

ADSORPSI DIMETIL FTALAT MENGGUNAKAN *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER* TERMODIFIKASI PARTIKEL MAGNETIT Fe₃O_{4@}SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂@MIP)

SKRIPSI

disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Program Studi Kimia

> oleh Septia Ratna Sari 4311415016

JURUSAN KIMIA FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG 2020

i

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, dan apabila dikemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan perundang-undangan.

Semarang, 21 Januari 2020 TERAI EMPEL 10DBAHF21537119 60 Septia Ratna Sari 4311415016



MOTTO

"Dan janganlah kamu berputus asa dari rahmat Allah. Sesungguhnya tiada berputus dari rahmat Allah melainkan orang-orang yang kufur" (QS Yusuf:87) "man jadda wajada (Siapa yang bersungguh-sungguh ia kan berhasil)" "Jangan takut untuk melompat lebih tinggi, bersinar lebih terang dan tersenyum lebih banyak karena hidup akan lebih baik ketika kita bahagia"(Fiersa Besari)

PERSEMBAHAN

Skripsi ini saya persembahkan sebagai ungkapan terimakasih kepada : Bapak Konin, Ibu Encah, A Herman, Teh Eti, Keluarga, Dosen, Sahabat dan Almamater

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul Adsorpsi Dimetil Ftalat Menggunakan Molecularly Imprinted Polymer Termodifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄@SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂@MIP) Karya Septia Ratna Sari (4311415016) telah dipertahankan dihadapan Sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA UNNES pada tanggal 21 Januari 2020 dan disahkan oleh panitia ujian.

Panitia:



Ketua Penguji

Harjond, S.Pd., M.Si NIP.1977 1162005011001

Sekertaris

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si NIP. 19650429199103001

Anggota Penguji

Mohammad Alauhdin, S.Si, M.Si NIP.198101082005011002

Anggota Penguji/ Pembimbing

Dr. F. Widhi Mahatmanti, S.Si, M.Si NIP.196912171997022001

PRAKATA

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul: Adsorpsi Dimetil Ftalat Menggunakan *Molecularly Imprinted Polymer* Termodifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄@SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂@MIP) sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Program Studi Kimia.

Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terimakasih kepada:

- Rektor Universitas Negeri Semarang atas kesempatan yang telah diberikan kepada penulis untuk menyelesaikan Studi Strata Satu di Universitas Negeri Semarang.
- 2. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang yang telah mengesahkan skripsi ini.
- 3. Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang.
- 4. Dr. F. Widhi Mahatmanti, S.Si, M.Si dan Andreas M.Si, pembimbing yang telah memberikan arahan dan dukungannya serta telah memberikan bimbingan dengan penuh kesabaran dan ketelitian hingga selesainya skripsi ini.
- 5. Harjono, S.Pd, M.Si dan Mohammad Alauhdin, S.Si, M.Si yang telah memberikan masukan dan arahannya dalam penelitian ini.
- Bapak dan emi, A Herman dan semua kakakku, Dea, Assyifa, Raffa dan Annisa kesayanganku serta keluarga besar yang selalu menjadi alasan untuk tetap semangat berjuang di Semarang.
- 7. Sahabat seperjuangan selama 4 tahun Epa, Nila, Eka, Evita, Mas Devlind yang selalu menemani, menghibur dan berjuang bersama-sama untuk menyelesaikan gelar sarjana. Sahabat kecilku Asih, Eka, Wiwin, Heni dan Aminah yang selalu memberikan doa dan support.
- Teman-teman Kimia Rombel 1 2015, teman-teman Pengurus Himamia, teman seperantauan Lampung Barat, dan teman berjuang selama penelitian di Serpong yang telah membantu dan menghibur dalam penyelesaian skripsi ini.

Dalam penulisan skripsi ini tentunya masih banyak terdapat kekurangan sehingga penulis mengharap adanya kritik yang tentunya akan memperbaiki skripsi ini.

Semarang, 21 Januari 2020

Penulis

ABSTRAK

Sari, Septia Ratna. 2019. Adsorpsi Dimetil Ftalat Menggunakan Molecularly Imprinted Polymer Termodifikasi Partikel Magnetik Fe3O4@SiO2
(Fe3O4@SiO2@MIP) "Skripsi Program Studi Kimia, Universitas Negeri Semarang. Dr. F. Widhi Mahatmanti, S.Si, M.Si

kata kunci : Dimetil Ftalat (DMP), Molecularly Imprinted Polymers (MIP) , Fe3O4.SiO2, Adsorpsi

senyawa kimia yang banyak digunakan sebagai Ftalat merupakan pemlastik dalam banyak cabang industri dan digunakan dalam jumlah besar di beberapa negara seperti Indonesia. Salah satu jenis Ftalat yaitu Dimetil Ftalat (DMP). Dimetil Ftalat diketahui memiliki kemungkinan menyebabkan disfungsi sistem endokrin, hati, dan saraf sistem manusia dan hewan. Metode untuk mengurangi DMP pada limbah cair yang digunakan umumnya kurang spesifik dan kurang selektif terhadap DMP. Pada penelitian ini dikembangkan teknik preparasi berbasis Molecularly Imprinted Polymers (MIP) yang dapat digunakan sebagai adsorben selektif dan spesifik terhadap DMP. MIP dimodifikasi dengan partikel magnetik Fe3O4@SiO2 dan disintesis menggunakan DMP sebagai template, 2-Vinil Piridin (2VP) sebagai monomer, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai cross-linker dan asetonitril sebagai porogon dengan perbandingan mol rasio template:monomer:cross-linker sebesar 1:4:10 dengan suhu 80oC selama 3 jam. Bleaching template DMP dilakukan dengan proses sokletasi menggunakan pelarut n-heksana. Non-Imprinted polymer (NIP) dsintesis tanpa menggunakan template sebagai pembanding. Hasil polimerisasi dikarakterisasi menggunakan Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) dan Difraktometer Sinar-X (XRD). Spektra FTIR menunjukan gugus fungsi spesifik DMP (-NH- dan -OH) pada MIP dan tidak tampak bila dibandingkan dengan spektra NIP. SEM menunjukan MIP memiliki pori dan bentuk lebih halus dan rapat dibandingkan dengan MIP dan XRD menunjukan bahwa MIP memiliki sifat mekanik yang lebih baik daripada NIP dengan ukuran kristal sebesar 2,576 nm untuk MIP dan 2,231 untuk NIP . Hasil adsorpsi DMP pada MIP dan NIP diperoleh dari hasil karakterisasi Gas Chromatography Mass Spectrometer (GCMS) dengan kondisi adsorpsi optimum pada pH 9, waktu kontak 60 menit, kapasitas adsorpsi maksimum (Qmaks) pada MIP dan NIP masing-masing sebesar 175,60 µg/mg dan 172,41 µg/mg dan lebih dominan mengikuti model isoterm adsorpsi Langmuir dan model kinetika reaksi orde dua.

ABSTRACT

Sari, Septia Ratna. 2019. Dimetyl Phthalate Adsorption Using Molecularly Imprinted Polymer Modified Magnetic Particles Fe3O4@SiO2
(Fe3O4@SiO2@MIP) "Skripsi Program Studi Kimia, Universitas Negeri Semarang. Dr. F. Widhi Mahatmanti, S.Si, M.Si

Keyword : Dimetyl Phthalate (DMP), Molecularly Imprinted Polymers (MIP) , Fe3O4.SiO2, Adsorption.

Phthalates are chemical compounds that are widely used as plasticizers in many branches of industry and are used in large quantities in several countries such as Indonesia. One type of Phthalates is Dimethyl Phthalate (DMP). Dimethyl phthalate is known to have the possibility of causing dysfunction of the endocrine, liver, and nervous systems of humans and animals. The method for reducing DMP in liquid waste used is generally less specific and less selective about DMP. In this study developed a preparation technique based on Molecularly Imprinted Polymers (MIP) which can be used as a selective and specific adsorbent for DMP. MIP was modified with magnetic particles Fe3O4@SiO2 and synthesized using DMP as a template, 2-Vinyl Pyridine (2VP) as a monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a cross-linker and acetonitrile as a porogone with a mole ratio of template: monomer: cross-linker of 1: 4: 10 with a temperature of 80oC for 3 hours. Bleaching of the DMP template is carried out by the process of soccletation using n-hexane solvent. Non-Imprinted polymer (NIP) synthesis without using a template as a comparison. The results of the polymerization were characterized using Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffractometer (XRD). FTIR spectra show specific DMP functional groups (-NH- and -OH) in MIP and are not visible when compared to NIP spectra. SEM shows that MIP has finer and denser pores and shapes compared to MIP and XRD shows that MIP has better mechanical properties than NIP with a crystal size of 2.576 nm for MIP and 2.231 for NIP. DMP adsorption results in MIP and NIP were obtained from the results of Gas Chromatography Mass Spectrometer (GCMS) characterization with optimum adsorption conditions at pH 9, 60 minutes contact time, maximum adsorption capacity (Qmax) on MIP and NIP respectively at 175.60 µg/mg and 172.41 µg/mg and were more dominant following the Langmuir adsorption isotherm model and the second order reaction kinetics model.

DAFTAR ISI

PENGESAHAN iv
PRAKATAv
ABSTRAK
ABSTRACT viii
DAFTAR ISI ix
DAFTAR TABEL xii
DAFTAR GAMBAR xii
DAFTAR LAMPIRAN xiii
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Perumusan Masalah 4
1.3 Tujuan Penelitian 4
1.4Manfaat Penelitian
BAB II TINJAUAN PUSTAKA 6
2.1 Polimer
2.1.1 Pengertian Polimer
2.2 Bahan Pemlastik
2.3 <i>Ftalat</i>
2.3.1 Dimetil Ftalat (DMP)
2.4 Partikel Magnetit Fe ₃ O ₄ SiO ₂ 9
2.5 Adsorpsi 10
2.5.1 Pengertian Adsorpsi 10

	2.5.2	Jenis-Jenis Adsorpsi	11
	2.5.3	Isoterm Adsorpsi	11
	2.5.4	Faktor-faktor yang mempengaruhi Proses Adsorpsi	12
2.	6 Mo	lecularly Imprinted Polymer	12
2.	7 Penent	uan Kapasitas Adsorpsi	14
2.	8 Penete	ntuan Isoterm Adsorpsi	14
	2.8.1 M	odel Linier Isoterm Adsorpsi Langmuir	14
	2.8.2 M	odel Linier Isoterm Adsorpsi Freundlich	15
2.	9 Perhitu	ungan Ukuran Kristal dari Difraktometer sinar-X (XRD)	15
BAI	B III ME	TODE PENELITIAN	16
3.	1 Wa	ktu dan Tempat Penelitian	16
3.	.2 Var	iabel Penelitian	16
	3.2.1 Va	riabel Bebas	16
	3.2.2 Va	riabel Terikat	16
	3.2.3 Va	riabel Kontrol	16
3.	.3 Alat da	an Bahan Penelitian	16
	3.3.1 Al	at dan Bahan	16
3.	.4 Pro	sedur Penelitian	17
	3.4.1 Sin	ntesis Partikel Magnetit Fe ₃ O ₄	17
	3.4.2 Sin	ntesis Partikel Magnetit Fe ₃ O ₄ Termodifikasi SiO ₂	17
	3.4.3. Si	intesis MIP Termodifikasi Partikel Magnetit (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @MIP).	18
	3.4.4 Ka	arakterisasi MIP dan NIP	18
	3.4.5	Pembuatan Larutan	19
	3.4.6 0	ptimasi Adsorpsi DMP menggunakan MIP	19

3.5	Rancangan Penelitian	20
3.5.	1 Rancangan Variasi pH	20
3.5.	2 Rancangan Variasi Waktu	21
3.5.	3 Rancangan Variasi Konsentrasi	21
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	22
4.1	Sintesis Fe ₃ O ₄ Partikel Magnetit Termodifikasi SiO ₂ (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂)	22
4.2	Sintesis MIP Termodifikasi Partikel Magnetit Fe ₃ O ₄ .SiO ₂	
(Fe ₃ O	4@SiO2@MIP)	24
4.3	Optimasi Adsorpsi DMP menggunakan MIP	29
4.3.	1 Penentuan pH optimum	29
4.3.	2 Penentuan Waktu Optimum	31
4.3.	3 Penentuan Konsentrasi Awal DMP optimum	32
4.4	Kinetika Adsorpsi	33
4.5	Isoterm Adsorpsi	35
BAB V	PENUTUP	38
5.1 Si	mpulan	38
5.2 Sa	aran	38
DAFTA	R PUSTAKA	39
LAMPI	RAN	43

DAFTAR TABEL

Tabel 3. 1 Rancangan Variasi pH	20
Tabel 3. 2 Rancangan Variasi Waktu	21
Tabel 3. 3 Rancangan Variasi Konsentrasi	21
Tabel 4. 1 Hasil Sokletasi DMP pada MIP	27
Tabel 4. 2 Ukuran Kristal Sampel	29
Tabel 4. 3 Kinetika adsorpsi pada MIP dan NIP	35
Tabel 4. 4 Parameter isoterm Langmuir dan Freundlich	37

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1. Struktur dasar orthoftalat (Crawford <i>et al.</i> 2017)
Gambar 2. 2 Dimetil Ftalat (DMP) (He et al. 2010)
Gambar 2. 3 Prinsip dasar dari MIP (Sánchez-Polo et al. 2015) 13
Gambar 2. 4 Ilustrasi Sintesis MIP (Cheong et al. 2013) 13
Gambar 4. 1 Hasil spectra FTIR dari sintesis Fe_3O_4 (A) $Fe_3O_4@SiO_2$ (B) 23
Gambar 4. 2 Kemungkinan Mekanisme polimerisasi MIP 24
Gambar 4. 3 Hasil pengujian FTIR dari sintesis MIP sebelum sokletasi
Gambar 4.4 Hasil spektra FTIR dari sintesis adsorben MIP sebelum sokletasi
(A), MIP setelah Sokletasi (B) dan NIP (C)
Gambar 4. 5 Hasil SEM MIP perbesaran 10.000x (A) NIP perbesaran 10.000x (B)
Gambar 4. 6 Hasil Karakterisasi XRD Fe ₃ O ₄ (A), Fe ₃ O _{4@} SiO ₂ (B), NIP (C),dan
MIP (D)
Gambar 4. 7 Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi DMP 30
Gambar 4. 8 Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Adsorpsi DMP 31
Gambar 4. 9 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Adsorpsi DMP 32
Gambar 4. 10 Kinetika <i>reaksi orde satu</i> untuk adsorpsi DMP oleh MIP (A) NIP
(B)
Gambar 4. 11 Kinetika reaksi orde dua untuk adsorpsi DMP oleh MIP (A) NIP
(B)
Gambar 4. 12 Kurva waktu kontak vs konversi DMP 34
Gambar 4. 13 Model Linier Isoterm Langmuir adsorpsi DMP oleh MIP (A) dan
NIP (B)
Gambar 4. 14 Model Linier Isoterm Freundlich adsorpsi DMP oleh MIP oleh MIP

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	1 Diagram Alir	43
Lampiran	2 Perhitungan	50
Lampiran	3 Data Hasil Penelitian	52
Lampiran	4 Hasil Karakterisasi	73

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara yang terus berkembang, oleh karena itu perkembangan sektor industri terus meningkat setiap tahunnya. Salah satu industri yang cukup berkembang yaitu industri makanan dan minuman yang hampir semua kemasannya menggunakan bahan plastik. Plastik merupakan salah satu kemasan yang banyak digunakan karena dapat menjadikan manusia hidup lebih mudah. plastik mudah dibuat dalam berbagai bentuk dan ukuran, dapat diatur elastisitasnya, murah, dan dapat bertahan dalam waktu yang cukup lama. Namun ada beberapa kelemahan dari plastik salah satunya yaitu penggunaan bahan yang tidak ramah lingkungan dalam proses pembuatannya. Produsen yang membuat plastik sebagai bahan kemasan makanan dan minuman harus memenuhi Standar Nasional Indonesia, sehingga plastik tersebut aman digunakan. Namun demikian, dalam kenyataannya produsen plastik banyak yang tidak memberikan informasi tentang plastik yang aman digunakan sebagai kemasan. Untuk itu, banyak konsumen yang kurang mengetahui cara penggunaan kemasan yang baik untuk kemasan makanan dan minuman serta bahaya yang ditimbulkan akibat penggunaan yang salah.

