SINTESIS KOLOM MONOLIT *METAL-MEDIATED IMPRINTED POLYMER* (MMIP) TEMPLATE R-SITRONELAL MENGGUNAKAN LOGAM Co(II) SEBAGAI PIVOT DAN IONIC LIQUID SEBAGAI POROGEN

SKRIPSI

Oleh:
NILNA ASSASIATUR RAFIKA
NIM. 16630101

PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2021

SINTESIS KOLOM MONOLIT *METAL-MEDIATED IMPRINTED POLYMER* (MMIP) TEMPLATE R-SITRONELAL MENGGUNAKAN LOGAM Co(II) SEBAGAI PIVOT DAN IONIC LIQUID SEBAGAI POROGEN

SKRIPSI

Oleh:
NILNA ASSASIATUR RAFIKA
NIM. 16630101

Diajukan Kepada:
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan
Dalam Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)

PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG
2021

SINTESIS KOLOM MONOLIT *METAL-MEDIATED IMPRINTED POLYMER* (MMIP) TEMPLATE R-SITRONELAL MENGGUNAKAN LOGAM Co(II) SEBAGAI PIVOT DAN IONIC LIQUID SEBAGAI POROGEN

SKRIPSI

Oleh:
NILNA ASSASIATUR RAFIKA
NIM. 16630101

Telah diperiksa dan disetujui untuk diuji
Tanggal: 23 Desember 2021

Menyetujui,

Pembimbing I	Pembimbing II
Suci Amalia, S.Si, M.Sc	**Ahmad Abtokhi, M.Pd**
NIP. 19821101 200901 2 007	**NIP. 19761003 200312 1 004**

Menyetujui,
Ketua Program Studi

Rachmawati Ningsih, M.Si
NIP. 19810811 200801 2 010

SINTESIS KOLOM MONOLIT *METAL-MEDIATED IMPRINTED POLYMER* (MMIP) TEMPLATE R-SITRONELAL MENGGUNAKAN LOGAM Co(II) SEBAGAI PIVOT DAN IONIC LIQUID SEBAGAI POROGEN

SKRIPSI

Oleh:
NILNA ASSASIATUR RAFIKA
NIM. 16630101

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)
Tanggal : 23 Desember 2021

Penguji Utama	**:**	**Elok Kamilah Hayati, M.Si** **NIP. 19790620 200604 2 002**	**(.....)**
Ketua Penguji	**:**	**Eny Yulianti, M.Si** **NIP. 19760611 200501 2 006**	**(.....)**
Sekretaris Penguji	**:**	**Suci Amalia, M.Sc** **NIP. 19821101 200901 2 007**	**(.....)**
Anggota Penguji	**:**	**Ahmad Abtokhi, M.Pd** **NIP. 19761003 200312 1 004**	**(.....)**

Menyetujui,
Ketua Program Studi

Rachmawati Ningsih, M.Si
NIP. 19810811 200801 2 010

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama	: Nilna Assasiatur Rafika
NIM	: 16630101
Jurusan	: Kimia
Fakultas	: Sains dan Teknologi
Judul	: Sintesis Kolom Monolit Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP) Template R-sitronelal Menggunakan Logam Co(II) Sebagai Pivot Dan Ionic Liquid Sebagai Porogen

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 26 Desember 2021
Yang membuat pernyataan

Nilna Assasiatur Rafika
NIM. 16630101

MOTTO

QS. Al-Baqarah 153

يٰٓاَيُّهَا الَّذِيْنَ اٰمَنُوا اسْتَعِيْنُوْا بِالصَّبْرِ وَالصَّلٰوةِۗ اِنَّ اللّٰهَ مَعَ الصّٰبِرِيْنَ

Artinya :"Wahai orang-orang yang beriman! Mohonlah pertolongan (kepada Allah) dengan sabar dan salat. Sungguh, Allah beserta orang-orang yang sabar." (QS Al-Baqarah 2:153)

HALAMAN PERSEMBAHAN

Puji syukur saya panjatkan kehadirat Allah SWT berkat rahmat-Nya, saya bisa menyelesaikan karya ilmiah saya guna memenuhi tugas akhir. Shalawat serta salam selalu tercurahkan kepada junjungan kita Baginda Rasulullah Muhammad SAW yang telah membimbing kita menuju jalan yang terang benderang yaitu *ad-diinnul islam.* Karya ilmiah ini saya persembahkan kepada:

1. Keluarga saya, terkhusus orang tua, Alm. Bapak Muhtarom dan Ibu Siti Romlah yang telah mencurahkan seluruh tenaga dan doa yang tak pernah terputus bagi penulis untuk menyelesaikan tugas akhir. Adik Naja yang selalu memberikan dukungan, semangat serta nasihat kepada penulis.
2. Rekan kerja di Laboratorium, yaitu Adi, Mas Bisma, Mbak Tyas dan Mbak Raini yang telah berbagi ilmu serta keterampilan dalam melaksanakan penelitian dan menulis dengan baik.
3. Teman yang selalu memberi bantuan, baik moril maupun materiil, yaitu Shova, Fatin, Afifa, Nilnar.
4. Teman seperjuangan jurusan Kimia 2016 yang telah berbagi canda, tawa, serta berdiskusi dan belajar bersama selama masa perkuliahan.
5. Semua pihak yang ikut serta berkontribusi dalam penyelesaian karya ilmiah yang tidak bisa disebutkan satu-persatu.

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Wr. Wb.

Syukur alhamdulillah penulis haturkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan Rahmat dan Hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan proposal penelitian yang berjudul "Sintesis Kolom Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Template R-sitronelal Menggunakan Logam Co(II) Sebagai Pivot dan Ionic Liquid Sebagai Porogen". Selanjutnya penulis haturkan ucapan terima kasih seiring doa dan harapan jazakumullah ahsanal jaza' kepada semua pihak yang telah membantu terselesaikannya laporan penelitian ini. Ucapan terima kasih ini penulis sampaikan kepada:

1. Prof. Zainuddin selaku Rektor Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
2. Dr. Sri Harini, M.Si selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Rachmawati Ningsih, M.Si selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
4. Suci Amalia, M.Sc, Akhmad Sabarudin, Dr.Sc, dan Ahmad Abtokhi, M.Pd selaku dosen pembimbing yang telah meluangkan waktu untuk membimbing, memotivasi, mengarahkan, dan memberi masukan sehingga proposal menjadi lebih informatif dan komunikatif.
5. Seluruh Dosen Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberikan ilmu dan wawasan yang bermanfaat kepada penulis.

6. Bapak Muhtarom (Alm), dan Ibu Siti Romlah, Adik Muhammad Fatikhun Naja, yang telah mendukung, memotivasi, dan memberikan doa tanpa henti kepada penulis.
7. Aulia Rahmawati, Ainus Salma, Afifatut Thoyyibah, Nilnarrohmati Maulidia, Fatin Oktavianti dan Fikri Haikal selaku rekan yang telah memberikan bantuan dan motivasi.
8. Seluruh rekan seperjuangan di laboratorium Shova Audinia, Adi, dan Mas Bisma yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian monolit.
9. Seluruh rekan Jurusan Kimia angkatan 2016 yang telah meluangkan waktu untuk berdiskusi, serta motivasi selama masa studi.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan laporan ini masih terdapat kekurangan dan penulis berharap semoga laporan ini bisa memberikan manfaat kepada pembaca khususnya bagi penulis pribadi. *Aamiin Ya Rabbal Alamin.*

Wassalamualaikum Wr. Wb.

Malang, 10 Desember 2021

Penyusun

DAFTAR ISI

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN ..... **v**
MOTTO ..... **iii**
HALAMAN PERSEMBAHAN ..... **iii**
KATA PENGANTAR ..... **iii**
DAFTAR ISI ..... **x**
DAFTAR LAMPIRAN ..... **vii**
DAFTAR TABEL ..... **viii**
DAFTAR GAMBAR ..... **xiv**
ABSTRAK ..... **xv**
ABSTRACT ..... **xi**
مستخلص البحث ..... **xii**

BAB I PENDAHULUAN **1**
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Rumusan Masalah 5
1.3 Tujuan 5
1.4 Batasan Masalah 6
1.5 Manfaat Penelitian 6

BAB II TINJAUAN PUSTAKA **7**
2.1. *Chiral Stationary Phase* (CSP) 7
2.2. Senyawa Enansiomer R- dan S-Sitronelal 9
2.3. Monolit 12
2.3.1. Pembuatan Monolith Polimer Organik 16
2.3.2. Komponen Penyusun Monolit Polimer Organik 17
2.4. *Metal-Mediated Imprinted Polymers* (MMIP) 20
2.5. *Scanning Electron Microscopy (SEM)* 22

BAB III METODOLOGI PENELITIAN **24**
3.1. Waktu dan Template Pelaksanaan 24
3.2. Alat 24
3.3. Bahan 24
3.4. Prosedur Penelitian 25
3.4.1. Preparasi Kolom Silicosteel 25
3.4.2. Sintesis Monolit MMIP 25
3.4.3. Karakterisasi *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) 26
3.4.3.1. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Menggunakan UV-Vis 26
3.4.3.2. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Menggunakan FT-IR 26
3.4.3.3. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Menggunakan SEM 26

3.4.3.4. Aplikasi Kolom Monolit MMIP untuk Deteksi R/S-Sitronelal 27
3.4.4. Analisis Data 27
3.4.4.1. Analisis Data Permeabilitas 27
3.4.4.2. Analisis HETP 28
3.4.4.3. Analisis Data Menggunakan Persamaan *Van Deemter* 28
3.4.4.4. Analisis Data Menggunakan Faktor Kapasitas (*k'*) 29
3.4.4.5. Analisis Data Menggunakan Selektivitas (α) 29
3.4.4.6. Analisis Data Menggunakan Separation Impedance (E) 29

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN 31
4.1. Preparasi Kolom Silicosteel 31
4.2. Sintesis Monolit MMIP 32
4.3. Karakterisasi 34
4.3.1 Analisis UV-Vis 34
4.3.2 Karakterisasi FT-IR 35
4.3.3 Karakterisasi SEM 37
4.3.4 Uji Permeabilitas 39
4.3.5 Aplikasi Kolom Monolit MMIP untuk Deteksi R/S-Sitronelal 41
4.3.6 Hikmah Sintesis Kolom Monolit Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP) Berbasis Metakrilat Menggunakan Logam Co (II) Sebagai Pivot dan Ionic Liquid Sebagai Porogen Untuk Fase Diam Pemisahan Senyawa R/S-Sitronelal Menurut Perspektif Islam 46

BAB V PENUTUP 49
5.1. Kesimpulan 49
5.2. Saran 50

DAFTAR PUSTAKA 51
LAMPIRAN 56

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Rancangan Penelitian 56
Lampiran 2. Diagram Alir..... 57
Lampiran 3. Perhitungan..... 59
Lampiran 4. Data Hasil Karakterisasi 65
Lampiran 5. Dokumentasi..... 70

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1. Variasi pembuatan monolit MMIP 26
Tabel 4.1. Analisis Gugus Fungsi dari Spektra FT-IR Monolit MMIP 36
Tabel 4.2. Data permeabilitas monolit MMIP; fasa gerak ACN:air (50:50); laju alir 0,05 mL/min 40
Tabel 4.3. Nilai faktor kapasitas, selektivitas dari optimasi senyawa enansiomer sitronelal menggunakan kolom monolit MMIP B; fasa gerak asetonitril:air 10:90 (v/v); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25 ^{O}C. 43
Tabel 4.4. Nilai jumlah pelat teori (N), HETP (H), dan *separation impedance* (E) senyawa enansiomer sitronelal menggunakan kolom monolit MMIP B; fasa gerak asetonitril:air 10:90 (v/v); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25 ^{O}C. 45

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Tanaman serai wangi (Cahyono dkk., 2014)..... 10
Gambar 2.2. Ilustrasi kolom monolith (Sabarudin dkk., 2012) 12
Gambar 2.3. Aliran eluen pada (a) kolom konvensional, (b) kolom monolith (Arrua dkk., 2009) 13
Gambar 2.4. Ilustrasi sintesis monolith polimer organik (Arrua dkk., 2009)..... 16
Gambar 2.5. a) struktur inisiator radikal AIBN dan b) reaksi dekomposisi inisiator radikal AIBN 20
Gambar 2.6. Interaksi antara template, monomer fungsional, dan ion logam 21
Gambar 2.7. Ilustrasi bagian SEM (Choudhary & ka, 2017)..... 23
Gambar 4.1. Modifikasi bagian dalam kolom silika menggunakan MAPS..... 32
Gambar 4.2. Ilustrasi interaksi antara logam Co(II) dengan monomer fungsional dan template R-sitronelal dalam Monolit MMIP..... 33
Gambar 4.3. Spektra UV-Vis hasil pencucian template R-sitronelal dari monolit (a) MMIP A, (b) MMIP B, dan (c) MMIP C. 34
Gambar 4.4. Spektra FT-IR dari Monolit MMIP, monomer fungsional 4-VP, template R-sitronelal, dan logam Co(II)..... 36
Gambar 4.5. Foto SEM monolit perbesaran 5000 dan 10000 kali MMIP A (a,d); MMIP B (b,e); dan MMIP C (c,f) 37
Gambar 4.6. Kromatogram optimasi senyawa R- dan S-sitronelal menggunakan monolit MMIP B. Fase gerak ACN:air (40:60); (30:70); (20:80); (10:90); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25ºC..... 42
Gambar 4.7. Kromatogram optimasi senyawa rasemat sitronelal menggunakan monolit MMIP B. Fase gerak ACN:air (10:90); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25ºC..... 45

ABSTRAK

Rafika, Nilna Assasiatur. 2021. Sintesis Kolom Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Berbasis Metakrilat Menggunakan Logam Co(II) Sebagai Pivot dan Ionic Liquid Sebagai Porogen Untuk Fase Diam Pemisahan Senyawa R/S-sitronelal. Proposal Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Dosen Pembimbing I : Suci Amalia, M.Sc; Pembimbing II : Ahmad Abtokhi, M.Pd

---

Kata Kunci : Logam Pivot, Kolom Monolit, Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP), (R)-(+)-sitronelal

Kolom Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) disintesis untuk fase diam HPLC. Kolom MMIP dibuat dengan cara polimerisasi *in-situ* menggunakan cairan ionik [BMIM][BF_4] sebagai agen utama pembentuk pori dan ion Co(II) sebagai logam pivot. Dalam penelitian ini, (R)-(+)-sitronelal digunakan sebagai template, sedangkan 4-vinilpiridin digunakan sebagai monomer fungsional dengan trimetilolpropana trimetakrilat (TRIM) sebagai *crosslinker*. Komposisi yang diterapkan pada pelarut porogenik [BMIM][BF_4], dimetilformida (DMF) dan dimetil sulfoksida (DMSO) yaitu 1:1:1 (v/v). Ion Co(II) sebagai logam pivot ditambahkan ke pelarut porogenik sebelum dicampur dengan monomer fungsional dan campuran *crosslinker*. Hasil uji menggunakan SEM, FTIR dan permeabilitas menunjukkan adanya perbedaan monolit MMIP dengan variasi komposisi monomer fungsional dan *crosslinker*. Hasil karakterisasi monolit MMIP menggunakan SEM menunjukkan bahwa monolit MMIP B dengan jumlah *crosslinker* paling minimum memiliki globul dengan ukuran yang lebih besar dan bentuknya lebih tegas dibandingkan monolit MMIP A dan C yang menyerupai amorf. Tidak terdeteksi perbedaan gugus fungsi dari ketiga monolit. Serapan pada bilangan gelombang ± 1700 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi karbonil (C=O). Gugus fungsi tersebut berasal dari *crosslinker* TRIM. Uji permeabilitas memberikan perbedaan nilai yang cukup singnifikan bagi ketiga monolit. Perbandingan monomer dan *crosslinker* (A 4:20, B 5:20, C 5:25) menghasilkan nilai permeabilitas secara berturut-turut 0,088; 0,879; 0,058. Optimasi pemisahan senyawa R/S-sitronelal menggunakan kolom B memberikan hasil kurang efisien, sampel rasemat sitronelal masih belum terpisah. Hal ini dibuktikan oleh nilai N yang terlalu rendah untuk R-(+) 19,467 dan S-(-) 41,167. Berturut-turut nilai H (HETP), E (separation impedance) yang terlalu tinggi yaitu 5,136; 2,034 dan 449438,2; 70549,6.

