



Analisis jumlah rongga tercetak pada Ion Imprinted Polymer (IIPs)-Fe(III) yang disintesis menggunakan metode Cooling-heating

HESTI DWI KARTIKA¹⁾, JORENA²⁾, FIBER MONADO^{1,2)}, DAN IDHA ROYANI^{1,2,3)*}

¹⁾Program Studi Magister Fisika, Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan 30862, Indonesia, ²⁾Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya, Sumatera Selatan 30862, Indonesia, ³⁾Laboratorium Sains Material, Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya, Indonesia

Kata kunci:

cooling-heating,
ekstraksi,
IIPs,
rongga,
ukuran partikel

ABSTRAK: Polimer Fe(III) berbasis *Ion Imprinted Polymers* atau yang disebut IIPs-Fe (III) telah berhasil disintesis menggunakan metode *cooling-heating* dengan asam metakrilat (MAA) sebagai monomer fungsi, etilen glikoldimetakrilat (EDGMA) sebagai pengikat silang, benzoil peroksida (BPO) sebagai inisiator, dan acetonitril sebagai pelarut. NIP (*Non Imprinted Polymer*) juga disintesis tanpa menggunakan zat aktif Fe(III) yang berfungsi sebagai polimer pembanding. Polimer Fe(III) yang dihasilkan selanjutnya digerus dan diekstraksi dengan menggunakan etanol (8,5 mL), air deionisasi (15 mL), dan HCl (8 mL; 1 M) untuk memisahkan ion Fe (III) dari polimer. Setelah diekstraksi kemudian hasilnya dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD dan SEM. Hasil FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi khas pada setiap ikatan atom yang menjadi penyusun pada polimer IIPs-Fe(III). Berdasarkan hasil FTIR, terjadi perubahan % transmitansi pada polimer sebelum dan setelah ekstraksi, yaitu untuk gugus C=O nilai % transmitansi berubah dari 75% menjadi 82,5%, gugus C-H dari 94% menjadi 95%, gugus C-O dari 74% menjadi 75%, dan gugus C=N dari 92,5% menjadi 95%. Hal ini menunjukkan bahwa ion Fe(III) telah berkurang dari IIPs-Fe(III) akibat proses ekstraksi. Hasil XRD menunjukkan bahwa nilai FWHM sedikit turun dari 1,911 nm menjadi 1,910 nm. Hal ini menunjukkan tidak terjadi perubahan yang signifikan pada ukuran kristalitnya. Sedangkan dari analisis SEM diperoleh informasi bahwa jumlah rongga yang tercipta pada IIPs-Fe (III) untuk ukuran <100nm sebanyak 237 rongga.

Keywords:

cooling-heating,
extraction,
IIPs,
cavities,
particle size

ABSTRACT: Ion Imprinted Polymers based on iron(III), usually called IIPs-Fe(III), have been successfully synthesized using the cooling-heating method with MAA as a functional monomer, EDMA as a crosslinker, BPO as an initiator, and acetonitrile as a solvent. NIP (*Non Imprinted Polymer*) was also synthesized without using the active substance Fe(III), which is a comparison polymer. The resulting polymer of iron(III) was continued to ground and extracted using ethanol (8.5 mL), deionized water (15 mL), and HCl (8 mL; 1 M) to separate Fe(III) ions from the polymer. After extraction, the results were characterized by FTIR, XRD, and SEM. The FTIR results indicate the presence of a unique functional group in each atomic bond that is a constituent of the IIPs-Iron(III) polymer. Based on the FTIR results, there was a change in the % transmittance of the polymer before, and after extraction, namely for the C=O group, the value of the % transmittance changed from 75% to 82.5%, the C-H group from 94% to 95%, the C-O group from 74% to 75 %, and the C=N group from 92.5% to 95%. This indicates that ions of iron(III) have been reduced from IIPs-Fe(III) caused by the extraction process. XRD results showed that the value of FWHM is got a little decreased from 1.911 nm to 1.910 nm. This indicates that there was no significant change in the crystallite size. Meanwhile, the SEM analysis obtained information that the number of cavities created in IIPs-Fe (III) for sizes <100nm was 237 cavities.

