

# PENGARUH pH DAN WAKTU TERHADAP KEMAMPUAN ADSORPSI MIP\_TFMAA-co-EGDMA

St. Fauziah<sup>1,2</sup>, Nunuk Hariani Soekamto<sup>1</sup>, Muh. Bachri Amran<sup>3</sup>, Paulina Taba<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Kimia FMIPA Universitas Hasanuddin

<sup>2</sup> Program Doktor Jurusan Kimia FMIPA Universitas Hasanuddin

<sup>3</sup> Prodi Kimia Institut Teknologi Bandung

Email : stfauziah\_@yahoo.co.id

**Abstract:** *A molecularly imprinted polymers (MIP) can be synthesized using functional monomers and template molecules through polymerization with the aid of cross linker. In previous studies, MIP\_TFMAA-co-EGDMA was synthesized using the main ingredient trifluoromethylacrylic acid (TFMAA) as functional monomer,  $\beta$ -sitosterol as a template molecule and ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) as cross linker. The ability of adsorption against the effects of pH and contact Time of MIP has been evaluated. Variations of pH standard solution  $\beta$ -sitosterol were 4, 5, 6, and 7, while the time variation used were 30, 60, 90, and 120 minutes. The data of  $\beta$ -sitosterol concentrations adsorbed by MIP\_TFMAA-co-EGDMA because of the influence of pH and contact times were analyzed using high pressure liquid chromatography (HPLC). pH5 gives the most influence on the adsorption capacity MIP\_TFMAA-co-EGDMA against  $\beta$ -sitosterol. The number of  $\beta$ -sitosterol adsorbed on the pH was 1.0265 mg / g, while at 90 minutes was the best time for the MIP  $\beta$ -sitosterol adsorb as much as 1.3486 mg / g. Based on the adsorption kinetics study, the adsorption ability MIP\_TFMAA-co-EGDMA against  $\beta$ -sitosterol in accordance with the pseudo second order kinetic model.*

**Keywords :** *Molecularly imprinted polymers, Crosslinker,  $\beta$ -sitosterol, kinetics, TFMAA*

## 1. PENDAHULUAN

*Molecularly imprinted polymers (MIP)* disintesis dari beberapa monomer fungsional dan molekul templat yang terpolimerisasi karena adanya zat penghubung silang atau crosslinker (Jifang, *et.al.*, 2007). MIP yang memiliki kemampuan tinggi untuk mengikat senyawa target harus menggunakan monomer fungsional yang tepat (Kim, *et.al.*, 2003). Asam triflorometilakrilat (TFMAA) merupakan monomer fungsional yang telah banyak digunakan dalam sintesis tercetak molekul karena memiliki gugus penarik elektron yaitu triflorometil (Walsh, 2010) serta sangat menguntungkan karena bersifat asam sehingga dapat berinteraksi dengan templat melalui

interaksi asam basa dan ikatan hidrogen (Mayes and Whitcombe, 2005). Gugus fungsi ganda dalam monomer fungsional sangat penting dalam pembentukan sisi pengikatan dengan molekul templat, sehingga akan terbentuk struktur polimer yang lebih stabil (Zhu, *et al.*, 2007).

Kugimiya, *et al.*, 2001 melaporkan bahwa MIP yang tercetak kolesterol menggunakan monomer TFMAA dan EGDMA sebagai agen pengikat silang (*crosslinker*) memiliki afinitas yang lebih baik dari polimer tercetak kolesterol yang menggunakan monomer 2-(metacryloyloxy)etil fosfat (MEP). Demikian pula Budi, *et al.*, (2013), melaporkan bahwa sintesis dan karakterisasi MIP sebagai adsorben terhadap  $\beta$ -sitosterol menggunakan monomer TFMAA dengan bantuan agen pengikat silang EGDMA memiliki afinitas yang baik terhadap  $\beta$ -sitosterol sebagai molekul target.

