

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini terbagi menjadi beberapa tahap yaitu preparasi alat dan bahan, sintesis MIP, proses *leaching* MIP, optimasi kondisi sintesis, karakterisasi hasil sintesis MIP, dan uji adsorpsi MIP-PCA. Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Preparasi Kimia 2 Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) yang bertempat di Cisitu, Bandung. Penelitian ini dilakukan dalam kelompok riset Teknologi Pemantauan dan Pengendalian Xenobiotika Lingkungan, pada Pusat Riset Lingkungan dan Teknologi Bersih (PRLTB). Proses karakterisasi juga dilakukan di Laboratorium Metalurgi dan Teknik Material FTMD ITB dan UPT Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro. Waktu penelitian dimulai dari Februari 2024 sampai Maret 2025.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat

Alat yang digunakan yaitu tabung sentrifugasi (15 mL dan 50 mL), spatula, neraca analitik, tray tabung sentrifugasi, kertas timbang, botol timbang, pipet mikro (1 mL, 5 mL, dan 10 mL), gelas kimia (100 mL), vortex, botol duran Schott (100 mL dan 1000 mL), rotary agitator dengan model TRA 20 AGS Lab Bandung, sentrifugasi, ultrasonic Branson dengan model 3510E-DTH, pipet tetes, hot plate, botol vial (5 mL dan 12 mL), labu takar (5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL), label dan parafilm.

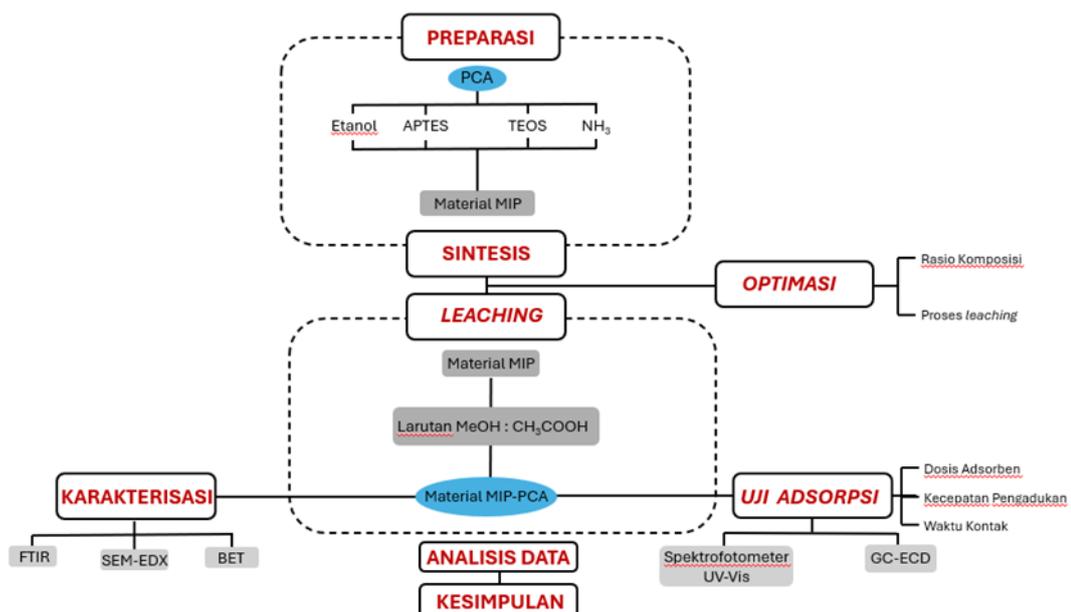
Instrumentasi yang digunakan untuk karakterisasi dan pengujian kinerja MIP yaitu *Fourier Transformed Infra Red* (FTIR) Bruker Alpha II, *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Xray* (SEM-EDX) JEOL JSM-IT300, *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) *Surface Area*, Spektrofotometer UV-Vis Agilent Technologies Cary 60, dan *Gas Chromatography-Electron Capture Detector* (GC-ECD) Agilent Technologies 7890B.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan yaitu p-Chloroaniline (PCA) 98% *grade analytical standard* (Sigma aldrich), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) $\geq 98\%$ *grade analytical standard* (Sigma aldrich), tetraetoksisilana (TEOS) 98% reagent grade (Sigma aldrich), ammonia Emsure 32% *grade pro analysis* (Supelco), etanol Emsure *grade pro analysis* (Merck), metanol Lichrosolv *grade pro analysis* (Supelco), asam asetat glasial 100% *grade for analysis* (Supelco), dan Milli-Q Water.