1 PENDAHULUAN

Besi (Fe) adalah salah satu unsur logam makro yang sangat penting bagi tubuh kita yang umumnya berbentuk padat. Besi dalam bentuk ion-

nya ada sebagai Fe^{2+} , bentuk besi itu sendiri, dan Fe^{3+} bentuk besi dalam larutan air. Unsur seperti ini dikenal karena potensi redoksnya yang tinggi dalam larutan. Besi juga berfungsi untuk kehidupan manusia, salah satunya sebagai pembawa oksigen dalam

* Corresponding Author: email: idharoyani@unsri.ac.id No HP. +6281273539469

tubuh. Namun, apabila Fe terkonsumsi kedalam tubuh dalam jumlah banyak dapat menyebabkan darah terkontaminasi sehingga menghasilkan radikal bebas yang bersifat reaktif sehingga dapat merusak DNA, protein dan lipid serta dapat mengakibatkan kematian [1]. Kasus ini membuat para peneliti banyak melakukan eksperimen tentang penentuan konsentrasi logam Fe(III) baik yang dilakukan dalam sampel biologi, juga lingkungan dengan menggunakan beberapa teknik analitik instrumentasi. Namun teknik ini butuh waktu yang panjang dalam prosesnya, berbiaya tinggi, dan sistem instrumentasi yang rumit. Setiap instrumentasi dari berbagai teknik analisis yang digunakan juga memiliki tingkat selektivitas yang rendah dalam mengenali ion yang sama [2].

Oleh karena itu, beberapa peneliti telah mengembangkan metode pemisahan ion logam Fe dari lingkungan air, diantaranya adalah menggunakan teknik *Ion Imprinting Polymers* (IIPs) [3]. Selain memiliki kemampuan selektivitas yang baik, *Ion Imprinted Polymer* ini juga memiliki afinitas yang luar biasa terhadap target ion karena rongga spesifiknya selama proses pencetakan. Rongga ini diperoleh setelah proses ekstraksi dilakukan pada polimer. Rongga ini berfungsi sebagai pengenal sehingga molekul spesifik dari senyawa target yang serupa akan dikenali [4].

Metode *cooling-heating* merupakan salah satu cara dalam membuat polimer ini. Metode ini dipilih, karena waktu yang dibutuhkan dalam prosesnya lebih singkat dibandingkan metode sintesis lain yang pada umumnya telah dilakukan [5, 6]. Metode sederhana ini telah diaplikasikan dalam banyak zat aktif, diantaranya melamin dan kafein, dan theophylline [6,7,8,9]. Dalam artikel ini dilaporkan bagaimana metode *cooling-heating* telah berhasil diterapkan untuk ion Fe (III).

2 Bahan dan Metode

Sampel IIPs Fe(III) dikarakterisasi dengan 3 cara, yaitu Fourier Transform Infrared (FTIR) digunakan untuk mendeteksi keberadaan gugus fungsi, mengetahui senyawa dan menganalisis sampel dari presentase transmitansi (perpindahan) dan presentase penyerapannya. Alat FTIR yang digunakan dalam penelitian ini adalah Nicolet is10 FTIR Spectrometer. X-Ray Diffraction (XRD) yang berfungsi untuk mengetahui ukuran kristal pada sampel. Alat XRD yang digunakan adalah XRD tipe Rigaku Miniflex 600 dan Scanning Electron Microscope (SEM) digunakan untuk mengamati struktur permukaan dan ukuran pori/rongga pada sampel. Alat SEM yang digunakan dalam penelitian ini adalah SEM TESCAN VEGA III

Prosedur Penelitian

Preparasi *Ion imprinted polymer* (IIP) Ion Fe (III)

Larutan ion logam disiapkan dengan melarutkan 1 mmol (0,404g) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ lalu kedalam 40 mL acetonitril sebagai pelarut organik. Kemudian 4,7 mmol (0,4 mL) asam metakrilat (MAA), 30 mmol (3,96 mL) etilen glikoldimetakrilat (EGDMA), dan 0,289 mmol (0,07 gr) benzoil perokida sebagai inisiator radikal bebas ditambahkan ke dalam campuran tadi. Sedangkan untuk pembuatan NIP dilakukan dengan cara yang sama namun tidak menggunakan zat aktif Fe(III) didalamnya [10].