Evaluasi pengaruh pH dan waktu terhadap peningkatan kemampuan adsorpsi dari MIP\_TFMAA-co-EGDMA yang telah disintesis sebelumnya dilakukan dalam penelitian ini. Nilai pH larutan sangat penting dipelajari karena dapat mempengaruhi kemampuan adsorpsi dari MIP (Surikumaran H., *et al.*, 2014). Hal ini berhubungan dengan protonasi dan deprotonasi pada sisi aktif adsorben. pH akan mempengaruhi muatan dari adsorben, derajat ionisasi, dan kesetimbangan kimia dari molekul target atau adsorben (Riapanitra, 2006). Demikian pula dengan pengaruh waktu merupakan parameter yang dapat digunakan untuk mengetahui kecepatan adsorpsi dari MIP dengan mempelajari kinetika adsorpsinya menggunakan model orde satu semu dan orde dua semu (Yusof, *et al.*, 2013).

## 2. METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Asam triflorometilakrilat (TFMAA) sebagai monomer fungsional, Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai agen pengikat silang (*crosslinker*),  $\beta$ -sitosterol sebagai molekul templat, 2,2'-azobis isobutironitril (AIBN) sebagai inisiator dan toluen sebagai pelarut porogen, aquabides, metanol, dan larutan pH buffer.

### Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas yang lazim, timbangan digital, oven, *stirrer*, *water bath*, dan instrumen yang digunakan adalah Kromatografi Cair Tekanan Tinggi (HPLC).

## **Prosedur**

### ***Pengaruh pH***

Variasi pH yaitu 4, 5, 6, 7 digunakan untuk menentukan pH optimum adsorpsi MIP. Erlenmeyer yang telah diisi 3 mL larutan  $\beta$ -sitosterol dengan konsentrasi 10 ppm disiapkan sebanyak empat buah, pH larutan diatur sesuai yang ditentukan. 20 mg MIP dimasukkan masing-masing ke dalam erlenmeyer, selanjutnya diaduk dengan shaker pada suhu kamar selama 12 jam. Selanjutnya disaring dan filtratnya di analisis konsentrasi  $\beta$ -sitosterolnya dengan HPLC.

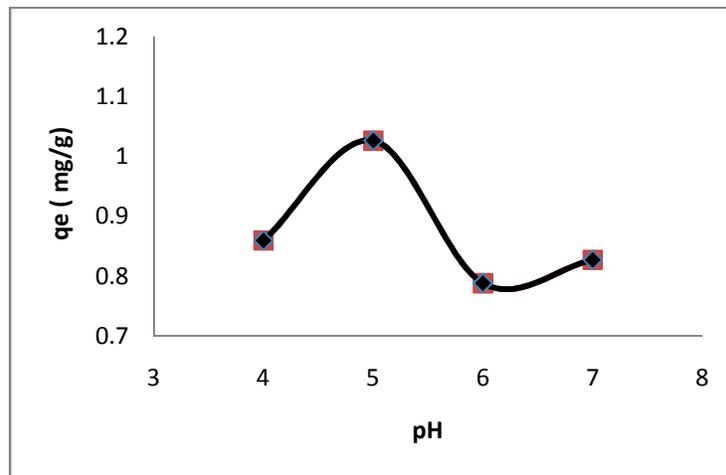
### ***Pengaruh Waktu***

Sebanyak 20 mg MIP yang telah disintesis dimasukkan dalam empat erlenmeyer, selanjutnya masing-masing diisi 3 mL larutan  $\beta$ -sitosterol dengan konsentrasi 10 ppm, diaduk dengan shaker selama 30, 60, 90, dan 120 menit pada pH optimum dan suhu kamar. Lalu disaring filtrat dianalisis konsentrasi  $\beta$ -sitosterolnya dengan HPLC.

## **3. HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Pengaruh pH**

pH dari larutan sangat penting dipelajari karena merupakan salah satu parameter yang berpengaruh terhadap kemampuan adsorpsi dari MIP. Pengaruh pH terhadap kemampuan adsorpsi MIP dapat dilihat pada Gambar 1 yang menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi MIP-TFMAA-co-EGDMA terhadap  $\beta$ -sitosterol meningkatkan hingga mencapai pH optimum. pH 5 adalah pH optimum MIP mengadsorpsi  $\beta$ -sitosterol. Banyaknya jumlah  $\beta$ -sitosterol yang teradsorpsi adalah 1,0265 mg/g.