3.3 Desain Penelitian

Penelitian ini terdiri dari tahap preparasi, sintesis, optimasi, karakterisasi, dan uji adsorpsi. Pada tahap preparasi dilakukan penimbangan PCA sebagai molekul target pada MIP. Pada tahap sintesis dilakukan pencampuran dan pengadukan bahan-bahan yang digunakan pada sintesis MIP. Pada tahap optimasi dilakukan optimasi rasio komposisi dan proses *leaching*. Hasil sintesis di karakterisasi menggunakan FTIR, SEM-EDX, dan BET. Pada uji adsorpsi dilakukan optimasi dosis adsorben, kecepatan pengadukan, dan waktu kontak yang dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan GC-ECD. Alur penelitian secara keseluruhan tersaji pada gambar 3.1.



Gambar 3.18 Desain Penelitian

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Sintesis MIP

Sintesis MIP (*Molecular Imprinted Polymer*) dilakukan dengan menambahkan 15 mL etanol pada 0.0227 g PCA, kemudian ditambahkan 0.170 mL (3-aminopropil)trietoksilana (APTES), 0.795 mL tetraetoksisilana (TEOS), dan 2 mL ammonia. Dilakukan sintesis NIP sebagai pembanding dengan prosedur yang sama, hanya saja perbedaannya terletak pada penambahan PCA, dimana pada sintesis NIP tidak ditambahkan PCA sebagai molekul *template*. Kemudian dilakukan pengadukan menggunakan rotary agitator selama 22 jam. Lalu disentrifugasi dalam 5000 rpm selama 5 menit. Hasil sintesis kemudian dikeringkan menggunakan hotplate pada suhu 30°C.

3.4.2 Proses *Leaching* Hasil Sintesis

MIP hasil sintesis yang telah kering, dilanjutkan dengan proses *leaching* yaitu penghapusan molekul templat berupa PCA dari struktur MIP. Hal ini ditujukan untuk menciptakan rongga yang spesifik untuk mencetak molekul PCA. Penghapusan molekul templat ini dilakukan dengan penambahan larutan metanol dan asam asetat dengan perbandingan 9:1. Kemudian di sonikasi menggunakan ultrasonik (power: 220V) selama 30 menit. Lalu disentrifugasi dalam 5000 rpm selama 5 menit dan dikeringkan pada suhu 30°C.

3.4.3 Optimasi Kondisi Sintesis

Penentuan kondisi sintesis optimum dilakukan dengan melakukan penambahan 5 mL larutan standar PCA 20 ppm yang diukur menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang maksimum (λ maks) 245 nm.

3.4.3.1 Optimasi Rasio Komposisi

Penentuan rasio komposisi antara molekul target : monomer : crosslinker agent (PCA : APTES : TEOS) divariasikan pada perbandingan mol 1:4:20 (M4C20), 1:6:20 (M6C20), 1:5:27 (M5C27), dan 1:5:30 (M5C30). Variasi rasio komposisi ini diambil dari penelitian Faysal et al., 2025; Adeleke et al., 2024; dan Pratama et al., 2020. Berikut tabel variasi komposisi pada sintesis MIP.

Tabel 3.1 Variasi Komposisi pada Sintesis MIP

Sampel	Massa PCA (g)	Volume APTES (mL)	Volume TEOS (mL)
M4C20	0.0227	0.170	0.795
M6C20		0.250	0.795
M5C27		0.210	1.072
M5C30		0.210	1.190

Kemudian masing-masing ditambahkan 2 mL NH₃. Dilakukan pengadukan menggunakan rotary agitator dengan kecepatan 30 rpm selama 22 jam. Setelah itu, disentrifugasi pada 5000 rpm selama 5 menit dan dikeringkan menggunakan hotplate pada suhu 30°C.

