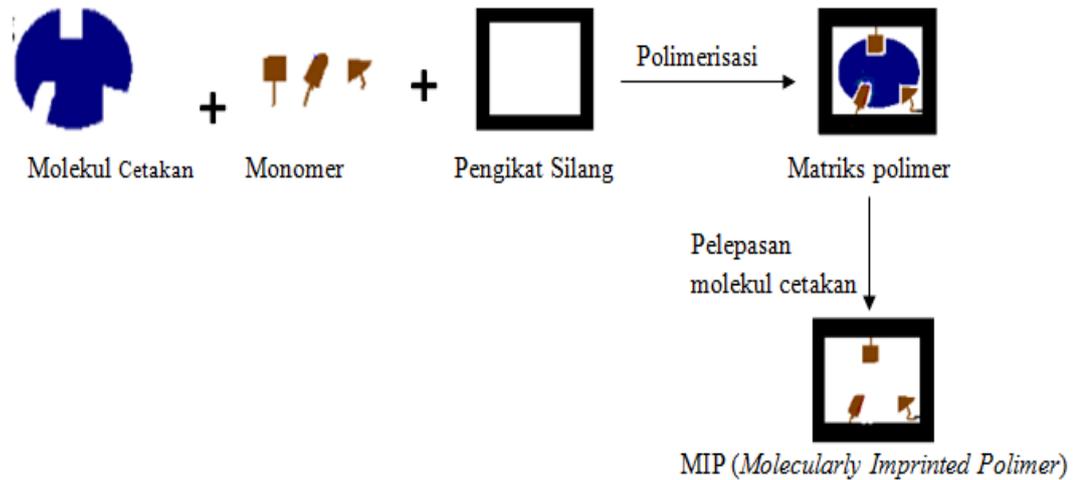
Berdasarkan sifat spesifik dan selektifitas MIP yang tinggi, maka polimer bercetakan molekul dapat digunakan dalam proses identifikasi, pemisahan dan desain sensor. Keuntungan dari MIP yang digunakan dalam proses pemisahan menggunakan metode kromatografi atau SPE, selain memiliki afinitas dan selektivitas yang tinggi terhadap molekul target, juga prosesnya lebih cepat dan biaya produksinya relatif murah. Kelebihan ini menyebabkan aplikasi dari MIP banyak dimanfaatkan dalam beberapa bidang ilmu misalnya dalam bidang sains untuk pemisahan dan pemurnian senyawa, dalam bidang teknologi untuk pembuatan sensor dan dalam bidang kesehatan untuk pembuatan obat dan antibodi buatan (Lovell, 2011).

2.3.1 Sintesis MIP



polimerisasi dilakukan di dalam pelarut parogen untuk membantu interaksi antara monomer dan molekul cetakan. Interaksi ini mengarah

pada pembentukan ikatan antara monomer dan molekul cetakan (Advincula, 2011).



Gambar 3. Proses sintesis MIP (Advincula, 2012)

Sintesis MIP melalui proses polimerisasi tidak hanya melibatkan monomer fungsional dan molekul cetakan, namun juga melibatkan pengikat silang (*crosslinker*) dan inisiator. Inisiator digunakan untuk membantu terjadinya reaksi polimerisasi. Setelah polimerisasi, matriks polimer tiga dimensi yang mengandung molekul cetakan yang dikelilingi monomer dan terikat di dalam matriks polimer dihasilkan (Advincula, 2011). Kekuatan polimer yang dicapai sangat ditentukan oleh monomer dan pengikat silang yang digunakan. Pemilihan pengikat silang, monomer dan pelarut parogen yang tepat akan menghasilkan polimer dengan struktur yang stabil dan memberikan porositas yang baik pada polimer (Lorenzo dkk., 2011).

Setelah polimerisasi, molekul cetakan yang terdapat dalam polimer dikeluarkan dengan cara ekstraksi menggunakan pelarut organik. Setelah molekul

dikeluarkan dari polimer, maka akan terbentuk rongga dengan sisi aktif spesifik sesuai molekul cetakan baik dari ukuran, bentuk dan interaksinya (Lovell, 2011).



