

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Industri tekstil menjadi salah satu industri terbanyak di Indonesia, dimana menyumbang sekitar 1,7% total ekspor di dunia (WTO, 2023), sehingga Indonesia ditetapkan sebagai negara pengekspor pakaian terbesar ke-8 di dunia pada tahun 2023. Pada proses industri tekstil, berbagai senyawa kimia digunakan dalam jumlah masif dan kontinu, sehingga dapat menyebabkan paparan senyawa kimia di lingkungan secara berulang dan dalam jangka waktu yang panjang (Chen *et al.*, 2018). Limbah industri tekstil sangat berbahaya apabila dibuang ke lingkungan tanpa dilakukan proses pengolahan terlebih dahulu. Limbah industri tekstil umumnya bersifat sangat basa dan mengandung nilai COD, BOD, TDS, dan suhu yang tinggi, serta mengandung bahan berbahaya, seperti logam berat (merkuri, kromium heksavalen, kadmium, timbal), phthalates (Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), Di-isobutyl phthalate (DiBP), Dibutyl phthalate (DBP), Diethyl phthalate (DEP)), kromium, fenol, sulfida, dan zat warna p-Chloroaniline (Apriyani, 2018).

Zat warna tekstil mengandung sekitar 40% p-Chloroaniline (PCA), yaitu senyawa yang bersifat karsinogenik (Sivaram *et al.*, 2018). Menurut *International Agency for Research on Cancer* (IARC), senyawa ini termasuk ke dalam senyawa karsinogenik dengan tipe 2B, yang berpotensi menyebabkan penyakit kanker dan disfungsi organ (Holkar *et al.*, 2016). Selain itu, PCA dapat terakumulasi dalam rantai makanan sehingga berpotensi mengakibatkan paparan kronis pada manusia dan hewan (Shahid *et al.*, 2023), salah satunya Methemoglobinemia, yaitu kelainan darah yang disebabkan karena kelebihan methemoglobin (Iolascon *et al.*, 2021). Methemoglobinemia menyebabkan lebih dari 1% hemoglobin digantikan oleh methemoglobin, sehingga oksigen yang seharusnya dialirkan darah ke seluruh tubuh tidak berjalan dengan baik (Mauro *et al.*, 2021). Methemoglobinemia merupakan hasil proses oksidasi ion besi (Fe^{2+}) menjadi besi (Fe^{3+}) yang terdapat dalam molekul hemoglobin. Proses oksidasi ini menyebabkan besi tidak dapat mengikat oksigen, sehingga menyebabkan terbatasnya pelepasan oksigen ke jaringan (Messmer *et al.*, 2015). Penderita methemoglobinemia akan mengalami

vertigo, kelelahan, sakit kepala, dan masalah pernapasan. Bahkan kemungkinan terburuk yang ditimbulkan dari penyakit ini bisa menyebabkan kematian (Shahid et al., 2023).

Berdasarkan efek toksik yang ditimbulkan, PCA menjadi salah satu *emerging contaminants* yang keberadaannya perlu dimonitor di lingkungan, karena pada konsentrasi rendah pun dapat menimbulkan efek toksik. Baku mutu PCA untuk air minum yaitu sebanyak 1 µg/L berdasarkan *European Water Framework Directive Policy* (Suhendra et al., 2013) dan 0,05 - 0,5 µg/L (US EPA, 2021; Health Canada, 2021; dan EU, 2020). Adapun standar baku mutu PCA untuk air permukaan adalah 3,1 - 10 µg/L (US EPA, 2015 & ANZECC, 2018), air limbah industri adalah 1 mg/L dan untuk tanah sedimen adalah 0,5 mg/kg (EU, 2021 & CSQG, 2020).