Selanjutnya dilakukan pengadukan sambil dipanaskan dengan *magnetic stirrer* dengan suhu 40°C selama 15 menit agar semua bahan terlarut dengan homogen. Larutan pra-polimer kemudian dimasukkan kedalam botol vial untuk didinginkan pada suhu -5°C selama 1 jam di *freezer* untuk mengurangi kadar oksigen yang ada dalam larutan tersebut (proses pendinginan). Oksigen yang berada didalam larutan dapat mengganggu polimerisasi, sehingga bisa menyebabkan gagalnya pembuatan polimer padat. Selanjutnya, melakukan proses pemanasan dengan memasukan seluruh sampel pra-polimer di botol vial kedalam furnace dengan suhu yang dinaikkan berturut-turut dimulai dari suhu 75°C selama 3 jam, kemudian dinaikkan pada suhu 80°C selama 2 jam, dan terakhir pada suhu 85°C selama 1 jam, untuk membantu proses penguapan [5,6].

Setelah proses pemanasan selesai akan didapatkan polimer padatan yang bewarna cokelat bening. Polimer tersebut akan digerus menggunakan mortil sampai berbentuk serbuk halus [11].

Proses Ekstraksi *Ion imprinted polymer* (IIP)

Proses Ekstraksi ialah proses pencucian serbuk polimer yang sudah digerus dengan pelarut organik. Pada penelitian ini dilakukan dengan dua tahap:

- a. Ekstraksi menggunakan etanol (8,5mL) kemudian air deionisasi (15mL) yang masing-masing dilakukan sebanyak 5x selama 12 jam.
- b. Ekstraksi kembali menggunakan HCl (8 mL) dengan konsentrasi 1M, air deionisasi (15mL) yang masing-masing dilakukan sebanyak 15x selama 12 jam. Setelah proses ekstraksi selesai, partikel polimer dimasukkan dalam oven dengan suhu 60°C selama 1 jam dan didiamkan pada suhu ruangan untuk mendapatkan partikel polimer padat yang kering.

Analisis Data

Polimer yang sudah bersih dan dikeringkan, kemudian diambil serbusknya untuk dijadikan sampel yang dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD dan SEM. Sebagian serbusk polimer yang sudah digerus tanpa melewati proses pencucian juga dikarakterisasi untuk dijadikan sebagai sampel pembanding. Setelah data hasil karakterisasi didapatkan, selanjutnya di analisis dengan software Origin 2010 dan Mathlab 2010 untuk mendapatkan data angka.

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Penggerusan Polimer Padat

Serbusk polimer padat yang telah digerus: serbusk NIP dan serbusk polimer Fe (III) ditunjukkan pada Gambar 1. Dari gambar tampak perbedaan warna yang mencolok dari kedua serbusk polimer. Warna coklat pada Gambar 1.b mengindikasikan bahwa zat aktif yang digunakan tercampur dengan baik pada polimer Fe (III).



(a) Serbusk NIP



(b) Polimer Fe (III)

Gambar 1. (a) Serbusk Polimer NIP dan (b) Polimer Fe(III)

Proses ekstraksi dalam penelitian ini bertujuan untuk memisahkan ion logam Fe(III) dari serbusk polimer, sehingga konsentrasi ion logam Fe(III) akan berkurang. Ion H^+ dari pelarut HCl yang digunakan dalam ekstraksi secara berulang ini akan menghasilkan energi untuk mengikat ion logam Fe^{3+} secara kovalen dan menyebabkan tereduksinya template polimer. Ion logam Fe(III) dapat diikat dan dilarutkan tanpa me larutkan polimer oleh larutan HCl [12]. Ketika Fe(III) berhasil dipisahkan, maka pada polimer akan terbentuk yang dinamakan sebagai *Ion Imprinted Polymers (IIPs) Fe(III)* [13].