Salah satu bahan yang berbahaya dan beracun dalam pembuatan plastik yaitu ftalat. Ftalat adalah senyawa kimia yang banyak digunakan sebagai pemlastis dalam banyak cabang industri dan digunakan dalam jumlah besar di beberapa negara seperti Indonesia dalam industri tekstil. Senyawa ini digunakan sebagai bahan baku dalam industri kulit buatan, karet dan polivinil klorida (PVC), perekat, kemasan makanan, deterjen, sampo, dan sebagainya. Organisasi Kesehatan Dunia (WHO) memberikan bukti baru untuk beberapa risiko kesehatan manusia dari paparan ftalat dan pengganggu endokrin lainnya termasuk kelebihan berat badan dan obesitas, asma dan alergi, serta kesehatan reproduksi dan perkembangan seksual (Jensen *et al.* 2016).

Menurut European Chemicals Agency (ECHA) (2017) ftalat termasuk bahan yang dilarang dan dikurangi penggunaannya. Larangan tersebut terutama ditujukan untuk penggunaannya di kimia industri terutama jika penggunaannya di dalam makanan sebab akan sangat membahayakan bagi kesehatan. Ada beberapa jenis ftalat namun jenis yang memiliki kadar racun adalah DMP. Dimetil ftalat (DMP) dikenal sebagai salah satu ftalat yang paling penting dan banyak digunakan dan di ukur di berbagai lingkungan, seperti berbagai permukaan air dan tanah. DMP diketahui memiliki kemungkinan menyebabkan disfungsi sistem endokrin, hati, dan saraf sistem manusia dan hewan (Zhang *et al.* 2016).

Metode untuk menentukan kandungan DMP yang terdapat dalam suatu bahan atau larutan sudah banyak dilakukan. Penelitian yang telah dilakukan oleh (Esfandian *et al.* 2016) berhasil mensintesis nano zeolite yang dimodifikasi menggunakan nanopartikel Cu₂O untuk mengadsorpsi DMP pada sampel cair. Hasil penelitian menunjukkan bahwa partikel Cu₂O memiliki pengaruh yang signifikan terhadap penyerapan DMP dengan tingkat adsorpsi adalah 92,98% dengan pH 10, massa adsorben 0,4 g dan waktu 55 menit. Zhao *et al.* (2017) berhasil mensintesis aerogel yang didoping karbon aktif melalui proses adsorpsi dan oksidasi elektro-fenton untuk mengadsorpsi DMP. Hasil menunjukan bahwa DMP berhasil diserap sebesar 98% yang dapat dicapai dalam 150 menit pada proses elektro-fenton yang heterogen.

Namun beberapa metode yang telah dikembangkan tersebut memiliki tingkat kerumitan yang cukup tinggi dan biaya yang operasional yang cukup tinggi juga (Fauziah *et al.* 2010). Salah satu metode yang cukup sederhana dan menggunakan instrumen yang terjangkau untuk DMP adalah metode MIP. *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) merupakan suatu polimer yang memiliki rongga atau pori akibat pembuangan template. Rongga tersebut nantinya dapat berfungsi untuk mengenali target dengan struktur dan sifat yang sama (Sunarto 2017). MIP adalah senyawa polimer yang dibentuk menggunakan teknik *molecule imprinting*, yaitu teknik preparasi polimer sintetik dengan menggunakan ikatan spesifik antara molekul cetakan dengan polimer untuk menghasilkan senyawa yang memiliki kemampuan sebagai pengenal spesifik, hal ini karena MIP

memiliki afinitas ikatan lebih baik dibandingkan dengan biomolekul pengenal lainnya, memiliki ketahanan dan kestabilan tinggi pada kondisi kimia dan fisika dengan rentang luas, dan mudah dalam sintesisnya (Irhamni 2016).

MIP telah menarik banyak perhatian dan berkembang pesat karena selektivitasnya yang tinggi dan stabilitas (Qiao et al. 2014). Inti atau shell MIP adalah salah satu polimer permukaan molekul tercetak yang paling penting. Barubaru ini inti superparaMagnetit MIP telah banyak digunakan dengan menggabungkan kelebihan partikel superparaMagnetit dan MIP. Dalam penelitian ini digunakan inti Fe₃O₄ superparaMagnetit untuk meningkatkan selektivitas MIP dan mempermudah dalam proses pemisahan antara adsorben dan larutan sisa. Fe₃O₄ magnetit yang digunakan dilapisi SiO₂ untuk menghasilkan Fe₃O₄@SiO₂. Lapisan SiO₂ dipilih untuk merangkum partikel Fe₃O₄ karena menunjukkan beberapa keuntungan yang jelas. Sebagai contoh, lapisan SiO₂ tidak hanya dapat menyaring tarikan dipolar Magnetit antara partikel Fe₃O₄ Magnetit, mendukung dispersi Partikel magnetit dalam media cair, tetapi juga dapat secara efisien menghindari kebocoran partikel Fe₃O₄ dari MIP. Selanjutnya, lapisan SiO₂ pada permukaan partikel nano Fe₃O₄ dapat memberikan kemudahan dengan permukaan seperti silika yang mudah dimodifikasi dengan berbagai senyawa untuk persiapan MIP (Fan et al. 2015).

Qiao *et al.* (2014) berhasil mensintesis magnetic dummy molecularly imprinted microspheres (MAG-MIM) menggunakan diisononil ftalat sebagai cetakan untuk mengadsorpsi ftalat secara selektif dalam minuman botol plastik dan dapat mengadsorpsi ftalat sebesar 89,5101,3%. (Shaikh et al. 2012) juga berhasil mensintesis MIP dengan metakrilamida sebagai monomer fungsional dan *N*,*N*-metilena-bis-akrilamida sebagai *cross-linker* yang digunakan untuk mengadsorpsi di(2-etilheksil) ftalat (DEHP) dalam sampel air sungai yang menunjukan kapasitas adsorpsi sebesar 94,98% hingga 99,35%.

Adsorpsi dibutil ftalat (DBP) juga telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya. Sintesis MIP dengan template DBP dan dicampur dengan asam metakrilat (MAA) sebagai monomer, etilena glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai *crosslinker*, 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) sebagai inisiator dan

kloroform sebagai pelarut. DBP berhasil di adsorpsi dengan kapasitas adsorpsi sekitar 0,21 μ g/mg – 3,4 μ g/mg dengan kemampuan recovery sekitar 75,8-107,5% dengan standar deviasi relatif 1,80-10,08%, menunjukkan kelayakan MIP untuk ekstraksi serta prakonestrasi ftalat (He *et al.* 2010)

Pada perkembangannya MIP banyak digunakan sebagai reseptor pada sensor untuk mendeteksi satu analit yang spesifik. Berdasarkan uraian tersebut, maka pada penelitian ini dilakukanlah penelitian untuk ftalat yaitu Adsorpsi Dimetil ftalat (DMP) menggunakan *Molecularly Imprinted Polymer* termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂@MIP). Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis polimer bercetakan molekul dengan inti nano partikel magnetit termodifikasi (MIP) untuk pemisahan dan pengujian DMP yang dapat digunakan untuk menganalisis sampel pada air minum botol kemasan. DMP yang digunakan sebagai Cetakan disintesis dengan 2-Vinil piridin sebagai monomer, etilena glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai *crosslinker*, 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) sebagai inisiator dan asetonitril sebagai pelarut.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan hal-hal di atas maka dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

- 1. Bagaimana sintesis dan karakteristik *Molecularly Imprinted Polymer* termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ ?
- 2. Bagaimana kondisi optimum untuk adsorpsi DMP oleh *Molecularly Imprinted Polymer* termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂?
- 3. Bagaimana kapasitas adsorpsi *Molecularly Imprinted Polymer* Termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ terhadap sampel DMP?

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

- 1. Untuk mengetahui sintesis dan karakteristik *Molecularly Imprinted Polymer* termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ hasil sintesis.
- Untuk mengetahui kondisi optimum untuk adsorpsi DMP oleh *Molecularly Imprinted Polymer* termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂.

3. Untuk mengetahui kapasitas adsorpsi *Molecularly Imprinted Polymer* termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ terhadap sampel DMP.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diambil dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

- Memberikan informasi mengenai karakteristik *Molecularly Imprinted Polymer* Termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ hasil sintesis.
- 2. Memberikan informasi mengenai kondisi optimum untuk adsorpsi DMP oleh *Molecularly Imprinted Polymer* Termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂.
- 3. Memberikan informasi mengenai kapasitas adsorpsi *Molecularly Imprinted Polymer* Termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ terhadap sampel DMP.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimer

2.1.1 Pengertian Polimer

Polimer adalah salah satu bahan rekayasa bukan logam (nonmetalik material) yang penting. Saat ini bahan polimer telah banyak digunakan sebagai bahan substitusi untuk logam terutama karena sifatnya yang cenderung ringan, tahan terhadap korosi dan bahan kimia, serta murah, terutama untuk pengaplikasian pada temperatur rendah. Selain itu karena daya hantar listrik dan panas yang sangat rendah, kemampuannya dalam meredam kebisingan, variasi pada warna dan tingkat transparansi, serta kesesuaian desain dan manufaktur (Fibriyani 2017).

Proses pembentukan rantai molekul raksasa polimer dari unit-unit molekul terkecilnya (mer atau meros) melibatkan reaksi yang sangat kompleks. Proses polimerisasi tersebut secara umum dapat dikelompokkan menjadi dua jenis reaksi yaitu: (1) polimerisasi adisi dan (2) polimerisasi kondensasi. Reaksi adisi seperti yang terjadi pada proses pembentukan makro molekul polietilen dari molekul-molekul etilen terjadi secara cepat dan tepat tanpa produk samping sehingga sering disebut pula sebagai Pertumbuhan Rantai (*Chain Growth*). Sedangkan polimerisasi kondensasi misalnya terjadi pada pembentukan bakelit dari dua buah mer berbeda berlangsung tahap demi tahap (*Step Growth*) dengan menghasilkan produk samping seperti molekul air yang dikondensasikan keluar (Coniwanti et al. 2014). Berdasarkan sumbernya, polimer terbagi atas dua kelompok, yaitu :

a. Polimer alami

Polimer alami adalah polimer yang dihasilkan dari monomer organik seperti pati, karet, kitosan, selulosa, protein dan lignin. Biopolimer banyak diminati oleh industri karena berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbarui secara biodegradable (dapat diuraikan) mempunyai sifat mekanis yang baik dan ekonomis (Crawford *et al.* 2017). Contoh sederhana polimer alam adalah karet alam, pati, selulosa dan protein. Jumlahnya yang terbatas dan sifat polimer alam

yang kurang stabil saat pemanasan, mudah menyerap air, dan sukar dibentuk menyebabkan penggunaan polimer menjadi terbatas.

b. Polimer Sintetik

Selain polimer alam, pengembangan polimer sintetik sebagai polimer elektrolit juga terus dikembangkan. Polimer termoplastik seperti polistirena dan polisulfon diduga mampu digunakan sebagai material polimer elektrolit. Material tersebut memilki stabilitas termal yang tinggi dan juga sifat mekaniknya yang cukup baik pula, namun demikian modifikasi pada bahan tersebut perlu dilakukan agar menghasilkan material yang bermuatan, sehingga dapat digunakan sebagai membran penukar proton yang dapat diaplikasikan sebagai membran elektrolit. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan sulfonasi. Sulfonasi menghasilkan polimer bergugus sulfonat yang mampu berperan dalam pertukaran kation (Pramono *et al.* 2014). Polimer sintetis adalah polimer hasil rekayasa manusia dengan menggunakan reaksi kimia. Polimer sintetis banyak dibuat dari senyawa hidrokarbon dengan jalan menambahkan rantai karbon. Contoh polimer sintetis adalah Polietilen, polipropilen, polibutadien, polistiren, polivinil Klorida (PVC) dan selulosa asetat (Chrisnandari 2018).

2.2 Bahan Pemlastik

Pemlastik adalah bahan organik dengan bobot molekul rendah yang ditambahkan dengan maksud memperlemah kekakuan suatu film. Bahan pemlastik didefinisikan sebagai substansi non volatil yang mempunyai titik didih tinggi yang jika ditambahkan ke senyawa lain akan mengubah sifat fisik dan mekanik senyawa tersebut. Penambahan bahan pemlastik akan menghindarkan film dari keretakan selama penanganan maupun penyimpanan yang dapat mengurangi sifat ketahanan film (Nofrida *et al.* 2013).

Pada pembuatan plastik sintetik sendiri biasanya dalam penambahannya masih menggunakan pemlastik sintetis yang berasal dari golongan ftalat. Berdasarkan penelitian, ester turunan asam ftalat ini dapat membahayakan kesehatan, bahkan dapat menyebabkan kematian (Fibriyani 2017). Penambahan bahan pemlastik ini dapat meningkatkan fleksibilitas dan ekstensibilitas film, menghindari film dari keretakkan, meningkatkan permeabilitas terhadap gas, uap

air dan zat terlarut, serta dapat meningkatkan elastisitas film. Bahan pemlastik dimasukkan dalam bahan (biasanya plastik atau elastomer) untuk meningkatkan fleksibilitas, kemampuan kerja, atau distensibility. Dengan definisi ini sebuah bahan pemlastik dapat berkurang viskositas yang mencair, menurunkan suhu secondorder transisi, atau menurunkan modulus elastisitas produk (Meshram 2010).

2.3 Ftalat

Ftalat adalah alkil atau dialkil ester dari asam ftalat (asam benzena dikarbosilik). Struktur kimia dasarnya adalah asam ftalat dengan dua rantai samping (mereka dapat bercabang atau linier), yang dapat berupa gugus alkil, benzil, fenil, sikloalkil, atau alkoksi (Abdel daiem *et al.* 2012). Ftalat pada mamalia dimetabolisme menjadi monoftalat oleh lipase atau esterases yang ada di usus, monoftalat terdegradasi menjadi metabolit oksidatif. Monoester umumnya dianggap bertanggung jawab atas efek beracun. Ftalat adalah senyawa sintetis yang digunakan sebagai bahan pemlastik dalam plastik, karet, selulosa dan produksi stirena karena dalam industri ftalat dianggap sebagai polutan lingkungan ftalat memiliki efek buruk pada kesehatan manusia dan dianggap sebagai senyawa pengacau endokrin dengan cara tindakan karsinogenik . Ftalat (DBP), dimetil ftalat (DMP), dietil ftalat (DEP), diamyl ftalat (DAP) dan dioktil ftalat (DNOP) (Cheng *et al.* 2018)



Gambar 2. 1. Struktur dasar orthoftalat (Crawford et al. 2017)

2.3.1 Dimetil Ftalat (DMP)

Dimetil ftalat (DMP) memiliki rumus $C_{10}H_{10}O_4$ adalah salah satu PAE yang banyak digunakan untuk produksi industri pemlastik. DMP merupakan bahan pemlastis yang dapat larut pada pelarut organik. DMP berbentuk cairan

berminyak; berbau lemah seperti ester; tidak berwarna; 194,18 g/mol; kerapatan molekul 1,19 g/cm³ pada suhu 20°C; sangat mudah terbakar; titik leleh 6°C; titik didih 284°C pada tekanan 1013 hPa; kelarutan < - 0,1 g/L pada suhu 20°C; larut di metanol dan dietil eter, sukar larut pada air dingin, dan banyak digunakan dalam industri plastik dengan karakter yang lebih fleksibel dan lentur (Abdel daiem *et al.* 2012).