Metode analisis PCA telah banyak dikembangkan, namun sifat polar dari senyawa ini menjadi tantangan untuk dianalisis terutama pada konsentrasi yang sangat rendah di lingkungan. Adjei et al (2021) melaporkan bahwa PCA dapat dideteksi menggunakan metode *Solid Phase Extraction* (SPE) dengan adsorben C-18 dan dianalisis menggunakan GC-MS. Metode ini kurang efektif karena prosesnya membutuhkan waktu yang lama untuk proses ekstraksi dikarenakan adsorben yang digunakan tidak dapat secara spesifik mengikat PCA dalam sampel. Disisi lain, metode GC-MS memiliki sensitivitas yang tinggi dan mampu mengkuantifikasi PCA dalam skala *trace*, namun metode ini membutuhkan biaya yang lebih mahal dan preparasi sampel yang lebih lama (He & Aga, 2019). Bjelovic et al., (2019), menggunakan *Thin-Layer Chromatography* (TLC) dan *proton Nuclear Magnetic Resonance* (H-NMR) untuk mendeteksi PCA dalam air. Namun, metode ini kurang efektif mengingat TLC memiliki sensitivitas yang rendah, sehingga sulit memisahkan senyawa kimia yang mirip (Poole, 2023). Selain itu, metode H-NMR untuk PCA membutuhkan biaya yang tinggi, serta sulit menganalisis sampel dengan konsentrasi yang sangat rendah (Le Mao et al., 2023). Metode spektrofotometer massa dapat mendeteksi PCA melalui interaksi sampel dengan sodium hypochlorite dan chlorhexidine (Muñ et al., 2019). Namun metode tersebut tidak efisien karena memerlukan waktu yang cukup panjang (180 hari) dan memerlukan preparasi tambahan (derivatisasi), serta mudah terpengaruh oleh

interferensi matriks sampel sehingga hasil analisis menjadi kurang akurat (Hubschmann, 2025). Disisi lain, metode fisikokimia untuk mendeteksi PCA di lingkungan dengan proses oksidasi kimia langsung, ozonisasi, fotolisis, dan fotokatalisis tidak cukup efektif. Metode tersebut dapat menghasilkan produk samping organik yang beracun sebagai hasil dari proses oksidasi yang tidak sempurna, dan membutuhkan reagen yang cukup banyak (Zheng et al., 2019). Pengembangan metode deteksi PCA alternatif menjadi sangat krusial.

Perkembangan *Green Analytical Chemistry* (GAC) telah memacu pemanfaatan material fungsional seperti *Molecular Imprinted Polymers* (MIP) sebagai metode alternatif untuk deteksi PCA. Prinsip kerja MIP mengacu pada pengikatan suatu template secara spesifik berdasarkan ukuran, bentuk dan gugus fungsi (Rosmalina et al., 2021). Metode ini dapat meningkatkan selektivitas, memiliki limit deteksi yang relatif rendah, bersifat lebih spesifik karena hanya dapat mengikat molekul target, sehingga mengurangi interferensi dari matriks sampel, mudah digunakan karena proses preparasi dan analisis nya tidak begitu kompleks, dan dapat digunakan kembali sehingga penggunaan teknik kuantifikasi yang relatif mahal dapat dihindari (Arabi et al., 2021). Rosmalina et al., (2025) melaporkan bahwa MIP efektif dalam menghilangkan 4-nonylphenol dengan kapasitas adsorpsi maksimum 5 mg/g. Selain itu, Lahcen et al., (2017) menyatakan bahwa *Magnetic-MIP* menunjukkan selektivitas tinggi terhadap 17- β -E2 (estradiol) dalam sampel air sungai. Pada penelitian terdahulu, MIP yang menggunakan PCA sebagai molekul targetnya belum pernah dilaporkan..

Selain molekul target, MIP dibentuk dari reaksi antara monomer, *crosslinker agent*, katalis dan pelarut yang saling kompatibel. Beberapa penelitian mengembangkan metode sintesis MIP dengan menggunakan APTES sebagai monomernya, namun dengan penambahan prekursor lain yang berbeda, seperti Tetracycline (TC) (De Jesus, 2023), (1-naphthyl phosphate (NPA) (Wang et al., 2015), Asam metakrilat (MAA) (Qu dan Zhu, 2017), dan ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) (Sorout & Bogal, 2025). TC memiliki struktur yang kompleks sehingga dapat membentuk banyak interaksi dengan monomer. Interaksi yang dibentuk oleh MAA bergantung pada ikatan hidrogen, sehingga mudah

terganggu pada kondisi tertentu (Anene & Nwokoye, 2020). NPA memiliki stabilitas yang rendah sehingga mengurangi efektivitas pencetakan molekuler. EGDMA memiliki sifat *rigidity* yang tinggi, dimana dapat membentuk jaringan polimer yang sangat kaku, yang dapat mengurangi fleksibilitas situs pengikatan dalam polimer. Pada penelitian ini digunakan prekursor APTES, TEOS, NH₃, dan etanol. Pemilihan prekursor ini didasarkan pada interaksi yang menghasilkan struktur polimer yang lebih stabil dan kemampuan untuk mengontrol ukuran dan distribusi pori, sehingga dapat membentuk MIP dengan selektivitas yang tinggi (Zajickova et al., 2017; Moein et al., 2019; dan Yu et al., 2023).