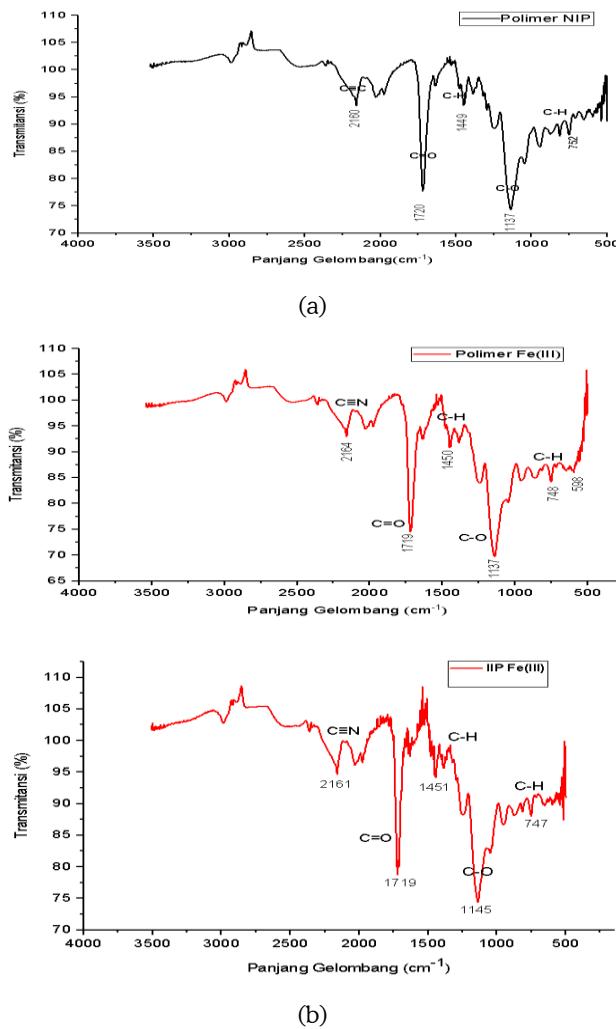
Hasil Karakterisasi

Serbusk polimer yang sudah dikarakterisasi dan di analisis dengan software Origin 2010 adalah sebagai berikut :

Karakterisasi Fourier Transform Infrared (FTIR)

Karakterisasi Fourier Transform Infrared (FTIR) pada semua sampel menunjukkan adanya kesesuaian bila nang gelombang pada gugus polimer NIP, polimer Fe(III), dan IIPs-Fe (III) dengan spektrum yang sama untuk semua polimer seperti terlihat pada Gambar 2 [10].

Perubahan nilai transmitansi terjadi secara signifikan, dimana setelah pencucian (ekstraksi) dihasilkan nilai transmitansi yang semakin meningkat. Gugus fungsi yang diperoleh dari FTIR pada Gambar 2 mempunyai nilai persen transmitansi yang masing-masing memiliki arti terhadap daya absorbsinya. Persentase transmitansi yang tinggi memperlihatkan penyerapan (adsorbansi) frekuensi infrared yang rendah. Apabila konsentrasi suatu bahan semakin sedikit, maka nilai persen transmitansinya akan bertambah. Semakin berkurangnya konsentrasi suatu bahan dalam polimer akan meningkatkan persen transmitansi [11]



Gambar 2. (a) FTIR Polimer NIP dan (b) FTIR Polimer dan IIP Fe(III)

Berdasarkan hasil pengolahan data dengan karakterisasi FTIR pada Gambar 2 mengenai terbentuknya gugus-gugus fungsi yang menunjukkan proses sintesis dalam mencampurkan semua bahan dilakukan dengan baik dan tetap mempertahankan keberadaannya pasca proses ekstraksi. Perubahan nilai Transmisi terjadi secara signifikan, dimana setelah pencucian dihasilkan nilai transmisi yang semakin meningkat. Data ini memberikan informasi bahwa terjadi penurunan ion Fe (III) pada IIPs-Fe (III).

Tabel 1. Hasil perbandingan Nilai Transmisi dan Panjang Gelombang pada NIP, Polimer Fe(III) dan IIP Fe(II)

Gugus Fungsi	NIP		Polimer Fe(III)		IIP Fe(III)	
	k cm ⁻¹	T %	k cm ⁻¹	T %	k cm ⁻¹	T %
C=O (Aldehid, Keton, Asam Karboksilat, Ester)	1719	75	1719	75	1720	82,5
C-H (Alkana)	1449	94	1450	92,5	1451	95
C-O (Eter)	1137	74	1137	70	1145	75
C≡N (Nitril)	-	-	2164	92,5	2161	95

