

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Peningkatan populasi dunia yang sangat pesat dan industrialisasi yang berkembang cepat menyebabkan zat warna banyak digunakan dalam berbagai industri, terutama di industri tekstil. Banyak dari zat warna ini umumnya dianggap berbahaya dan beracun bagi organisme hidup (Al-Salihi & Alfatlawi, 2021). Zat warna organik yang berwarna-warni banyak digunakan di berbagai industri, seperti tekstil, zat warna makanan, kosmetik, dan percetakan (Tagyan et al., 2023). Zat warna tersebut bersifat karsinogenik dan beracun yang dapat menyebabkan efek serius seperti alergi, gatal-gatal, luka pada kulit, reaksi alergi pada mata serta iritasi pada selaput lendir dan saluran pernapasan (Al-Salihi & Alfatlawi, 2021). Tanpa pengolahan yang berkelanjutan, zat warna ini dibuang ke dalam air limbah, menyebabkan kerusakan lingkungan yang parah, seperti peningkatan kekeruhan air, *biological oxygen demand* (BOD), *chemical oxygen demand* (COD), dan penghalangan sinar matahari (Patel et al., 2021).

Salah satu jenis zat warna yang banyak digunakan adalah *Alizarin Red S* (ARS), yang dikenal sebagai natrium alizarinsulfonat, dengan rumus molekul $C_{14}H_7NaO_7S$ dan berat molekul 342,253 g/mol. ARS merupakan senyawa organik sintesis berwarna merah yang banyak digunakan dalam industri tekstil untuk mewarnai kain (Khapre & Jugade, 2020). Selain penggunaannya dalam tekstil, ARS juga dimanfaatkan dalam pencetakan, pewarnaan biologis, dan histologi. Saat ini, penggunaannya semakin berkembang dalam penelitian, khususnya pada studi jaringan tulang dan osteoporosis, di mana ARS digunakan untuk mewarnai endapan kalsium serta menganalisis kepadatan dan struktur tulang. Namun, ARS memiliki sifat karsinogenik, mutagenik, anionik, tahan lama, dan persisten, yang dapat memberikan efek merugikan pada makhluk hidup. Ketahanannya terhadap degradasi disebabkan oleh struktur aromatikanya. Oleh karena itu, diperlukan metode pengolahan yang ekonomis dan ramah lingkungan sebelum zat ini dibuang ke lingkungan (Tagyan et al., 2023).

Berbagai teknik dan metode pengolahan fisik, kimia, dan biologis telah dikembangkan untuk menghilangkan polutan dalam air dan air limbah, termasuk metode fisik seperti proses filtrasi membran (nanofiltrasi, reverse osmosis, elektrodialisis) dan teknik adsorpsi, serta metode kimia seperti koagulasi atau flokulasi yang dikombinasikan dengan flotasi dan filtrasi, serta presipitasi (Yu et al., 2012). Di antara proses-proses ini, adsorpsi merupakan salah satu teknik yang sangat efisien untuk perawatan dan penghilangan polutan organik dalam pengolahan air limbah. Proses adsorpsi memiliki keuntungan dibandingkan proses lain, karena kemudahan pengoperasiannya, biaya yang rendah, efisiensi yang tinggi, dan kebutuhan energi yang rendah (Al-Salihi & Alfatlawi, 2021). Selain itu, pengembangan material adsorben baru yang lebih selektif dan efisien terus

dilakukan untuk meningkatkan performa proses adsorpsi. Salah satu inovasi yang menjanjikan dalam hal ini adalah penggunaan polimer yang dicetak molekul atau MIP (*Molecularly Imprinted Polymers*), yang mampu menawarkan selektivitas tinggi terhadap molekul target tertentu (Chrisnandari et al., 2018).

MIP (*Molecularly Imprinted Polymers*) adalah polimer yang sangat selektif dengan sisi aktif pengenalan yang mampu berikatan secara spesifik dengan analit atau senyawa terkait. Keunggulan MIP meliputi kemampuan untuk digunakan ulang, stabilitas kimia yang tinggi, serta aplikasi yang dapat disesuaikan dengan berbagai kondisi (Chrisnandari et al., 2018). MIP juga mampu mengikat molekul target dan berfungsi sebagai adsorben dalam proses pemisahan (Hidayat & Sunarto, 2017). MIP disiapkan melalui proses pencetakan molekuler yang menghasilkan rongga spesifik terhadap molekul target. Setelah jaringan polimer terbentuk, templat dihilangkan untuk memastikan rongga tersebut memiliki kemampuan mengenali molekul target dengan spesifisitas tinggi. Dalam sintesis MIP, ada beberapa aspek yang harus dipertimbangkan, seperti pemilihan monomer, pengikat silang (*cross-linker*), dan pelarut porogen (Yusuf & Sianita, 2022).