Gambar 2. 2 Dimetil Ftalat (DMP) (He et al. 2010)

DMP memiliki kelarutan lemak yang relatif tinggi, dan paparan jangka panjang dapat menyebabkan penumpukannya di jaringan tubuh dan menghambat sistem saraf pusat. DMP relatif stabil di alam: paruh hidrolisisnya sekitar 3,2 tahun, dan paruh fotolisisnya lebih besar dari 9,3 tahun. Produk hidrolisis DMP terutama adalah mono metil ftalat (MMP) dan asam ftalat (PA), yang memiliki sifat berbahaya yang serupa. DMP merusak tubuh manusia dengan menghambat dan melumpuhkan sistem saraf manusia dan dengan menurunkan tekanan darah. DMP terdaftar oleh USEPA sebagai polutan prioritas (Chen *et al.* 2015).

2.4 Partikel Magnetit Fe₃O₄SiO₂

Partikel Magnetit merupakan salah satu objek kajian yang banyak diminati. Peningkatan ketertarikan penelitian pada objek ini karena sifat fisis dan kimia yang dimiliki berbeda dengan sifat material bulknya. Sifat fisis yang unik dari partikel Magnetit adalah sifat kemagnetan yang dimilikinya. Sifat lain yang istimewa pada partikel Magnetit yaitu bersifat superparaMagnetit. Sifat superparaMagnetit merupakan sifat yang muncul pada material berorde satu domain Magnetit. Ukurannya yang kecil menyebabkan material tersebut sangat reaktif terhadap medan magnet luar, namun jika medan magnet luar dihilangkan pengaruhnya secara perlahan-lahan maka sifatnya akan mirip dengan material paraMagnetit (Zamani & Izadi 2014). Partikel Fe₃O₄ berukuran nano memiliki sifat Magnetit serta peluang aplikasi yang luas. Pengaplikasian Fe_3O_4 (magnetit) merupakan alternatif yang diperlukan untuk memenuhi kebutuhan bahan baku bidang industri yang dalam perkembangan dan kebutuhannya yang kian meningkat (Taib *et. al* 2015)

Metode dalam sintesis partikel Magnetit banyak sekali, diantaranya hidrolisis, mikroemulsi dan kopresipitasi. Metode ini merupakan salah satu metode sintesis senyawa anorganik yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Kelebihan lain dari metode kopresipitasi yaitu menggunakan suhu kamar dan mudah mengontrol ukuran partikel sehingga waktu yang dibutuhkan relatif lebih singkat. Pentingnya proses partikel dengan penambahan bahan kimia lain seperti SiO₂ adalah untuk mengontrol ukuran dan struktur pori Fe₃O₄. Setelah sintesis Fe₃O₄ kemudian dicampurkan dengan SiO₂ yang didasarkan pada sifat biokompatibel, non-toksik, bersifat inner, amorf dan area permukaan yang (Taib & Suharyadi 2015).

2.5 Adsorpsi

2.5.1 Pengertian Adsorpsi

Menurut Crawford *et al.* (2017) adsorpsi dapat didefinisikan sebagai suatu proses di mana bahan (adsorbat) bergerak dari fase gas atau cair dan membentuk lapisan monomolekul superfisial pada fase padat atau cair (substrat). Secara umum adsorpsi dapat diartikan sebagai proses penjerapan suatu zat, proses ini hanya terjadi pada permukaan zat tersebut. Zat yang mengadsorpsi disebut adsorben dan zat yang teradsorpsi disebut adsorbat. Adsorpsi memiliki beberapa kelebihan jika dibandingkan dengan metode lainnya, diantaranya biaya yang diperlukan relatif murah, prosesnya relatif sederhana, efektivitas dan efisiensinya tinggi serta adsorbennya dapat digunakan berulang-ulang (regenerasi) (Toor & Jin 2012).

Kinetika adsorpsi merupakan bagian dari adsorpsi yang membahas tentang laju adsorpsi dari suatu adsorben terhadap adsorbat sehingga kinetika adsorpsi memiliki persamaan untuk menentukan kosntanta laju dari adsorpsi yaitu reaksi orde satu dan reaksi orde dua (Boparai *et al.* 2011).

2.5.2 Jenis-Jenis Adsorpsi

1. Adsorpsi Kimia

Menurut Fauziah *et al.* (2010) proses adsorpsi kimia adalah interaksi antara adsorbat dengan adsorben melibatkan pembentukan ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen). Adsorpsi kimia dapat terjadi karena adanya reaksi kimia antara molekul-molekul adsorbat dengan permukaan adsorben yang dapat diasumsikan berupa pembentukan kompleks (Lestari 2010). Adsorpsi kimia dicirikan melibatkan ikatan kovalen dimana terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan, harga panas adsorpsi mempunyai kisaran nilai yang sama dengan energi untuk berlangsungnya reaksi kimia(Kyzas *et al.* 2013).

2. Adsorpsi Fisika

Pada adsorpsi fisik, gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya-gaya Van der Walls. Akibat adanya gaya-gaya yang bekerja antara adsorbat dan adsorben menyebabkan proses adsorpsi logam dapat terjadi. Adsorpsi ini relatif berlangsung cepat dan bersifat reversibel. Adsorbat yang terikat secara lemah pada permukaan adsorben, dapat bergerak dari suatu bagian permukaan kebagian permukaan lain (Lestari 2010).

2.5.3 Isoterm Adsorpsi

Adsorpsi secara kimia terjadi karena adanya interaksi antara situs aktif adsorben dengan adsorbat yang melibatkan ikatan kimia. Interaksi kimia hanya terjadi pada lapisan penyerapan tunggal (monolayer adsorption) permukaan dinding sel adsorben. Isoterm adsorpsi menggambarkan hubungan antara zat teradsorpsi dalam sejumlah tertentu berat adsorben) dalam satuan keseimbangan (Purwaningsih 2016). Terdapat dua jenis Isoterm Adsorpsi yang banyak digunakan dalam beberapa penlitian yaitu isoterm Langmuir dan Isoterm Freudlich.

Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan pada asumsi bahwa molekul-molekul dari adsorbat membentuk suatu lapisan tunggal pada permukaan adsorben. Molekul teradsorpsi yang berdekatan tidak berinteraksi, yaitu adsorpsi adsorbat di molekul tertentu tidak tergantung apakah molekul lain teradsorpsi atau tidak. Isoterm Langmuir banyak digunakan untuk menggambarkan reaksi adsorpsi (Toor & Jin 2012).

Isoterm Freundlich berlaku untuk reaksi adsorpsi heterogen dan melibatkan pembentukan multilayers. Isoterm Freundlich berlaku untuk monolayer (*chemisorption*) dan adsorpsi multilayer (*physisorption*) dan didasarkan pada asumsi bahwa adsorbat teradsorpsi ke permukaan heterogen dari adsorben (Boparai *et al.* 2011).

2.5.4 Faktor-faktor yang mempengaruhi Proses Adsorpsi

Menurut Toor & Jin (2012) beberapa faktor yang mempengaruhi proses laju adsorpsi adalah :

1. Pengadukan

Semakin besar kecepatan putaran pengadukan, maka nilai konstanta laju adsorpsi semakin besar, hal ini disebabkan pengadukan akan mempengaruhi ketebalan lapisan film yang melapisi permukaan adsorben.

2. Jumlah adsorben

Semakin besar jumlah adsorben akan meningkatkan luas permukaan sehingga akan meningkatkan laju adsorpsi.

3. Konsentrasi zat adsorbat

Molekul-molekul harus bertumbukan agar terjadi adsorpsi, dalam konteks ini laju adsorbsi proporsional dengan konsentrasi adsorbat.

4. Temperatur

Proses adsorpsi terjadi akan mempengaruhi kecepatan dan jumlah adsorpsi yang terjadi. Kecepatan adsorpsi meningkat dengan meningkatnya temperatur, dan menurun dengan menurunnya temperatur.

2.6 Molecularly Imprinted Polymer

Molecularly imprinted polymer (MIP) adalah metode yang dibuat dengan campuran reaksi yang terdiri dari templat, monomer fungsional, monomer pengikat silang, inisiator polimerisasi dalam pelarut. Selama polimerisasi, terdapat formasi kompleks antara templat dan monomer fungsional, dan kompleks dikelilingi oleh surplus monomer cross-linking, menghasilkan jaringan polimer tiga dimensi di mana molekul templat terperangkap setelah polimerisasi selesai. Dengan pencucian yang teliti, molekul templat dihilangkan untuk meninggalkan rongga yang saling melengkapi dengan templat dalam ukuran, bentuk, dan interaksi molekul (Cheong *et al.* 2013).



Gambar 2. 3 Prinsip dasar dari MIP (Sánchez-Polo et al. 2015)

Ilustrasi skematik pembentukan MIP diberikan pada Gambar 2.4. Kondisi reaksi seperti formulasi campuran reaksi MIP termasuk pilihan monomer pengikat silang, monomer fungsional, dan pelarut porogenik, suhu reaksi, dan waktu secara bersamaan mengatur sifat-sifat, penampilan fisik, morfologi, dan kinerja MIP.



Gambar 2. 4 Ilustrasi Sintesis MIP (Cheong et al. 2013).

MIP adalah polimer yang disiapkan di hadapan template. yang berfungsi sebagai cetakan untuk pembentukan templat situs pengikatan pelengkap. Dengan demikian, MIP dapat diprogram untuk mengenali berbagai macam struktur target dengan afinitas dan selektivitas seperti antibodi. Sifat-sifat ini, di samping ketahanan dan kemudahan pembuatan reseptor buatan ini, telah membuatnya

sangat menarik untuk pemecahan masalah di area pemisahan kimia preparatif, ekstraksi fase padat dan penginderaan. Selain itu, bukti konsep penggunaannya sebagai pemulung untuk menghilangkan senyawa yang tidak diinginkan dari makanan atau cairan biologis, dan sebagai alat skrining dalam obat Penemuan juga telah ditunjukkan (Sánchez-Polo *et al.* 2015).

Pada dasarnya dua strategi untuk pencetakan molekul telah ditetapkan berdasarkan apakah template dikaitkan dengan monomer interaktif menggunakan ikatan kovalen atau interaksi non-kovalen. Di antara dua strategi, pendekatan non-kovalen telah digunakan lebih ekstensif karena metodologi non-kovalen lebih mudah karena tidak memerlukan langkah sintetis menuju prepolymer kompleks; interaksi antara monomer dan template mudah didapat ketika semua komponen dicampur dalam larutan (Jiang *et al.* 2008).

2.7 Penentuan Kapasitas Adsorpsi

Kapasitas adsorpsi ditentukan dari penggunaan variasi pH, waktu adsorpsi dan konesntrasi. Persamaan yang digunakan sebagai berikut :

Dimana Q adalah kapasitas adsorpsi (mg/g). V adalah volume larutan (L), C_o adalah konsentrasi awal larutan (mg/L), C_e adalah konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi (mg/L), dan m adalah massa MIP yang digunakan (g).

2.8 Penetentuan Isoterm Adsorpsi

2.8.1 Model Linier Isoterm Adsorpsi Langmuir

Model Linier Isoterm Adsorpsi Langmuir dapat ditentukan dengan membuat grafik antara C_e dan C_e/qe dan didapatkan regresi yang dapat digunakan untuk menentukan nilai Q_{maks} , K_L dan R_L . Persamaan yang digunakan sebagai berikut :

 $C_{e}/q_{e} = 1/Q_{maks.}K_{L} + 1/Q_{maks} C$ (2)

dan dapat ditentukan R_L sebagai berikut :

 $R_L = 1/(1 + K_L C_o)$ (3)

Dimana Q_{maks} adalah Kapasitas Adsorpsi Maksimum, K_L adalah Tetapan Kesetimbangan Adsorpsi dan R_L adalah parameter kesetimbangan.

2.8.2 Model Linier Isoterm Adsorpsi Freundlich

Model Linier Isoterm Adsorpsi Freundlich dapat ditentukan dengan membuat grafik antara ln *qe* dan ln Ce dan didapatkan regresi yang dapat digunakan untuk menentukan nilai Kf dan n Persamaan yang digunakan sebagai berikut :

 $Log q_e = Log Kf + 1/n Log Ce \dots (4)$

Dimana Kf adalah Tetapan Kesetimbangan Adsorpsi dan n adalah konstanta yang menunjukan intensitas proses adsorpsi.

2.9 Perhitungan Ukuran Kristal dari Difraktometer sinar-X (XRD)

Ukuran Kristal dihitung menggunakan formula Scherrer, dengan persamaan:

Dimana D adalah ukuran Kristal, K adalah faktor bentuk dari krisal (0,9-1), α adalah panjang gelombang dari sinar X, β adalah nilai dari Full Width at Half Maximum (FWHM) (rad) dan θ adalah sudut difraksi (derajat)

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Pelaksanaan penelitian dilaksanakan pada tanggal 4 Februari 2019 sampai 11 Oktober 2019 di Laboratorium Kimia Lingkungan dan Analitik (KLA) Pusat Penelitian Kimia LIPI (Lembaga Ilmu Pengetahuan) Serpong Tangerang Selatan. Karakterisasi Fe₃O₄, Fe₃O_{4@}SiO₂, MIP dan NIP menggunakan FTIR di Pusat Penelitian Kimia LIPI (Lembaga Ilmu Pengetahuan) Kawasan Puspitek Serpong Tangerang Selatan, SEM MIP dan NIP dilakukan di jasa layanan teknologi Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM) Balai Teknologi Nasional (BATAN) Kawasan Puspitek Serpong Tangerang Selatan. Difraksi sinar-X (XRD) dan GC-MS dilakukan di Pusat Penelitian Kimia LIPI (Lembaga Ilmu Pengetahuan) Kawasan Puspitek Serpong Tangerang Selatan.

3.2 Variabel Penelitian

3.2.1 Variabel Bebas

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah jenis adsorben, pH, waktu kontak,

Konsentrasi adsorpsi, dan Massa Adsorben.

3.2.2 Variabel Terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini adalah nilai adsorpsi DMP pada MIP dan NIP.

3.2.3 Variabel Kontrol

Variabel kontrol dalam penelitian ini adalah adsorben MIP dan NIP.