Proses ekstraksi molekul cetakan pada MIP akan menyebabkan pemutusan ikatan antara gugus fungsional polimer dan molekul cetakan. Kemudahan pemutusan ikatan bergantung pada jenis ikatan yang terbentuk antara monomer dan molekul cetakan. Jika polimer yang terbentuk melalui ikatan kovalen, maka diperlukan langkah hidrolisis dengan menggunakan asam kuat untuk pemutusan ikatannya, sedangkan jika yang terbentuk adalah ikatan non kovalen, maka dilakukan ekstraksi molekul cetakan untuk pemutusan dengan menggunakan pelarut organik (Yu dan Mosbach, 2001).

MIP yang disintesis menggunakan teknik pencetakan molekul dikelompokkan berdasarkan jenis interaksi antara monomer dan molekul cetakannya. Jenis interaksi tersebut adalah interaksi non kovalen dan interaksi kovalen (Wulff dan Vietmeier, 1989).

1. Interaksi kovalen

Interaksi secara kovalen pada MIP menyebabkan terbentuknya ikatan kovalen antara molekul cetakan dan monomer fungsional. Ikatan kovalen yang terjadi antara molekul cetakan dan monomer fungsional terdapat dalam matriks polimer dan memerlukan reaksi kimia untuk memutuskannya. Penggunaan perbandingan jumlah yang tepat antara pengikat silang, monomer dan molekul cetakan akan mengurangi pengikatan non spesifik, meningkatkan stabilitas matriks polimer selama polimerisasi, dan meningkatkan homogenitas sisi pengikatan. Namun, sejumlah masalah sering terjadi dalam pencetakan molekul melalui interaksi kovalen. Masalah tersebut adalah pada proses pelepasan molekul cetakan dari polimer karena waktu yang dibutuhkan lama. Selain itu,

terbentuknya ikatan kovalen yang terbentuk antara monomer dan molekul cetakan memerlukan karena memerlukan prosedur hidrolis dengan asam kuat untuk pemutusan ikatan tersebut, sehingga kerusakan pada matriks polimer sering



terjadi. Oleh karena itu, sintesis melalui interaksi kovalen kurang diminati untuk diaplikasikan sebagai adsorben pada metode pemisahan seperti kromatografi yang membutuhkan kinetika pengikatan yang cepat (Kugimiya dkk., 1998). Kekurangan ini dapat diatasi dengan melakukan sintesis MIP melalui interaksi non kovalen.

2. Interaksi non-kovalen

Sintesis MIP dengan teknik pencetakan molekul melalui interaksi non kovalen paling sering digunakan karena memiliki banyak keunggulan, seperti persiapan sederhana, mudah menghilangkan molekul cetakan dan interaksi untuk membentuk ikatan cepat. Pencetakan molekul melalui interaksi non kovalen terjadi dengan sendirinya antara monomer dan molekul cetakan. Pembentukan ikatan dapat terjadi karena gaya tarik menarik yang kuat antara monomer dan molekul cetakan. Interaksi non kovalen antara monomer dan molekul cetakan dapat melalui ikatan hidrogen, interaksi hidrofobik dan ikatan ion. Kompleks antara monomer dan molekul cetakan yang terbentuk melalui interaksi non kovalen tidak cukup kuat. Oleh karena itu, monomer dalam jumlah berlebih diperlukan agar stabilitas kompleks yang terbentuk pada proses polimerisasi dapat dipertahankan. Monomer komersial yang dapat digunakan untuk sintesis MIP melalui interaksi non kovalen telah banyak tersedia misalnya MAA, metilmetakrilat (MMA) dan sebagainya (Selligren, 2001).

2.3.2 Metode Polimerisasi Presipitasi

Polimerisasi presipitasi adalah teknik polimerisasi yang didasarkan pada an pelarut dalam jumlah yang banyak dimana jumlah monomer biasanya volume total pelarut. Metode ini dilakukan dengan cara menumbuhkan



rantai polimer dalam pelarut sehingga rantai polimer yang terbentuk menjadi semakin panjang dan semakin tidak dapat larut, sehingga menyebabkan partikel-partikel polimer mengendap dalam larutan. Partikel-partikel dibentuk dalam kisaran 0,3-10 μm , dimana penstabil tambahan tidak diperlukan dalam interaksinya (Li dan Stover, 2003). Dalam polimerisasi presipitasi, semua prekursor yang terlibat dalam sintesis MIP diencerkan dengan pelarut. Pelarut yang digunakan mampu melarutkan prekursor. Optimalisasi komposisi pelarut memungkinkan kontrol yang baik terhadap ukuran partikel dan morfologi (Kecili dkk., 2011).