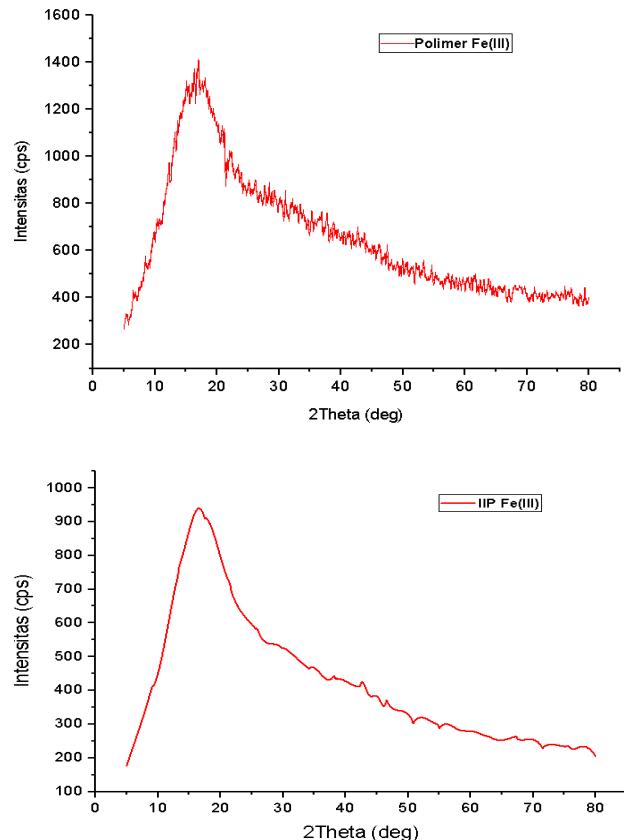
Pada Tabel 1. ditunjukkan bahwa nilai transmisi pada polimer NIP sebelum dicuci adalah sebesar 75% untuk gugus C=O (Aldehid, Keton, Asam Karboksilat, Ester), 94% untuk gugus C-H (Alkana) 74% untuk gugus C-O (Eter) dan tidak mempunyai (0%) untuk gugus fungsi C≡N (Nitril). Sedangkan perubahan % transmisi dari polimer Fe(III) ke IIP Fe(III) mengalami peningkatan: % transmisi gugus C=O meningkat dari 75% menjadi 82,5%, gugus C-H dari 92,5% menjadi 95%, gugus C-O dari 70% menjadi 75%, dan gugus fungsi C≡N (Nitril) dengan dari 92,5% menjadi 95%.

Karakterisasi X-RAY Diffraction (XRD)

Berdasarkan Gambar 3, pola grafik XRD terdapat kesesuaian nilai sudut dan puncak intensitas pada sampel Polimer dan IIP, dimana grafik XRD menunjukkan ukuran kristal pada IIP Fe(III) yang sedikit lebih besar dibandingkan dengan polimer.

Hasil karakterisasi XRD dapat digunakan untuk mengetahui ukuran kristal. Ukuran Kristal ini dapat dihitung berdasarkan data uji XRD menggunakan Persamaan Scherrer. Berdasarkan Gambar 3, nilai FWHM pada polimer sebelum dan setelah ekstraksi sedikit menurun dari 1,911 nm menjadi 1,910 nm. Penurunan dan pelebaran puncak intensitas disebabkan dari perulangan waktu ekstraksi IIPs yang menandakan semakin kecilnya ukuran kristal Fe(III) [14]. Secara teori, semakin kecil nilai FWHM, maka ukuran partikel kristal semakin besar. Meski pada

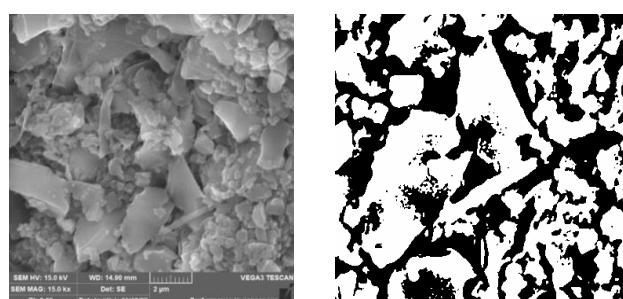
penelitian ini tidak terjadi perubahan ukuran kristal yang signifikan.