Pemilihan monomer fungsional harus mempertimbangkan struktur kimia dan sifat molekul templat untuk memastikan kekuatan interaksi yang sesuai. Monomer fungsional dan templat berinteraksi melalui berbagai mekanisme, termasuk ikatan kovalen dan non-kovalen, seperti ikatan hidrogen, pertukaran ligan, dan ikatan ionik. Interaksi ini sangat penting untuk mengendalikan ukuran, struktur, dan kiralitas situs tercetak secara tepat serta pengikatannya terhadap molekul target. Interaksi yang terlalu lemah dapat menyebabkan kelangkaan situs tercetak, sehingga tidak mampu memberikan spesifisitas yang memadai. Sebaliknya, interaksi yang terlalu kuat dapat menghambat penghilangan templat yang pada akhirnya mempersulit proses penghilangan templat. Monomer yang memiliki selektivitas tinggi adalah monomer yang mengandung gugus amida primer, seperti metakrilamida (MAM) (Khaerani et al., 2025).

Zat pengikat silang juga memiliki peran penting dalam proses sintesis MIP karena memengaruhi hasil akhirnya. Salah satu pengikat silang yang sering digunakan dalam sintesis MIP adalah etilen glikol dimetakrilat (EGDMA). Pemilihan pengikat silang merupakan aspek krusial untuk memastikan interaksi antara molekul cetakan dan monomer berlangsung optimal. Pengikat silang memiliki tiga fungsi utama dalam proses sintesis MIP. Pertama, pengikat silang membantu mengontrol morfologi matriks polimer, baik dalam bentuk makropori (*macroporous*) maupun mikrogel (*microgel powder*). Kedua, pengikat silang berfungsi menstabilkan sisi pengikat. Ketiga, pengikat silang memberikan stabilitas mekanik pada matriks polimer (Jupri et al., 2022). Pemilihan pelarut juga krusial, karena berperan dalam mengurangi interferensi selama pembentukan kompleks antara monomer dan molekul cetakan. Pelarut dengan polaritas rendah diperlukan untuk meningkatkan selektivitas MIP (Lah et al., 2019).

Selain menentukan bahan utama untuk sintesis MIP, pemilihan metode polimerisasi juga perlu diperhatikan. Terdapat beberapa pilihan metode polimerisasi yang bisa diterapkan, seperti polimerisasi ruah, presipitasi, suspensi, dan emulsi (Rochmadi & Permono, 2018). Di antara metode-metode tersebut, polimerisasi presipitasi dianggap lebih sederhana untuk mendapatkan karakteristik MIP yang diinginkan. Polimerisasi presipitasi merupakan proses bebas surfaktan di mana monomer dipolimerisasi dalam larutan berair, sehingga partikel polimer mengendap dari larutan. Metode ini serupa dengan polimerisasi *bulk*, namun tidak memerlukan proses penggilingan polimer. Polimerisasi presipitasi dapat menghasilkan polimer dengan ukuran partikel yang seragam (Atqa' & Sianita, 2021). Selain itu, persentase perolehan polimer yang cukup tinggi, ukuran dan bentuk yang seragam, serta kemudahan dalam prosesnya menjadi alasan utama mengapa metode polimerisasi presipitasi sering digunakan (Khaerani et al., 2025).

Berdasarkan penjelasan sebelumnya, penelitian dilakukan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi polimer bercetakan molekul ARS menggunakan monomer MAM dan pengikat silang EGDMA melalui polimerisasi presipitasi. Tujuan utamanya adalah menghasilkan MIP ARS yang akan berfungsi sebagai adsorben yang dapat mengikat senyawa ARS. Setelah mendapatkan material MIP, langkah selanjutnya adalah mengkarakterisasi morfologi permukaannya menggunakan SEM, menganalisis komposisi unsur penyusunnya melalui EDS, menentukan gugus fungsi yang terlibat dalam sintesis MIP dengan FTIR, dan mengukur luas permukaan, volume, dan diameter pori menggunakan SAA.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. bagaimana hasil sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul ARS yang menggunakan kombinasi metakrilat amida (MAM) dan pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) melalui metode polimerisasi presipitasi?
2. bagaimana model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP ARS berdasarkan pengaruh variasi waktu?
3. bagaimana kapasitas adsorpsi ARS oleh polimer bercetakan molekul ARS berdasarkan pengaruh variasi konsentrasi?