ABSTRACT

Rafika, Nilna Assasiatur. 2021. Synthesize of Metacrylate Based Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP) Monolith Columns Using Metal Co (II) as Pivots and Ionic Liquid as Porogens for Stationary Phase for Separation of R/S-citronellal Compounds. Research Proposal. Chemistry Department Sains and Technology Faculty Islamic State University Maulana Malik Ibrahim Malang. Adviser I : Suci Amalia, M.Sc; Adviser II : Ahmad Abtokhi, M.Pd

---

Keywords : Metal Pivot, Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP), Monolithic Column, (R)-(+)-citronellal

Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP) Monolith columns were synthesized for the HPLC stationary phase. The MMIP column was made by in-situ polymerization using ionic liquid [BMIM][BF_4] as the main pore forming agent and Co(II) ions as the pivot metal. In this study, (R) - (+) - citronellal was used as the template, while 4-vinylpyridine was used as a functional monomer with trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) as the cross-linker. The composition applied to the porogenic solvent [BMIM] [BF4], dimethylformide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) was 1: 1: 1 (v / v). The Co(II) ion as the pivot metal is added to the porogenic solvent prior to restoration with a functional monomer and a cross-linker mixture. The test results using SEM, FTIR and permeability showed the presence of MMIP and non-MMIP monolith structures. MMIP monoliths with variations in the composition of functional monomers and crosslinkers. The results of the MMIP monolith characterization using SEM showed that the MMIP B monolith with the minimum number of crosslinkers had globules with a larger size and firmer shape than the amorphous MMIP monoliths A and C. No differences in functional groups were detected from the three monoliths. The absorption at wave number ± 1700 cm^{-1} indicates the carbonyl functional group (C=O). The functional groups are derived from the TRIM crosslinker. The permeability test gave a significant difference in value for the three monoliths. The comparison of monomer and crosslinker (A 4:20, B 5:20, C 5:25) resulted in the permeability values being 0.088, respectively; 0.879; 0.058. Optimization of the separation of R/S-citronellal compounds using column B gave less efficient results, racemic citronellal samples were still not separated. This is evidenced by the value of N which is too low for R-(+) 19.467 and S-(-) 41.167. The values of H (HETP), E (separation impedance) are too high, namely 5.136; 2,034 and 449438.2; 70549.6.

مستخلص البحث

رفيقة ، نيلنا أساسياتور.2021. تركيب عمود بوليمر مطبع بوساطة معدنية مترابط باستخدام معدن Co(II) كمحور وسائل أيوني مثل بوروجين لفصل الطور الثابت لمركبات R/S السترونيلال. البحث العلمي ، قسم الكيمياء ، كلية العلوم و التكنولوجيا ، جامعة مولانا مالك إبراهيم الإسلامية الحكومية ، مالانج. المشرف: سوسي أماليا الماجيستير.

الكلمات المفتاحية: معدن محوري ، عمود مترابط ، بوليمر مطبوع بوساطة معدنية ، R/S السترونيلال

تم تصنيع عمود مترابط بوليمر مطبوع بوساطة معدنية لمرحلة ثابتة سائل فاصل للون عالي الكفائه). تم تحضير عمود مترابط بوليمر مطبوع بوساطة معدنية بواسطة البلمرة في الموقع باستخدام HPLC(كمعدن محوري. في هذه Co(II) كعامل تشكيل المسام الرئيسي و أيونات $[BMIM][BF_4]$السائل الأيوني السترونيلال كقالب ، بينما تم استخدام 4-فينيل بيريدين كمونومر وظيفي مع R/Sالدراسة ، تم استخدام) باعتباره رابطًا متشابكًا. كانت التركيبة المطبقة على المذيب TRIMتريميثيلولبروبان تريميثاكريلات ( ) DMSO) و ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMF و ثنائي ميثيل الفورميد ($[BMIM][BF_4]$البوروجيني كمعدن محوري إلى المذيب المسامي قبل خلطه مع خليط Co(II). تمت إضافة أيونات v/v (1:1:1) و SEMالمونومر الوظيفي و خليط التشابك. أظهرت نتائج الاختبار باستخدام مجهر المسح الإلكتروني ( ) و النفاذية أن هناك اختلافات في متراصة FTIRجهاز "فورييه" لتحويل طيف الأشعة تحت الحمراء (عمود مترابط بوليمر مطبوع بوساطة معدنية مع اختلافات في تكوين المونومرات الوظيفية و الروابط مع الحد MMIP B أن متراصة SEM باستخدام MMIP monolith المتقاطعة. أظهرت نتائج توصيف غير المتبلورة MMIP الأدنى لعدد الروابط المتشابكة بها كريات بحجم أكبر وشكل أكثر ثباتًا من متراصة لم يتم الكشف عن اختلافات في المجموعات الوظيفية من المتراصة الثلاثة. يشير الامتصاص عند .C و A المجموعات الوظيفية مشتقة من .(C = O) رقم الموجة ± 1700 سم -1 إلى مجموعة الكربونيل الوظيفية أعطى اختبار النفاذية فرقًا معنويًا في قيمة الوحدات المتراصة الثلاثة. نتج عن .TRIM crosslinker المقارنة بين المونومر والرابط المتشابك (أ 4:20 ، ب 5:20 ، ج 5:25) أن قيم النفاذية هي 0.088 ، على B باستخدام العمود R / S-citronellal التوالي ؛ 0.879 ؛ 0.058. أدى التحسين الأمثل لفصل مركبات N إلى نتائج أقل كفاءة ، ولم يتم فصل عينات السترونليل العنصري حتى الآن. يتضح هذا من خلال قيمة (مقاومة الفصل) E، H (HETP) قيم .41.167 (-) - S و 19.467 (+) - R التي تعتبر منخفضة جدًا لـ عالية جدًا ، أي 5.136 ؛ 034 2 و 449438.2 ؛ 70549.6.

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pada tahun 1957, thalidomide atau α-(N-phthalimido) glutarimida dipasarkan untuk mengatasi *morning sickness* bagi ibu hamil. Obat tersebut digunakan selama beberapa tahun di Eropa, Australia, Asia, Afrika, dan Amerika. Peneliti menduga obat tersebut tidak berbahaya. Namun, pada tahun 1960 terjadi suatu tragedi buruk. Thalidomide yang dianggap tidak berbahaya, ternyata memberikan efek yang sangat fatal bagi kehamilan. Anak yang dilahirkan dari ibu yang mengkonsumsi thalidomide lahir dengan keadaan abnormal, yaitu terdapat cacat fisik. Lebih dari 10.000 kasus cacat lahir dilaporkan di lebih 46 negara setelah paparan thaladomide. Anak-anak dilahirkan dengan kaki, tangan, dan lengan yang hilang. Serta cacat tulang belakang, kelainan jantung, ginjal, kelamin, dan pembentukan sistem pencernaan yang tidak normal (Vargesson, 2011).

"Sindrom Thalidomide" menarik respons dunia. Pemantauan keselamatan dibuat untuk mencegah tragedi thalidomide terjadi lagi dan obat tersebut diambil dari pasaran pada tahun 1961. Setelah dilakukan penelitian lebih lanjut, diketahui bahwa thalidomide memiliki 2 enansiomer, yaitu R-thalidomide dan S-thalidomide. Dua senyawa tersebut memiliki sifat yang sangat bertolak belakang dan sulit dipisahkan. R-thalidomide dapat digunakan sebagai obat penenang. Sedangkan S-thalidomide sangat beracun (Vargesson, 2011).

Adanya tragedi thalidomide membuat ilmuwan berusaha menemukan metode untuk memisahkan senyawa enansiomer. Berbagai penelitian dilakukan dengan memanfaatkan sumber daya alam dengan tujuan untuk mendapatkan hasil

yang maksimal. Sebab dalam islam, manusia boleh memanfaatkan bumi dan isinya. Allah SWT berfirman dalam QS. Al-Baqarah (2):29:

هُوَ الَّذِىْ خَلَقَ لَكُمْ مَّا فِى الْاَرْضِ جَمِيْعًاۗ-ثُمَّ اسْتَوٰٓى اِلَى السَّمَاۤءِ فَسَوّٰىهُنَّ سَبْعَ سَمٰوٰتٍۗ-وَ هُوَ بِكُلِّ شَىْءٍ عَلِيْمٌ

Artinya *:"Dialah Allah, yang menjadikan segala yang ada di bumi untuk kamu dan Dia berkehendak (menciptakan) langit, lalu dijadikan-Nya tujuh langit. Dan Dia Maha Mengetahui segala sesuatu"(QS. Al-Baqarah 2:29)*

Menurut Ibn As-Salah (1966) هُوَ الَّذِىْ خَلَقَ لَكُمْ مَّا فِى الْاَرْضِ جَمِيْعًاۗ bermakna bahwa Allah yang menjadikan segala yang di bumi sebagai bentuk kemurahan Allah dan kenikmatan untuk dimanfaatkan bani Adam sampai batas waktu yang telah ditentukan. Ahmad Syakir (2014) menambahkan dalam Mukhtasar Tafsir Ibnu Katsir dijelaskan bahwa ayat ini mengandung makna, Allah adalah satu-satunya yang telah menciptakan segala yang ada di muka bumi, segala jenis kenikmatan yang dapat dimanfaatkan. Allah menciptakan segala sesuatu di muka bumi sebagai suatu kebaikan agar dapat diambil manfaatnya, diambil pelajaran, dan dinikmati.

Teknik kromatografi menjadi salah satu teknik yang banyak diaplikasikan untuk pemisahan. Tswett pertama kali memperkenalkan teknik kromatografi cair pada tahun 1903. Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (HPLC) memiliki peran yang penting untuk pemisahan, dan pemurnian berbagai senyawa. Kepekaan yang tinggi, kemudahan dalam modifikasi fasa diam, serta ketepatan analisis senyawa baik volatil maupun non-volatil membuat HPLC menjadi pilihan peneliti dalam memisahkan senyawa, khususnya enansiomer. Sampai saat ini, teknologi terus berkembang, peneliti berusaha memaksimalkan kerja dari HPLC,

salah satunya dengan modifikasi fase diam. Tahun 1989, Hjerten dkk., menemukan monolit polimer berpori sebagai fase diam kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC). Monolit disiapkan dengan mempolimerisasi campuran monomer fungsional, inisiator, dan pelarut porogenik untuk memberi pori berukuran makro. Adanya diversifikasi molekul target yang dianalisis dan dimurnikan, membuat (Matsui dkk., 1993) melakukan sintesis media pemisahan yang lebih spesifik. Polimerisasi dilakukan secara in situ dengan tambahan senyawa template. Senyawa template dan monomer fungsional akan berinteraksi non-kovalen (*Molecularly Self-Assembly*) untuk membentuk "rongga" pada kolom. Hasil menunjukkan bahwa senyawa isomer dari template terelusi lebih cepat dibandingkan senyawa yang serupa dengan template. Hasil tersebut dapat diasumsikan bahwa sintesis monolit menggunakan template berhasil memberikan "cetakan" pada monolit (Tecilla dkk., 1990; Wang dkk., 2008).

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) merupakan teknik yang baik dalam pemisahan senyawa enansiomer. Monolit MIP mampu membuat "rongga" yang sesuai senyawa target, memberikan selektivitas lebih tinggi terhadap senyawa target. Monolit MIP telah banyak digunakan untuk pemisahan ataupun analisis senyawa bioaktif. Baik sebagai fase diam ataupun kapiler dalam Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (HPLC). Artinya, senyawa target akan terelusi lebih lama. Teknik ini menghasilkan selektivitas yang tinggi karena bagian "rongga" akan mengenali molekul dengan bentuk dan ukuran yang sama dengan template (Bodoki dkk., 2018; Subramani & Ahmed, 2012; Vasapollo dkk., 2011).

Seiring dengan berkembangnya teknologi dan ilmu pengetahuan, ditemukan beberapa perkembangan dalam sintesis monolit MIP, yaitu dengan

penambahan ion logam atau disebut *Metal-Mediated Imprinted Polymer*. (Bai dkk., 2013; Hara dkk., 2019), dan (Feng dkk., 2019) melaporkan, penambahan ion logam pada monolit, mampu memberikan selektivitas yang baik dan meningkatkan *imprinting factors*. Sebagian kecil logam transisi memiliki kemampuan sebagai jembatan koordinasi dalam pembuatan MMIP, salah satunya yaitu logam Co(II). Logam Co(II) dapat membentuk senyawa koordinasi yang stabil, sehingga sering diaplikasikan dalam proses sintesis monolit (Iacob dkk., 2018). Bai dkk., (2013) menjelaskan adanya penambahan logam Co(II) pada proses polimerisasi memberikan hasil pemisahan terbaik dibandingkan logam lain. Monolit yang ditambahkan logam Co(II) saat proses polimerisasi mampu memisahkan *rac-mandelic* dengan *Rs* = 1,87. Monolit dengan logam Cu(II) dan Zn(II) tidak dapat memisahkan senyawa *rac-mandelic*, sedangkan penggunaan logam Ni(II) mampu memisahkan senyawa *rac-mandelic* dengan *Rs* = 1,41.

Li dkk., (2016) juga melaporkan perbandingan antara MMIP dengan template asam galat sebagai template menggunakan logam Co(II) dan Ni(II) . Monolit dengan logam pivot Co(II) menunjukkan faktor retensi terbaik, yaitu *k*=2,75 dan *imprinting factor* (IF) 3,1. Sedangkan monolit yang mengaplikasikan Ni(II) sebagai logam pivot menunjukkan nilai faktor retensi lebih rendah, *k*=2,49. Kemampuan monolit dalam pengenalan senyawa target menurun dengan urutan: Co(II) > Ni(II) > Zn(II) (Zhao dkk., 2011).

Berdasarkan uraian di atas, maka dalam penelitian ini akan dilakukan optimasi kolom monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) untuk pemisahan R/S-sitronelal menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC). Sitronelal yang bersifat volatil, memungkinkan pemisahan dilakukan

menggunakan HPLC dengan modifikasi fase diam. Monolit yang disintesis merupakan monolit berbasis polimer organik. Produk yang dihasilkan dilakukan uji karakterisasi menggunakan (a) UV-Vis untuk mengetahui apakah seluruh template telah terelusi keluar kolom, ditandai dengan hilangnya serapan R-sitronelal, (b) FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk dalam polimer, (c) *scanning electron microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi dari permukaan monolit, dan (d) uji permeabilitas sebagai parameter yang menunjukkan kemudahan suatu pelarut melewati kolom.

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini yaitu:

a. Bagaimana pembuatan monolit MMIP menggunakan logam Co(II) sebagai logam pivot dan *ionic liquid* sebagai porogen?
b. Bagaimana karakter monolit MMIP menggunakan logam Co(II) sebagai logam pivot dan *ionic liquid* sebagai porogen?
c. Apakah perbedaan komposisi berpengaruh terhadap karakteristik monolit MMIP?
d. Apakah monolit MMIP mampu digunakan deteksi senyawa R/S-sitronelal?

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini yaitu:

a. Untuk mengetahui proses pembuatan monolit MMIP menggunakan logam Co(II) sebagai logam pivot dan *ionic liquid* sebagai porogen.

b. Untuk mengetahui karakter monolit MMIP menggunakan logam Co(II) sebagai logam pivot dan *ionic liquid* sebagai porogen.

c. Untuk mengetahui pengaruh perbedaan komposisi terhadap karakteristik monolit MMIP.

d. Mengetahui apakah monolit MMIP mampu digunakan untuk deteksi R/S-sitronelal.

1.4 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah dalam penelitian ini yaitu:

a. Polimer organik dibuat menggunakan *crosslinker* TRIM.

b. Porogen yang digunakan adalah [BMIM][BF_4].

c. Template yang digunakan adalah R-sitronelal.

d. Polimerisasi dilakukan secara *in-situ* dalam kolom silicosteel dengan diameter dalam 0,5 mm dan diameter luar 1/16 inch, waktu polimerisasi 18 jam pada suhu 60°C menggunakan porogen [BMIM][BF_4]/DMF/DMSO dengan perbandingan 1:1:1.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini monolit berbasis polimer organik MMIP yang dihasilkan dapat digunakan untuk pemisahan senyawa *rac*-sitronelal, dan dapat dikomersialkan.

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. *Chiral Stationary Phase* (CSP)

Senyawa organik yang telah diketahui di alam memiliki keunikan masing-masing. Namun dari berbagai senyawa yang ditemukan, terdapat senyawa berbeda dengan rumus molekul sama. Fenomena tersebut disebut isomeri. Senyawa yang berisomeri memiliki struktur peletakan atom berbeda. Adanya ketidakselarasan susunan atom membuat sifat yang dimiliki tidak sama. Terdapat dua jenis isomeri, yaitu isomeri struktur dan stereoisomerisme. Isomeri struktur terjadi karena adanya perbedaan urutan penyusunan atom, sedangkan stereoisomerisme terjadi karena adanya perbedaan penataan atom dalam ruang, namun masih dalam urutan yang sama. Senyawa yang termasuk dalam stereoisomerisme dinamakan senyawa enansiomer (Budiati, 2006).