Proses adsorpsi PCA pada masing-masing variasi komposisi dilakukan pada rotary agitator dengan kecepatan 30 rpm selama 1 jam. Disentrifugasi pada 5000 rpm selama 5 menit. Filtrat yang diperoleh diukur absorbansinya untuk ditentukan rasio komposisi paling optimum.

3.4.3.2 Proses *Leaching*

Penentuan proses *leaching* dilakukan pada MIP dengan rasio komposisi yang sudah optimum menggunakan 2 metode, yaitu metode pengadukan rotary agitator dan metode sonikasi. Pada metode pengadukan rotary agitator (power: 220V, 50 Hz) dilakukan pada kecepatan 30 rpm selama 30 menit per siklus *leaching*. Pada metode sonikasi menggunakan ultrasonik (Power : 220V, 50 Hz) dilakukan selama 30 menit per siklus *leaching*. Proses *leaching* dilakukan berulang sampai PCA terhapus dari struktur MIP yang dilihat dari absorbansi PCA yang sama dengan NIP.

3.4.4 Karakterisasi MIP Hasil Sintesis

Pada tahap ini dilakukan karakterisasi terhadap sampel hasil sintesis. Adapun karakterisasi yang dilakukan diantaranya;

3.4.4.1 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Pengukuran FTIR dibutuhkan untuk melihat interaksi gugus fungsi yang dapat memprediksi mekanisme pembentukan sampel yang diuji (Abidi, 2022). Sampel diukur menggunakan FTIR Bruker Alpha II pada rentang bilangan gelombang 4000 - 400 cm^{-1} menggunakan teknik ATR (Attenuated Total Reflectance). Sampel yang diukur menggunakan FTIR yaitu PCA, NIP, MIP sebelum *leaching* (MIP-WL), dan MIP setelah *leaching* (MIP-L).

3.4.4.2 Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive Electron (SEM-EDX)

Pengukuran SEM dibutuhkan untuk melihat morfologi dan ukuran partikel sampel yang diuji (Septiano et al., 2021). Fitur EDX dapat mengidentifikasi distribusi unsur-unsur penyusun sampel yang diuji (Ali et al., 2023). Sampel yang diukur yaitu NIP, MIP-WL, dan MIP-L. Sampel diukur menggunakan SEM-EDX JEOL JSM-IT300 dengan perbesaran dari 50000x sampai 500x. Sebelum pengukuran, sampel dilakukan *coating* terlebih dahulu menggunakan emas (Au). Hal ini dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas listrik, meningkatkan resolusi pada pengukuran, dan mencegah terjadinya kerusakan pada saat proses pengukuran (Ali et al., 2023).

3.4.4.3 Bruener-Emmet-Teller (BET) Surface Area

Pengukuran BET *Surface Area* dibutuhkan untuk melihat luas permukaan dan ukuran pori sampel yang diuji (Yang et al., 2024). Sampel yang diukur yaitu MIP-L. Pengukuran BET ini dilakukan menggunakan metode BJH (Barrett–Joyner–Halenda).

3.4.5 Uji Adsorpsi MIP terhadap PCA

Dilakukan penentuan kondisi adsorpsi optimum terlebih dahulu dengan menambahkan 5 mL larutan standar PCA 20 ppm pada NIP dan MIP yang hasilnya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis (λ maks = 245 nm). Kondisi optimum ditentukan dari hasil absorbansi MIP yang paling rendah yang mengindikasikan konsentrasi PCA yang terserap nya lebih tinggi.

3.4.5.1 Optimasi Dosis Adsorben

Dosis adsorben divariasikan dari 100 mg, 200 mg, 300 mg, dan 500 mg. Kemudian dilakukan pengadukan menggunakan rotary agitator dengan kecepatan

30 rpm selama 1 jam. Disentrifugasi pada 5000 rpm selama 5 menit. Filtratnya diukur absorbansinya untuk ditentukan dosis adsorben yang optimum.

3.4.5.2 Optimasi Kecepatan Pengadukan

Pengadukan dilakukan menggunakan rotary agitator yang kecepatan pengadukannya divariasikan dari 15 rpm, 30 rpm, 45 rpm, dan 60 rpm selama 1 jam. Disentrifugasi pada 5000 rpm selama 5 menit. Filtratnya diukur absorbansinya untuk ditentukan kecepatan pengadukan yang optimum.