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah:

1. melakukan sintesis dan karakterisasi polimer bercetakan molekul ARS dengan menggunakan kombinasi metakrilat amida (MAM) dan pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) melalui metode polimerisasi presipitasi.
2. menganalisis model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP ARS berdasarkan pengaruh variasi waktu.
3. menentukan kapasitas adsorpsi ARS oleh polimer bercetakan molekul ARS berdasarkan pengaruh variasi konsentrasi.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai sintesis MIP ARS menggunakan kombinasi metakrilat amida (MAM) dan pengikat silang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) melalui metode polimerisasi presipitasi. Hasil sintesis ini nantinya diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben, bahan sensor kimia, atau dalam proses pemurnian.

BAB II

METODE PENELITIAN

2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Alizarin Red S* (*coloursea brand*), Metakrilat Amida 99% (MAM) (Sigma Aldrich), Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA) (Sigma Aldrich), 2,2'-azobisisobutironitril 75% (AIBN) (Sigma Aldrich), Metanol (Merck), Asam asetat (Merck), Asam klorida (Mallincrodt), Natrium hidroksida (Merck), gas Nitrogen, kertas Whatman No.42, aluminium foil, tisu, plastik wrap dan akuades.

2.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *shaker*, *water bath*, cawan petri, Isonikator, oven, botol vial, mikropipet (10-100 μ L dan 100-1000 μ L), cawan petri, labu alas bulat, oven, desikator, neraca analitik, pipet tetes, statif, klem, *bulb*, batang pengaduk, spatula, labu semprot, spektrofotometer, *Ultra Violet-Visible* (UV-Vis) (Shimadzu UV-2600), spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) (Shimadzu, IR Prestige 21), *Surface Area Analyzer* (SAA) (Altamira, Miceo200), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) (BRUKER) dan serangkaian alat gelas.

2.3 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Agustus–Oktober 2024 di Laboratorium Kimia Fisika, Laboratorium Kimia Terpadu, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin, dan Laboratorium Forensik Polri cabang Makassar.

2.4 Prosedur Penelitian

Prosedur dalam penelitian ini terbagi menjadi beberapa tahap, yakni sintesis MIP dan NIP, karakterisasi MIP, optimasi MIP (pengaruh waktu dan konsentrasi), serta penentuan kapasitas dan kinetika adsorpsi.

2.4.1 Sintesis MIP dan NIP (Xue et al., 2021; Hashemi et al., 2018)

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) disintesis dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi, 0,1711 g ARS (0,5 mmol) sebagai molekul target (templet), 0,1702 g MAM (2 mmol) sebagai monomer fungsional, 3,772 mL EGDMA (20 mmol) sebagai pengikat silang, yang dilarutkan dalam 5 mL metanol di dalam labu alas bulat 50 mL dan didiamkan selama 5 menit. Campuran kemudian disonikasi selama 10 menit kemudian dialiri gas nitrogen selama 10 menit, kemudian ditambahkan 1 mL AIBN (1 mmol) sebagai inisiator. Campuran kemudian disonikasi kembali selama 10 menit dan dialirkan kembali dengan gas nitrogen selama 5 menit. Setelah proses pembersihan dengan gas nitrogen, campuran kemudian ditutup rapat dengan aluminium foil dan plastik *wrap*, lalu dipolimerisasi selama 24 jam dalam *water bath* pada suhu 65°C. Polimer yang terbentuk kemudian diambil dan dioven selama 10 menit pada suhu 50°C dan dicuci dengan menggunakan

akuades dan metanol untuk menghilangkan reagen yang tidak bereaksi. Polimer yang telah dicuci diberi nama MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(BE). Selanjutnya, polimer diekstraksi untuk mengeluarkan ARS dari polimer tersebut melalui pencucian dengan asam asetat 2M hingga cairan tidak berwarna. Kemudian polimer dicuci kembali dengan metanol yang mengandung 10% asam asetat (v/v) hingga partikel dan cairan tidak berwarna. Polimer tersebut akhirnya dicuci dengan menggunakan metanol tiga kali dan dikeringkan dalam desikator. Polimer yang didapatkan diberi nama MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE). *Non-Inprinted Polymers* (NIP) disintesis dengan prosedur yang sama seperti MIP, namun tanpa menggunakan molekul cetakan. Polimer yang dihasilkan kemudian diberi nama NIP_MAM_CO_EGDMA.

2.4.2 Karakterisasi MIP dan NIP

MIP dan NIP yang dihasilkan kemudian dilakukan karakterisasi secara kualitatif dan kuantitatif dengan menggunakan instrumen SEM-EDS, FTIR, dan SAA.

2.4.2.1 Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan SEM-EDS

Material MIP dan NIP yang telah dipreparasi dipotong serta dilapisi dengan lapisan konduktor, kemudian morfologi permukaan dan distribusi atomnya dianalisis menggunakan instrumen SEM-EDS.