Long dkk., (2009), telah memberikan pemahaman yang lebih baik tentang proses sintesis MIP yang dilakukan dengan polimerisasi presipitasi, dimana NMR digunakan untuk menyelidiki jumlah kisaran monomer yang terdapat dalam polimer, ukuran dan laju pertumbuhan nanopartikel terhadap perubahan waktu. MIP disintesis dengan polimerisasi presipitasi dimana 4-vinil piridin digunakan sebagai monomer dan EGDMA sebagai pengikat silang. MIP kemudian diaplikasikan sebagai adsorben untuk ekstraksi fase padat, hasil menunjukkan bahwa MIP sangat selektif terhadap pewarna sintetik yang larut dalam air dan larut dalam lemak. Hasil perhitungan rata-rata bahwa pewarna sintetik yang dapat diadsorpsi melalui metode ekstraksi fase padat dengan adsorben biasa adalah sebesar 72,1 %, sedangkan menggunakan MIP sebagai adsorben melalui metode SPE menjadi 95,6 %.

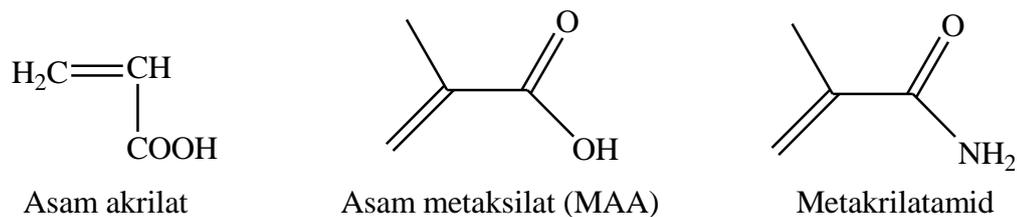


riabel-variabel yang Mempengaruhi Sintesis Polimer (MIP)

Menurut Belitan dkk., (2010), variabel yang harus diperhatikan dalam sintesis MIP adalah monomer, molekul cetakan, pengikat silang, pelarut parogen, inisiator dan metode polimerisasi.

a. Monomer

Monomer fungsional sebagian besar bertanggung jawab atas pembentukan cetakan atau rongga dengan sisi aktif yang spesifik dalam matriks polimer. Hal ini terjadi karena adanya gugus fungsional pada monomer, yang melengkapi fungsionalitas molekul target untuk saling berinteraksi. Oleh karena itu, pemilihan monomer fungsional untuk mengoptimalkan fungsi monomer dalam berinteraksi dan berikatan dengan molekul cetakan harus dipertimbangkan dengan tepat. Beberapa contoh monomer fungsional dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Contoh monomer fungsional (Suyanto, 2014)

Monomer MAA adalah monomer fungsional yang banyak digunakan pada pencetakan MIP dengan interaksi non-kovalen, memiliki kemampuan yang sangat baik untuk berinteraksi dengan berbagai kelompok fungsional seperti ester, asam, amida, dan amina (Perez dkk., 2000).

b. Pengikat silang (*crosslinker*)

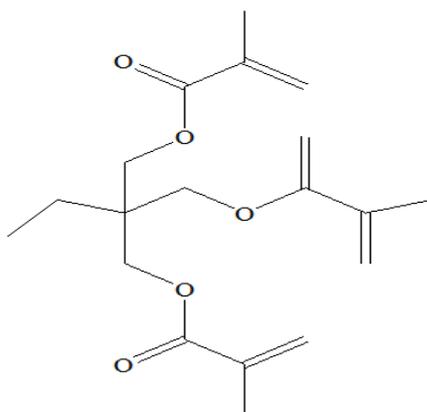
Menurut Cormack dan Elorza (2009), pengikat silang digunakan dalam MIP memiliki tiga peran utama yaitu mengendalikan morfologi matriks polimer (tipe gel, *macroporous* atau *microgel*), menstabilkan sisi pengikatan dan memberikan kestabilan mekanis terhadap matriks polimer.



Pengikat silang atau *crosslinker* mempengaruhi 70 sampai 98 % dari hasil akhir polimer yang disintesis dengan demikian memiliki peran yang besar dalam sintesis polimer tercetak molekuler (Cormack dan Elorza, 2004). Tujuan utama penggunaan pengikat silang adalah untuk menentukan morfologi polimer dan monomer serta pengikat silang akan memberikan kekakuan pada polimer bercetakan molekuler, sehingga meningkatkan fungsionalitas sisi pengikatan yang terdapat dalam cetakan dan kemampuannya untuk berikatan dengan molekul target dapat meningkat (Gadzala-Kopciuch dkk., 2009).