3.4.5.3 Optimasi Waktu Kontak

Waktu kontak pada uji adsorpsi divariasikan dari 30 menit, 60 menit, 90 menit, dan 120 menit. Disentrifugasi pada 5000 rpm selama 5 menit. Filtratnya diukur absorbansinya untuk ditentukan waktu kontak yang optimum.

3.4.6 Uji Kinerja MIP

Uji kinerja MIP menggunakan kondisi adsorpsi optimum yang telah ditentukan sebelumnya.

3.4.6.1 Penentuan Kapasitas Maksimum Adsorpsi (Q_{max}) MIP

Penentuan kapasitas maksimum adsorpsi (Q_{max}) MIP dilakukan dengan melakukan variasi terhadap konsentrasi larutan standar PCA yang ditambahkan pada MIP, dimana konsentrasinya mulai dari 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, dan 20 ppm. Penentuan Q_{max} MP dapat ditentukan dari nilai slope pada plot [PCA] (μg g⁻¹) terhadap [PCA]Q (g/mL) berdasarkan model persamaan Langmuir berikut.

$$\frac{[PCA]}{Q} = \frac{[PCA]}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} + K_D} \text{ Kong et al., 2020}$$

Ket:

Q = Konsentrasi PCA yang teradsorpsi (μg g⁻¹)

Q_{max} = Kapasitas Maksimum Adsorpsi (μg g⁻¹)

K_D = Konstanta disosiasi

[PCA] = Konsentrasi PCA yang di spike (mgL)

3.4.6.2 Penentuan Selektivitas MIP

Penentuan selektivitas MIP dilakukan dengan membandingkan kemampuan adsorpsi MIP terhadap PCA dan senyawa lain yang memiliki struktur mirip, yaitu Toluena. Konsentrasi PCA dan Toluena yang ditambahkan pada MIP masing-masing 20 ppm sebanyak 5 mL. Penentuan selektivitas MIP ditentukan berdasarkan persamaan berikut.

$$K = \frac{Q}{C_s}$$

$$IF_{PCA} = \frac{K_{MIP}}{K_{NIP}}$$

$$IF_{Toluena} = \frac{K_{MIP}}{K_{NIP}}$$

$$SC = \frac{IF_{PCA}}{IF_{Toluena}} \quad \text{Kong et al., 2020}$$

Ket:

- K = Koefisien partisi analit
- Q = Konsentrasi PCA yang teradsorps ($\mu\text{g g}^{-1}$)
- Cs = Konsentrasi PCA yang ada di larutan sisa (mg/L)
- IF = *Imprinting factor*
- SC = *Selectivity Coefficient*

Penentuan selektivitas MIP dilihat dari nilai IF dan SC. Jika nilai IF mendekati 1, maka MIP memiliki kemampuan spesifik mengikat target lebih baik dibandingkan NIP. Jika nilai SC > 1 maka MIP lebih selektif terhadap analit target dibandingkan senyawa interferennya.

3.4.6.3 Perbandingan Uji Adsorpsi PCA menggunakan Adsorben MIP dan Komersial

Adsorben komersial yang digunakan sebagai pembanding adalah *Hydrophilic-Lipophilic Balanced* (HLB). Uji adsorpsi ini dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi *Solid Phase Extraction* (SPE), dengan NIP, MIP, dan HLB sebagai adsorbennya. Adsorben tersebut dimasukkan ke dalam *cartridge* SPE sebanyak 500 mg diantara frit. Lalu *cartridge* tersebut diletakkan pada *chamber* SPE. Prosedur SPE yang dilakukan yaitu tahap *conditioning* menggunakan 5 mL Milli-Q water dan 5 mL metanol; tahap *loading* sampel menggunakan 2x5 mL larutan PCA 100 ppb dalam milli-q water; dan tahap elusi

menggunakan 4 mL metanol. Hasil elusi ini diukur menggunakan GC-ECD dengan inlet 250°C, 40°C hold 1 min, 10°C /min to 270°C hold 4 min, dengan waktu retensi 28 menit.