Penentuan konfigurasi absolut dari suatu senyawa enansiomer ditentukan dengan sistem R/S atau Chan-Ingold-Pulog (CIP). Huruf R singkatan dari *rectus* yang berarti kanan dan S singkatan dari *sinister* yang berarti kiri. Perbedaan konfigurasi absolut dari suatu senyawa enansiomer memberikan sifat biologis yang berbeda signifikan. Campuran ekuimolar dari senyawa enansiomer disebut rasemat. Sebagai contoh senyawa R-naproksen dan S-naproksen. Senyawa R-naproksen dilaporkan sangat berbahaya bagi kesehatan liver, sedangkan senyawa S-naproksen dimanfaatkan sebagai obat antiinflammatori. Contoh lain, yaitu obat anti Parkinson dengan nama L-dopamina atau dikenal senyawa aktifnya R-mampu bertindak sebagai anti-parkinson, namun isomer S-nya tidak aktif. Senyawa obat yang menggunakan salah satu isomer sebagai kandungan aktif

harus memisahkan antara isomer R- dan S-nya. Adanya kemiripan dalam konfigurasi absolut, membuat senyawa enansiomer sulit dipisahkan dan memerlukan biaya yang cukup tinggi untuk pemisahan (Budiati, 2006; Teixeira, dkk., 2019).

Pemisahan senyawa enansiomer berhasil dilakukan menggunakan *Gas Chromatography* (GC), *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), dan *Chemical Electrophoresis* (CE). Teknik pemisahan kiral atau *Chiral Stationary Phase* (CSP) umumnya bergantung pada tiga interaksi simultan atau tiga titik (Dalgliesh). Prinsip dari pemisahan kiral yaitu menciptakan selektivitas untuk pemisahan senyawa dengan bentuk berbeda secara stereoselektif dan hanya dikenali selama interaksi dengan pemilih kiral. Selama interaksi berlangsung, terjadi distribusi analit antara dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak (Jungbauer & Hanh, 2008; Matsui 1993).

Beberapa dekade terakhir, penggunaan metode kromatografi sebagai media pemisahan kiral menjadi pilihan utama, khususnya HPLC. Pemisahan senyawa enansiomer menggunakan HPLC menjadi pilihan tepat karena dapat memisahkan berbagai macam senyawa volatil dan non-volatil (Teixeira, dkk., 2019). Metode pemisahan kiral dibagi menjadi dua berdasarkan teknik kromatografi, yaitu *direct method* berdasarkan pembentukan diastereomer pada CSP atau fasa gerak dan *indirect method* berdasarkan pembentukan diastereomer berdasarkan reaksi dengan reagen homokiral. Metode pemisahan kiral langsung menggunakan CSP lebih banyak dipilih karena dapat diprediksi mekanismenya daripada metode langsung dengan penambahan zat aditiv dalam fasa gerak. Tiga hal yang harus dipertimbangkan untuk pengembangan pemisahan kiral: analit,

CSP, dan fasa gerak. Keberhasilan CSP dalam memisahkan senyawa enansiomer dapat diprediksi melalui pengenalan kiral. Mekanisme pengenalan kiral didasarkan pada ikatan hidrogen, interaksi π-π, dan faktor sterik (Zhong, dkk., 2001; Hara, dkk., 2019; Teixeira, dkk., 2019).

2.2. Senyawa Enansiomer R- dan S-Sitronelal

Indonesia sebagai negara dengan keanekaragaman tumbuhan berperan sebagai penghasil devisa negara. Aneka tumbuhan yang hidup di wilayah Indonesia sebagian besar dapat dimanfaatkan sebagai minyak atsiri. Hingga saat ini, terdapat sembilan jenis minyak atsiri yang dimiliki Indonesia, yaitu minyak cengkeh, minyak kenanga, minyak nilam, minyak akar wangi, minyak pala, minyak kayu putih, minyak jahe, minyak kayu manis, dan minyak serai wangi. Allah SWT berfirman dalam QS. Yunus (10):101:

قُلِ انْظُرُوْا مَاذَا فِى السَّمٰوٰتِ وَالْاَرْضِۗ وَمَا تُغْنِى الْاٰيٰتُ وَالنُّذُرُ عَنْ قَوْمٍ لَّا يُؤْمِنُوْنَ

Artinya: *“Katakanlah, “Perhatikanlah apa yang ada di langit dan di bumi! ” Tidaklah bermanfaat tanda-tanda (kebesaran Allah) dan rasul-rasul yang memberi peringatan bagi orang yang tidak beriman” QS. Yunus 10:101*

Tafsir Ibnu Katsir menjabarkan, Allah memerintahkan hamba-Nya untuk senantiasa memperhatikan tanda-tanda kekukuasaan-Nya baik yang ada di langit maupun di bumi. Perintah ini ditujukan kepada manusia sebagai hamba Allah yang berakal. Tanda kekuasaan Allah di langit dapat berupa burung yang terbang tinggi, pergantian siang dan malam, fenomena alam seperti adanya aurora, petir, dan hujan. Langit dengan keindahan yang luas, menjadi perantara turunnya hujan.

Air hujan yang turun menjadi kehidupan bagi makhluk hidup di bumi. Biji-bijian yang tertimbun dalam tanah akan tumbuh dan berkembang menjadi tanaman yang kuat, seperti pohon dan menghasilkan buah-buahan serta bunga dengan berbagai macam spesies.

Keragaman tanaman yang tumbuh di bumi, menunjukkan keagungan Allah SWT. Allah SWT menciptakan sesuatu bukan tanpa manfaat. Tiap tumbuhan dari berbagai spesies bermanfaat bagi kehidupan manusia. Banyak dari kalangan kita memanfaatkan tumbuhan sebagai obat medis, atauapun obat herbal. Salah satu contoh tumbuhan yang memiliki manfaat di bidang kesehatan yaitu minyak serai.

Minyak serai wangi atau yang lebih dikenal dengan *Citronella oil* memiliki kandungan utama berupa sitronelal, sitronelol, dan geraniol. Bau citrus yang khas membuat minyak serai wangi banyak diminati. Manfaat utama minyak serai wangi dalam dunia perdagangan adalah sebagai bahan dasar pembuatan parfum, antiseptik, dan obat-obatan (Cahyono dkk., 2014).

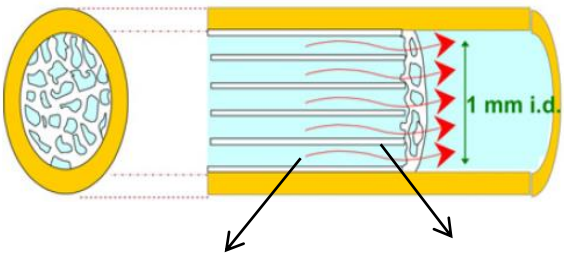
Gambar 2.1.Tanaman serai wangi (Cahyono dkk., 2014)

Sitronelal adalah monoterpene aldehyde yang penting yang menghasilkan beberapa aroma paling kuat. Karena aromanya yang khas, sitronelal menjadi senyawa dengan pengaruh aroma utama dalam banyak minyak esensial. Bau khas dari sitronelal mirip dengan bau khas lemon. Sitronelal (3,7-dimetil-6-oktenal) terjadi sebagai dua enantiomer (S)-(-)–sitronelal dan (R)-(+)–sitronelal dengan berat molekul dari 154,25. Sitronelal hadir pada konsentrasi tinggi (70-80%) di *Eucalyptus citriodora* EOs (Myricaceae) (Cahyono dkk., 2014).

Sitronelal sebagai salah satu kandungan utama dalam minyak serai wangi telah diteliti dan diuji kemampuannya dalam dunia medis. Perubahan positif ditunjukkan oleh penderita sakit maag, batuk, dan sakit gigi setelah mengkonsmsi serai wangi. Fakta terbaru menunjukkan pemberian sitronelal (25, 50, atau 100 mg/kg) terhadap mencit jantan yang 0,5 jam sebelumnya telah diinjeksi menggunakan penyebab rasa sakit, yaitu tumor, karagenan, dan glibenclamide menunjukkan bahwa sitronelal memiliki aktivitas antinosiseptif (penghilang rasa sakit) (de Santana, dkk 2013). Lebih lanjut, tikus jantan dewasa Sprague Dawley yang melakukan diet lemak tinggi (HFD) diberikan perlakuan untuk menghirup R-(+)-sitronelal dan β-sitronelol selama lima minggu. Setelah lima minggu masa uji, terdapat perbedaan antara tikus yang melakukan diet dan diberi perlakuan untuk menghirup komponen minyak serai wangi dengan tikus yang tidak melakukan diet, serta tidak menghirup komponen minyak serai wangi. Hasil penelitian menunjukkan komponen minyak serai wangi R-(+)-sitronelal dan β-sitronelol dapat menurunkan kolestorel darah dan berat badan (Batubara dkk., 2015).

2.3. Monolit

Monolit berasal dari bahas Yunani *monolithos*, monos memiliki arti "tunggal" dan lithos memiliki arti "batu". Secara garis besar, monolit dapat diartikan sebagai material berpori kontinyu. Adanya pori pada kolom monolit memungkinkan terjadinya pemisahan analit. Klasifikasi pori pada monolit berdasarkan ukuran diameternya dibagi menjadi 3, yaitu *macropores*, *mesopores*, dan *micropores* (Urban dkk., 2008). Diameter pori dari *macropores* yaitu lebih besar dari 50 nm, *mesopores* berada pada rentang 2-50 nm, dan *micropores* memiliki diameter lebih kecil dari 2 nm. *Macropores (flow-through pores)* dapat menyebabkan fasa gerak mengalir secara konvektif, sedangkan *mesopores (diffusion pores)* memberikan luas permukaan yang tinggi antara analit dan fasa diam untuk pemisahan. Selain itu terdapat sejumlah kecil *micropores* (Nema dkk., 2014; Sabarudin dkk., 2012; Ueki dkk., 2004).



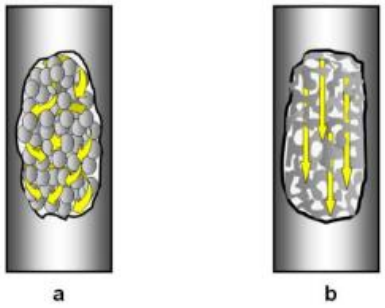
macropores *mesopores* dan *micropores*

Gambar 2.2. Ilustrasi kolom monolit (Sabarudin dkk., 2012)

Pembuatan kolom monolit menjadi *single* partikel besar dapat mengisi seluruh ruang kolom. Pori yang terbentuk terhubung satu sama lain membentuk kerangka kontinyu atau *flow channels* dengan ukuran pori yang konsisten.

Jaringan *channels* pada monolit memiliki luas permukaan pori internal yang besar, dan tekanan balik yang rendah dibandingkan kolom partikel (konvensional). Sehingga hal tersebut memungkinkan terjadinya proses pemisahan dengan laju alir tinggi dan tekanan balik yang rendah yang tidak berpotensi menimbulkan kerusakan baik pada instrumen ataupun kolom monolit. Selain itu, *channels* pada kolom monolit memungkinkan interaksi yang lebih baik antara analit dan fasa diam (Arrua dkk., 2009; Ueki dkk., 2004; Urban dkk., 2008).

Keuntungan kolom monolit dibandingkan kolom konvensional dapat dilihat dari kemudahan produksi. Pembuatan kolom monolit dapat dilakukan secara langsung di dalam kolom *(in-situ),* terikat secara kovalen dengan dinding kolom, sehingga tidak perlu ditambahkan *stopper* (frit) untuk menahan monolit pada tempatnya (Ueki dkk., 2004).



Gambar 2.3. Aliran eluen pada (a) kolom konvensional, (b) kolom monolit (Arrua dkk., 2009)

Sementara untuk kolom konvensional, perlu adanya penambahan frit supaya partikel tetap berada di dalam kolom. Frit yang ditambahkan harus memenuhi kriteria tertentu, yaitu memiliki cukup pori agar memungkinkan aliran

fasa gerak yang seragam sepanjang kolom. Jika hal tersebut tidak diperhatikan, maka kolom partikel tidak akan bekerja dengan maksimal (Hilder dkk., 2004). Perbedaan aliran eluen pada kolom konvensional dan kolom monolit ditunjukkan Gambar 2.3.

Mayoritas aliran eluen pada kolom konvensional diarahkan mengelilingi sekitar partikel dan pemisahan bergantung pada transfer massa analit pada pori-pori. Proses difusi tersebut terjadi sangat lambat dan kurang sesuai jika diaplikasikan untuk molekul berukuran besar. Untuk kolom monolit, eluen mengalir melalui pori kontinyu. Konektivitas pada struktur monolit, menjamin interaksi yang konstan antara fase gerak dan fase diam baik ketika laju alir tinggi maupun laju alir rendah. Akibatnya, terjadi peningkatan transfer massa dan pelebaran puncak dapat diminimalisir (Hilder dkk., 2004; Schaller dkk., 2006; Svec, 2004)

Berdasarkan material pembentuknya, monolit diklasifikasikan menjadi 2, yaitu monolit silika, dan polimer organik.

a. Monolit Silika

Monolit silika dibuat melalui proses multi-step-sol-gel. Proses tersebut lebih mudah dikontrol, menghasilkan struktur pori yang seragam dan teratur serta memberikan efesiensi tinggi ketika diaplikasikan untuk pemisahan molekul dengan ukuran yang kecil. Stabilitas mekanis lebih baik dibandingkan monolit polimer organik, relatif tidak mengalami *swelling* dalam pelarut. Namun, monolit berbasis silika memiliki kekurangan berupa stabilitas pH yang rendah. Monolit berbasis silika hanya mampu digunakan pada rentang pH 2-8. Ketika pH kurang dari 2, ikatan silylether yang terdapat pada monolit silika akan mengalami

hidrolisis dan menyebabkan hilangnya ligan yang terikat. Sementara ketika pH lebih dari 8, monolit mengalami degradasi yang menurunkan efisiensi dan reprodusibilitas serta menaikkan tekanan balik. Monolit silika terdegradasi dengan cepat pada fasa gerak tertentu, yaitu buffer fosfat. Proses preparasi monolit berbasis silika dilakukan multi-step sehingga lebih rumit dibandingkan monolit berbasis polimer organik (Ueki dkk., 2004; Annisa' dkk., t.t.; Nema dkk., 2014).

b. Polimer Organik

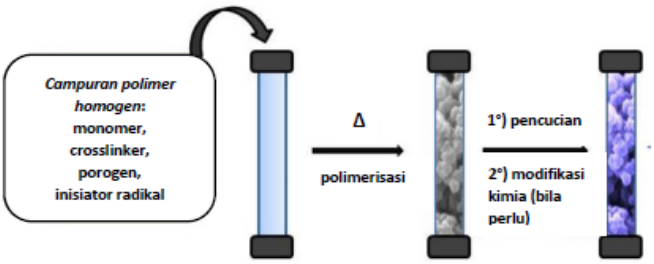
Monolit berbasis polimer organik dibuat secara *in-situ* di dalam kolom kromatografi ataupun kapiler dengan komposisi monomer, porogen, dan inisiator. Monolit berbasis polimer organik lebih rentang dibandingkan monolit berbasis silika dalam hal kekuatan mekanis. Kelemahan lain dari monolit berbasis polimer organik yaitu kesulitan pengontrolan ukuran *flow-through pores* yang umumnya tidak seragam, adanya micropores dapat mengurangi efisiensi pemisahan molekul dengan ukuran kecil dikarenakan penyebaran analit sehingga terjadi pelebaran puncak. Keunggulan dari monolith berbasis polimer organik yaitu stabilitas pH yang lebar (pH 2-12) dan temperatur tinggi, inert terhadap biomolekul, fleksibilitas untuk post-modifikasi. Selain itu, pembuatan monolit berbasis polimer organik lebih mudah (*single-step)* dibandingkan monolith berbasis silika, tidak memerlukan kondisi ekstrim, serta bahan dan peralatan yang digunakan lebih ekonomis dan tersedia luas (Svec, 2004; Ueki dkk., 2004; Nema dkk., 2014).

Kelemahan monolit berbasis polimer organik dapat diatasi dengan optimasi komposisi dari monomer fungsional, *crosslinker*, porogen, temperatur, dan waktu polimerisasi. Optimasi dari komposisi monolit menghasilkan distribusi

pori dan kekuatan mekanik yang baik (Svec, 2004). Baik monolit berbasis polimer organik maupun silika disintesis secara *in-situ* dalam kolom silico steel, atau PEEK tubing yang berfungsi sebagai cetakan (Svec, 2004).