3.3 Alat dan Bahan Penelitian

3.3.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, botol semprot, Neraca Analitik Mettler Toledo-XSE205DU, Oven, termometer, *Hotplate, Magnetic stirrer, Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer* (FTIR) (Shimadzu IRPregtige-21, Jepang, *Micropipette, Gas Chromatography Mass Spectrometer* (GC-MS) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Bahanbahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Besi (II) Sulfat Heptahidrat

(FeSO₄.7H₂O) (Germany), Besi (III) Ammonium Sulfat ((NH₄)Fe(SO₄)₂.12H₂O) (Merck Germany), Amonium Hidroksida (NH₄OH) (Merck Germany), Asam Oleat (C₁₈H₃₄O₂) (Merck Germany), Tetraetoksilana (TEOS) (Sigma Aldrich, USA), *Dimetyl Ftalat* (DMP) (Sigma Aldrich, USA), 2-Vinylpyridin (2-VP) (Sigma Aldrich, USA), *Etthyleneglycol dimethacrylate* (EGDMA) (Sigma Aldrich, USA), 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) (Merck Germany), Etanol (Merck Germany), Asetonitril (Merck Germany), Metanol (Merck Germany), n-Heksaana (Merck Germany), Aquades.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Sintesis Partikel Magnetit Fe₃O₄

Sintesis Fe_3O_4 merujuk pada penelitian (Fan *et al.* 2015) yang di modifikasi. Partikel Magnetit Fe_3O_4 disintesis dengan cara melarutkan $FeSO_4.7H_2O$ dan $(NH_4)Fe(SO_4)_2.12H_2O$ dengan perbandingan molar 2:1 dalam 50 mL aquades. Campuran dipanaskan pada suhu 70°C dan ditambahkan NH₄OH berlebih sebanyak 20 mL kemudian diaduk selama 30 menit. Fe_3O_4 Magnetit yang terbentuk dicuci dengan aquades dan diukur pH, dicuci kembali dengan alkohol dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60°C selama 24 jam kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

3.4.2 Sintesis Partikel Magnetit Fe₃O₄ Termodifikasi SiO₂

Sintesis MIP merujuk pada penelitian (Fan *et al.* 2015) dan (He *et al.* 2010) yang di modifikasi. 1 gram Partikel Magnetit Fe_3O_4 ditambahkan dengan 50 mL etanol dan 5 mL asam oleat. Campuran diaduk selama 15 menit menggunakan magnetic stirrer dan ditambahkan NH₄OH dan 2,5 mL TEOS kemudian diaduk kembali selama 3 jam. $Fe_3O_4.SiO_2$ dicuci menggunakan aquades dan etanol, dikeringkan dan dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

3.4.3. Sintesis MIP Termodifikasi Partikel Magnetit (Fe₃O₄@SiO₂@MIP)

Sintesis Fe₃O₄@SiO₂@MIP merujuk pada penelitian (Fan *et al.* 2015) yang mengalami modifikasi yaitu dengan menggunakan DMP sebagai template, 2-VP sebagai monomer dan pelarut menggunakan asetonitril serta proses polimerisasi yang berlangsung selama 3 jam. Partikel magnetit Fe₃O₄.SiO₂ 750 mg dilarutkan ke dalam 10 mL asetonitril, DMP dan 2-VP ditambahkan dengan perbandingan 1:4 mmol. Campuran dilakukan pengadukan menggunakan Magnetit stirrer sebesar 150 rpm selama 1,5 jam dengan suhu 25°C. Polimerisasi dilakukan dengan penambahan 10 mmol EGDMA, 80 mg AIBN dan 30 ml Asetonitril. Polimerisasi dilakukan dengan penangas air pada suhu 70°C selama 3 jam. Polimer yang terbentuk dicuci dengan asetonitril dan dikeringkan pada oven 60°C sampai kering sempurna Polimer padatan yang dihasilkan kemudian ditumbuk menjadi serbuk, dan diekstraksi menggunakan soxhlet untuk menghilangkan template DMP. Proses sokletasi mengacu pada penelitian (He et al. 2010) yang mengalami modifikasi yaitu dengan menggunakan n-heksana yang dilakukan beberapa kali proses sokletasi. Kemudian MIP dikeringkan menggunakan oven pada suhu 70°C sampai massa polimer konstan, polimer disimpan dalam desikator. dan NIP (Non Imprinted Polymer) dilakukan dengan cara yang sama namun tanpa mencampurkan template DMP.

3.4.4 Karakterisasi MIP dan NIP

Polimer yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM (Scanning Electron Microscopy), Difraksi sinar-X (XRD) dan GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometer).

3.4.4.1 FTIR (Fourier Transform Infrared)

FTIR (*Fourier Transform Infrared*) untuk membuktikan bahwa polimer telah terbentuk dan mengetahui gugus fungsi pada polimer. Adapun sampel yang di uji yaitu Partikel Magnetit Fe₃O₄, Partikel Magnetit Fe₃O_{4@}SiO₂, MIP dan NIP.

3.4.4.2 SEM (Scanning Electron Microscopy)

SEM (Scanning *Electron Microscopy*) untuk mengetahui morfologi permukaan. Adapun sampel yang di uji yaitu MIP dan NIP.

3.4.4.3 XRD (Difraksi sinar-X)

Karakterisasi dengan difraktometer sinar-X dlakukan bertujuan untuk mengetahui fasa kristal yang terdapat dalam sampel, mengetahui parameter kisi dan menentukan ukuran kristal. Karakterisasi dilakukan pada sampel Fe₃O₄, Fe₃O_{4@}SiO₂, MIP dan NIP.

3.4.4.4 GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometer)

GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometer*) untuk mengetahui jumlah DMP hasil ekstraksi. Adapun sampel yang di uji yaitu MIP dan NIP dengan variasi pH, variasi konsentrasi, variasi waktu kontak. (Shaikh *et al.* 2012).

3.4.5 Pembuatan Larutan

3.4.5.1 Pembuatan Larutan Baku Induk DMP 1.000 ppm

Timbang 1 gram baku DMP, kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 1 liter. Menambahkan n-Heksana sampai garis tanda pada labu ukur. Diperoleh larutan baku standar DMP 1.000 ppm.

3.4.5.2 Pembuatan Larutan DMP 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 200 ppm dan 250 ppm.

Pipet 0,5 mL, 1,0 mL, 2,5 mL, 5,0 mL, 7,5 mL, 10,0 mL, 20,0 mL dan 25,0 mL larutan baku induk 1000 ppm kemudian dimasukkan ke dalam 8 labu ukur 100,0 mL. Menambahkan n-heksana sampai garis tanda pada labu ukur.

3.4.6 Optimasi Adsorpsi DMP menggunakan MIP

Optimasi adsorpsi dilakukan pada variasi adsorben, variasi pH, variasi konsentrasi, variasi waktu.

3.4.6.1 Variasi pH

DMP disiapkan sebanyak 50 mL dengan konsentrasi 50 ppm dalam pH yang berbeda yaitu 4,5,6,7,8,9,10. kemudian 70 mg MIP ditambahkan ke dalam 50 mL DMP, larutan diaduk dengan *shaker* selama 18 jam dengan kecepatan 150 rpm suhu 25°C. Setiap suspensi disaring dan filtrat dianalisis dengan GC-MS. NIP juga dilakukan pengujian dengan prosedur yang sama.

3.4.6.2 Variasi Waktu Kontak

Setelah didapatkan pH optimum, DMP disiapkan sebanyak 50 mL dengan konsentrasi 50 ppm dalam pH optimum yaitu 9 kemudian 70 mg MIP ditambahkan ke dalam 50 mL DMP, larutan diaduk dengan *shaker* dengan variasi waktu kontak yaitu 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 360 menit dengan kecepatan 150 rpm dan suhu 25°C. Setiap suspensi disaring dan filtrat dianalisis dengan GC-MS. NIP juga dilakukan pengujian dengan prosedur yang sama.

3.4.6.3 Variasi Konsentrasi

Setelah didapatkan pH optimum 9 di campurkan 50 mL DMP dengan variasi konsentrasi yaitu 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 250 ditambahkan 70 mg MIP ditambahkan kedalam 50 mL larutan DMP, larutan diaduk dengan *shaker* dengan waktu optimum yang telah dilakukan variasi dengan kecepatan 150 rpm dan suhu 25°C. Hasil disaring dan filtrat dianalisis dengan GC-MS. NIP juga dilakukan pengujian dengan prosedur yang sama (He *et al.* 2010).

3.5 Rancangan Penelitian

3.5.1 Rancangan Variasi pH

Tabel 3. 1	Rancangan	Variasi	pH
------------	-----------	---------	----

Jenis Adsorben	Variasi pH larutan							
	4	5	6	7	8	9	10	
MIP	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	
NIP	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	

Keterangan :

- a. Jenis Cetakan : jenis imprinted polimer yang divariasikan yaitu MIP dengan modifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ dengan menggunakan template DMP dan NIP yaitu cetakan dengan modifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ tanpa menggunakan templet DMP,
- b. pH Larutan : pH larutan standar DMP untuk mengetahui pH optimum adsorpsi DMP,
- c. A1-A14 : jumlah perlakuan yang akan dikerjakan dengan masing-masing jenis perlakuan sebanyak 2 kali.

3.5.2 Rancangan Variasi Waktu

Tabel 3. 2 Rancangan Variasi Waktu

Jenis Adsorben	Variasi Waktu Kontak (menit)									
	10	20	30	40	50	60	90	120	180	360
MIP	B1	B2	B3	B 4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
NIP	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20

Keterangan :

- a. Jenis Cetakan : jenis imprinted polimer yang divariasikan yaitu MIP dengan modifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ dengan menggunakan template DMP dan NIP yaitu cetakan dengan modifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ tanpa menggunakan templet DMP,
- b. Waktu Kontak : Waktu inkubasi untuk mengetahui waktu optimum adsorpsi DMP,
- c. B1-B20 : jumlah perlakuan yang akan dikerjakan dengan masing-masing jenis perlakuan sebanyak 2 kali.

3.5.3 Rancangan Variasi Konsentrasi

Tabel 3. 3 Rancangan	Variasi	Konsentrasi
----------------------	---------	-------------

Jenis Adsorben	Variasi Konsentrasi (ppm)								
	5	10	25	50	75	100	200	250	
MIP	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	
NIP	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	

Keterangan :

- a. Jenis Cetakan : jenis imprinted polimer yang divariasikan yaitu MIP dengan modifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ dengan menggunakan template DMP dan NIP yaitu cetakan dengan modifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ tanpa menggunakan templet DMP,
- b. Konsentrasi : Konsentrasi larutan standar DMP untuk mengetahui Konsentrasi optimum adsorpsi DMP,
- c. C1-C16 : jumlah perlakuan yang akan dikerjakan dengan masing-masing jenis perlakuan sebanyak 3 kali.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Fe₃O₄ Partikel Magnetit Termodifikasi SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂)

Beberapa penelitian telah dilakukan sebelumnya dengan berbagai metode. Sintesis Fe_3O_4 partikel magnetitini mengacu kepada penelitian sebelumnya yaitu dengan metode kopresipitasi (Fan *et al.* 2015). Pembuatan Fe_3O_4 berukuran nanometer menggunakan metode kopresipitasi, yaitu melakukan transformasi fasa besi oksida dengan temperatur Pada metode ini sampel yang telah terbentuk setelah proses pencucian dan pengeringan dengan suhu $70^{\circ}C$ akan terbentuk partikel. Endapan oksida besi yang dihasilkan berwarna hitam pekat, yang mengidentifikasikan terbentuknya partikel oksida besi Fe_3O_4 (Kazeminezhad & Mosivand 2014). Selain berwarna hitam, endapan ini juga merupakan partikel magnetit yang terlihat oleh proses dekantasi magnet dan partikel sebagaimana ditunjukkan pada Lampiran 4.5.1.

Fe₃O₄ yang telah berhasil disintesis kemudian dimodifikasi dengan SiO₂. Fe₃O₄ partikel dimodifikasi hingga memiliki gugus silanol. Silika memiliki gugus silanol bebas dan gugus siloksan yang diketahui dapat mengadsorpsi ion logam keras. Pada proses fungsionalisasi ini apabila terdapat gugus silanol dalam jumlah besar pada permukaan partikel akan menjadikan partikel mudah diaktivasi dengan berbagai gugus fungsional. SiO₂ juga berfungsi sebagai pelapis yang berguna untuk menghalangi partikel yang tidak teragregasi dan mudah terdispersi dalam media cair. Adapun bentuk fisik Fe₃O₄ termodifikasi SiO₂ bergerak menuju magnet ditunjukan pada lampiran 4.5.2. Hasil sintesis Fe₃O₄ partikel dan Fe₃O₄@SiO₂ partikel dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dari sampel. Hasil pengujian FTIR Fe₃O₄ partikel dan Fe₃O₄@SiO₂ partikel dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dari sampel. Hasil pengujian FTIR Fe₃O₄ partikel dan Fe₃O₄@SiO₂ partikel dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dari sampel. Hasil pengujian FTIR Fe₃O₄ partikel dan Fe₃O₄@SiO₂ partikel dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dari sampel. Hasil pengujian FTIR Fe₃O₄ partikel dan Fe₃O₄@SiO₂ partikel


Gambar 4. 1 Hasil spectra FTIR dari sintesis Fe₃O₄ partikel (A) Fe₃O₄@SiO₂ partikel (B)

Dari hasil spektra FTIR sintesis Fe_3O_4 partikel dapat dilihat adanya vibrasi di bilangan gelombang 567,72 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi untuk Fe-O, akan tetapi masih terdapat residu –OH yang masih tersisa terlihat dari adanya bilangan gelombang 3387,00 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi untuk gugus –OH bebas yang berasal dari molekul air. Hasil analisis FTIR sintesis $Fe_3O_4@SiO_2$ partikel pada bilangan gelombang 466,77 cm⁻¹ adanya vibrasi bending ikatan Si-O-Si atau O-Si-O. Pada bilangan gelombang 567,07 cm⁻¹ merupakan karakteristik pita serapan dari ikatan Fe-O, sehingga diidentifikasi adanya partikel Fe₃O₄. Sedangkan pada bilangan gelombang 945,12 dan 1095,57 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi asimetri dan simetri stretching dari ikatan Si-O-Si di dalam oksigen pada silika, sehingga partikel Fe₃O₄ berhasil dilapisi oleh lapisan a-SiO₂. Pada bilangan gelombang 1629,85-3400,50 cm⁻¹ merupakan vibrasi stretching dan bending ikatan H-O-H. Gugus-gugus fungsi tersebut memiliki kemiripan dengan karakteristik gugus fungsi nanokomposit Fe₃O₄@SiO₂ yang diperoleh dari referensi (Zamani & Izadi 2014).

4.2 Sintesis MIP Termodifikasi Partikel Magnetit Fe₃O₄.SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂@MIP)

Pada penelitian ini dilakukan sintesis Fe₃O₄@SiO₂@MIP-DMP dengan dua tahapan. Tahapan pre-polimerisasi dilakukan menggunakan pendekatan nonkovalen dimana DMP dan 2VP direaksikan terlebih dahulu di dalam asetonitril. Umumnya perbandingan mol 2VP yang digunakan lebih besar daripada DMP. Perbandingan mol template : 2VP yang digunakan adalah 1:4. Hal ini dilakukan agar seluruh sisi aktif DMP dapat berikatan dengan molekul 2VP. Interaksi yang terjadi antara 2VP dan DMP adalah melalui ikatan hidrogen. Tahapan kedua adalah tahap polimerisasi. Kemungkinan mekanisme polimerisasi MIP disajikan pada Gambar 4.2.