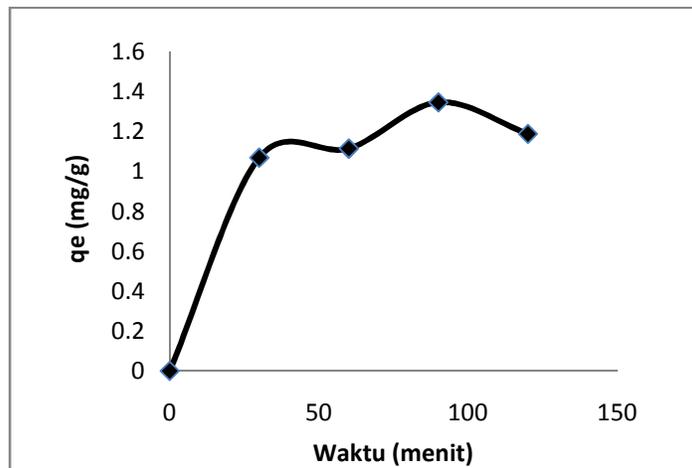


**Gambar 1** . Kurva terhadap pengaruh pH

Konsentrasi  $\beta$ -sitosterol yang teradsorpsi oleh MIP sedikit di bawah pH optimum karena konsentrasi ion  $H^+$  dalam larutan tinggi sehingga gugus fungsi pada adsorben dan gugus fungsi hidroksil pada  $\beta$ -sitosterol akan terprotonasi. Akibatnya terjadi tolakan antara adsorben dan molekul target, sehingga adsorpsi terhadap  $\beta$ -sitosterol oleh MIP menjadi rendah. Pada pH optimum jumlah konsentrasi ion  $H^+$  dalam larutan mulai berkurang dan adsorpsi MIP meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan ikatan hidrogen meningkat antara gugus fungsi hidroksil pada  $\beta$ -sitosterol dengan gugus fungsi hidroksil karbonil dan trifluorometil dari MIP. Kemampuan adsorpsi MIP menurun diatas pH optimum. Hal ini terjadi karena deprotonasi gugus hidroksil dari  $\beta$ -sitosterol, akibatnya interaksi ikatan hidrogen melemah antara gugus hidroksil dengan gugus-gugus fungsi hidroksil, karbonil dan trifluorometil yang terdapat pada MIP.

### **Pengaruh Waktu**

Proses adsorpsi dari MIP juga dievaluasi dengan variasi waktu yaitu 30, 60, 90, dan 120 menit.



**Gambar 2.** Kurva terhadap pengaruh waktu

Gambar 2 menunjukkan bahwa dengan bertambahnya waktu, konsentrasi  $\beta$ -sitosterol yang teradsorpsi oleh MIP\_TFMAA-co-EGDMA juga bertambah hingga diperoleh waktu optimum, 90 menit yang merupakan waktu optimum dari MIP\_TFMAA-co-EGDMA mengadsorpsi  $\beta$ -sitosterol. Jumlah  $\beta$ -sitosterol yang teradsorpsi pada waktu optimum tersebut adalah 1,3486 mg/g. Kesetimbangan adsorpsi MIP lebih cepat terjadi karena kemungkinan pada rongga MIP selain gugus karbonil dan hidroksil, gugus trifluorometil juga berinteraksi membentuk ikatan hidrogen dengan gugus hidroksil pada  $\beta$ -sitosterol .

Kinetika dari proses adsorpsi merupakan parameter penting dalam menentukan kualitas dan efisiensi pengikatan dari MIP sebagai adsorben (Yusof, et.al., 2013). Analisis data kinetika adsorpsi dari MIP dapat menggunakan persamaan kinetika orde satu semu dan orde dua semu.