2.3.1. Pembuatan Monolith Polimer Organik

Monolit berbasis polimer organik dibuat dengan variasi monomer fungsional, *crosslinker*, porogen, dan kondisi polimerisasi sesuai yang diinginkan. Adanya variasi komposisi dari komponen tersebut, dapat memberikan perbedaan yang signifikan pada distribusi ukuran pori, luas permukaan, morfologi, derajat rigiditas, *swelling* dan *shrinking* (Svec, 2004; Hilder dkk., 2004). Polimerisasi terjadi setelah campuran dipanaskan secara termal maupun inisiasi dengan UV, tergantung inisiator yang digunakan (Arrua dkk., 2009). Ilustrasi pembuatan monolit berbasis polimer organik ditunjukkan Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Ilustrasi pembuatan monolit polimer organik (Arrua dkk., 2009)

Proses polimerisasi monolit terjadi melalui tiga tahap dengan bantuan dari radikal bebas, yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi. Radikal bebas yang berenergi tinggi beraksi dengan monomer dan mengubah menjadi spesi radikal baru yang akan bereaksi dengan monomer lain. Hal ini terjadi berkelanjutan seiring dengan pertumbuhan rantai polimer. Terbentuk inti polimer yang tidak

larut dalam porogen selama proses polimerisasi berlangsung, inti tersebut akan tumbuh semakin besar dan bergabung membentuk *cluster* dan bergabung dengan *cluster* lain membentuk jaringan berpori. Jenis dan konsentrasi monomer, *crosslinker*,dan porogen mampu mempengaruhi ukuran pori dan sifat monolit (Jungbauer & Hahn, 2008; Spégel dkk., 2009; Ueki dkk., 2004).

2.3.2. Komponen Penyusun Monolit Polimer Organik

Komponen penyusun monolit polimer organik yaitu :

a. Monomer

Monolit berbasis polimer organik berasal dari monomer akrilamida, akrilat, metakrilat, atau stirena. Penggunaan monomer fungsional untuk menentukan selektivitas monolit. Sebagai contoh, monomer fungsional berupa butil metakrilat digunakan untuk memberikan karakteristik hidrofobik pada monolit, stearil metakrilat untuk membentuk karakteristik non-polar. Monomer fungsional setidaknya harus mengandung satu ikatan vinyl untuk polimerisasi (Arshady, 1992; Gunasena & El Rassi, 2012).

b. Crosslinker

Crosslinker mempengaruhi sifat mekanis polimer. Monomer *crosslinker* memiliki dua atau lebih ikatan rangkap. Besarnya kuantitas monomer fungsional dan *crosslinker* dalam campuran polimer mampu meningkatkan rigiditas struktur polimer, stabilitas termal polimer, dan menurunkan ukuran pori yang terbentuk. Variasi konsentrasi juga akan mengubah struktur pori dan mempengaruhi selektivitas monolit (Hilder dkk., 2004; Svec, 2012).

c. Porogen (*pore forming reagents*)

Ukuran pori menjadi hal penting yang harus dikontrol dalam proses sintesis monolit. Faktor penting yang mampu mempengaruhi ukuran pori monolit polimer organik adalah komposisi dan jenis porogen yang digunakan. Namun, tidak selalu porogen dengan komposisi tinggi akan membentuk pori yang baik. Komposisi optimal porogen akan berubah sesuai dengan kombinasi *crosslinker* dan monomer fungsional (Svec, 2004). Porogen dapat terdiri dari pelarut tunggal atau campuran beberapa pelarut. Pelarut yang digunakan berupa pelarut air, organik tunggal, campuran beberapa pelarut organik, campuran pelarut organik dan air, maupun polimer (PEG). Rentang polaritas yang besar dari pelarut organik mulai dari sangat nonpolar hingga sangat polar, memungkinkan untuk membuat kombinasi pelarut dengan kemampuan solvasi bervariasi untuk mengontrol porositas monolit (Hilder dkk., 2004).

Pemilihan porogen mengikuti pemilihan monomer dan berbeda secara signifikan untuk monolit dari monomer aromatik atau metakrilat (Svec, 2012). Selama proses polimerisasi, porogen tidak bereaksi dan akan tetap berada dalam larutan dikelilingi polimer. Kemudian porogen dihilangkan melalui proses *leaching* (pencucian). Pelarut organik yang umum digunakan sebagai porogen yaitu 1-propanol, 1,4-butanadiol, 1-decanol, dan sikloheksanol. Menurut Bai dkk. (2013), terdapat pelarut lain yang bisa digunakan sebagai porogen, yaitu *ionic liquid* atau 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat ([BMIM][BF_4]). Karakteristik yang unik dari *ionic liquid*, membuat *ionic liquid* banyak diterapkan sebagai porogen. Karakteristik tersebut yaitu tekanan uap rendah, stabilitas termal

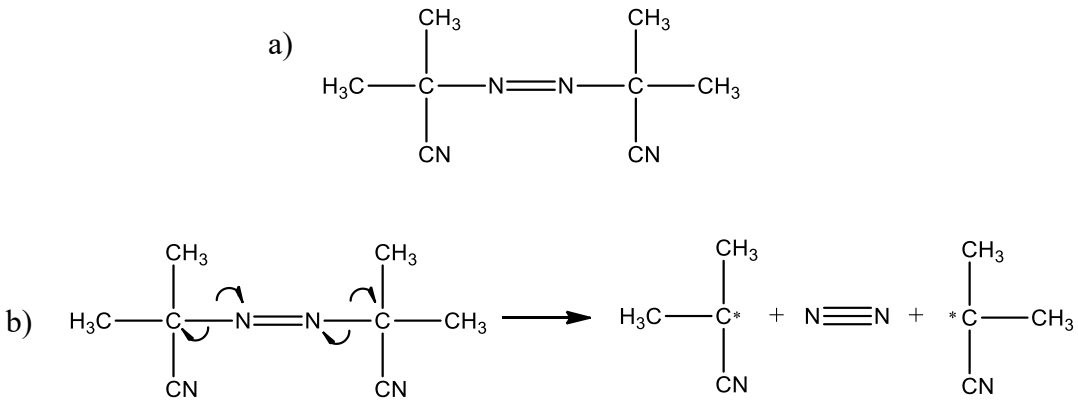
dan kimia, serta mampu melarutkan senyawa dalam lingkungan polar maupun nonpolar (Greaves & Drummond, 2013). Laju polimerisasi meningkat sebanding dengan meningkatnya fraksi molar *ionic liquid* pada campuran (Bai dkk., 2013; Harrisson dkk., 2002). Aplikasi *ionic liquid* sebagai porogen banyak ditemukan dalam pembuatan monolit MIP, yaitu *nanoparticles* MIP, monolit MIP berbasis silika, dan monolit MIP berbasis polimer organik dalam *stainless steel* (Booker dkk., 2007; Sun dkk., 2012; H.-F. Wang dkk., 2006).

d. Inisiator Radikal

Pembuatan monolit secara *in situ* sebagian besar menggunakan inisiasi radikal bebas. Penggunaan inisiasi radikal bebas memerlukan energi aktivasi tinggi (Denisov dkk., 2005). Berdasarkan proses inisiasi, terdapat dua macam inisiator radikal bebas, yaitu inisiator termal dan UV. Inisiator termal membutuhkan suhu tinggi untuk terdekomposisi dan menginisiasi proses polimerisasi. Sementara inisiator UV mampu digunakan dalam segala suhu namun memerlukan radiasi UV dengan intensitas tertentu (Svec, 2012). Inisiator radikal yang umum digunakan untuk sintesis yaitu α,α'-azoisobutyronitrile (AIBN), 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile) (ABCN), benzophenon dan benzoyl peroxides (Denisov dkk., 2005).

AIBN sebagai salah satu inisiator radikal bebas, bersifat stabil dalam suhu ruang dan penanganannya mudah. Dekomposisi AIBN terjadi pada suhu diatas 60°C. Inisiator radikal bebas azo terdekomposisi dengan cara pembelahan dua ikatan karbon-nitrogen secara bertahap maupun simultan. Proses dekomposisi

tersebut membentuk dua radikal dan satu molekul nitrogen. Ilustrasi dekomposisi AIBN ditunjukkan Gambar 2.5.



Gambar 2.5. a) struktur inisiator radikal AIBN dan b) reaksi dekomposisi inisiator radikal AIBN

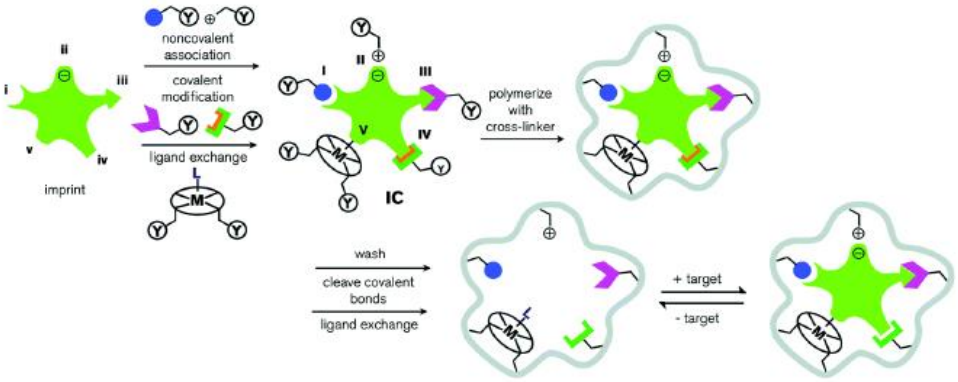
Laju polimerisasi radikal dapat dikontrol dengan memvariasi suhu pada inisiasi termal dan intensitas radiasi pada inisiasi UV. Selain sebagai kontrol laju polimerisasi, variasi suhu dan intensitas radiasi mampu mempengaruhi morfologi dari material monolit. Intensitas atau suhu yang tinggi akan mereduksi waktu paruh, memproduksi lebih banyak radikal dan globular monolit berukuran lebih kecil (Schaller dkk., 2006).

2.4. *Metal-Mediated Imprinted Polymers* (MMIP)

Molecularly Imprinted Polymers atau MIP merupakan suatu teknik sintesis dengan penambahan bahan fungsional yang dibuat khusus untuk meningkatkan selektivitas, dan stabilitas fisiokimia. Teknik ini telah dilakukan di banyak bidang, seperti pemisahan kiral, dan sensor kimia. Pembuatan monolit *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) merupakan salah satu contoh dari *Molecularly Self-Assembly*. Senyawa template yang ditambahkan ke dalam campuran komponen pembentuk monolit, akan berinteraksi dengan monomer

fungsional. Terjadinya polimerisasi membuat sebuah rongga/cetakan dalam kolom monolit serupa dengan senyawa template. Keberadaan rongga pada kolom, membuat senyawa target akan berinteraksi lebih lama dengan kolom, sehingga isomernya akan terelusi dengan waktu retensi lebih cepat dibandingkan senyawa target (Bai dkk., 2013; Matsui dkk., 1993).

Self-assembly atau perakitan diri adalah prinsip dasar yang mengatur dan menghasilkan penataan struktural tingkat molekuler. Hingga saat ini, *self-assembly* didefinisikan sebagai interaksi nonkovalen antara dua atau lebih subunit molekuler membentuk agregat yang sifat-sifatnya ditentukan oleh sifat komponen penyusunnya. Perakitan didefinisikan sebagai perakitan spontan molekul menjadi terstruktur, stabil, dan tidak terikat secara kovalen (Subramani & Ahmed, 2012; Tecilla dkk., 1990). Interaksi nonkovalen yang dimaksud berupa interaksi elektrostatik (ionik), ikatan hidrogen, interaksi hidrofobik dan hidrofilik, dan interaksi van der Waals. Ilustrasi pembuatan monolith *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) ditunjukkan oleh Gambar 2.6:



Gambar 2.6. Ilustrasi interaksi antara template, dan monomer fungsional (Yang, dkk., 2016)

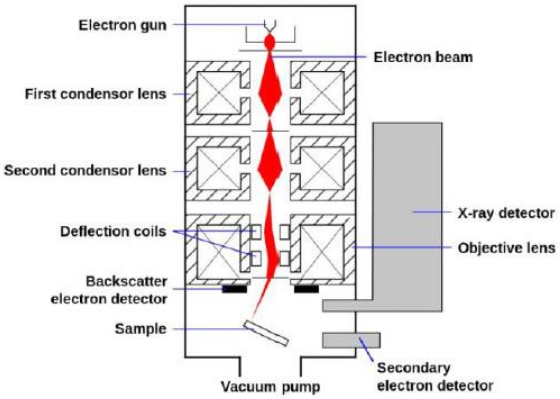
Perakitan terjadi dalam skala molekuler, mesoskopik, dan makroskopik. Berdasarkan kriteria tersebut, *self-assembly* diklasifikasikan menjadi dua, yaitu *self-assembly molecular-nano* (perakitan yang melibatkan atom, molekul, dan pembentukan kristal) dan *self-assembly macro-mesoscopic. Self-assembly molecular-nano* diklasifikan menjadi intramolekular dan intermelokelur (Whitesides, 2002; Zhang, 2003).

Modifikasi monolith menggunakan ion logam atau *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) memiliki peran penting dalam meningkatkan spesifikasi dari MIP. Untuk mencapai tingkat ketepatan yang tinggi pembentukan "cetakan", yaitu dengan cara meningkatkan stabilitas struktural. Alasan tersebut dapat dihubungkan dengan fakta bahwa kestabilan mampu meminimalisir gerakan dari monomer fungsional dan template selama proses polimerisasi (Feng dkk., 2019). Interaksi yang lemah antara template dan monomer fungsional memungkinkan adanya *free motion* dari template (yang merupakan senyawa kiral), sehingga "cetakan" yang terbentuk kurang spesifik. Penambahan ion logam sebagai jembatan koordinasi antara template dan monomer fungsional mampu mengurangi *free motion* dari template. Faktanya, ikatan koordinasi lebih kuat dibandingkan ikatan hidrogen, van der Waals atau gaya Coulumb (Hara dkk., 2019; M. Zheng dkk., 2007; Zhong dkk., 2001).

2.5. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

SEM adalah instrumen dengan teknik ideal untuk mengukur kemurnian, dan tingkat dispersi serta homogenitas partikel nano. Detektor elektron sekunder yang dimiliki oleh SEM mampu memvisualisasikan bentuk kristal, morfologi

permukaan, dan fungsionalisasi permukaan. SEM dapat memeriksa setiap partikel, termasuk partikel agregat, dengan demikian metode ini dianggap sebagai pengukuran absolut ukuran partikel. SEM memberikan gambar tiga dimensi dengan resolusi tinggi yang terperinci dari sampel dengan memutar ulang (*backscatter*) berkas elektron yang terfokus melintasi permukaan dan mendeteksi sinyal elektron sekunder. Kedalaman fokus berkisar 0,5 mm pada 1000 dan pada partikel kecil efek difraksi meningkat, sehingga mampu menyebabkan pengaburan di tepi penentuan partikel. Penggunaan EDX atau *Energy Dispersive X Ray* dapat digunakan untuk identifikasi unsur dan informasi komposisi kuantitatif (Patravale dkk., 2012; Singh, 2016). Skema bagian alat SEM ditunjukkan Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Ilustrasi bagian SEM (Choudhary & ka, 2017)

Keuntungan penggunaan instrumen SEM yaitu mudah dioperasikan, alat ini bekerja dengan cepat. Analisis dilakukan dalam waktu kurang dari 5 menit. Kemajuan teknologi dalam SEM modern memungkinkan untuk menghasilkan data dalam bentuk digital, meskipun semua sampel harus dipreparasi terlebih dahulu sebelum dilakukan analisis (Choudhary & ka, 2017).

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Waktu dan Template Pelaksanaan

Penelitian ini dilakukan pada bulan Februari – April 2021 bertempat di Laboratorium Riset, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya Malang.

3.2. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set instrumen Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (HPLC) merk Shimadzu, FTIR-8400S merk Shimadzu, FlexSEM 1000 merk HITACHI tipe SU1000, Spektrofotometer UV-Vis merk Shimadzu 1601, kolom silicosteel panjang 10 cm diameter luar 1/16 inci diameter dalam 1 mm, *internal union*, botol semprot, *syringe*, botol vial 2 mL, oven, mikropipet (10 μL, 200 μL, dan 1000 μL), tip mikropipet (kapasitas 10 μL, 200 μL, dan 1000 μL), sonikator, neraca analitik merk, peralatan gelas (*beaker glass* kapasitas 100 mL, dan 250 mL).