MIP dapat disintesis melalui berbagai metode polimerisasi. Hasanah et al. (2020), menggunakan metode *bulk polymerization*. Namun, metode ini menghasilkan material MIP dengan ukuran partikel tidak seragam sehingga menyebabkan kurang efektifnya difusi molekul target karena adanya partikel yang lebih besar dan kurang berpori. Kemudian metode ini memerlukan proses destruksi yang dapat menghancurkan polimer yang terbentuk (Peklak & Butté, 2006). Zheng et al. (2020) menggunakan metode polimerisasi presipitasi. Namun, metode ini kurang efektif digunakan dalam sintesis MIP karena membutuhkan penggunaan pelarut yang banyak, sehingga biaya yang dibutuhkan pada sintesis MIP menjadi lebih tinggi. Roushani & Zalpour (2021) mengembangkan metode *electropolymerization*, dimana metode ini memerlukan elektroda khusus yang kompatibel dengan prekursor MIP yang digunakan.

MIP yang telah berhasil disintesis digunakan sebagai adsorben pada metode ekstraksi berupa QuEChERS. QuEChERS merupakan singkatan dari *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, dan Safe*. QuEChERS adalah metode ekstraksi untuk menganalisis residu dalam matriks yang beragam (Mastro et al., 2022). Meskipun metode ini masih memiliki kekurangan, diantaranya kurang efektif pada analisis senyawa yang memiliki kepolaran tinggi dan tidak cocok untuk senyawa yang mudah terdegradasi (Wang et al., 2025). Material MIP yang digunakan sebagai adsorben pada metode ekstraksi berupa QuEChERS dapat menjadi metode alternatif untuk mendeteksi PCA di lingkungan.

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan di atas, dalam penelitian ini akan dikaji secara sistematis terkait pengembangan adsorben MIP menggunakan metode polimerisasi sol gel secara *one-pot*. Metode ini dapat menghasilkan MIP berukuran ukuran seragam, memiliki stabilitas termal yang baik, dan tidak membutuhkan proses destruksi sehingga tidak akan menghancurkan situs pengikatan MIP (Bitar et al., 2019). Proses optimasi kondisi sintesis yang dilakukan yaitu optimasi rasio komposisi dan proses *leaching* yang hasilnya akan dikarakterisasi menggunakan FTIR, SEM-EDX, dan BET. Optimasi kondisi adsorpsi yang dilakukan yaitu optimasi dosis adsorben, kecepatan pengadukan, dan waktu kontak yang dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan GC-ECD. Selain itu, pengujian kinerja MIP dalam deteksi PCA di lingkungan perairan akan dilakukan secara sistematis.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas, rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

1. Bagaimana kondisi optimum sintesis MIP-PCA ?
2. Bagaimana karakteristik MIP-PCA hasil sintesis ?
3. Bagaimana kapasitas dan selektivitas MIP dalam adsorpsi PCA?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh informasi mengenai:

1. Kondisi optimum sintesis adsorben MIP-PCA.
2. Karakteristik MIP PCA hasil sintesis.
3. Kapasitas dan selektivitas MIP dalam adsorpsi PCA dari limbah cair.

1.4 Manfaat Penelitian

Temuan dari penelitian ini diharapkan dapat menjadi:

1. Metode alternatif dalam sintesis MIP dalam mendeteksi *emerging contaminant* di lingkungan.
2. *Device* alternatif untuk deteksi senyawa PCA pada limbah cair.

3. Rujukan bagi peneliti lain dalam pengembangan metode MIP untuk mendeteksi *emerging contaminant (EC)* , baik PCA maupun EC lainnya di lingkungan.

1.5 Batasan Penelitian

Untuk menghindari terjadinya kesalahan interpretasi terhadap judul dan masalah pokok yang akan dibahas pada penelitian ini, terdapat batasan penelitian seperti berikut:

1. Optimasi yang dilakukan pada proses sintesis dibatasi pada optimasi konsentrasi monomer, konsentrasi *crosslinker agent*, waktu pengadukan, dan jumlah proses *leaching*.
2. Optimasi yang dilakukan pada uji adsorpsi dibatasi pada optimasi dosis adsorben, kecepatan pengadukan, dan waktu kontak.
3. Karakterisasi MIP-PCA dibatasi pada analisis menggunakan instrumen FTIR, SEM-EDX, dan BET.