Polimerisasi yang terjadi adalah polimerisasi adisi karena terjadi perubahan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Polimerisasi ini dibantu oleh adanya inisiator yang dapat mengubah 2VP menjadi suatu molekul radikal yang akan mengalami tahap perpanjangan rantai (propagasi). Setelah propagasi, terjadi tahap terminasi yaitu tahap dimana polimerisasi berhenti yang ditandai dengan terbentuknya padatan berwarna coklat tua. Selanjutnya proses sokletasi dilakukan dengan pelarut n-heksana beberapa kali, proses ini merupakan proses pembuangan template DMP yang memiliki rongga atau pori dimana rongga tersebut dapat berfungsi untuk mengenali molekul target dengan struktur dan sifat yang sama dengan rongga tersebut. Untuk mengetahui apakah ikatan kovalen dapat terbentuk dilakukan analisis dengan FTIR yang disajikan pada Gambar 4.3.



Gambar 4. 3 Hasil pengujian FTIR dari sintesis MIP sebelum sokletasi

Berdasarkan hasil FTIR adanya interaksi antara *template* dan monomer yang ditunjukan dengan adanya puncak C=O *stretching* pada bilangan 1726,29 cm⁻¹, Selain itu juga adanya vibrasi C-H *stretching* pada 2953,02 cm⁻¹. pada bilangan 3271,27 cm⁻¹ adanya vibrasi N-H *stretching* yang menunjukan bahwa sintesis polimer terbentuk. Pada bilangan 1151,50 cm⁻¹ adanya vibrasi N-H *bending* yang menunjukan adanya gugus amina dari 2VP dan juga menunjukkan bahwa monomer fungsional 2VP dan pengikat silang EGDMA dimasukkan dalam polimer dan merupakan ko-polimer 2VP dan pada bilangan 1111,00-1151,50 cm⁻¹ adanya vibrasi O-H yang menunjukan keberadaan DMP. Karakterisasi dengan FTIR memberikan informasi mengenai gugus-gugus yang terdapat dalam adsorben. Analisis FTIR dilakukan pada 4 sampel yaitu MIP sebelum sokletasi, MIP setelah sokletasi, MIP sesudah adsorpsi dan NIP. Data spektra IR disajikan pada Gambar 4.4.



Gambar 4. 4 Hasil spektra FTIR dari sintesis adsorben MIP sebelum sokletasi (A), MIP setelah Sokletasi (B) dan NIP (C)

Pada bilangan 1111,00-1151,50 cm⁻¹ adanya vibrasi O-H yang hanya diamati dalam spektrum MIP sebelum sokletasi dengan molekul template yang menunjukan keberadaan DMP dalam polimer selama polimerisasi. Vibrasi tidak ditemukan dalam NIP dan seharusnya pada spektrum MIP setelah Sokletasi tidak ditemukan pula vibrasi tersebut, namun setelah dianalisis masih ditemukannya vibrasi O-H yang mengkonfirmasi bahwa proses sokletasi MIP belum sempurna. Menurut (Gao *et al.* 2018) Spektra FT-IR MIP setelah sokletasi dan NIP ditemukan hampir serupa, yang disebabkan oleh sifat kimianya yang sama namun pada penelitian ini MIP setelah sokletasi masih ditemukan vibrasi O-H karena masih ada DMP yang belum hilang sempurna.

Adanya DMP dalam MIP juga dapat dilihat dari hasil analisis GC-MS. Larutan hasil sokletasi yang diuapkan sampai pekat kemudian dianalisis menggunakan GC-MS untuk mengetahui berapa besar konsentrasi DMP saat awal proses sokletasi dan setelah beberapa kali proses sokletasi. DMP yang digunakan sebagai template memiliki konsentrasi awal yaitu 815 µg/mL dengan sisa akhir sebesar 174,15 µg/mL . Hasil sokletasi dilihat pada Tabel 4.1

Hasil Soklet ke-	Konsentrasi (µg/mL)
1	260,36
2	244,91
3	122,35
4	13,23
Total DMP yang tersokletasi	640,85

Tabel 4 1 Hasil Sokletasi DMP pada MIP

Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan senyawa tersebut. Sampel yang dianalisis adalah MIP dan NIP. Pengamatan ini menunjukkan bahwa partikel pembentukan MIP dan NIP dapat digunakan untuk mengadsorpsi DMP (Gao *et al.* 2018). Terlihat bahwa morfologi permukaan MIP lebih halus dan rapat dibandingkan dengan permukaan NIP dan MIP memiliki pori dan bentuk yang lebih homogen dibandingkan NIP yang membuktikan bahwa sintesis MIP lebih spesifik daripada NIP (Jedynak *et al.* 2017).



Gambar 4. 5 Hasil SEM MIP perbesaran 10.000x (A) NIP perbesaran 10.000x (B)

Berdasarkan gambar di atas pori yang dihasilkan masih belum bisa terukur dengan baik ini terlihat pada gambar dengan perbesaran 10.000 kali dengan skala perbesaran 1µm masih belum tampak pori yang terukur. Hal ini dikarenakan ukuran pori yang sangat kecil kurang dari 1µm atau berada di orde nanometer (Okoli *et al.* 2014).

Karakterisasi dengan difraktometer sinar-X dilakukan bertujuan untuk mengetahui fasa kristal yang terdapat dalam sampel, mengetahui parameter kisi dan menentukan ukuran kristal. Karakterisasi dilakukan pada sampel Fe₃O₄, Fe₃O_{4@}SiO₂, MIP dan NIP dengan pola XRD diperlihatkan pada Gambar 4.6



Gambar 4. 6 Hasil Karakterisasi XRD Fe₃O₄(A), Fe₃O_{4@}SiO₂ (B), NIP (C),dan MIP (D)

Gambar 4.6 menunjukkan pola XRD dari polimer Fe₃O₄, Fe₃O_{4@}SiO₂, MIP dan NIP dimana masing-masing memiliki puncak difraksi masing-masing pada 35,57°, 35,62°, 35,56°, dan 35,44°. Pergeseran puncak difraksi ke 2θ yang lebih rendah menunjukkan bahwa peningkatan jarak antar senyawa. Selain itu, berdasarkan pola XRD pada sampel Fe₃O_{4@}SiO₂ ditemukan adanya fasa SiO₂ pada posisi 2θ =18°-28° dalam kondisi amorf. Hal ini berarti SiO₂ ikut bereaksi dan juga bertindak sebagai pelapis dan penghubungan antara Fe₃O₄ dan template DMP. Intensitas puncak difraksi juga berkurang dari NIP ke MIP menunjukaan adanya interaksi antara monomer dan template (Taib *et.al* 2015). Pola difraksi dipengaruhi oleh ukuran kristal, semakin kecil ukuran kristal maka pola difraksi akan semakin lebar. Ukuran kristal dihitung menggunakan formula Scherrer dapat di lihat pada lampiran 3.2. Adapun ukuran Kristal masing-masing sampel dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Sampel	20	cos O	FWHM (rad)	D (nm)
Fe ₃ O ₄	35,57	0,952	0,478	3,045
Fe ₃ O _{4@} SiO ₂	35,62	0,952	0,217	6,698
MIP	35,56	0,952	0,565	2,576
NIP	35,44	0,952	0,651	2,231

Tabel 4 2 Ukuran Kristal Sampel

Hasil dari perhitungan menggunakan formula Scherrer dapat dilihat bahwa ukuran kristal Fe₃O_{4@}SiO₂ lebih besar daripada Fe₃O₄ adanya penambahan silika ke dalam Fe₃O₄ yang menyebabkan pertumbuhannya dibatasi dan dihalangi oleh rantai SiO₂. Dari pemeriksaan puncak difraksi FWHM dari MIP dan NIP diperoleh sebesar 0,565 rad dan 0,651 rad. FWHM yang lebih kecil menunjukan bahwa polimer memiliki sifat mekanik yang lebih baik karena ukuran kristal yang lebih besar dan ukuran kristal yang lebih besar menyebabkan tingkat kristalinitas juga lebih besar. Disimpulkan bahwa MIP memiliki sifat mekanik yang lebih baik daripada NIP dengan ukuran kristal sebesar 2,576 nm untuk MIP dan 2,231 nm untuk NIP (Yanti *et.al* 2016).

4.3 Optimasi Adsorpsi DMP menggunakan MIP

Metode adsorpsi yang digunakan yaitu metode *batch*. Metode *batch* meliputi Optimasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi.

4.3.1 Penentuan pH optimum

Kondisi pH optimum menjadi faktor yang sangat penting pada proses adsorpsi karena pH memengaruhi keadaan disosiasi DMP. DMP memiliki pKa -0,5 dimana pada pH ini sebagian senyawa DMP akan terdisosiasi menjadi ion-ionnya. Pada penelitian ini dilakukan penelitian pada pH antara 4-10. Pengaruh pH terhadap kemampuan adsorpsi MIP dapat dilihat pada Gambar 4.7 Yang menunujukan bahwa kemampuan adsorpsi MIP terhadap DMP meningkat hingga mencapai pH

optimum. pH 9 adalah pH optimum MIP dan NIP untuk mengadsorpsi DMP dengan kapasitas adsorpsi sebesar 38,66 µg/mg dan 33,44 µg/mg.



Gambar 4.7 Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi DMP

Konsentrasi DMP yang teradsorpsi oleh MIP lebih kecl daripada konsentrasi DMP yang teradsorpsi oleh MIP pada pH optimum karena konsentrasi ion H⁺ dalam larutan tinggi sehingga gugus fungsi pada adsorben dan gugus fungsi karboksil pada DMP akan terprotonasi. Akibatnya terjadi tolakan antara adsorben dan molekul target, sehingga adsorpsi terhadap DMP oleh MIP menjadi rendah. Pada pH optimum jumlah konsentrasi ion H⁺ dalam larutan mulai berkurang dan adsorpsi MIP meningkat. Hal ini menunjukan bahwa pembentukan ikatan hidrogen meningkat antara gugus fungsi karboksil pada DMP dengan gugus fungsi hidroksil karbonil dan triflourometil dari MIP. Kemampuan adsorben MIP menurun diatas pH optimum. Hal ini karena deprotonasi dari DMP, akibatnya interaksi ikatan hidrogen melemah pada MIP (Wang *et al.* 2013). Liu *et al.* (2018) berhasil mensintesis MIP untuk adsorpsi Spiramicyn dan berhasil mengadsorpsi pada pH optimum yaitu pH 10. Jedynak *et al.* (2017) Berhasil mensintesis MIP untuk adsorpsi Spiramicin dan berhasil mengadsorpsi pada pH optimum 9.

4.3.2 Penentuan Waktu Optimum

Adsorpsi DMP dengan MIP dan NIP ditandai dengan penurunan DMP yang diserap seiring dengan bertambahnya waktu. Pengaruh waktu pada jumlah DMP yang teradsorpsi ditentukan pada kondisi pH optimum 9, konsentrasi DMP awal 50 ppm dan massa adsorben sebanyak 50 mg. Pengaruh waktu terhadap adsorpsi DMP pada MIP dan NIP disajikan dalam Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Adsorpsi DMP

Hasil menunjukan bahwa adsorpsi DMP berlangsung cepat pada waktu 10 hingga 60 menit. Banyaknya senyawa DMP yang diadsorpsi oleh MIP dan NIP meningkat seiring dengan bertambahnya waktu dan mencapai keadaan setimbang pada waktu 60 menit (Jedynak *et al.* 2017). Jumlah DMP yang teradsorpsi meningkat pada awal proses adsorpsi, hal ini karena masih banyaknya sisi aktif polimer yang tersedia untuk mengadsorpsi DMP. Namun seiring bertambahnya waktu, sisi aktif yang tersedia semakin berkurang dan setelah waktu 60 menit sisi aktif polimer yang tersedia sangat sedikit sehingga DMP yang diadsorpsi cenderung konstan (Okoli *et al.* 2014). Cheng *et al* (2018) Berhasil mensintesis MIP untuk adsorpsi Spiramicyn dan berhasil mengadsorpsi pada waktu optimum 60 menit. Crawford *et al.* (2017) juga Berhasil mensintesis MIP untuk adsorpsi Spiramicyn dan berhasil mengadsorpsi pada waktu optimum 60 menit.

4.3.3 Penentuan Konsentrasi Awal DMP optimum

Pada penentuan konsentrasi awal yang optimum untuk adsorpsi DMP, diperoleh hasil bahwa kapasitas adsorpsi MIP dan NIP tidak berbeda jauh pada konsentrasi 5 sampai 50 µg/mL. Perbedaan mulai tampak setelah konsentrasi lebih besar dari 50-250 µg/mL. Berdasarkan data pada Gambar 4.8 dapat diperoleh informasi bahwa NIP memiliki kecenderungan untuk mengadsorpsi DMP hingga batas tertentu melalui adsorpsi permukaan partikel, kemudian pada rentang batas yang lebih besar mulai terdapat perbedaan adsorpsi dengan MIP hal ini karena MIP memiliki ruang kosong yang dapat mengadsorpsi DMP lebih besar lagi melalui mekanisme ikatan hidrogen. Penentuan konsentrasi awal DMP optimum dilakukan pada pH 9, massa adsorben 50 mg selama 60 menit. Berdasarkan hasil eksperimen konsentrasi optimum yang didapatkan pada konsentrasi 200 µg/mL dengan kapasitas adsorpsi untuk MIP dan NIP sebesar 175,60 dan 171,34 µg/mg . Pengaruh konsentrasi awal DMP terhadap jumlah DMP yang teradsorpsi disajikan dalam Gambar 4.9



Gambar 4.9 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Adsorpsi DMP

Kyzas *et al* (2013) Berhasil mensintesis MIP untuk adsorpsi Spiramicyn dan berhasil mengadsorpsi pada konsentrasi 180 mg/L. Jiang et al (2008) Berhasil mensintesis MIP untuk adsorpsi Spiramicyn dan berhasil mengadsorpsi pada konsentrasi optimum 250 mg/L. Adapun kemungkinan reaksi proses adsorpsi DMP oleh MIP disajikan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Kemungkinan Reaksi Adsorpsi DMP oleh MIP

4.4 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi dilakukan untuk mengetahui laju penyerapan adsorbat ke dalam permukaan adsorben. Kinetika adsorpsi sangat penting dipelajari karena memberikan informasi mengenai mekanisme adsorpsi. Laju adsorpsi DMP pada MIP diukur sebagai fungsi waktu adsorbat di antara fasa padat dan fasa ruah (Larrgite *et al.* 2016). Kinetika adsorpsi pada adsorpsi DMP oleh MIP dipelajari dalam dua jenis kinetika adsorpsi yaitu reaksi orde satu dan reaksi orde dua yang bentuk liniernya disajikan pada Gambar 4.11 dan 4.12.



Gambar 4. 10 Kinetika *reaksi orde satu* untuk adsorpsi DMP oleh MIP (A) NIP (B)



Gambar 4. 11 Kinetika *reaksi orde dua* untuk adsorpsi DMP oleh MIP (A) NIP (B)

Berdasarkan plot waktu (t) terhadap log (q_e - q_t) pada model kinetika reaksi orde satu dan plot waktu (t) terhadap t/ q_t pada model kinetika reaksi orde dua, dapat dikatakan bahwa adsorpsi ion DMP oleh MIP mengikuti model kinetika reaksi orde dua dengan koefisen korelasi (\mathbb{R}^2) sebesar 1. Nilai koefisien korelasi tersebut lebih besar sama dengan nilai 1 daripada model kinetika reaksi orde satu yaitu sebesar 0,3691 (Tan *et al.* 2017).