Kempe dan Mosbach (1995), melaporkan bahwa penggunaan TRIM sebagai pengikat silang dan MAA sebagai monomer menghasilkan polimer bercetakan molekuler dengan selektifitas tinggi dan kapasitas pengikatan yang tinggi, karena TRIM memiliki banyak gugus vinil yang menyebabkan kontribusi pengikatan monomer yang lebih banyak sehingga polimer yang dihasilkan memiliki tingkat kekakuan yang lebih tinggi dan lebih stabil. Fauziah (2016), melakukan sintesis molekul bercetakan β -sitosterol dengan menggunakan monomer MAA dan pengikat silang TRIM dan menggunakan monomer MAA dan pengikat silang EGDMA. Hasil penelitian juga membuktikan bahwa MIP dengan kombinasi monomer MAA dan pengikat silang TRIM memiliki kapasitas dan selektifitas adsorpsi yang tinggi terhadap β -sitosterol dibandingkan dengan MIP yang disintesis menggunakan pengikat silang EGDMA yang dikombinasi dengan monomer MAA. Struktur pengikat silang TRIM dapat dilihat pada Gambar 5.





Gambar 5. Struktur pengikat silang TRIM (Mayes dan Whitcombe,2005)

c. Molekul Cetakan

Molekul cetakan merupakan pencetak rongga pada MIP yang menjadi pusat adanya gugus fungsi dari suatu monomer (Sellersgren., 2001). Polimer yang dibentuk dari cetakan yang berbeda akan menghasilkan karakteristik yang berbeda pula sehingga bentuk, ukuran dan gugus fungsi dari cetakan mempunyai hubungan yang signifikan dengan molekul target dimana sisi aktif pada cetakan menunjukkan afinitas yang tinggi terhadap molekul target (Zakaria dkk.,2009). Molekul organik yang kecil umumnya digunakan dalam sintesis MIP karena penggunaan molekul organik yang besar menyebabkan rongga yang terbentuk kurang kaku (Yan dan Row, 2006).

d. Inisiator

Inisiator adalah bahan yang digunakan untuk proses sintesis MIP yang disebut proses inisiasi yang diterapkan pada teknologi pencetakan molekul, termasuk γ -irradiasi (Sreenivasan, 2011). Penggunaan inisiator terus meningkat

produksi spesies radikal dapat dihasilkan dengan menggunakan senyawa (Walsh, 2010). Senyawa yang paling banyak digunakan sebagai



inisiator adalah senyawa azo, senyawa ini dapat terdekomposisi untuk menghasilkan spesies radikal. Senyawa seperti 2,2'-azobis (2-metilpropionitril, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN)), 1,1'-azobis (sikloheksankarbonitril) dan 4,4'-azobis (asam 4-cyanovalerik) semuanya telah digunakan sebagai inisiator dalam sintesis MIP. Senyawa azo ini dapat mengalami dekomposisi untuk membentuk radikal dengan menggunakan pemanasan (*thermolysis*) dan cahaya (*photolysis*). Penggunaan cahaya memungkinkan terjadinya inisiasi pada suhu rendah menyebabkan interaksi molekul cetakan dan monomer lebih baik (Gong dan Cao, 2011).

e. Pelarut Porogen

Pelarut memiliki peran yang sangat penting dalam sintesis untuk menentukan karakteristik dan kinerja polimer bercetakan molekul. Pelarut berfungsi melarutkan semua komponen, yaitu monomer, cetakan dan inisiator menjadi satu fase tunggal (Cormack dan Eloza, 2004). Pelarut berperan penting dalam proses interaksi yang terjadi antara monomer fungsional dan molekul cetakan pada tahap prapolimerisasi (Spivak, 2005). Pelarut juga berfungsi untuk meningkatkan porositas dengan mempengaruhi waktu pemisahan fasa dengan mengisi ruang rongga pada matriks polimer. Oleh karena itu, pelarutnya sering disebut sebagai porogen (Batra dan Shes, 2003).

Pelarut membantu interaksi antara molekul cetakan dan monomer fungsional agar memberikan afinitas maksimum pada polimer yang dihasilkan.