Gambar 3. Hasil XRD Polimer Fe(III) dan IIP Fe(III)

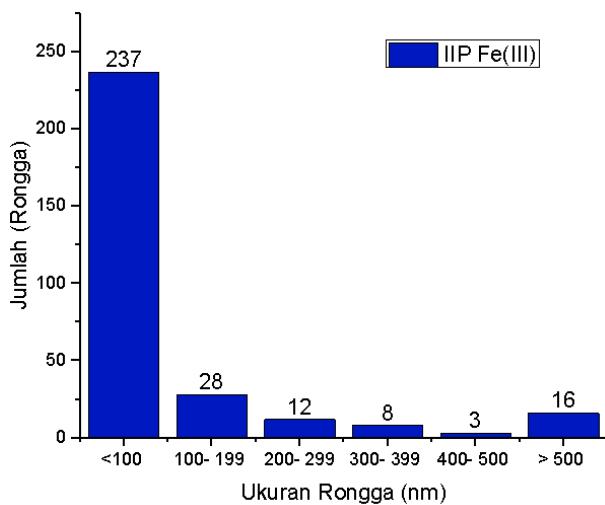
Karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM)

Karakterisasi SEM untuk sampel IIP Fe(III) yang diolah dengan teknik ekstraksi 15x, telah diolah lebih lanjut menggunakan program PoreDiz70 yang berbasis software MathLab. Analisis dilakukan dengan mengenali perbedaan warna yang kontras antara padatan dengan rongga pada sampel. Hasil SEM dari polimer IIPs Fe (III) diolah dengan software Mathlab, dimana teknik ini berisi pembagian warna dengan bilangan biner yang dapat menginformasikan ukuran dan jumlah pori [15]. Adapun Morfologi IIP Fe(III) disajikan dari hasil SEM pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil SEM Morfologi IIP Fe(III) dengan Software Matlab

Distribusi ukuran rongga terhadap jumlah rongga yang dihasilkan dari software *MathLab* disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Distribusi ukuran rongga pada polimer IIPs-Fe(III)

Hasil pengolahan data, pada Gambar 5 menunjukkan bahwa rongga yang tercipta pada IIPs-Fe(III) dengan ukuran <100nm sebanyak 237 pori, ukuran 100-199 nm menghasilkan sebanyak 28 pori, ukuran 200-299 nm menghasilkan sebanyak 12 pori, ukuran 300-399 nm menghasilkan sebanyak 8 pori, ukuran 400-500 nm menghasilkan sebanyak 3 rongga dan untuk ukuran >500 nm sebanyak 16 pori (Gambar 5).

4 KESIMPULAN

Nilai persen transmitansi dari beberapa gugus fungsi yang dihasilkan berdasarkan hasil karakterisasi FTIR menunjukkan perubahan nilai absorbansinya. Dimana semakin besar % transmitansinya, maka daya absorbansinya semakin kecil, juga sebaliknya. Semakin kecil nilai absorbansinya menunjukkan semakin berkurangnya konsentrasi suatu bahan dalam polimer. Data XRD menunjukkan, nilai FWHM pada polimer sebelum dan setelah ekstraksi sedikit menurun dari 1,911 nm menjadi 1,910 nm. Ini menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan ukuran kristal yang signifikan dalam eksperimen ini. Sedangkan berdasarkan karakterisasi SEM, jumlah rongga yang dihasilkan dari IIPs Fe(III) sebanyak 237 rongga untuk ukuran <100 nm.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada pihak Universitas Sriwijaya karena penelitian/publikasi artikel ini terlaksana atas dukungan dana oleh DIPA Badan Layanan Umum Universitas Sriwijaya 2021. SP DI-

PA-023.17.2.677515/2021, tertanggal 23 November 2020. Sesuai dengan SK Rektor Nomor: 0010/UN9/SK.LP2M. PT/2021, Pada tanggal 28 April 2021.