3.3. Bahan

Bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah reagen 4-*vinylpyridine* 95%, *dimethyl sulfoxide* ≥99,9% (DMSO), N,N-*dimethylformide* 99,8% (DMF), 3-(*trimethoxysilyl*) *prophyl methacrylate* (MAPS) 98%, *1-buthyl-3-methylimidazolium tetrafluorborate* ≥98% [BMIM][BF_4], *α,α'-azobisisobutyronitrile* 12 *wt*% dalam aseton (AIBN), (R)-(+)-sitronelal 90%, *acetonitrile* (ACN), asam asetat glasial 100%, cobalt(II) asetat tetrahidrat, natrium

hidroksida (NaOH) dari Merck (Indonesia). Trimethilolpropana trimetakrilat (TRIM) dari Tokyo Chemical Industry (Jepang), akuades (aqua pro injection) dari Ikapharmaindo (Indonesia), asam klorida 37% (HCl) dan aseton dari PT Smart Lab Indonesia.

3.4. Prosedur Penelitian

3.4.1. Preparasi Kolom Silicosteel

Preparasi kolom *silicosteel* dilakukan sesuai dengan prosedur (Shu dkk., 2011). Sebelum kolom silicosteel digunakan, kolom dipreparasi terlebih dahulu dengan cara dicuci dengan akuades sebanyak 3 kali. Kemudian kolom diisi dengan NaOH 0,2 M selama 2x30 menit, dicuci dengan akuades 3 kali, diisi dengan HCl 0,2 M selama 2x30 menit, dan dicuci lagi dengan akuades 3 kali diikuti dengan aseton dan prosesnya dilakukan dengan menggunakan *syringe*. Kolom silicosteel teraktivasi diisi dengan 30% MAPS dalam aseton dan piridin dengan perbandingan masing-masing 30:65:5 (MAPS:aseton:piridin). Kedua ujung kolom ditutup dan dibiarkan pada suhu kamar selama 2x12 jam. Langkah terakhir, kolom silicosteel dicuci dengan aseton, dipotong panjangnya 10 cm, dan siap diisi dengan polimer monolit.

3.4.2. Sintesis Monolit MMIP

Sintesis monolit MMIP diawali dengan ditimbang padatan Co-asetat. Ditambahkan pelarut DMF:DMSO dengan perbandingan v/v (1:1), larutan disonikasi selama 2x8 menit. Selanjutnya, ditambahkan monomer fungsional 4-vinil piridin, R-(+)-sitronelal, monomer *crosslinker* TRIM, dan porogen *ionic liquid* [BMIM][BF_4]. Campuran dihomogenisasi dengan sonikator selama 2x8

menit, ditambahkan inisiator radikal AIBN sebanyak 1% dari total monomer dan disonikasi selama 2x8 menit. Polimer yang dihomogenisasi disuntikkan menggunakan jarum suntik adaptor ke dalam kolom *silicosteel*. Kemudian kedua ujung kolom ditutup dan dipolimerisasi *in situ* dalam oven pada suhu 60^0C selama 18 jam.

Tabel 3.1. Variasi pembuatan monolit MMIP

Kode	Rasio (T:M:Me:C)	T (mmol)	M (mmol)	Me (mmol)	C (mmol)	IL (mL)	DMF (mL)	DMSO (mL)	AIBN 1% (mg)
A	1:4:1:20	0,067	0,268	0,067	1,34	0,30	0,30	0,30	4,56
B	1:5:1:20	0,067	0.33	0,067	1,34	0,30	0,30	0,30	4,62
C	1:5:1:25	0,067	0,33	0,067	1,675	0,30	0,30	0,30	5,70

3.4.3. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP)

3.4.3.1. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Menggunakan UV-Vis

Karakterisasi UV-Vis bertujuan untuk mengetahui keberadaan R-sitronelal pada larutan hasil pencucian. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 253 nm.

3.4.3.2. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Menggunakan FT-IR

Karakterisasi monolit menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari monolit MMIP. Dibuat pelet dari sampel monolit dan KBr. Kemudian dianalisis menggunakan instrumen FT-IR.

3.4.3.3. Karakterisasi Monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) Menggunakan SEM

Karakterisasi SEM sampel bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan monolit. Produk yang telah disintesis di dalam kolom, dipotong

sepanjang 0,5 cm kemudian ditempatkan pada *sample holder*. Dilakukan analisis menggunakan SEM dengan perbesaran 5.000x.

3.4.3.4. Aplikasi Kolom Monolit MMIP untuk Deteksi R/S-Sitronelal

Pemisahan sampel senyawa enansiomer R- dan S-sitronelal dilakukan menggunakan alat HPLC. Kolom monolit MMIP yang sudah disintesis kemudian dipasang dan dilakukan optimasi. Metode pemisahan menggunakan isokratik dengan 4 variasi perbandingan fasa gerak ACN:air (v/v) yaitu 40:60; 30:70; 20:80; 10:90. Metode isokratik ditentukan dengan laju alir 0,05 ml/menit, volume injeksi 2 µL, dan detektor UV 253 nm. Setelah kondisi pengujian diatur, sampel R- dan S-sitronelal diinjeksikan menggunakan *syringe.* Selanjutnya, kromatogram diamati dan dianalisis untuk dihitung parameter efisiensi dari puncak yang muncul.

3.4.4. Analisis Data

3.4.4.1. Analisis Data Permeabilitas

Permeabilitas monolit MMIP ditentukan dengan penurunan tekanan balik yang dihasilkan oleh elusi fase gerak asetonitril: air 50: 50 dengan laju alir konstan 0,05 mL/min. Penurunan tekanan balik menunjukkan permeabilitas monolit dan dihitung berdasarkan persamaan Darcy (persamaan 3.1).

$$K = \frac{\mu\eta L}{\Delta P} = \frac{\mu L Fm}{\Delta P \pi r^2} \quad \text{.....(3.1)}$$

K = permeabilitas (m^2)
μ = kecepatan linear dari fase gerak (m/s)
η = viskositas dari fase gerak (Pa.s)
L = panjangan dari kolom monolitik (m)
ΔP = tekanan balik (Pa)
Fm = kecepatan alir fasa gerak (m^3/s)
R = jari-jari kolom (m)

3.4.4.2. Analisis HETP

Analisis data menggunakan HETP bertujuan untuk mengetahui panjang kolom yang optimum untuk mendapatkan satu kali keseimbangan dinamis molekul analit diantara fase diam dan fase gerak. Kolom untuk kromatografi cair berkecepatan tinggi biasanya memiliki rentang pelat antara 0,01 – 1,0 mm. Nilai HETP dihitung dari persamaan 3.2:

$$HETP = \frac{L}{N} \quad (3.2)$$

L = panjang kolom (mm)
N = jumlah pelat teori

Nilai N atau jumlah pelat teori didefinisikan sebagai banyaknya keseimbangan dinamis yang terjadi pada suatu kolom. Dalam teori kromatografi, dengan panjang kolom tertentu diharapkan nilai N yang tinggi. Semakin tinggi nilai N, semakin banyak keseimbangan dinamis yang terjadi dan efisiensi kolom dapat dicapai. Nilai N dihitung menggunakan persamaan 3.3:

$$N = 16 \left(\frac{tR}{w}\right)^2 \quad (3.3)$$

3.4.4.3. Analisis Data Menggunakan Persamaan *Van Deemter*

Analisis menggunakan persamaan Van Deemter dilakukan untuk mengetahui efisiensi suatu kolom. Laju alir optimum saat proses pemisahan didapatkan ketika nilai HETP minimum. Data yang diperoleh dari rumus HETP dihitung menggunakan Persamaan Van Deemter (3.4):

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C.\mu \quad (3.4)$$

H = HETP
A = difusi eddy
B = difusi linarut
C = tahanan alih massa
μ = kecepatan alir fase gerak

3.4.4.4. Analisis Data Menggunakan Faktor Kapasitas (*k'*)

Analisis menggunakan faktor kapasitas bertujuan untuk mengetahui, dimanakah puncak analit terelusi. Harga *k'* berkisar antara 1-10. Nilai *k'* dihitung menggunakan persamaan 3.5:

$$k' = \frac{(tR - t0)}{t0} \quad (3.5)$$

k' = faktor kapasitas
t_R = waktu retensi analit
t_0 = waktu retensi fasa gerak

3.4.4.5. Analisis Data Menggunakan Selektivitas (α)

Analisis menggunakan selektivitas bertujuan untuk mengetahui kemampuan fasa diam memisahkan dua senyawa berbeda. Terjadinya pemisahan antara dua senyawa berbeda harus memberikan selektivitas dengan nilai >1. Nilai α dihitung menggunakan persamaan 3.6:

$$\alpha = \frac{k'2}{k'1} \quad (3.6)$$

α = selektivitas
k'_1 = faktor kapasitas analit 1
k'_2 = faktor kapasitas analit 2

3.4.4.6. Analisis Data Menggunakan Separation Impedance (E)

Nilai tekanan balik dari kolom monolit digunakan untuk menghitung *separation impedance*. Nilai tersebut dapat digunakan untuk mebandingkan kinerja antara kolom monolit dan konvensional. Separation impedance menjadi salah satu parameter untuk mengukur efisiensi dari kolom. Kolom konvensional umumnya menghasilkan *separation impedance* lebih dari 3000. Sedangkan kolom monolit lebih kecil yaitu antara 250 sampai 800 (Svec dkk., 2003). Nilai separation impedance dihitung menggunakan persamaan 3.7:

$$E = \frac{\Delta P t_o}{N^2 \eta} \quad (3.7)$$

E = *separation impedance*
ΔP = tekanan balik
t_0 = waktu retensi fasa gerak
N = jumlah pelat teori
ή = viskositas fasa gerak

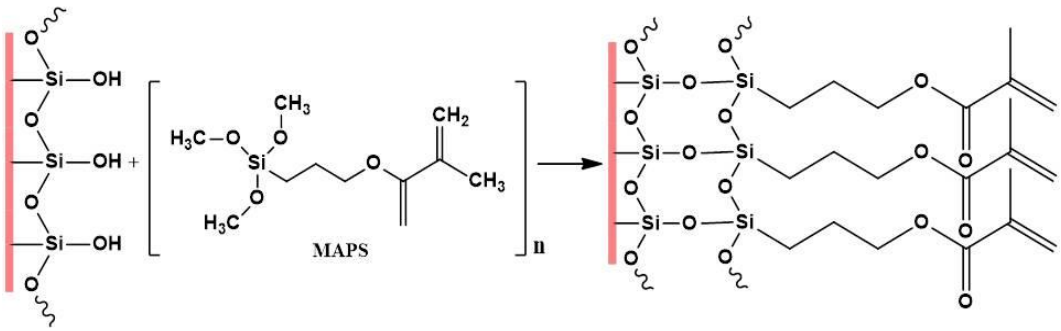
BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Preparasi Kolom Silicosteel

Polimerisasi monolit MMIP berbasis metakrilat secara *in-situ* didahului dengan preparasi kolom *silicosteel.* Preparasi yang dilakukan bertujuan untuk modifikasi bagian dalam kolom yang memiliki diameter 1,0 mm melalui proses silanasi. Pemakaian kolom berdiameter kecil sebagai media membutuhkan larutan yang sedikit. Selain itu, kolom ini memiliki sensitifitas tinggi untuk analisis sampel yang volatil seperti *essential oil*. Pengendapan polimer yang disebabkan pengaruh gravitasi dan pemanasan yang tidak merata karena permukaan yang terlalu luas pada kolom berdiameter besar dapat dicegah menggunakan kolom berdiameter kecil sehingga polimer yang dihasilkan homogenitasnya tinggi.

Kolom *silicosteel* yang digunakan sebagai media memiliki gugus aktif berupa siloksan (Si-O-Si). Keberadaan gugus aktif tersebut memungkinkan adanya modifikasi. Preparasi diawali dengan mengalirkan kolom menggunakan larutan asam (HCl) dan basa (NaOH) secara bergantian kemudian masing-masing didiamkan selama 2x30 menit. Selam proses hidrolisis, pada dinding bagian dalam terjadi perubahan situs aktif berupa siloksan (Si-O-Si) menjadi gugus silanol (Si-OH). Selanjutnya ditambahkan larutan MAPS dan didiamkan selama 2x12 jam. Gugus metoksi dalam senyawa MAPS akan berikatan dengan gugus silanol pada dinding *silicosteel*. Interaksi tersebut bertujuan untuk memudahkan terbentuknya ikatan kovalen antara dinding kolom dan polimer. Gugus metakriloil dari MAPS akan berikatan dengan monomer fungsional pada polimer, yaitu vinil.

Proses tersebut dikenal dengan silanasi. Berikut adalah reaksi silanasi yang terjadi dalam dinding kolom (Gambar 4.1).



Gambar 4.1 Modifikasi bagian dalam kolom silika menggunakan MAPS

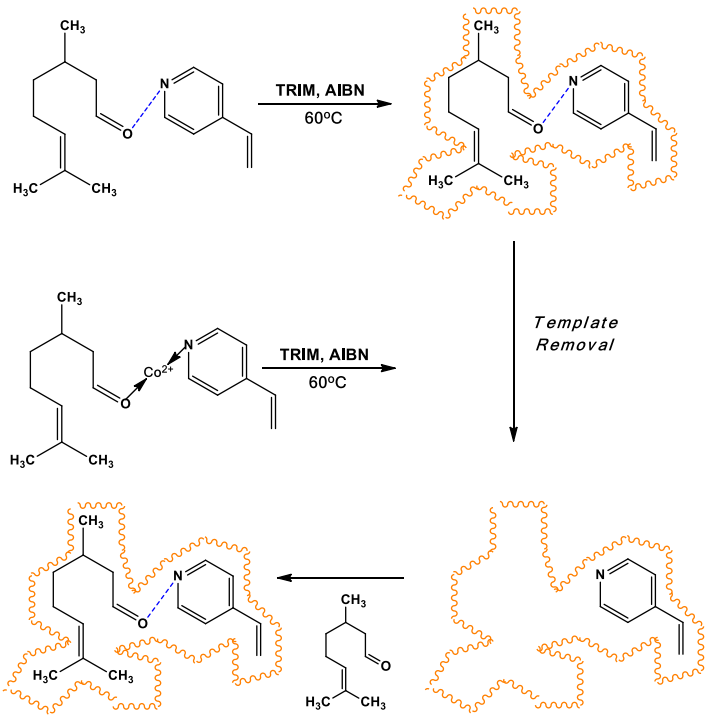
4.2. Sintesis Monolit MMIP

Dalam penelitian ini, monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* (MMIP) dibuat dengan mencampurkan logam Co-asetat yang telah dilarutkan dalam DMF:DMSO (1:1), monomer fungsional (4-VP), *crosslinker* (TRIM), template (R-sitronelal), dan porogen *ionic liquid* sesuai komposisi Tabel 3.1. Campuran dihomogenkan dengan sonikator selama 2x8 menit. Kemudian ditambahkan inisiator AIBN.

Struktur pori berupa ukuran pori dan volume pori dipengaruhi oleh porogen. Menurut Zhong dkk., (2013) DMSO selain berfungsi sebagai porogen, juga digunakan untuk melarutkan logam Co(II) dan AIBN. Namun, konsentrasi DMSO >35% dapat mengakibatkan tekanan balik yang tinggi. Begitupun dengan DMF dan *ionic liquid* berperan untuk meningkatkan faktor pencetakan (*imprinting factor*) dari suatu monolit MMIP. Penambahan logam Co(II) sebagai ligan mampu memperkuat ikatan hingga terbentuk polimer yang bersifat lebih rigid (rapat). Ion logam pusat memiliki bentuk tertentu dalam berkoordinasi

dengan ligan (enam posisi untuk logam Co(II), masing-masing ligan dapat ditempati oleh pasangan elektron bebas dari gugus organik atau molekul air. Dalam kasus ini, monomer fungsional 4-Vinil piridin dan template R-sitronelal memiliki pasangan elektron bebas yang dapat berikatan koordinasi dengan logam Co(II) sehingga terbentuklah kompleks yang kuat.