Persamaan kinetika orde satu semu adalah :

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

Dimana  $q_e$  dan  $q_t$  menunjukkan jumlah molekul target yang teradsorpsi (mg/g) pada saat kesetimbangan dan pada waktu tertentu,  $t$  (menit). Ketika  $q_t=0$  pada  $t=0$  dan  $q_t=q_t$  pada  $t = t$ ,  $k_1$  (menit<sup>-1</sup>) adalah tetapan laju orde satu semu. Setelah diintegrasikan persamaan menjadi:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \dots \dots \dots ..(2)$$

Sedangkan persamaan orde dua semu adalah :

$$\frac{dq_t}{q_t} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (3)$$

Dimana  $k_2$  adalah tetapan laju pada orde dua semu ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

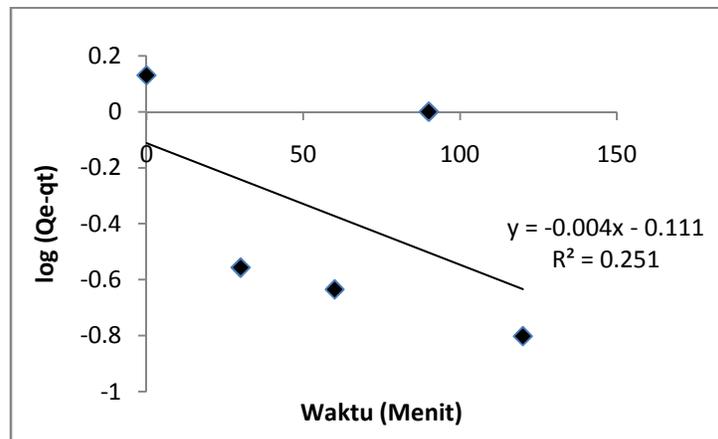
Persamaan diintegrasikan menjadi :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \dots\dots\dots (4)$$

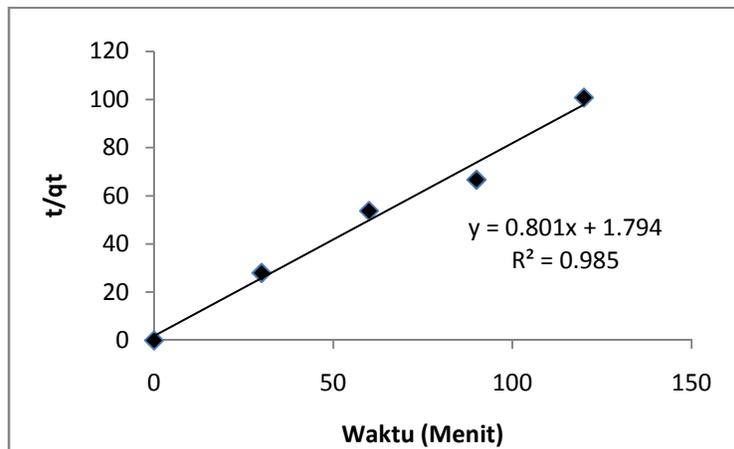
Persamaan dalam bentuk linear adalah:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (5)$$

Hubungan  $t/q_t$  vs  $t$  akan memberikan kurva garis lurus. Jika kinetika orde kedua berlaku maka nilai-nilai  $q_e$  dan  $k_2$  dapat dihitung dari kemiringan dan intersep pada persamaan garis (Zakaria, *et.al.*, 2009). Model kinetika adsorpsi MIP\_TFMAA-co-EGDMA dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4.



**Gambar 3.** Kurva kinetika orde satu semu



**Gambar 4.** Kurva kinetika orde dua semu

**Tabel 1.** Parameter kinetka adsorpsi dari MIP\_TFMAA-co-EGDMA

Model kinetika Adsorpsi	$k_1$	$k_2$	$Q_e$ hitung (mg/g)	$q_e$ percobaan (mg/g)	$R^2$
Orde satu Semu	0.0092	-	0.7745	1.3486	0.251
Orde dua Semu	-	0.3577	1.2484		0.985