REFERENSI

- [1] Ara, B., Muhammad, M., Salman, M., Ahmad, R., Islam, N., & Zia, T. Ul H. "Preparation Of Micro- spherical Fe(III)-Ion Imprinted Polymer For Selective Solid Phase Extraction". *Applied Water Science*, 8(1) (2018): 1–14. <https://Doi.Org/10.1007/S13201-018-0680-3>
- [2] Jakavula, S., Biata, N. R., Dimp, M., Pakade, V. E., & Nomngongo, P. N. "A Critical Review on the Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymers for Selective Preconcentration, Speciation, Removal and Determination of Trace and Essential Metals from Different Matrices". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. (2020): 1–13. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1798210>
- [3] Huang, L., He, M., Chen, B., & Hu, B. "Magnetic Zr-Mofs Nanocomposites For Rapid Removal Of Heavy Metal Ions And Dyes From Water". *Chemosphere*, 199 (2018): 435–444. <https://Doi.Org/10.1016/J.Chemosphere.2018.02.019>
- [4] Darmawan, W., Nurani, D. A., Rahayu, D. U. C., & Abdullah, I. "Synthesis Of Ion Imprinted Polymer For Separation And Preconcentration Of Iron (III)". *AIP Conference Proceedings*, 2242 (2020): 1–9. <https://Doi.Org/10.1063/5.0008283>
- [5] A. Suci. Susilowati, Erry Koriyanti, Fiber Monando dan Idha Royani. Pengaruh Milling Terhadap Karakteristik Molecularly Imprinted Polymer Karbaril ($C_{12}H_{11}NO_2$). *Jurnal Positron*, Vol.5, No.2 (Juni, 2020): 1-5
- [6] Maimunah, Fiber Monando dan Idha Royani. "Studi Awal Pengaruh Klorofom Sebagai Pelarut Pada Proses Ekstraksi Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Nano Kafein". *Jurnal Fisika*, 10 (1) (2020):1-7 Palembang: UNSRI
- [7] Koriyanti, E., Saleh, K., Monado, F., Syawali, F., & Royani, I. "On The Effect Of Ethanol Solution On Melamine Template Removal Process". *Journal Of Chemical Technology And Metallurgy*, 55 (1), (2019):34–39
- [8] Nurhamidah, Popo M., Erry K., Royani. "Pembuatan Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Melamin Menggunakan Metode Cooling Heating". (Prosiding Seminar Nasional Fisika E- Jurnal Vol:6). 2017
- [9] Nurhayati, T., Yanti, I. Royani, Widayani dan Khairurrijal. "Synthesis and Study of Guest-Rebinding of MIP Based on MAA Prepared Theophylline Template". *Jurnal Fisika: Seri Konferensi* 739 (2016) 012127.
- [10] Roushani, M., Beygi, T. M., & Saedi, Z. "Synthesis And Application Of Ion- Imprinted Polymer For Extraction And Pre-Concentration Of Iron Ions In Environmental Water And Food Samples". *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 153 (2016):637–644. <https://Doi.Org/10.1016/J.Saa.2015.09.029>

- [¹¹] Royani, I., Rahmayani, J., Maimuna, Koriyanti, E., Jorena, Saleh, K., & Monado, F. "Temperature In The Extraction Process: The Number Of Cavities Created In Polymer Based On Molecularly Imprinted Polymer(Mip) Caffeine". *Key Engineering Materials* 860, (2020)297-302.
<https://Doi.Org/10.4028/www.Scientific.Net/KEM.860.297>
- [¹²] Kim, S. M., Choi, Y., & Suh, J. "Applications of the open-source hardware Arduino platform in themining industry: A review". *Applied Sciences (Switzerland)*,10(14), (2020): 1-32.
<https://doi.org/10.3390/app10145018>
- [¹³] Xie, F., Liu, G., Wu, F., Guo, G., & Li, G. "Selectiveadsorption and separation of trace dissolved Fe(III)from natural water samples by double template imprinted-sorbent with chelating diamines". *Chemical EngineeringJournal* , 183 , (2012): 372–380.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.018>
- [¹⁴] Edianta, Jaya. Modifikasi Sintesis Ion ImprintedPolymers (Iips) Dan Sistem Instrumentasi Potensiometri:Material Cerdas Selektif Adsorbsi Ion Metal Fe (III).UNSRI : Palimbang. 2021
- [¹⁵] M. Rosi, U. Fauzi, M. Abdullah, and K. Khairurrijal,Pengolahan Citra SEM dengan Matlab untuk AnalisisPori pada Material Nanopori Pengolahan Citra SEMdengan Matlab untuk Analisis Pori pada Material-Nanopori.Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi: pp. 1–4, 2009
-