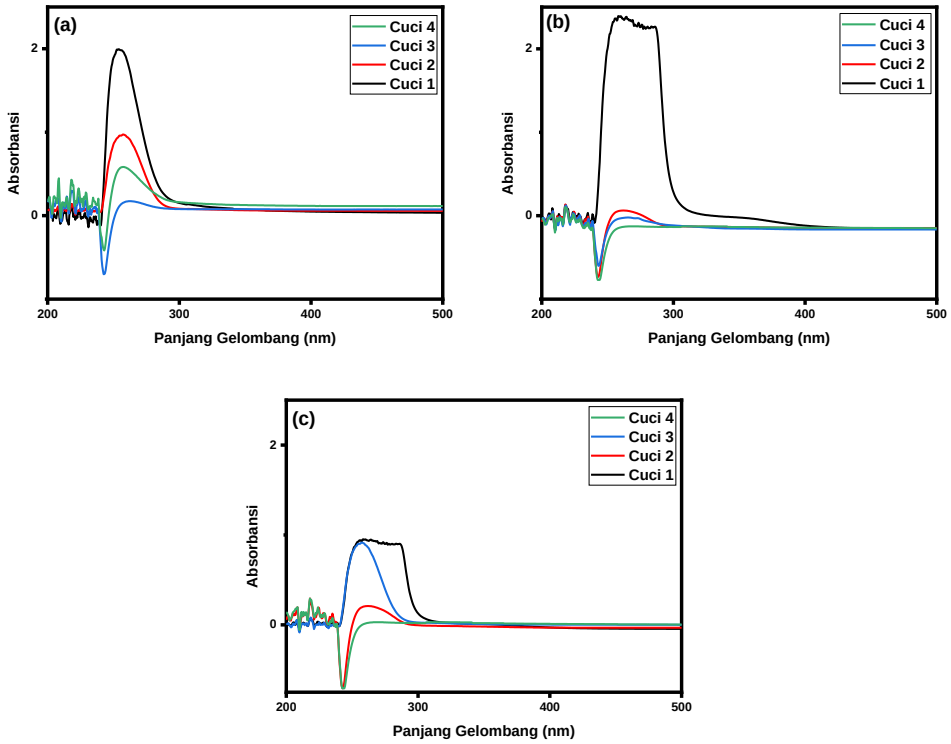
Kandungan AIBN dalam campuran mempengaruhi porositas dari polimer yang terbentuk. Reaksi polimerisasi yang terjadi merupakan reaksi *chain growth* (adisi polimerisasi). Reaksi tidak akan berlangsung tanpa adanya pengaruh suhu yang menginisiasi inisiator AIBN sehingga terdekomposisi menjadi radikal. Dekomposisi optimum inisiator terjadi pada suhu 40-80°C (Hilder dkk., 2004; Denisov dkk., 2005). Pada penelitian ini polimerisasi dilakukan pada suhu 60°C selama 18 jam. Skema kerja dari monolit *Metal-Mediated Imprinted Polymer* ditunjukkan pada Gambar 4.2



Gambar 4.2 Ilustrasi interaksi antara logam Co(II) dengan monomer fungsional dan template R-sitronelal dalam Monolit MMIP

4.3. Karakterisasi
4.3.1 Analisis UV-Vis

Pencucian kolom dilakukan menggunakan fasa gerak metanol:asam asetat (9:1). Tujuan dari proses ini yaitu untuk melepaskan zat yang tidak bereaksi selama polimerisasi dan melepaskan template R-sitronelal supaya bekas cetakan template bisa digunakan untuk interaksi enansiomernya. Sebelum larutan hasil pencucian dianalisis, terlebih dahulu dilakukan analisis panjang gelombang senyawa R-sitronelal. Puncak serapan R-sitronelal diketahui pada panjang gelombang 253 nm. Berdasarkan hasil analisis, didapatkan spektra UV-Vis seperti Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Spektra UV-Vis hasil pencucian template R-sitronelal dari monolit (a) MMIP A, (b) MMIP B, dan (c) MMIP C.

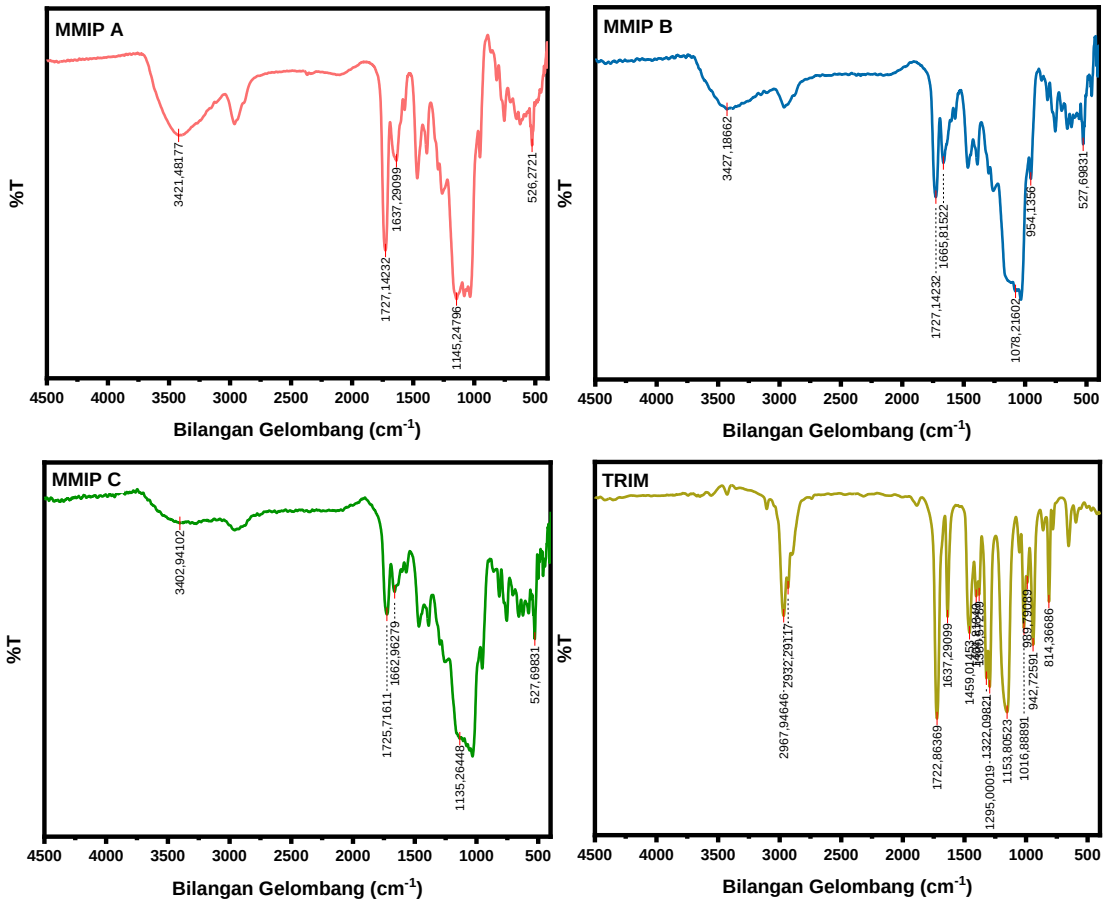
Pencucian kolom monolit dilakukan masing-masing selama 4 jam. Larutan ditampung dalam vial dan setiap jam dilakukan pergantian vial, sehingga

didapatkan 4 vial untuk setiap kolom. Hasil analisis UV-Vis dari ketiga monolit MMIP A, B, dan C memberikan serapan tinggi pada pencucian pertama. Hal ini membuktikan tingginya konsentrasi R-sitronelal yang terdeteksi pada pencucian pertama. Namun, dari pencucian pertama ke pencucian kedua yaitu selang waktu 1 jam terjadi perbedaan serapan yang signifikan. Meskipun begitu, tetap diperlukan pencucian sebanyak 4 kali (4 jam) untuk melepaskan template R-sitronelal. Fakta ini didukung dengan melihat spektra pencucian keempat menunjukkan absorbansi yang sangat rendah mendekati nol.

4.3.2 Karakterisasi FT-IR

Monolit MMIP yang telah disintesis dianalisis menggunakan instrumen FT-IR. Tujuan dari analisis ini untuk mendeteksi gugus fungsi pada matriks polimer. Analisis terhadap monolit MMIP menghasilkan spektra IR yang tidak berbeda signifikan antara monolit MMIP A, B, dan C. Gugus fungsi yang terdeteksi lebih lanjut dapat dianalisis dari manakah asalnya. Diamati adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 527 cm^{-1} membuktikan adanya logam Co(II) yang berhasil disintesis dalam matriks polimer. Pergeseran serapan panjang gelombang logam Co(II) tersebut terjadi karena pada matriks polimer, logam Co(II) membentuk kompleks dengan senyawa lain, yaitu 4-Vinil piridin dan R-sitronelal. Serapan pada bilangan gelombang ± 1700 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi karbonil (C=O). Kemunculan gugus fungsi karbonil tersebut berasal dari monomer *crosslinker* TRIM. Hal ini dibuktikan dengan adanya serapan dalam TRIM pada bilangan gelombang yang sama. Adanya tiga metakrilat dalam TRIM, membuat serapan semakin kuat, sehingga terbentuk serapan tajam dalam spektra.

Lebih lanjut, bilangan gelombang ± 3400 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus fungsi hidroksil (-OH). Kemunculan gugus hidroksil dalam spektra IR dapat diasumsikan berasal dari molekul air. Sebab, ion logam yang digunakan sebagai ligan dalam pembentukan polimer berasal dari senyawa Cobalt (II) asetat tetrahidrat ($Co(OAc)_2.4H_2O$). Spektra FT-IR dari monolit MMIP dan *crosslinker* TRIM ditunjukkan Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Spektra FT-IR dari Monolit MMIP, monomer fungsional 4-VP, template R-sitronelal, dan logam Co(II)

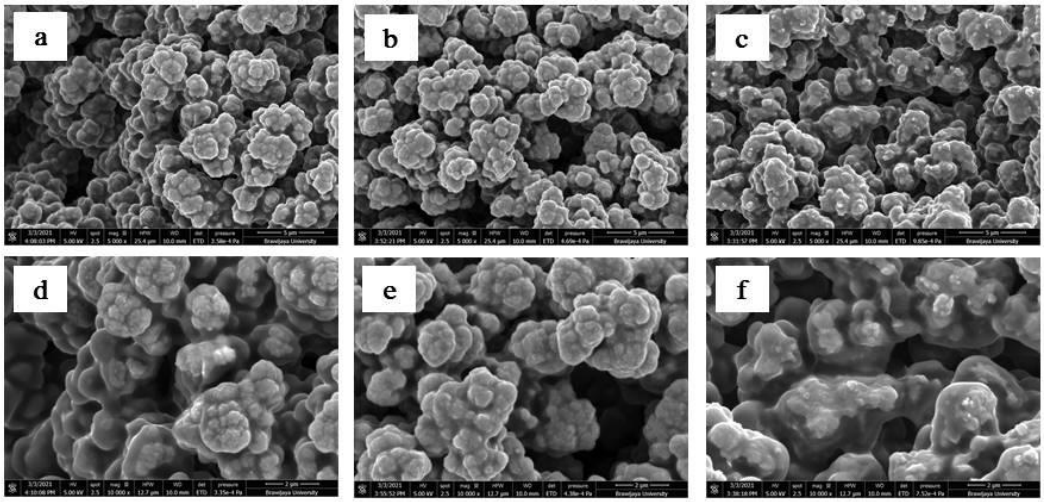
Tabel 4.1 Analisis Gugus Fungsi dari Spektra FT-IR Monolit MMIP

Monolit			Gugus Fungsi
Monolit MMIP A	Monolit MMIP B	Monolit MMIP C	
526,27 cm^{-1}	527,70 cm^{-1}	527,70 cm^{-1}	Logam Co(II)
1145,25 cm^{-1}	1078,22 cm^{-1}	1135,26 cm^{-1}	C-O *stretching*
1637,29 cm^{-1}	1665,82 cm^{-1}	1662,92 cm^{-1}	C=C *stretching*
1727,14 cm^{-1}	1727,14 cm^{-1}	1725,72 cm^{-1}	C=O
3421,48 cm^{-1}	3427,19 cm^{-1}	3402,94 cm^{-1}	-OH

Selanjutnya Puncak serapan juga terlihat pada bilangan gelombang ±1600 cm^{-1} dan 1100 cm^{-1} dimana masing-masing menunjukkan adanya gugus fungsi alkena (C=C) yang menunjukkan keberadaan 4-Vinil piridin dalam polimer dan eter (C-O). Spesifikasi analisis puncak serapan dari spektrum FT-IR monolit MMIP dirangkum pada Tabel 4.1.

4.3.3 Karakterisasi SEM

Informasi morfologi monolit mencakup globul dan pori diamati menggunakan SEM, dengan cara memotong ± 1 cm dari ujung kolom monolit MMIP. Pengamatan dilakukan pada bagian penampang atas dengan perbesaran bervariasi. Penampakan foto SEM monolit MMIP disajikan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Foto SEM monolit perbesaran 5000 dan 10000 kali MMIP A (a,d); MMIP B (b,e); dan MMIP C (c,f)

Berdasarkan pengamatan menggunakan SEM tampak bahwa monolit MMIP yang disintesis terbentuk dari jaringan globul yang satu sama lain terhubung membentuk pori kontinyu. Ruang kosong berwarna hitam yang terdapat diantara globul adalah *macropore* atau *flow-through pore*. Ruang ini

adalah ruang yang dilalui fasa gerak dan mengakibatkan aliran konvektif pada fasa gerak. Selain *macropore*, terdapat *mesopore* dan *micropore* pada globul. Namun, karena kedua tipe pori tersebut memiliki ukuran yang sangat kecil yaitu kurang dari 50 nm maka tidak teramati pada profil SEM. Pengukuran luas area monolit menggunakan *crosslinker* TRIM sebanyak ±25% dilakukan Gama (2017) dengan absorbsi nitrogen, dihasilkan nilai yang cukup tinggi untuk setiap monolit, yaitu 265, 563, dan 268. Hasil absorbsi nitrogen tersebut merepresentasikan tingginya sebaran *mesopore* dan *micropore*. Kuantitas pori dalam polimer, berbanding lurus dengan nilai absorbsi nitrogen, tingginya distribusi *mesopore* dan *micropore* dalam monolit memperluas permukaan serapan, sehingga nitrogen yang diserap semakin banyak.

Dengan membandingkan profil SEM monolith pada perbesaran 5000 kali (a), (b), dan (c) tidak terlihat perbedaan secara signifikan pada morfologi monolit. Hal ini dikarenakan jumlah porogen yang digunakan untuk polimerisasi ketiga monolit tersebut dibuat dengan komposisi yang sama yaitu DMF:DMSO:IL (1:1:1). Apabila diamati pada perbesaran 10000 kali tampak ada perbedaan antara *flow-through pore* pada monolit A (d), B (e), dan C (f). Monolit MMIP B (e) dengan jumlah *crosslinker* paling sedikit memiliki *flow-through pore* yang paling lebar bila dibandingkan dengan monolit A dan C. Pola tersebut juga terlihat pada monolit A (d) yang memiliki *flow-through pore* lebih lebar dibandingkan monolit C (f) dengan jumlah *crosslinker* paling banyak. Semakin tinggi konsentrasi *crosslinker* maka jaringan polimer yang terbentuk semakin banyak dan padat sehingga *flow-through pore* yang terbentuk akan semakin sempit.

Kecenderungan yang sama juga terlihat pada bentuk globul. Ketika suatu campuran polimer mengandung *crosslinker* dengan konsentrasi tinggi maka inisiator AIBN yang ditambahkan ke campuran polimer juga meningkat. Besarnya konsentrasi inisiator radikal dalam polimer, menyebabkan inti polimer semakin banyak pada proses inisiasi dan masing-masing akan tumbuh membentuk jaringan. Jumlah inti polimer yang sedikit pada proses polimerisasi akan berkembang terus-menerus dan membentuk globul dengan ukuran besar. Sebaliknya, apabila dalam volume kolom yang sama jumlah inti polimer semakin banyak maka inti tersebut perkembangannya akan terbatas, masing-masing mendesak satu sama lain dan terbentuk globul dengan ukuran kecil bahkan menyerupai amorf.

4.3.4 Uji Permeabilitas

Permeabilitas kolom didefinisikan sebagai kemampuan kolom untuk meloloskan sejumlah partikel mengalir (fasa gerak) yang melewatinya. Fasa gerak yang digunakan untuk analisis adalah campuran dari ACN:air (50:50). Suatu fasa gerak yang mengalir melewati kolom monolit akan memberikan tekanan balik yang berbanding terbalik dengan nilai permeabilitas. Semakin sulit aliran fasa gerak dalam kolom, maka tekanan balik tinggi dan permeabilitas yang dihasilkan rendah. Permeabilitas menjadi faktor penting dalam menentukan kelayakan suatu kolom.