Penentuan laju reaksi kinetika adsorpsi dilakukan dengan memplotkan persen konversi DMP dengan waktu kontak



Gambar 4. 12 Kurva waktu kontak vs konversi DMP

Harga konstanta kinetika (k) diperoleh dari slope grafik hubungan antara konversi DMP terhadap waktu (menit). Harga orde reaksi yang diperoleh dari MIP dan NIP dapat dihitung laju reaksinya dengan rumus v = k[Ci] (Tahad,

2019). Harga konstanta laju adsorpsi yang diperoleh dari MIP dan NIP diperlihatkan pada Tabel 4.3.

No	Adsorben	Ci	k	Orde	Laju Reaksi
		(µg/mL)		(n)	(µg/mL.s)
1	MIP	50	0,0414	2	2,504
2	NIP	50	0,0229	2	1,394

Tabel 4 3 Kinetika adsorpsi pada MIP dan NIP

4.5 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi adalah hubungan yang menunjukkan distribusi adsorben antara fasa teradsorpsi pada permukaan dengan fasa ruah saat kesetimbangan pada suhu tertentu. Model yang digunakan dalam proses adsorpsi adalah model isoterm Langmuir dan model isoterm Freundlich. Model Langmuir didasarkan pada asumsi bahwa adsorpsi terlokalisasi pada monolayer dan semua proses adsorpsi pada adsorben bersifat homogen. Sedangkan isoterm Freundlich menganggap bahwa multilayer dari proses adsorpsi terjadi pada permukaan yang heterogen (Fu *et al.* 2015).



Gambar 4. 13 Model Linier Isoterm Langmuir adsorpsi DMP oleh MIP oleh MIP (A) dan NIP (B)



Gambar 4. 14 Model Linier Isoterm Freundlich adsorpsi DMP oleh MIP oleh MIP (A) NIP (B)

Gambar 4.13 sampai 4.14 menunjukkan data adsorpsi DMP oleh MIP lebih mengikuti isoterm Langmuir dibandingkan dengan isoterm adsorpsi Freundlich yang dapat dilihat dari nilai R^2 dari isoterm adsorpsi Langmuir yang lebih mendekati nilai 1 yaitu 0.9999 dan untuk isoterm adsorpsi Langmuir, nilai R^2 sebesar 0,7761 (Gao *et al.* 2018).

Adsorpsi DMP oleh MIP yang mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir mengidentifikasikan bahwa MIP memiliki permukaan yang seragam serta tidak ada interaksi antara molekul-molekul adsorbat. Dalam proses adsorpsi Langmuir lapisan monolayer terbentuk di atas permukaan adsorben dan jika lapisan tersebut sudah terbentuk makan tidak ada lapisan yang terbentuk dan kemudian permukaan adsorben akan mencapai titik jenuh dan kapasitas adsorpsi maksimum dari permukaan adsorben akan tercapai. Mekanisme adsorpsi DMP ini berlangsung secara kimisorpsi oleh adsorben MIP. Hal ini menunjukkan bahwa adsorben memiliki permukaan yang homogen dan hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat untuk setiap molekul adsorbennya. Adsorpsi terjadi akibat adanya interaksi kimia antara padatan adsorben MIP dengan DMP yang terjerap (Ghosal *et al.* 2017). Adapun tabel parameter lain dari isoterm Langmuir dan Freundlich disajikan pada Tabel 4.3

Isoterm	Adsorben	Paran	neter	\mathbf{R}^2
		Kf (mL/µg)	n	
Freundlich	MIP-DMP	8,589	1,52	0,7761
	NIP-DMP	1,359	0,18	0,7691
Isoterm	Adsorben	Paran	neter	\mathbf{R}^2
		Qmaks (µg/mg)	$K_{L\;(mL/\mu g)}$	
Langmuir	MIP-DMP	175,44	1,21	0,9999
	NIP-DMP	172,41	0,59	0,9999

Tabel 4 4 Parameter isoterm Langmuir dan Freundlich

Nilai K_f dan n merupakan parameter yang menunjukan kapasitas adsorpsi suatu adsorben. Jika parameter K_f semakin besar maka daya adsorpsi dari adsorben yang di uji akan semakin baik. Isoterm Freundlich dengan nilai n > 1menunjukan afinitas yang tinggi antara adsorbat dengan adsorben yang diklarifikasikan sebagai suatu kemisorpri (Boparai et al, 2011). Dari persamaan isoterm Langmuir dapat ditentukan kapasitas adsorpsi dan konstanta yang menunjukkan tingkat adsorpsi. Dari persamaan linier isoterm adsorpsi Langmuir, diperoleh nilai Q_{maks} yaitu sebesar 175,44 µg/mg dan 172,41 µg/mg untuk NIP. Kapasitas adsorpsi dari MIP untuk adsorpsi DMP menunjukan hasil yang cukup baik jika dibandingkan dengan adsorpsi MIP lainnya (Tan et al. 2017). Kapasitas adsorpsi dari persamaan isoterm Langmuir antara MIP dan NIP yang tidak terlalu jauh hal ini disebabkan karena MIP pada saat proses sokletasi template tidak hilang sempurna hal ini membuat pori atau rongga yang digunakan untuk mengadsorpsi DMP tidak dapat mengadsorpsi DMP secara maksimal (Refaat et al., 2019).

BAB V

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa :

- 1. MIP Termodifikasi partikel magnetitFe₃O₄.SiO₂ disintesis dengan menggunakan 2-VP dan EGDMA. Spektra FTIR menunjukan gugus fungsi spesifik DMP pada MIP dan tidak tampak bila dibandingkan dengan spektra NIP dan hasil SEM menunjukan bahwa morfologi permukaan MIP lebih halus dan rapat dibandingkan dengan permukaan NIP dan MIP memiliki pori dan bentuk yang lebih homogen dibandingkan NIP yang membuktikan bahwa sintesis MIP lebih spesifik daripada NIP dan hasil XRD membuktikan MIP memiliki sifat mekanik yang lebih baik daripada NIP dengan ukuran Kristal 2,576 nm untuk MIP dan 2,231 nm untuk NIP.
- Kondisi optimum adsorpsi DMP oleh MIP dan NIP diperoleh pada pH 9, waktu kontak 60 menit dengan konsentrasi awal 200 ppm.
- Data isoterm dan kinetika adsorpsi DMP oleh MIP dan NIP menunjukan bahwa proses adsorpsi mengikuti isoterm Langmuir dan kinetika reaksi orde dua dengan kapasitas adsorpsi maksimum (Q_{maks}) sebesar 175,60 μg/mg untuk MIP dan 172,41 μg/mg untuk NIP.

5.2 Saran

Kelemahan dalam penelitian ini yaitu proses penghilangan template yang tidak sempurna sehingga adsorpsi tidak maksimal. Saran untuk penelitian selanjutnya dapat melakukan proses penghilangan tenplate dengan lebih baik dan sempurna dan dapat melakukan studi kolom pada adsorpsi-desorpsi DMP dan *Reusability* adsorben untuk memperkuat hasil dan data yang diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel daiem, M.M., Rivera-Utrilla, J. & Ocampo-Pérez, R., 2012. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies - A review. *Journal of Environmental Management*, 109, pp.164–178.
- Boparai, H.K., Joseph, M. & Carroll, M.O., 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), pp.458–465.
- Chen, B., Song J., Yang L., Bai Q. 2015. Coupling UV–H₂O₂ to accelerate dimethyl ftalat (DMP) biodegradation and oxidation.*Springer* : *Biodegradation*, pp.498-510
- Cheng, J., Liu Y., Wan Q., Yuan L., Yu X., 2018. Science of the Total Environment Degradation of dibutyl ftalat in two contrasting agricultural soils and its long-term effects on soil microbial community. *Science of the Total Environment*, 640–641, pp.821–829.
- Cheong, W.J., Yang, S.H. & Ali, F., 2013. Molecular imprinted polymer for separation science: A review of reviews. *Journal of Separation Science*, 36(3), pp.609–628.
- Chrisnandari, R.D., 2018. Sintesis dan Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer Untuk Kloramfenikol Menggunakan Polimerisasi Fasa Ruah. Journal of Pharmacy and Science. Vol. 3, No 1.pp. 67-82
- Coniwanti, P., Laila, L. & Alfira, M.R., 2014. Pembuatan Film Plastik Biodegradabel dari Pemplastis Gliserol. *Al kimia*. 20(4), pp.22–30.
- Crawford, Blair, C. & Quinn, B., 2017. The interactions of microplastics and chemical pollutants. *Microplastic Pollutants*. *Journal of Separation Science*, 36(3), pp.679–692.
- Esfandian, H., Sharifzadeh, M., Yousefi, E. 2016. Removal of Dimethyl Phthalate from Aqueous Solution by Synthetic Modified Nano Zeolite Using Cu₂O Nanoparticles. *Internasional Journal of Engineering*. Vol. 29 no. 9. pp. 1198-1207
- Fan, J., Xu, X.K., Xu R., Zhang, X.H., Zhu, J.H. 2015. Preparation and characterization of molecular imprinted polymer functionalized with core / shell magnetic particles (Fe₃O₄@SiO₂@ MIP) for the simultaneous recognition and enrichment of four taxoids in Taxus media. *Chemical Engineering Journal*, 279, pp.567–577.
- Fauziah, S., Lukman, A., Farhan G. 2010. Pengaruh Ph Dan Waktu Terhadap Kemampuan Adsorpsi Mip _ Tfmaa-Co-Egdma. Al Kimia. Vol. 8, No 1.pp. 57-66.

Fibriyani, D., 2017. Pengolahan Onggok Singkong Sebagai Plastik Biodegradable Menggunakan Pemlastik Gliserin Dari Minyak Jelantah. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan*, 6(2), pp.74–77.

- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Xiu, M. 2015. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, pp.53–61.
- Gao, C., Yagiz, Y., Zhao, S., Gu, L., 2018. Static, Kinetic, and Isotherm Adsorption Performances of Macroporous Adsorbent Resins for Recovery and Enrichment of Bioactive Procyanidins from Cranberry Pomace. *Journal* of Food Science, 83(5), pp.1249–1257.
- Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, pp 137–146.
- He, J., Lv, R., Zhu, J., Lu, K., 2010. Analytica Chimica Acta Selective solid-phase extraction of dibutyl ftalat from soybean milk using molecular imprinted polymer. *Analytica Chimica Acta*. 661, pp.215–221.
- Irhamni, 2016. Preparasi Molecularly Imprinted Polymer Sebagai Adsorben Untuk Urea Dan Kreatinin.*EduChemia*. Vol. 1, No 2, pp.22-36
- Jedynak, K., Wideł, D. & Oszczudłowski, J., 2017. Removal of selected ftalat from aqueous solution by mesoporous-ordered carbon adsorbent. *Adsorption Science and Technology*, 35(7–8), pp.744–750.
- Jensen, T.K. Fredriksen, H., Khyl, H.B. 2016. Research | Children 's Health Prenatal Exposure to Ftalat and Anogenital Distance in Male Infants from a Low-Exposed Danish Cohort (2010 – 2012). *Environmental Health Perspectives*. Vol. 124 No 7.pp.345-355
- Jiang, X., Zhao, C., Jiang, N., Zhang, H., & Liu, M. (2008). Selective solid-phase extraction using molecular imprinted polymer for the analysis of diethylstilbestrol. *Food Chemistry*, 108,pp 1061–1067.
- Kazeminezhad, I. & Mosivand, S., 2014. Phase Transition of Electrooxidized Fe3O4 to γ and α-Fe2O3 Nanoparticles Using Sintering Treatment.*Acta Physica Polonica*. Vol. 125 No.5.pp.423-434
- Kusnadi, 2016. Analisa Kadar Logam Timbal (Pb) Dalam Tanaman Lidah Mertua (Sansiviera Sp.) Di Kota Tegal Dengan Metode Spektrofotometer Serapan Atom (Ssa). *Pancasakti Science Education Journal*, 1(9), pp.12–17.
- Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K. & Bikiaris, D.N., 2013. Optimization of chitosan and ^N -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption. *Carbohydrate Polymer*, 91(1), pp.198–2

- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504.
- Lestari, S., 2010. Pengaruh Berat Dan Waktu Kontak Untuk Adsorpsi Timbal (Ii) Oleh Adsorben Dari Kulit Batang Jambu Biji (Psidium Guajava L .) The Influence Of Weight And Contact Time To Adsorb Lead (Ii) By Adsorbent From Bark Of Guava (Psidium Guajava L .). Jurnal Kimia Mulawarman. Vol. 8 No 1.pp.78-90
- Meshram, P.B., 2010. Role of some biopesticides in management of some forest insect pests. *Journal of Biopesticides*, 76(2), pp.250–252.
- Nofrida, R., Warsiki, E. & Yuliasih, I., 2013. Pengaruh Suhu Penyimpanan Terhadap Perubahan Warna Label Cerdas Indikator Warna Dari Daun Erpa (Aerva sanguinolenta). Jurnal Teknologi Industri Pertanian, 23(3), pp.232– 241.
- Okoli, C.P. Adewuyi GO, Zhang Q. 2014. Mechanism of dialkyl ftalat removal from aqueous solution using γ -cyclodextrin and starch based polyurethane polymer adsorbents. *Carbohydrate Polymer*, 114, pp.440–449.
- Pramono, E., Purnawan, C., Hidayat, Y. 2014. Komposit Kitosan Vanilin/Polistirena Tersulfonasi Sebagai Membran Polimer Elektrolit: Kapasitas Tukar Kation, Derajat Pengembangan Dan Sifat Termal. *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia*, vol. 10, no. 2, pp.116-129.
- Purwaningsih, D., 2016. Adsorpsi Multi Logam Ag(I), Pb(II), Cr(III), Cu(II) dan Ni(II) pada Hibrida Etilendiamino-Silika dari Abu Sekam Padi. Jurnal Penelitian Saintek, Vol. 14, No. 1. pp 59-76
- Qiao, J., Wang, M., Yan, H., & Yang, G. (2014). Dispersive Solid-Phase Extraction Based on Magnetic Dummy Molecularly Imprinted Microspheres for Selective Screening of Phthalates in Plastic Bottled Beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol 62 no.13,pp. 2782–2789.
- Refaat, D., Aggour, M., Farghali, A. A., Mahajan, R., Wiklander, J. G., Nicholls, I. A., & Piletsky, S. A. 2019. Strategies for Molecular Imprinting and the Evolution of MIP Nanoparticles as Plastic Antibodies-Synthesis and Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(24). pp 6304-6325
- Sánchez-Polo, M., Gala-Velo, I., Lopez-Penalver J. 2015. Molecular imprinted polymer to remove tetracycline from aqueous solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 203(C), pp.32–40.