Pelarut yang digunakan sebaiknya tidak mengganggu interaksi antara monomer dan molekul cetakan. Interaksi non kovalen yang umum digunakan untuk mengikat molekul adalah ikatan hidrogen, ikatan ion dan ikatan hidrofobik. Ikatan hidrogen dapat terjadi jika memilih pelarut yang kurang polar, seperti



kloroform yang akan memfasilitasi interaksi terbentuknya ikatan ion atau ikatan hidrogen pada rongga polimer. Pelarut yang bersifat non polar dan non-protik seperti toluen juga menjadi pilihan untuk dijadikan sebagai pelarut parogen karena dapat menstabilkan ikatan hidrogen (Cormack dan Elorza, 2004).

2.3.4 Karakterisasi Struktural dan Sisi Pengikatan MIP

Karakterisasi terhadap struktur dan sisi pengikatan MIP yang terbentuk dari monomer dan pengikat silang dapat dilakukan dengan menggunakan metode spektroskopi yaitu spektroskopi *Fourier Transform Infra-red* (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDS). Metode FTIR dilakukan untuk menentukan kelompok gugus fungsional yang berpengaruh terhadap kemampuan afinitas dari polimer yang dihasilkan dari sintesis MIP dan SEM-EDS digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari MIP (Wang dkk., 2011).

Karakterisasi pengikatan sangat berhubungan dengan kemampuan pengikatan sisi aktif MIP dengan molekul target dimana kemampuan tersebut dapat diketahui dengan melakukan uji kemampuan pengikatan MIP terhadap molekul target berdasarkan pengaruh suhu, pH, waktu dan konsentrasi. Kemampuan adsorpsi MIP terhadap molekul target diketahui saat terjadi pengikatan molekul target pada sisi aktif MIP. Analisis kuantitatif terhadap kemampuan adsorpsi dapat menggunakan analisis menggunakan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) dan spektrofotometer UV-Vis

(2012).

kasi MIP



MIP memiliki selektivitas dan spesifisitas yang tinggi serta ketahanan dan stabilitas yang tinggi dalam kondisi tertentu, sehingga MIP menarik untuk digunakan dalam sejumlah aplikasi. Contoh aplikasi dari MIP adalah ekstraksi fase padat atau *Solid Phase Extraction* (SPE) yang merupakan teknik preparasi sampel yang digunakan untuk memisahkan molekul target yang hanya terdapat dalam jumlah sedikit (Zhang dkk., 2011)

Kemampuan MIP dalam penggunaannya sebagai katalis dalam reaksi kimia memiliki daya tarik yang cukup besar karena kemampuannya yang selektif dalam mengikat molekul target pada berbagai kondisi. Selain itu telah banyak laporan tentang penggunaannya sebagai substrat untuk reaksi katalitik atau enzimatik tertentu, seperti p-nitrophenol palmitat sebagai substrat lipase dan sebagai substrat peroksidase (Kecili dkk., 2011). MIP juga banyak dimanfaatkan sebagai membran pada sensor untuk mendeteksi senyawa-senyawa dalam obat dan urin manusia (Sreenivasan, 2011).

2.5 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan terjerapnya suatu zat (molekul atau ion) pada suatu permukaan adsorben. Mekanisme adsorpsi tersebut dapat dibedakan menjadi dua yaitu, adsorpsi secara fisika (fisiosorpsi) dan adsorpsi secara kimia (kemisorpsi). Proses fisiosorpsi terjadi karena adanya gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben gaya tersebut adalah gaya Van der Waals. Molekul terikat sangat lemah dan energi yang dilepaskan pada adsorpsi fisika relatif rendah, sekitar 20 kJ/mol.

Sedangkan adsorpsi kimia terjadi karena adanya gaya-gaya kimia yang diikuti reaksi kimia, sehingga menghasilkan produk yang berupa senyawa baru. Gaya kimia yang terjadi pada kemisorpsi sangat kuat, sehingga sangat sulit



dilepaskan kembali. Besarnya energi adsorpsi kimia adalah ± 100 kJ/mol (Castellan 1982).

Banyaknya zat yang teradsorpsi dalam setiap gram adsorben ditentukan dengan persamaan (1).

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

dimana q_e adalah jumlah zat yang teradsorpsi per berat adsorben (mg/g), C_o dan C_e adalah konsentrasi awal dan akhir (mg/L), V adalah volume larutan (L) dan m adalah jumlah adsorben (g) (Yavus, dkk., 2007).