Monolit hasil sintesis diharapkan memiliki permeabilitas tinggi sehingga dapat diaplikasikan sebagai media pemisahan senyawa enansiomer. Nilai permeabilitas yang tinggi memungkinkan pemisahan dilakukan pada laju alir

tinggi dan mempersingkat waktu analisis. Nilai tekanan balik yang terukur akan digunakan untuk menghitung permeabilitas berdasarkan persamaan Darcy (Persamaan 3.1). Umumnya pengukuran permeabilitas menggunakan satuan Darcy. Uji permeabilitas monolit MMIP dilakukan dengan mengalirkan fasa gerak ACN:air (50:50) melewati kolom pada laju alir 0,05 – 0,5 mL/min hingga didapatkan peningkatan tekanan balik konstan. Data yang diambil sebagai acuan nilai permeabilitas yaitu tekanan balik yang terukur pada laju alir 0,05 mL/min. Nilai permeabilitas ketiga monolit MMIP disajikan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Data permeabilitas monolit MMIP; fasa gerak ACN:air (50:50); laju alir 0,05 mL/min

Kolom	Rasio (T:M:Me:C)	%C	Tekanan Balik (MPa)	Permeabilitas	
				(m^2)	(Darcy)
MMIP A	1:4:1:20	93,66	1,0	$8,70x10^{-14}$	0,088
MMIP B	1:5:1:20	92,42	0,1	$8,70x10^{-13}$	0,879
MMIP C	1:5:1:25	93,85	1,5	$5,80x10^{-14}$	0,058

Berdasarkan Tabel 4.2 terdapat perbedaan nilai uji permeabilitas diantara ketiga polimer. Monolit MMIP A, B, dan C dengan %C 93,66; 92,42; dan 93,85; masing-masing memiliki nilai permeabilitas 0,088; 0,879; dan 0,058. Tampak dari data tersebut adanya pola penurunan seiring dengan bertambahnya konsentrasi *crosslinker* (%C) dalam polimer. Semakin banyak konsentrasi *crosslinker* yang terlibat dalam proses polimerisasi maka polimer akan semakin rigid, dan sulit untuk dilalui fasa gerak. Masing-masing kolom monolit diuji dengan laju alir yang bervariasi dari 0,05 mL/min hingga 0,5 mL/min.

Pengujian kolom MMIP A dan MMIP C dihentikan pada laju alir 0,35 dan 0,30 mL/min karena tekanan balik mencapai titik maksimum, yaitu 10,2 MPa. Ketidakstabilan mekanis dan konsistensi kenaikan tekanan balik tidak tampak

pada monolit MMIP A dan MMIP C. Tekanan balik yang dihasilkan oleh kolom MMIP A dan MMIP C memiliki nilai yang tinggi, namun peningkatan tekanan balik tiap laju alir tetap linier. Fakta ini merepresentasikan bahwa kolom monolit MMIP mampu mempertahankan kestabilan disetiap keadaan yang baik dibandingkan kolom konvensional yang biasanya mengalami peningkatan tidak stabil di setiap laju alir.

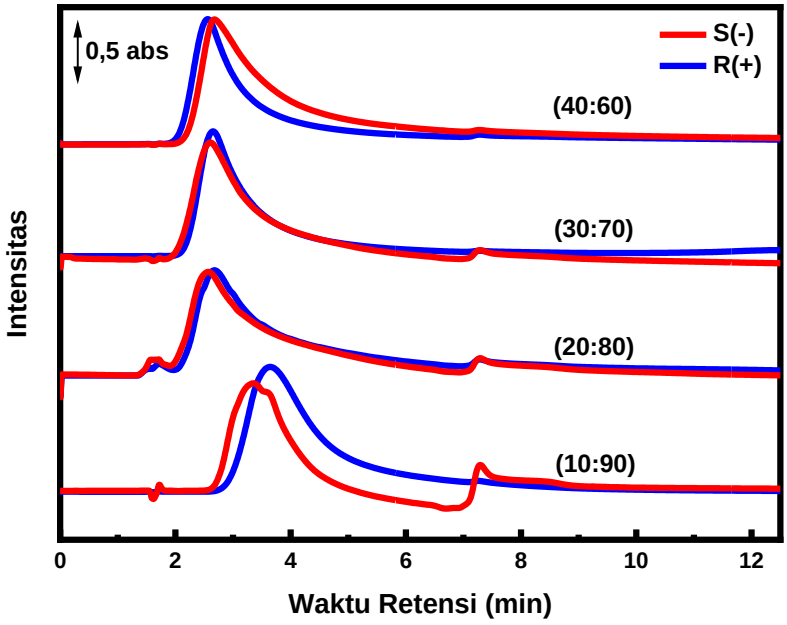
4.3.5 Aplikasi Kolom Monolit MMIP untuk Deteksi R/S-Sitronelal

Aplikasi kolom MMIP sebagai media pemisah dilakukan setelah analisis dan karakterisasi monolit. Hasil uji karakter fisik yang baik menggunakan SEM dan nilai permeabilitas yang tinggi, disimpulkan bahwa monolit MMIP B adalah monolit dengan karakter yang baik. Selanjutnya, kolom monolit dipasang pada instrumen KCKT untuk optimasi metode pemisahan senyawa enansiomer R- dan S-sitronelal.

Metode yang dipilih yaitu metode isokratik menggunakan 4 komposisi fasa gerak, yaitu ACN:air (40:60); (30:70); (20:80); (10:90). Optimasi senyawa R- dan S-sitronelal dilakukan pada laju alir 0,05 mL/min. Pemilihan laju alir didasarkan keadaaan kolom dan jumlah sampel. Laju alir yang terlalu tinggi untuk kolom berdiameter kecil dan jumlah sampel yang terbatas menyebabkan interaksi antara sampel dan matriks polimer berlangsung lebih cepat dan tidak maksimal, akibatnya pemisahan akan sulit untuk dilakukan. Panjang gelombang diatur sesuai hasil analisis UV-Vis, yaitu 253 nm untuk R-sitronelal.

Sebelum dilakukan optimasi, sampel R- dan S-sitronelal dibuat dalam dua vial berbeda. Dipipet masing-masing 20 μL dan dilarutkan dalam pelarut

ACN:air (50:50) sebanyak 5 mL. Sampel induk dari R- dan S-sitronelal yang digunakan memiliki kemurnian hingga 95%. Optimasi dilakukan selama 20 menit dan dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali. Didapatkan kromatogram elusi enansiomer sitronelal seperti Gambar 4.6. Pengamatan berdasarkan kromatogram memperlihatkan bahwa senyawa enansiomer sitronelal terelusi dengan waktu retensi berbeda pada setiap komposisi pelarut. Selang waktu terpanjang pemisahan senyawa enansiomer sitronelal ditunjukkan pada komposisi ACN:air (10:90) dengan waktu retensi R-sitronelal 3,641 menit dan senyawa S-sitronelal 3,348 menit.



Gambar 4.6.Kromatogram optimasi senyawa R- dan S-sitronelal menggunakan monolit MMIP B. Fase gerak ACN:air (40:60); (30:70); (20:80); (10:90); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25ºC

Perbedaan waktu retensi sampel berkaitan dengan polaritas fasa gerak. Penambahan konsentrasi air akan meningkatkan kepolaran dari fasa gerak. Sampel yang bersifat nonpolar akan terdistribusi dan berinteraksi lebih banyak

dengan fasa diam, akibatnya waktu pemisahan berjalan lebih lama. Banyaknya distribusi sampel terhadap fasa diam menghasilkan efisiensi pemisahan yang tinggi. Parameter kromatografi untuk mengetahui efisiensi pemisahan yaitu faktor kapasitas (*k'*) dan nilai selektivitas (α). Perhitungan nilai faktor kapasitas dan selektivitas tiap komposisi fasa gerak ditunjukkan tabel 4.3.

Tabel 4.3. Nilai faktor kapasitas, selektivitas dari optimasi senyawa enansiomer sitronelal menggunakan kolom monolit MMIP B; fasa gerak asetonitril:air 10:90 (v/v); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25 ^{O}C.

Komposisi ACN:air (v/v)	Sampel	t_0	t_R	*k'*	α
40:60	R-(+)	1,719	2,568	0,493	0,99
	S-(-)	1,717	2,566	0,494	
30:70	R-(+)	1,721	2,649	0,539	1,04
	S-(-)	1,719	2,602	0,514	
20:80	R-(+)	1,714	2,675	0,560	1,1
	S-(-)	1,705	2,571	0,508	
10:90	R-(+)	1,720	3,641	1,117	1,18
	S-(-)	1,720	3,348	0,947	

Distribusi analit terhadap fasa diam dan fasa gerak direfleksikan oleh nilai faktor kapasitas. Faktor kapasitas dipengaruhi oleh perbandingan komposisi fasa gerak, sehingga pada tiap komposisi fasa gerak akan menghasilkan waktu retensi dan puncak kromatogram berbeda. Pemisahan dengan efisiensi yang baik menghasilkan faktor kapasitas dalam rentang 1,0-10,0 (Benická dkk., 2005). Nilai kapasitas melebihi 10 menunjukkan pemisahan yang efisien. Namun, nilai tersebut berkaitan dengan distribusi analit terlalu besar terhadap fasa diam. Distribusi berlebih antara analit dan fasa diam menyebabkan waktu retensi lama, sehingga terjadi pelebaran pita dan menyebabkan penurunan efisiensi. Berdasarkan nilai faktor kapasitas, didapatkan pemisahan efektif pada pemakaian

pelarut ACN:air (10:90). Hal ini didukung dengan nilai selektivitas yaitu 1,18. Nilai k' yang terlalu kecil <1 untuk komposisi ACN:air (60:40); (30:70); dan (20:80) mengindikasikan analit melewati kolom dengan cepat, akibatnya interaksi terhadap fasa diam kurang maksimal dan pemisahan sulit terjadi.

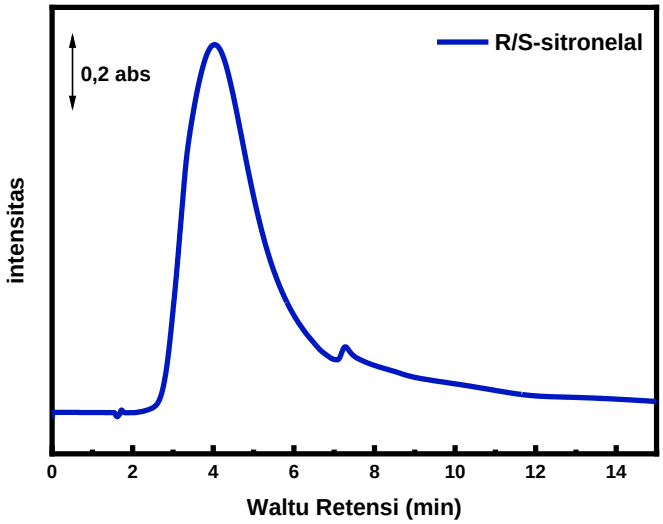
Nilai selektivitas (α) menunjukkan kemampuan fasa diam memisahkan analit yang berbeda. Untuk dapat memisahkan analit, nilai selektivitas harus lebih dari 1. Nilai selektivitas meningkat dengan penambahan konsentrasi air pada fasa gerak. Sifat polar dari air mempengaruhi kepolaran fasa gerak, sehingga analit terdistribusi lebih lama dalam fasa diam. Hal ini terjadi karena molekul air yang membawa analit berinteraksi hidrogen dengan gugus karbonil dari TRIM dan gugus N dari 4-Vinil piridin dalam fasa diam. Kromatogram pada Gambar 4.6 menunjukkan fasa gerak dengan konsentrasi air terbanyak memiliki perbedaan waktu retensi signifikan dibandingkan komposisi lain.

Lebih lanjut, Van Deemter mengemukakan bahwa efisiensi dari suatu kolom kromatografi akan dicapai ketika keadaan minimum dari difusi longitudinal, difusi eddy, dan transfer massa. Kolom monolit yang memiliki ukuran pori relatif sama secara teknis tidak memungkinkan terjadinya difusi eddy ataupun longitudinal. Kurva Van Deemter menunjukkan hubungan antara HETP dengan laju alir fasa gerak. Untuk laju alir optimal, akan didapatkan nilai HETP yang minimal. Performa kolom yang baik menghasilkan nilai N yang maksimum, dengan tekanan balik rendah (ΔP). Perubahan tekanan balik digunakan untuk menghitung nilai *separation impedance*. Nilai *separation impedance* yang merefleksikan performa yang baik untuk kolom monolit berada pada kisaran 250-800 (Smith dkk., 2002). Nilai jumlah pelat teori (N), jarak setara pelat teori (H)

dan *semparation impedance* untuk masing-masing senyawa R-(+) dan S-(-) dihitung dan disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4. Nilai jumlah pelat teori (N), HETP (H), dan *separation impedance* (E) senyawa enansiomer sitronelal menggunakan kolom monolit MMIP B; fasa gerak asetonitril:air 10:90 (v/v); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25 ^{O}C.

Komposisi ACN:air (v/v)	Sampel	N	H	E
10:90	R-(+)	19,467	5,136	449438,2
	S-(-)	49,161	2,034	70549,6



Gambar 4.7.Kromatogram optimasi senyawa rasemat sitronelal menggunakan monolit MMIP B. Fase gerak ACN:air (10:90); panjang gelombang 253 nm; laju alir 0,05 mL/min; temperatur 25ºC

Berdasarkan Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa optimasi senyawa enansiomer sitronelal masih belum mencapai titik efisien. Nilai *separation impedance* (E) dan HETP (H) yang terlalu tinggi serta pelat teori (N) yang terlalu rendah menunjukkan performa kolom masih kurang baik. Hal ini didukung dengan kromatogram yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6. Kromatogram menunjukkan adanya pelebaran pita saat optimasi berlangsung. Adanya pelebaran pita terjadi karena transfer massa yang tidak merata oleh analit terhadap fasa diam dan fasa

gerak. Lebih lanjut, percobaan optimasi menggunakan senyawa enansiomer sitronelal telah dilakukan. Campuran senyawa sitronelal masih belum terpisah, dan hanya menghasilkan satu puncak elusi yang ditunjukkan kromatogram Gambar 4.7.

Laju alir fasa gerak saat proses pemisahan, berpengaruh besar dalam proses transfer massa. Dalam penelitian ini, pengaruh laju alir masih belum diteliti karena keterbatasan instrumen. Sehingga belum bisa disimpulkan laju alir yang optimum untuk pemisahan.

4.3.6 Hikmah Sintesis Kolom Monolit Metal-Mediated Imprinted Polymer (MMIP) Berbasis Metakrilat Menggunakan Logam Co (II) Sebagai Pivot dan Ionic Liquid Sebagai Porogen Untuk Fase Diam Pemisahan Senyawa R/S-Sitronelal Menurut Perspektif Islam

Islam memberikan penghargaan besar terhadap ilmu. Kehadiran islam memberikan titik terang kepada manusia untuk berfikir secara ilmiah dengan merujuk kepada al-quran dan hadits. Salah satunya yaitu keterbukaan pikiran ilmuwan dalam mendapatkan ilmu pengetahuan. Artinya, pemikiran yang bersandar kepada nilai islam (al-quran dan hadits) dapat mencegah masuknya pengaruh negatif dari perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi. Rasulullah SAW bersabda:

طلب العلم فريضة على آل مسلم

Artinya : *“Menuntut ilmu adalah suatu kewajiban bagi setiap muslim.”* (HR. Ibnu Majah)

Hadits tersebut merupakan kewajiban bagi kaum muslimin untuk mendalami ilmu, baik ilmu agama maupun mengembangkan ilmu-ilmu umum. Sebab suatu kewajiban apabila tidak dikerjakan akan berdosa. Lebih lanjut, al-quran menjelaskan tentang kewajiban bagi setiap muslim untuk mengamati alam semesta dan memanfaatkannya di jalan Allah. Allah berfirman dalam QS Al-Fussilat (41):53 yang berbunyi:

سَنُرِيهِمْ ءَايَٰتِنَا فِى ٱلْءَافَاقِ وَفِىٓ أَنفُسِهِمْ حَتَّىٰ يَتَبَيَّنَ لَهُمْ أَنَّهُ ٱلْحَقُّ ۗ أَوَلَمْ يَكْفِ بِرَبِّكَ أَنَّهُۥ عَلَىٰ كُلِّ شَىْءٍ شَهِيدٌ

Artinya : "*Kami akan memperlihatkan kepada mereka tanda-tanda (kekuasaan) Kami di segala wilayah bumi dan pada diri mereka sendiri, hingga jelas bagi mereka bahwa Al Quran itu adalah benar. Tiadakah cukup bahwa sesungguhnya Tuhanmu menjadi saksi atas segala sesuatu?" (QS. Al-Fussilat 41:53)*

Keberadaan ayat al quran pada kedalaman batin manusia dan alam semesta berkaitan dengan kebenaran wahyu. Ilmuwan terdahulu, Al-Ghazali membahas integralitas pengetahuan dalam kitab Jawahir Al-quran. Kitab tersebut menegaskan bahwa al quran menguraikan tentang bintang dan kesehatan. Lebih lanjut Ibnu Rusyd dalam Fasl Al-maqal, menuliskan hubungan antara penafsiran agama dan kefilsafatan dari ayat al-quran yang mendorong manusia meneliti penciptaan langit dan bumi. Allah berfirman dalam QS Ar-Rahman (55):33 yang berbunyi:

يَٰمَعْشَرَ ٱلْجِنِّ وَٱلْإِنسِ إِنِ ٱسْتَطَعْتُمْ أَن تَنفُذُوا۟ مِنْ أَقْطَارِ ٱلسَّمَٰوَٰتِ وَٱلْأَرْضِ فَٱنفُذُوا۟ ۚ لَا تَنفُذُونَ إِلَّا بِسُلْطَٰنٍ

Artinya : "*Wahai golongan jin dan manusia! Jika kamu sanggup menembus (melintasi) penjuru langit dan bumi, maka tembuslah. Kamu tidak akan mampu menembusnya kecuali dengan kekuatan (dari Allah)*" (*QS. Ar-Rahman55:33)*

Sayid Qutub (2011) menuliskan bahwa kekuatan yang dimaksud dalam ayat tersebut, menurut ulama ditafsirkan sebagai ilmu sains dan teknologi. Kemajuan pesat yang diperoleh abad modern ini, sebenarnya kelanjutan dari tradisi ilmiah yang telah dikembangkan ilmuwan muslim pada masa abad pertengahan. Dengan kata lain, ilmuwan muslim memberikan sumbangan terhadap perkembangan ilmu pengetahuan saat ini. Karya ilmuwan muslim abad pertengahan banyak digunakan sebagai rujukan. Hingga kini, ilmu kedokteran masih terus dikaji, dianalisa, dan didiskusikan untuk memperoleh manfaat yang lebih baik. Pembuatan kolom monolit MMIP (*Metal-Mediated Imprinted Polymer*) berbasis polimer organik menggunakan logam Co(II) sebagai metal pivot dan *ionic liquid* sebagai porogen bertujuan meningkatkan selektivitas dari pemisahan senyawa enansiomer R/S-Sitronelal. Sehingga spesifikasi pemisahan meningkat, serta manfaat konsumsi obat yang mengandung senyawa R-sitronelal didapatkan.