- Shaikh, H., Memon, N., Khan, H. 2012. Preparation and characterization of molecularly imprinted polymer for di (2-ethylhexyl) ftalat: Application to sample clean-up prior to gas chromatographic determination. *Journal of Chromatography A*, 1247, pp.125–133.
- Sunarto, A., 2017. Aplikasi MIP (Molecularly Imprinted Polymer) Dengan Metanol Sebagai Ekstraktan Template Dalam Sintesisnya Untuk Penentuan Kadar Kafein. Jurnal Kimia Dasar, 6, Pp.45–52.
- Tahad, A. Sanjaya, A. S. 2019. Isoterm Freundlich, Model Kinetika Dan Penentuan Laju Reaksi Adsorpsi Besi Dengan Arang Aktif Dari Ampas Kopi. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), pp 1689–1699.
- Taib, S. & Suharyadi, E., 2015. Sintesis Partikel Magnetite (Fe₃O₄) dengan Template silika (SiO 2) dan Karakterisasi Sifat Kemagnetannya. *Indonesian Journal of Applied Physics* Vol.5 No.1 pp.23-36.
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, pp 25–48.
- Toor, M. & Jin, B., 2012. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, pp.79–88.
- Wang, J., Wang, F. & Yao, J., 2013. Effect of pH and Temperature on Adsorption of Dimethyl Ftalat on Carbon Nanotubes in Aqueous Phase. *Analytical Letters*. 86(8), pp.37–41.
- Yanti, Nurhayati T., Royani, I., Widayani, Khairurijjal. 2016. Synthesis and characterization of MAA-based molecularly-imprinted polymer (MIP) with D-glucose template. Journal of Physics: Conference Series. 739(1), pp 39-50.
- Zamani, F. & Izadi, E., 2014. Polyvinyl amine coated Fe₃O₄@SiO₂ magnetic microspheres for Knoevenagel condensation. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(1), pp.21–27.
- Zhang, T., Huang, Z., Chen, X. 2016. Degradation behavior of dimethyl ftalat in an anaerobic / anoxic / oxic system. *Journal of Environmental Management*, 184, pp.281–288.

LAMPIRAN

- Lampiran 1 Diagram Alir
- 1. Sintesis Fe₃O₄ Magnetit Partikel



(Fan et. al, 2015).

2. Sintesis Partikel Magnetit Fe₃O₄ Termodifikasi SiO₂



(Fan et. al, 2015).

3. Sintesis MIP Termodifikasi Partikel magnetit (Fe₃O₄@SiO₂@MIP)



(He et. al, 2009), (Fan et. Al, 2015)

4. Karakterisasi MIP dan NIP



(Shaikh et al. 2012).

- 5. Optimasi Adsorpsi DMP menggunakan MIP
- a. Variasi pH



b. Variasi Waktu Kontak



c. Variasi Konsentrasi



Lampiran 2 Perhitungan

```
1. Pembuatan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetit
     Pembuatan FeSO4.7H<sub>2</sub>O 0,02 mol
         Mr = 278,02 \text{ g/mol}
         Gram = mol x Mr
                 = 0,02 mol x 278,02 g/mol
                 = 5,56 gram
     \blacktriangleright Pembuatan (NH<sub>4</sub>) Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O 0,01 mol
         Mr = 482,19 \text{ g/mol}
         Gram = mol x Mr
                 = 0,01mol x 482,19 g/mol
                 = 4,82 gram
2. Sintesis Molecularly Imprinted Polymer dengan Magnetit
    Nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.SiO<sub>2</sub>
     Dimetil ptalates (DMP) 1 mmol
         Mr = 194,184 \text{ g/mol}
         Gram = mol x Mr
                 = 1 \text{ mmol x } 194,184 \text{ gr/mol}
                 = 194, 184 mg = 0,194 gram
         Volume = \frac{g}{\rho} = \frac{0.194 g}{1.19 g/cm^3} = 0.163 \text{ mL}
     2-vinylpiridine (2VP) 6 mmol
         Mr = 105, 14 \text{ gr/mol}
         Gram = mol x Mr
                 = 6 \text{ mmol x } 105,14 \text{ gr/mol}
                 = 630,84 \text{ mg} = 0,630 \text{ gram}
         Volume = \frac{gr}{\rho} = \frac{0,630 \ gr}{0,977 \ gr/_{cm^3}} = 0,632 \ \text{mL}
     Etthyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) 10 mmol
         Mr = 198,218 \text{ gr/mol}
         Gram = mol x Mr
                 = 10 mmol x 198,218 gr/mol
                 = 1,982 gram
         Volume = \frac{gr}{\rho} = \frac{1,982 \ gr}{1,05 \ gr/_{cm^3}} = 1,88 \ \text{mL}
```

1000 ppm = 1 mg/ml

maka untuk membuat DMP 1000 ppm ditimbang 1.000 mg DMP dilarutkan ke dalam n-heksana 1000 mL atau sampai tanda batas.

1. Pembuatan Larutan DMP 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 200 ppm dan 250 ppm sebanyak 100 mL.

➢ 5 ppm	75 ppm
$\mathbf{V}_1 \mathbf{x} \mathbf{M}_1 = \mathbf{V}_2 \mathbf{x} \mathbf{M}_2$	$V_1 \ge M_1 = V_2 \ge M_2$
$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 5$	$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 75$
$V_1 = 0.5 \text{ mL}$	$V_1 = 7,5 \text{ mL}$
➢ 10 ppm	100 ppm
$V_1 \ge M_1 = V_2 \ge M_2$	$V_1 \ge M_1 = V_2 \ge M_2$
$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 100$	$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 100$
V ₁ =1,0 mL	$V_1 = 10 mL$
➢ 25 ppm	200 ppm
$\mathbf{V}_1 \mathbf{x} \mathbf{M}_1 = \mathbf{V}_2 \mathbf{x} \mathbf{M}_2$	$V_1 \ge M_1 = V_2 \ge M_2$
$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 25$	$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 200$
$V_1 = 2,5 mL$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
➢ 50 ppm	250 ppm
$\mathbf{V}_1 \mathbf{x} \mathbf{M}_1 = \mathbf{V}_2 \mathbf{x} \mathbf{M}_2$	$V_1 \ x \ M_1 = V_2 \ x \ M_2$
$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 50$	$V_1 \ge 1000 = 100 \ge 250$
$V_1 = 50,0 \text{ mL}$	$V_1 = 25,0 \text{ mL}$

Lampiran 3 Data Hasil Penelitian

3.1 Data Hasil Sokletasi Templet DMP

Dari data absorbansi larutan standar DMP, diperoleh persamaan regresi linear y = 1.000.000x + 50.000.000 dengan koefisien korelasi sebesar 1.



Penentuan konsentrasi sampel DMP

contoh :

Diketahui :	Persamaan Regresi	: y = 1.000.000x + 50.000.000
	Luas Area	: 310.361.242

Ditanya : Konsentrasi sampel DMP

Perhitungan :

$$y = 1.000.000x + 50.000.000$$

310.361.242 = 1.000.000x + 50.000.000
244.912.993 = 1.000.000x
$$x = \frac{244.912.993}{1.000.000} = 244,91 \ \mu\text{g/mL}$$

Data yang di dapat adalah sebagai berikut :

Hasil Soklet	Luas Area	Konsentrasi
--------------	-----------	-------------

ke-		(µg/mL)
1	310361242	260.36
2	294912993	244.91
3	172349167	122.35
4	63229861	13.23

3.2 Perhitungan Ukuran Kristal dari Difraktometer sinar-X (XRD)

Ukuran Kristal dihitung menggunakan formula Scherrer, dengan persamaan:

$$D = \frac{K\alpha}{\beta\cos\theta}$$

Dimana D adalah ukuran Kristal, k adalah factor bentuk dari kristal (0,9-1), α adalah panjang gelombang dari sinar-X, β adalah nilai dari Full Widht at Half Maximum (FWHM) (rad) dan θ adalah sudut difraksi (derajat)

contoh :

$$D = \frac{0.9 x 1.54}{0.478 x \cos 17.78}$$
$$D = \frac{1.386}{0.45}$$
$$D = 3.045 nm$$

Di dapat data :

Sampel	20	cos O	FWHM (rad)	D (nm)
Fe ₃ O ₄	35,57	0,952	0,478	3,045
Fe ₃ O _{4@} SiO ₂	35,62	0,952	0,217	6,698
MIP	35,56	0,952	0,565	2,576
NIP	35,44	0,952	0,651	2,231

3.3 Data Hasil Optimasi pH

Dari data absorbansi larutan standar DMP, diperoleh persamaan regresi linear y = 1000000x + 40000000 dengan koefisien korelasi sebesar 1.



Penentuan konsentrasi sampel DMP

contoh :

Diketahui :	Persamaan Regresi	: y = 1000000x + 40000000
	Luas Area	: 442196202

Ditanya : Konsentrasi sampel DMP

Perhitungan :

y = 1.000.000x + 40.000.000442.196.202 = 1.000.000x + 40.000.000402.196.202 = 1.000.000x $x = \frac{402.196.202}{1.000.000} = 402,196$

Jadi konsentrasi DMP dalam sampel adalah 402,196 ppm

Dari hasil konsentrasi dapat dihitung kapasitas adsorpsi untuk mengetahui pH optimum. contoh perhitungan kapasitas adsorpsi adalah sebagai berikut:

Diketahui :

[DMP] awal	: 48.33 µg/g
Vlar awal	: 41.21 gram

Massa Adsorben	: 50,32 mg	
[sampel DMP]	: 128.50	
V setelah Adsorpsi	: 0.62 gram	
Ditanya	: Kapasitas Adsorpsi	
Perhitungan : $qe = \frac{qe}{qe}$	<u>Co-Ce)V</u> m	
$qe = \frac{(48.33 \text{ x}^2)}{2}$	$qe = \frac{(48.33 \times 41.21) - (128.50 \times 0.62)}{50,32}$	
$qe = \frac{1991,68}{50.3}$	$\frac{-79,67}{2} = 38.00$	

Data Hasil Optimasi pH dengan adsorben MIP dan NIP

Variasi pH	: 4-10
[DMP] awal	: 50 ppm
Massa Adsorben	: 50 mg
Volume larutan DMP	: 50 mL

	Tabel 1. Ka	pasitas Adsor	psi dengan	Adsorben MIP	untuk	variasi pH
--	-------------	---------------	------------	--------------	-------	------------

рН	Ci (µg)	Ce (µg)	W (mg)	Ci-Ce (µg)	qe (µg/mg)	qe rata
4	2028.89	257.81	51.22	1771.09	34.58	
4	2023.58	243.43	51.8	1780.15	34.37	34.47
5	1950.6	77.55	50.94	1873.05	36.77	
5	2019.71	63.38	51.08	1956.33	38.3	37.53
6	2005.21	88.96	51.02	1916.26	37.56	
6	1985.4	90.63	51.42	1894.77	36.85	37.2
7	2022.13	93.55	50.96	1928.58	37.84	
7	1907.1	93.22	50.38	1813.89	36	36.92
8	1931.75	40.73	51.02	1891.02	37.06	
8	1997.48	34.02	51.09	1963.46	38.43	37.75
9	1991.68	17.67	50.2	1974.01	39.32	
9	1991.68	79.67	50.32	1912.01	38	38.66
10	1992.65	93.86	49.77	1898.79	38.15	
10	2003.28	89.59	50.66	1913.69	37.78	37.97

nH			mabs	Ci-Ce	qe	00
pri Ci (µg)	Ce (µg)	(mg)	(µg)	(µg/mg)	qe	
4	1938.06	267.15	51.89	1670.90	32.20	
4	1941.35	250.57	50.08	1690.78	33.76	32.98
5	1934.41	468.21	49.06	1466.20	29.89	
5	1934.44	61.22	51.02	1873.21	36.72	33.30
6	1953.69	392.80	50.1	1560.90	31.16	
6	1937.06	218.71	50.01	1718.35	34.36	32.76
7	1959.27	251.39	50.68	1707.88	33.70	
7	1986.86	436.15	50.35	1550.70	30.80	32.25
8	2004.45	397.84	51.02	1606.61	31.49	
8	1990.14	387.03	50.27	1603.11	31.89	31.69
9	1987.00	305.46	51.43	1681.54	32.70	
9	2016.07	239.79	51.96	1776.28	34.19	33.44
10	2019.04	394.60	51.78	1624.44	31.37	
10	1994.33	413.09	50.23	1581.24	31.48	31.43

Tabel 2. Kapasitas Adsorpsi dengan Adsorben NIP untuk variasi pH

Dari hasil perhitungan pada tabel 1. dam tabel 2. didapatkan Optimasi pada pH 9 dengan kapasitas adsorpsi 38.66 μ g/mg untuk MIP dan 33,44 μ g/mg untuk NIP dan diperoleh hasil grafik sebagai berikut



3.4 Data Hasil Optimasi Waktu

Dari data absorbansi larutan standar DMP, diperoleh persamaan regresi linear y = 1000000x + 40000000 dengan koefisien korelasi sebesar 0.9952.



Dari hasil penelitian diperoleh waktu optimum yaitu 60 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 38.51 μ g/mg untuk MIP dan 37,05 μ g/mg untuk NIP yang diperoleh dari tabel perhitungan dan hasil grafik sebagai berikut :
Data Hasil Optimasi waktu kontak dengan adsorben MIP dan NIP

рН	: 9
[DMP] awal	: 50 ppm
Massa Adsorben	: 50 mg
Volume larutan DMP	: 50 mL

Tabel 3. Kapasitas Adsorpsi dengan Adsorben MIP	untuk	k variasi	waktu
---	-------	-----------	-------

Time		Ce	W	Ci-Ce	qe	ge rata-rata
TIME	CI (μ <u>β</u>)	(µg)	(mg)	(µg)	(µg/mg)	qe fata fata
10A	1889.96	57.07	51.2	1832.88	35.8	
10B	1892.65	37.88	50.03	1854.78	37.07	36.44
20A	1891.17	22.49	50.49	1868.68	37.01	
20B	1895.03	26.46	50.79	1868.57	36.79	36.9
30A	1931.4	33.78	50.46	1897.63	37.61	
30B	1912.09	38.21	51.12	1873.89	36.66	37.13
40A	1961.21	63.25	50.12	1897.96	37.87	
40B	1966.9	68.46	51.23	1898.43	37.06	37.46
50A	1963.86	44.96	50.09	1918.9	38.31	
50B	1969.2	59.52	50.21	1909.68	38.03	38.17
60A	1972.59	25.13	50.01	1947.46	38.94	
60B	1972.38	65.72	50.08	1906.65	38.07	38.51
90A	2002	69.24	50.23	1932.75	38.48	
90B	1997.03	69.24	50.21	1927.79	38.39	38.44
120A	1987.66	27.65	50.67	1960	38.68	
120B	1953.08	30.1	50.36	1922.97	38.18	38.43
180A	1954.49	26.69	50.03	1927.81	38.53	
180B	1944.23	24.36	50.14	1919.87	38.29	38.41
360A	1929.88	6.8	50.21	1923.08	38.3	
360B	1930.54	10.75	50.02	1919.79	38.38	38.34

Time	Ci (µg)	Ce	mabs (mg)	Ci-Ce	qe	qe rata-rata
		(µg)		(µg)	(µg/mg)	_
10A	1907.32	108.99	50.96	1798.33	35.29	
10B	1909.55	84.7	50.07	1824.85	36.45	35.87
20A	1934.6	102.96	50.11	1831.64	36.55	
20B	1951.06	98.33	51.43	1852.73	36.02	36.29
30A	1963.18	66.88	51.5	1896.3	36.82	
30B	1960.49	124.8	51.08	1835.69	35.94	36.38
40A	1928.86	104.92	50.34	1823.94	36.23	
40B	1979.89	126.42	50.16	1853.48	36.95	36.59
50A	1933.66	94.38	50.22	1839.28	36.62	
50B	1934.85	41.38	50.89	1893.47	37.21	36.92
60A	2011.3	106.12	51.27	1905.19	37.16	
60B	2008.24	111.86	51.34	1896.39	36.94	37.05
90A	1948.58	109.15	50.25	1839.43	36.61	
90B	1941.9	17.57	51.38	1924.33	37.45	37.03
120A	1932.16	66.59	50.26	1865.57	37.12	
120B	1974.47	75.35	51.46	1899.12	36.9	37.01
180A	1991.12	118.25	50.51	1872.87	37.08	
180B	1970.84	77.96	51.29	1892.88	36.91	36.99
360A	1929.17	74.11	50.08	1855.06	37.04	
360B	1986.25	129.33	50.38	1856.92	36.86	36.95

Tabel 4. Kapasitas Adsorpsi dengan Adsorben NIP untuk variasi waktu

Dari hasil perhitungan pada tabel 1. dam tabel 2. didapatkan Optimasi pada waktu 60 menit dengan kapasitas adsorpsi 38.51 μ g/mg untuk MIP dan 37,05 μ g/mg untuk NIP dan diperoleh hasil grafik :



3.5 Data Hasil Optimasi Konsentrasi

Dari data absorbansi larutan standar DMP, diperoleh persamaan regresi linear y = 3000000x + 30000000 dengan koefisien korelasi sebesar 0.9988.