2.4.2.2 Karakterisasi MIP dan NIP Menggunakan FTIR

Material MIP dan NIP dipreparasi dengan mencampur bubuk KBr dengan perbandingan 1:10 hingga merata. Kemudian, campuran tersebut ditempatkan di dalam cetakan pelet kemudian ditekan dengan alat mekanik selama beberapa menit. Pelet kemudian dimasukkan ke dalam plat KBr kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer FTIR.

2.4.2.3 Karakterisasi MIP Menggunakan SAA

Material MIP yang telah diekstraksi dipreparasi dengan menghilangkan gas-gas yang terperangkap pada permukaannya (*degassing*). Selanjutnya, sampel tersebut dianalisis menggunakan instrumen SAA.

2.4.3 Pembuatan Larutan Standar ARS (Al-Salihi & Alfatlawi, 2021)

Zat warna ARS sebanyak 0,1 g ditimbang, kemudian dilarutkan dalam sedikit akuades. Larutan tersebut dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan hingga tanda batas, menghasilkan larutan induk dengan konsentrasi 1000 mg/L. Setelah itu, 0,1 mL larutan dipipet dan diencerkan ke dalam labu ukur 100 mL, sehingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 100 mg/L.

2.4.4 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum ARS (Al-Salihi & Alfatlawi, 2021)

Larutan standar disiapkan dengan membuat variasi konsentrasi 2, 4, 8, 16 dan 32 mg/L. Setiap larutan standar diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 450-550 nm sehingga didapatkan panjang gelombang maksimum dari ARS.

2.4.5 Uji Kemampuan Adsorpsi Polimer MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) & NIP_ARS_MAM_CO_EGDMA (Khapre & Jugade, 2020; Nodehi et al., 2022)

Material MIP dan NIP masing-masing dimasukkan ke dalam botol vial sebanyak 0,3 g. Kemudian ditambahkan 10 mL larutan ARS 50 mg/L ke dalam setiap botol vial. Campuran kemudian diaduk menggunakan alat *shaker* selama 60 menit pada suhu ruang. Campuran kemudian disaring, konsentrasi ARS dalam filtrat diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

2.4.5.1. Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Kemampuan Adsorpsi ARS oleh MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) (Tagyan et al., 2023)

Larutan standar ARS sebanyak 50 mg/L dan 0,3 g MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) dimasukkan ke dalam 8 botol vial. Kemudian, campuran diaduk menggunakan shaker dengan variasi waktu kontak 30, 60, 90, 120, 150, 180, 200, dan 230 menit pada suhu ruang. Setelah itu, campuran disaring dan konsentrasi ARS dalam filtrat diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

2.4.5.2 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Kemampuan Adsorpsi ARS oleh MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) (Nodehi et al., 2022)

MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) sebanyak 0,3 g dimasukkan ke dalam 9 gelas kimia, kemudian ditambahkan 10 mL larutan standar ARS dengan variasi konsentrasi 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, dan 400 mg/L. Campuran diaduk menggunakan shaker pada waktu optimum dalam kondisi pH netral, asam, dan basa. pH larutan diatur menggunakan asam klorida 0,1 M dan natrium hidroksida 0,1 M, kemudian diukur menggunakan pH meter. Setelah itu, campuran disaring dan konsentrasi ARS dalam filtrat diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

2.4.6 Penentuan kinetika adsorpsi MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) (Liu et al., 2021; Qodim, 2022)

Kinetika adsorpsi dapat ditentukan dari data analisis pengaruh waktu dengan menggunakan persamaan orde satu semu dan persamaan orde dua semu. Persamaan orde satu semu dapat dilihat pada Persamaan (1), sedangkan persamaan orde dua semu dapat dilihat pada Persamaan (2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

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

Keterangan:

q_t = Jumlah adsorbat yang teradsorpsi (mg/g)

q_e = Kapasitas adsorpsi kesetimbangan (mg/g)

k_1 = Konstanta orde satu semu (menit)

k_2 = Konstanta orde dua semu (menit)

t = Waktu kontak (menit)

2.4.7 Penentuan kapasitas adsorpsi MIP_ARS_MAM_CO_EGDMA_(TE) (Liu et al., 2021; Yang et al., 2013; Miri & Narimo, 2022)

Kapasitas adsorpsi dapat dianalisis dari data pengaruh konsentrasi dengan menggunakan persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir dapat dilihat pada Persamaan (3) dan (4).

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

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

Keterangan:

C_e = Konsentrasi saat setimbang dalam larutan (mg/L)

q_m = Kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)

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

K_L = Konstanta afinitas (L/mg)

K_F = Kapasitas adsorpsi (mg/g)

$1/n$ = Faktor heterogenitas