Gambar 4. menjelaskan bahwa bentuk linear dari kurva orde dua semu untuk adsorpsi  $\beta$ -sitosterol oleh MIP\_TFMAA-co-EGDMA memberikan korelasi data adsorpsi yang lebih baik daripada kurva orde satu semu. Parameter kinetika adsorpsi yang dihitung dari persamaan orde satu semu dan orde dua semu dapat dilihat pada Tabel 1. Nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) dari orde dua semu mendekati satu sedangkan untuk orde satu semu tidak mendekati 1. Selain itu, nilai  $q_e$  hitung yang diperoleh orde dua semu adalah 1.2484 mg/g mendekati nilai  $q_e$  eksperimen yaitu 1.3486 mg/g, sedangkan untuk orde satu semu nilai  $q_e$  hitung adalah 0.7745 mg/g tidak mendekati nilai  $q_e$  eksperimen. Berdasarkan data yang diperoleh model adsorpsi kinetik orde dua semu sesuai untuk MIP\_TFMAA-co-EGDMA. Model kinetika orde dua semu menjadi faktor pengontrol kecepatan adsorpsi melalui mekanisme kemisorpsi.

#### 4. KESIMPULAN

1. pH optimum untuk MIP\_TFMAA-co-EGDMA mengadsorpsi  $\beta$ -sitosterol adalah 5. Jumlah  $\beta$ -sitosterol yang teradsorpsi pada pH optimum adalah 1,0265 mg/g.
2. Waktu optimum untuk MIP\_TFMAA-co-EGDMA mengadsorpsi  $\beta$ -sitosterol adalah 90 menit. Jumlah  $\beta$ -sitosterol yang teradsorpsi pada waktu optimum adalah 1,0265 mg/g.
3. Model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk MIP\_TFMAA-co-EGDMA adalah model kinetika orde dua semu.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Budi P., Hariani N., Taba P., Kasim H., dan Fauziah S., 2013. Sintesis dan Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymers sebagai Adsorben Selektif  $\beta$ -sitosterol. *Indonesia Chimica Acta*, Vol.6, No. 2 ,102-108
- Jinfang W., Peter A.G.C., David C.S., and Ezat K., 2007. Synthesis and Characterization ofmicrometer-sized molecularly imprinted spherical polymer particulates prepared via precipitation polymerization. *Pure Appl. Chem.* Vol.79, No.9, 1505-1519.
- Kim, H.; Spivak, D.A. 2003. New insight into modeling non-covalently imprinted polymers. *J. Am. Chem. Soc*, 125, 11269-11275.
- Kugimiya A., Kuwada Y., Takeuchi T., 2001. Preparation of sterol-imprinted polymers with the use of 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate. *Journal of Chromatography A.*, 938: 131-135.
- Riapanitra, Anung., Setyaningtyas T., dan Riayani K., 2006. Penentuan Waktu Kontak dan pH Optimum penyerapan Metilen Biru Menggunakan Abu Sekam Padi. *J. Molekul.* 1(1) : 41-44
- Surikumarana H., Mohamad S., and Sari M.N., 2014. Molecularly Imprinted polymer of Methacrylic Acid Functionalised  $\beta$ -Cyclodextrin for Selective Removal of 2,4-Dichlorophenol. *International journal of Molecularly Sciences.*, 15:6111-6136.
- Walsh R., 2010. Development and characterisation of molecularly imprinted suspension polymers. Thesis Pharmaceutical and Molecular *Biotechnology Research Centre Water ford Institute of Technology.*
- Yusof N.A., Appribeyan MD., Haron J., 2010. Synthesis and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer for  $Pb^{2+}$  Uptake Using 2-

vinylpyridine as the Complexing Monomer. *Sains Malaysiana* 39 (5) : 829-835

Zakaria N.D., Yusof N.A., Haron J. and Abdullah A.H., 2009, Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for 2,4-Dinitrophenol. *Int. J. Mol. Sci.*, 10: 354-365.

Zhu Q., Tang J., Dai J., Gu X., Chen S., 2007. Synthesis and Characteristics of Imprinted 17- $\beta$ -estradiol Microparticle and Nanoparticle with TFMAA as Functional Monomer. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104: 1551-1558.