Dari hasil penelitian diperoleh konsentrasi optimum yaitu 200 μ g/mg menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 175.60 μ g/mg untuk MIP dan 171.34 μ g/mg untuk NIP yang diperoleh dari tabel perhitungan dan hasil grafik sebagai berikut :

Data Hasil Optimasi Konsentrasi dengan adsorben MIP dan NIP

pH : 9 Wakru : 60 meit Massa Adsorben : 50 mg

Volume larutan DMP : 50 mL

Tabel 5. Kapasitas Adsorpsi dengan Adsorben MIP untuk variasi Konsentrasi

Var C	Ci (ug)	Ce	W	Ci-Ce	qe	qe rata-
v ai C	CI (µg)	(µg)	(mg)	(µg)	(µg/mg)	rata
M5A	196.45	1.03	50.27	195.42	3.89	2.02
M5B	199.45	1.12	50.14	198.33	3.96	5.92
M10A	546.04	52.32	50.18	493.72	9.84	0.83
M10B	530.15	36.18	50.32	493.98	9.82	9.85
M25A	985.9	44.2	50.58	941.7	18.62	19 44
M25B	974.19	46.78	50.78	927.41	18.26	10.44
M50A	1907.03	85.78	51.4	1821.25	35.43	24.00
M50B	1857.41	92.87	51.08	1764.54	34.54	34.99
M75A	3027.86	92.32	50.92	2935.54	57.65	57.04
M75B	2921.14	91.65	50.15	2829.49	56.42	37.04
M100A	4543.65	91.56	50.03	4452.09	88.99	87.0
M100B	4478.91	104.16	50.39	4374.75	86.82	07.9
M200A	9040.38	180.27	50.02	8860.1	177.13	175.6
M200B	8849.96	144.77	50.01	8705.19	174.07	175.0
M300A	9598.23	666.26	50.23	8931.97	177.82	175.50
M300B	9654.55	654.84	51.93	8999.71	173.3	1/3.30

		Ce		Ci-Ce	de	
Var C	Ci (µg)	(μg)	mabs (mg)	(µg)	(µg/mg)	qe rata
N5A	197.99	56.29	50.11	141.71	2.83	2.4
N5B	195.83	95.83	50.69	100	1.97	2.4
N10A	499.35	87.46	50.3	411.89	8.19	7.07
N10B	524.9	130.15	50.94	394.75	7.75	1.97
N25A	957.58	138.62	50.07	818.96	16.36	16.0
N25B	965.23	147.1	50.99	818.13	16.04	10.2
N50A	1955.74	131.9	51.36	1823.84	35.51	34 22
N50B	1812.74	131.21	51.05	1681.53	32.94	34.22
N75A	3036.66	137.36	50	2899.3	57.99	59 17
N75B	3146.87	131.18	51.16	3015.69	58.95	38.47
N100A	4465.46	91.64	51.07	4373.82	85.64	91 16
N100B	4393.22	179.02	50.61	4214.2	83.27	04.40
N200A	8795.88	160.03	50.09	8635.86	172.41	171 24
N200B	8687.79	146.85	50.16	8540.93	170.27	1/1.34
N300A	9474.78	677.89	50.82	8796.89	173.1	171 14
N300B	9451.65	734.16	51.53	8717.49	169.17	1/1.14

Tabel 6. Kapasitas Adsorpsi dengan Adsorben NIP untuk variasi Konsentrasi

Dari hasil perhitungan pada tabel 1. dam tabel 2. didapatkan Optimasi pada Konsentrasi 200 μ g/mg dengan kapasitas adsorpsi 175.60 μ g/mg untuk MIP dan 171.34 μ g/mg untuk NIP dan diperoleh hasil grafik:



3.6 Data Hasil Kinetika Adsorpsi

Untuk menghitung kinetika adsorpsi data diperoleh dari hasil optimasi waktu dengan membuat kurva untuk reaksi orde satu antara waktu dan log (qe-qt) dan reaksi orde dua antara waktu dan t/qt. Berikut adalah table yang diperoleh :

Adsorben	Waktu (menit)	qt (µg/mg)	log (qe-qt)	t/qt
	10	36.436	0.316	0.260
	20	36.901	0.206	0.519
	30	37.132	0.138	0.779
	40	37.463	0.019	1.039
MID	50	38.171	-0.475	1.298
WIIF	60	38.507	0.000	1.558
	90	38.436	-1.152	2.337
	120	38.433	-1.133	3.116
	180	38.412	-1.021	4.675
	360	38.341	-0.779	9.349
	10	35.867	0.072	0.270
	20	36.288	-0.119	0.540
NIP	30	36.379	-0.174	0.810
	40	36.592	-0.340	1.080
	50	36.916	-0.876	1.350
	60	37.049	0.000	1.619
	90	37.029	-1.709	2.429

Tabel 7. Data penentuan kinetika adsorpsi

	120	37.012	-1.428	3.239
	180	36.992	-1.247	4.858
	360	36.950	-1.006	9.717

Dari hasil perhitungan pada tabel 7 diperoleh hasil grafik sebagai berikut :



Kinetika reaksi orde satu untuk adsorpsi DMP oleh MIP



Kinetika reaksi orde dua untuk adsorpsi DMP oleh MIP



Kinetika reaksi orde satu untuk adsorpsi DMP oleh NIP



Kinetika reaksi orde dua untuk adsorpsi DMP oleh NIP

3.7 Penentuan laju reaksi kinetika adsorpsi

Penentuan laju reaksi dilakukan dengan memplotkan persen konversi DMP dengan waktu kontak.



Gambar 4.11 Kurva waktu kontak vs konversi DMP

Harga konstanta kinetika (k) diperoleh dari slope grafik hubungan antara koversi DMP terhadap waktu (menit). Harga konstanta laju adsorpsi yang diperoleh dari MIP dan NIP diperlihatkan pada table dibawah ini :

|--|

No	Adsorben	Ci	k	Orde	Laju Reaksi
		(µg/mL)		(n)	(M /s)
1	MIP	50	0.0414	2	2,504
2	NIP	50	0.0229	2	1,394

Penentuan laju reaksi adalah sebagai berikut :

Pada reaksi orde 2 didapatkan rumus = $V = \frac{1}{[A^o]} + kt$

$$V = \frac{1}{[Ci]} + kt$$

= $V = \frac{1}{[50]} + 0,0414.60$
= 2,504

Menentukan persamaan laju reaksi :

$$\frac{V}{V} = \frac{k[Ci]^m}{k[Ci]^m}$$
$$\frac{2,504}{1,394} = \frac{k[50]^m}{k[50]^m}$$
$$\frac{2,504}{1,394} = \frac{0,0414[50]^m}{0,0229[50]^m}$$
$$1,8 = 1,8[1]^m$$
$$M = 1$$

Maka persamaan laju reaksi kinetika adsorpsi adalah V = k[Ci]

3.8 Data Hasil Isoterm Adsorpsi

Untuk menghitung Isoterm dilakukan pada dua model isotherm adsorpsi yaitu model isotherm Langmuir dan Freudlich. Data diperoleh dari hasil optimasi Konsentrasi dengan membuat kurva untuk Model Linier Isoterm Langmuir yaitu kurva Ce dan Ce/qe dan Model Linier Isoterm Freudlich yaitu kurva antara ln Ce dan ln qe. Berikut adalah table yang diperoleh :

Adsorbe n	Cawal (µg/mL)	Ce (µg/mL)	qe (µg/mg)	Ce/qe	ln Ce	ln qe
	5	1.07	3.92	0.01	0.07	1.37
	10	44.25	9.83	0.25	3.79	2.29
	25	45.49	18.44	0.26	3.82	2.91
MIP	50	89.33	34.99	0.51	4.49	3.56
	75	91.98	57.04	0.52	4.52	4.04
	100	97.86	87.90	0.56	4.58	4.48
	200	162.52	175.60	0.93	5.09	5.17
	5	76.06	2.40	0.44	4.33	0.88
NIP	10	108.80	7.97	0.64	4.69	2.08
	25	142.86	16.2	0.83	4.96	2.79

Tabel 8. Data penentuan Isoterm Adsorpsi

 50	131.55	34.22	0.77	4.88	3.53
75	134.27	58.47	0.78	4.90	4.07
100	135.33	84.46	0.79	4.91	4.44
200	153.44	171.34	0.90	5.03	5.14

Dari hasil perhitungan pada tabel 8 diperoleh hasil grafik sebagai berikut :



Model Linier Isoterm Langmuir adsorpsi DMP oleh MIP



Model Linier Isoterm Freundlich adsorpsi DMP oleh MIP



Model Linier Isoterm Langmuir adsorpsi DMP oleh NIP



Model Linier Isoterm Freudlich adsorpsi DMP oleh NIP

3.4.1 Model Linier Isoterm Adsorpsi Langmuir

Model Linier Isoterm Adsorpsi Langmuir dapat digunakan untuk menentukan nilai Q_{maks} , K_L . Dari grafik telah dibuat didapatkan Regresi = 0,9999 dengan persamaan y = 0,0057x + 0,0047 untuk MIP dan Regresi = 0,9999 dengan persamaan y = 0,0058x + 0,0098 untuk NIP sehingga untuk menghitung Q_{maks} dan K_L adalah sebagai berikut :

 $C_{e}\!/q_{e}=1/Q_{maks.}K_{L}+1/\;Q_{maks}\;C$

- MIP $Q_{maks} = 1/0,0057 = 175,43 \,\mu g/mg$
- NIP $Q_{maks} = 1/0.0058 = 172,41 \ \mu g/mg$

Maka kapasitas Adsorpsi Maksimal sebesar 175,43 µg/mg untuk MIP

MIP Q_{maks}.K_L = 1/0,0047
175,43. K_L = 212,76
K_L = 1,21
NIP Q_{maks}.K_L = 1/0,0098
172,41. K_L = 102,04
K_L = 0,59

3.4.1 Model Linier Isoterm Adsorpsi Freudlich

Model Linier Isoterm Adsorpsi Freundlich dapat digunakan untuk menentukan nilai Kf dan n. Dari grafik telah dibuat didapatkan Regresi = 0,7761 dengan persamaan y = 0,6545x + 0,9339 untuk MIP dan Regresi = 0,7691 dengan persamaan y = 5,4279x - 22,86 untuk NIP sehingga untuk menghitung Kf dan n adalah sebagai berikut :

 $Log q_e = Log Kf + 1/n Log Ce$

Maka Kf =

- MIP = Log Kf = 0,9339 **Kf = 8,589**
- NIP = Log Kf = 22,86 **Kf = 1,359**

Dan nilai n =

- MIP = 1/n Log Ce = n = 1/0,6545 = 1,52
- NIP = n = 1/5,4279 = 0,18

Dari data di atas diperoleh data sebagai berikut :

Isoterm	Adsorben	Parameter		\mathbf{P}^2
		Kf (mL/µg)	n	N
Freundlich	MIP-DMP	8,589	1,52	0,7761
	NIP-DMP	1,359	0,18	0,7691
		Parameter		
Isoterm	Adsorben		KL	\mathbf{R}^2
		Qmaks (µg/mg)	(mL/µg)	
Langmuir	MIP-DMP	175,44	1,21	0,9999
		170 11	0 50	0.0000

Tabel 9 Parameter isoterm Langmuir dan Freundlich

Lampiran 4 Hasil Karakterisasi

4.1 Hasil Analisis FTIR Sintesis MIP





Comment; 190311 0364 SMM MIP

Date/Time; 3/14/2019 9:11:42 AM No. of Scans; Resolution; Apodization; User; EVI

4.2 Hasil Karakterisasi GC-MS

Area Fercent Report

```
Data Path : D:\MassHunter\GCMS\2019\09 September\13 September\
Data File : MIP 1 B.D
Acg On : 13 Sep 2019 18:32
Operator : Andreas
Sample : MIP 4 B
Misc :
ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1
Integration Parameters: autointl.e
Integrator: ChemStation
        : D:\MassHunter\GCMS\2018\08 Agustus\16 Agustus\RPA18 017-2A.D\Dieldrin SIM-SCAN.M
Method
Title
        .
Signal : TIC: MIP 1 B.D\data.ms
peak R.T. first max last PK peak
                                 corr. corr. % of
 # min scan scan scan TY height area % max. total
--- ---- ----- ---- ---- -----
1 6.223 132 136 150 BV 13030227 298387680 100.00% 100.000%
                  Sum of corrected areas: 298387680
Signal : TIC: MIP 1 B.D\datasim.ms
peak R.T. first max last PK peak
                                 corr. corr. % of
 # min scan scan scan TY height area % max. total
--- ---- ---- ---- ---- -----
1 6.236 132 137 141 BB 162794 3647369 100.00% 100.000%
```

Sum of corrected areas: 3647369

Dieldrin SIM-SCAN.M Mon Sep 16 14:28:19 2019

Area Percent Report Data Path : D:\MassHunter\GCMS\2019\09 September\13 September\ Data File : MIP 1 A.D Acg On : 13 Sep 2019 18:05 Operator : Andreas Sample : MIP 4 A Misc : ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1 Integration Parameters: autointl.e Integrator: ChemStation : D:\MassHunter\GCMS\2018\08 Agustus\16 Agustus\RPA18 017-2A.D\Dieldrin SIM-SCAN.M Method Title : Signal : TIC: MIP 1 A.D\data.ms peak R.T. first max last PK peak corr. corr. % of # min scan scan scan TY height area % max. total --- ---- ----- ---- ---- -----1 6.224 133 136 151 BV 11802534 266941097 100.00% 100.000% Sum of corrected areas: 266941097 : TIC: MIP 1 A.D\datasim.ms Signal corr. corr. % of peak R.T. first max last PK peak # min scan scan TY height area % max. total ---- ----- ----- ----- ----1 6.231 133 137 141 BB 117287 2693499 100.00% 100.000% Sum of corrected areas: 2693499

)ieldrin SIM-SCAN.M Mon Sep 16 14:30:55 2019

4.3 Hasil Karakterisasi SEM



Gambar 4.5 Hasil SEM MIP perbesaran 10.000x (A) NIP perbesaran 10.000x (B)



4.4 Karakterisasi XRD



Lampiran 5. Dokumentasi

5.1 Sintesis Fe₃O₄.SiO₂



5.2 Sintesis MIP termodifikasi Fe₃O₄.SiO₂



5.3 Optimasi pH, Waktu dan Konsentrasi