BAB V
SARAN DAN KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Monolit MMIP template R-sitronelal disintesis menggunakan metode in-situ secara termal. Suhu yang digunakan dalam proses polimerisasi yaitu $60^{o}C$ dengan waktu pemanasan selama 18 jam. pertama dilakukan penimbangan logam Co(II) kemudian dilarutkan dalam porogen DMF, DMSO, dan ionic liquid. Selanjutnya dipipet template, monomer fungsional, dan monomer *crosslinker* menurut komposisi ke dalam larutan pra-polimerisasi. Dilakukan sonikasi selama 2x8 menit dan ditambahkan inisiator radikal AIBN.
2. Karakter dari tiap monolit yang telah disintesis, diuji menggunakan berbagai instrumen, yaitu FT-IR, SEM, dan UV-Vis. Analisis menggunakan FT-IR tidak menunjukkan adanya perbedaan serapan gugus fungsi dari ketiga monolit MMIP, begitupun analisis pencucian template dengan UV-Vis, dilakukan 4 kali pencucian untuk mengelusi template keluar dari kolom. Namun, ada sedikit perbedaan morfologi pada profil SEM. Monolit MMIP A dan C yang memiliki konsentrasi *crosslinker* tinggi menghasilkan globul dengan bentuk yang kurang jelas menyerupai amorf dibandingkan monolit MMIP B.
3. Perbedaan komposisi monomer fungsional dan *crosslinker* memberikan dampak signifikan terhadap nilai uji permeabilitas. Nilai permeabilitas yang didapatkan berbanding terbalik dengan %C pada monolit. Kuantitas

crosslinker berpengaruh terhadap elastisitas monolit. Konsentrasi yang tinggi dari monomer *crosslinker* akan membentuk monolit yang rigid dan semakin sulit untuk dilewati fasa gerak. Akibatnya, tekanan balik meningkat dan nilai permeabilitas menurun.

4. Setelah dilakukan optimasi menggunakan kolom MMIP B, dapat disimpulkan bahwa performa kolom kurang efisien. Hal ini dibuktikan dengan tidak terpisahnya sampel rasemat sitronelal yang ditunjukkan Gambar 4.7. Selain itu, nilai N yang terlalu rendah untuk R-(+) 19,467 dan S-(-) 41,167. Berturut-turut nilai H (HETP), E (separation impedance) yang terlalu tinggi yaitu 5,136; 2,034 dan 449438,2; 70549,6.

5.2. Saran

Penelitian yang telah dilakukan untuk memisahkan senyawa enansiomer sitronelal masih belum maksimum. Percobaan menggunakan variasi laju alir dengan analisis menggunakan kurva Van Deemter ataupuan nilai *separation impedance* akan membantu mengetahui laju alir yang optimum untuk pemisahan. Pelebaran pita saat optimasi berlangsung dapat dicegah dengan meminimalisir difusi eddy. Keseragaman ukuran partikel dari kolom mampu meminimalisir terjadinya difusi, sehingga disarankan dilakukan analisis distribusi pori menggunakan absorpsi nitrogen atau ISEC. Selain itu, penggunaan metode gradien elusi selama aplikasi sangat disarankan.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad Syakir, Syaikh. 2014. Mukhtashar Tafsir Ibnu Katsir, Jakarta : Darus Sunnah Press, Jilid 1, Cet. 2.

Annisa', D., Tasfiyati, A. N., Sulistyarti, H., & Sabarudin, A. 2016. *Pembuatan Kolom Monolitik Berbasis Polimer Organik untuk Pemisahan Anion menggunakan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi*. 9.

Arrua, R. D., Strumia, M. C., & Alvarez Igarzabal, C. I. 2009. Macroporous Monolithic Polymers: Preparation and Applications. *Materials*, *2*(4), 2429–2466. https://doi.org/10.3390/ma2042429

Arshady, R. 1992. Functional Monomers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, *32*(1), 101–132. https://doi.org/10.1080/15321799208018380

Bai, L.-H., Chen, X.-X., Huang, Y.-P., Zhang, Q.-W., & Liu, Z.-S. 2013. Chiral separation of racemic mandelic acids by use of an ionic liquid-mediated imprinted monolith with a metal ion as self-assembly pivot. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *405*(27), 8935–8943. https://doi.org/10.1007/s00216-013-7304-4

Batubara, I., Suparto, I. H., Sa'diah, S., Matsuoka, R., & Mitsunaga, T. 2015. Effect of Inhaled Citronella Oil and Related Compounds on Rat Body Weight and Brown Adipose Tissue Sympathetic Nerve. *Nutrients*, 7(3), 1859-1870.

Bodoki, A., Iacob, B.-C., Gliga, L., Oprean, S., Spivak, D., Gariano, N., & Bodoki, E. 2018. Improved Enantioselectivity for Atenolol Employing Pivot Based Molecular Imprinting. *Molecules*, *23*(8), 1875. https://doi.org/10.3390/molecules23081875

Booker, K., Bowyer, M. C., Lennard, C. J., Holdsworth, C. I., & McCluskey, A. 2007. Molecularly Imprinted Polymers and Room Temperature Ionic Liquids: Impact of Template on Polymer Morphology. *Australian Journal of Chemistry*, *60*(1), 51. https://doi.org/10.1071/CH06284

Budiati. 2006. Kimia Organik Sebagai Dasar Pemahaman Senyawa Obat.

Cahyono, E., Pranowo, H. D., Mudhalal, Triyono. 2014. Analysis Of The Enantiomers Ratio Of Citronellal from Indonesian Citronellal Oil Using Enantioselective Gas Chromatography.

Choudhary, O. P., & ka, P. 2017. Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, *6*(5), 1877–1882. https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.605.207

de Santana, M.T., de Oliveira, M. G., Santana, M. F., de Sousa. D. P., Santana, D.G., Camargo, E. A. 2013. Citronellal, A Monoterpene Present in Java Citronella Oil, Attenuates Mechanical Nociception Response in Mice. *Pharm. Biol., 51(9),* 1144-1149.

Denisov, E., T., Denisova, T., G., & Pokidova, T., S. 2005. Mechanisms of Decomposition of Initiators, *Handbook of Free Radical Initiators* (hlm. 1–15). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/0471721476.ch1

Feng, J., Li, F., Ran, R.-X., Huang, Y.-P., & Liu, Z.-S. 2019. Synergistic effect of metal ions pivot and macromolecular crowding reagents on affinity of molecularly imprinted polymer. *European Polymer Journal*, *120*, 109242. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109242

Greaves, T. L., & Drummond, C. J. 2013. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.*, *42*(3), 1096–1120. https://doi.org/10.1039/C2CS35339C

Gunasena, D. N., & El Rassi, Z. 2012. Organic monoliths for hydrophilic interaction electrochromatography/chromatography and immunoaffinity chromatography. *ELECTROPHORESIS*, *33*(1), 251–261. https://doi.org/10.1002/elps.201100523

Hara, Y., Kanamori, K., & Nakanishi, K. 2019. Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks into Monolithic Materials with Highly Controlled Trimodal Pore Structures. *Angewandte Chemie International Edition*, *58*(52), 19047–19053. https://doi.org/10.1002/anie.201911499

Harrisson, S., Mackenzie, S. R., & Haddleton, D. M. 2002. Unprecedented solvent-induced acceleration of free-radical propagation of methyl methacrylate in ionic liquidsElectronic supplementary information (ESI) available: Sample PLP-GPC traces and full experimental data. See http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b209479g/. *Chemical Communications*, *23*, 2850–2851. https://doi.org/10.1039/b209479g

Hilder, E. F., Svec, F., & Fréchet, J. M. J. 2004. Development and application of polymeric monolithic stationary phases for capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, *1044*(1–2), 3–22. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.057

Hjerten, S.; Liao, J. L.; Zhang, R. 1989. *Journal of Chromatography*. 473, 273-275.

Iacob, B.-C., Bodoki, A. E., Oprean, L., & Bodoki, E. 2018. Metal–Ligand Interactions in Molecular Imprinting. Dalam C. Saravanan & B. Biswas (Ed.), *Ligand*. InTech. https://doi.org/10.5772/intechopen.73407

Jungbauer, A., & Hahn, R. 2008. Polymethacrylate monoliths for preparative and industrial separation of biomolecular assemblies. *Journal of Chromatography A*, *1184*(1–2), 62–79. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.12.087

Li, X.-Y., Bai, L.-H., Huang, Y.-P., & Liu, Z.-S. 2016. Isolation of Epigallocatechin Gallate from Plant Extracts with Metallic Pivot-Assisted Dummy Imprinting. *Analytical Letters*, *49*(13), 2031–2042. https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1131708

Matsui, Jun., Kato, Teru., Takeuchi, Toshifumi., Suzuki, Masayasu., Yokoyama, Kenji., Tamiya, Eiichi., & Karube, Isao. 1993. Molecular recognition in continuous polymer rods prepared by a molecular imprinting technique. *Analytical Chemistry*, *65*(17), 2223–2224. https://doi.org/10.1021/ac00065a009

Nema, T., Chan, E. C. Y., & Ho, P. C. 2014. Applications of monolithic materials for sample preparation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *87*, 130–141. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.05.036

Patravale, V., Dandekar, P., & Jain, R. 2012. Characterization techniques for nanoparticulate carriers. Dalam *Nanoparticulate Drug Delivery* (hlm. 87–121). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9781908818195.87

Sabarudin, A., Huang, J., Shu, S., Sakagawa, S., & Umemura, T. 2012. Preparation of methacrylate-based anion-exchange monolithic microbore column for chromatographic separation of DNA fragments and oligonucleotides. *Analytica Chimica Acta*, *736*, 108–114. https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.039

Schaller, D., Hilder, E. F., & Haddad, P. R. 2006. Monolithic stationary phases for fast ion chromatography and capillary electrochromatography of inorganic ions. *Journal of Separation Science*, *29*(12), 1705–1719. https://doi.org/10.1002/jssc.200600169

Shu, S., Kobayashi, H., Kojima, N., Sabarudin, A., & Umemura, T. 2011. Preparation and characterization of lauryl methacrylate-based monolithic microbore column for reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1218*(31), 5228–5234. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.104

Singh, A. K. 2016. Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. Dalam *Engineered Nanoparticles* (hlm. 125–170). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2

Smith, J.H., 2002, Chromatographic properties of silica-based monolithic HPLC columns, *tesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.

Spégel, P., Schweitz, L., Andersson, L. I., & Nilsson, S. 2009. Novel Vinylpyridine Based Cationic MIP Monoliths for Enantiomer Separation in CEC. *Chromatographia*, *69*(3–4), 277–285. https://doi.org/10.1365/s10337-008-0911-0

Subramani, K., & Ahmed, W. 2012. Self-Assembly of Proteins and Peptides and Their Applications in Bionanotechnology and Dentistry. Dalam *Emerging Nanotechnologies in Dentistry* (hlm. 209–224). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7862-1.00013-4

Sun, N., Wu, S., Chen, H., Zheng, D., Xu, J., & Ye, Y. 2012. Determination of sulfamethoxazole in milk using molecularly imprinted polymer monolith microextraction coupled to HPLC. *Microchimica Acta*, *179*(1–2), 33–40. https://doi.org/10.1007/s00604-012-0862-x

Svec, F., Tennikova, T.B., Deyl, Z. 2003. Flow and Mass Transfer, in: Švec, F., Tennikova, T.B., Deyl, Z. (Eds.), *Monolithic Materials: Preparation, Properties, and Applications*, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, pp. 326–349.

Svec, F. 2004. Organic polymer monoliths as stationary phases for capillary HPLC. *Journal of Separation Science*, *27*(17–18), 1419–1430. https://doi.org/10.1002/jssc.200401825

Svec, F. 2012. Quest for organic polymer-based monolithic columns affording enhanced efficiency in high performance liquid chromatography separations of small molecules in isocratic mode. *Journal of Chromatography A*, *1228*, 250–262. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.019

Tecilla, P., Dixon, R. P., Slobodkin, G., Alavi, D. S., Waldeck, D. H., & Hamilton, A. D. (1990). Hydrogen-bonding self-assembly of multichromophore structures. *Journal of the American Chemical Society*, *112*(25), 9408–9410. https://doi.org/10.1021/ja00181a061

Ueki, Y., Umemura, T., Li, J., Odake, T., & Tsunoda, K. 2004. Preparation and Application of Methacrylate-Based Cation-Exchange Monolithic Columns for Capillary Ion Chromatography. *Analytical Chemistry*, *76*(23), 7007–7012. https://doi.org/10.1021/ac040079g

Urban, J., Eeltink, S., Jandera, P., & Schoenmakers, P. J. (2008). Characterization of polymer-based monolithic capillary columns by inverse size-exclusion chromatography and mercury-intrusion porosimetry. *Journal of Chromatography A*, *1182*(2), 161–168. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.006

Vargesson, N. 2011. Thalidomide. Dalam *Reproductive and Developmental*

Toxicology (hlm. 395–403). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382032-7.10031-1

Vasapollo, G., Sole, R. D., Mergola, L., Lazzoi, M. R., Scardino, A., Scorrano, S., & Mele, G. 2011. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *International Journal of Molecular Sciences*, *12*(9), 5908–5945. https://doi.org/10.3390/ijms12095908

Wang, He-Fang, Zhu, Y.-Z., Lin, J.-P., & Yan, X.-P. 2008. Fabrication of molecularly imprinted hybrid monolithsvia a room temperature ionic liquid-mediated nonhydrolytic sol–gel route for chiral separation of zolmitriptan by capillary electrochromatography. *ELECTROPHORESIS*, *29*(4), 952–959. https://doi.org/10.1002/elps.200700402

Wang, H.-F., Zhu, Y.-Z., Yan, X.-P., Gao, R.-Y., & Zheng, J.-Y. 2006. A Room Temperature Ionic Liquid (RTIL)-Mediated, Non-Hydrolytic Sol–Gel Methodology to Prepare Molecularly Imprinted, Silica-Based Hybrid Monoliths for Chiral Separation. *Advanced Materials*, *18*(24), 3266–3270. https://doi.org/10.1002/adma.200601024

Whitesides, G. M. 2002. Self-Assembly at All Scales. *Science*, *295*(5564), 2418–2421. https://doi.org/10.1126/science.1070821

Zhang, S. 2003. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nature Biotechnology*, *21*(10), 1171–1178. https://doi.org/10.1038/nbt874

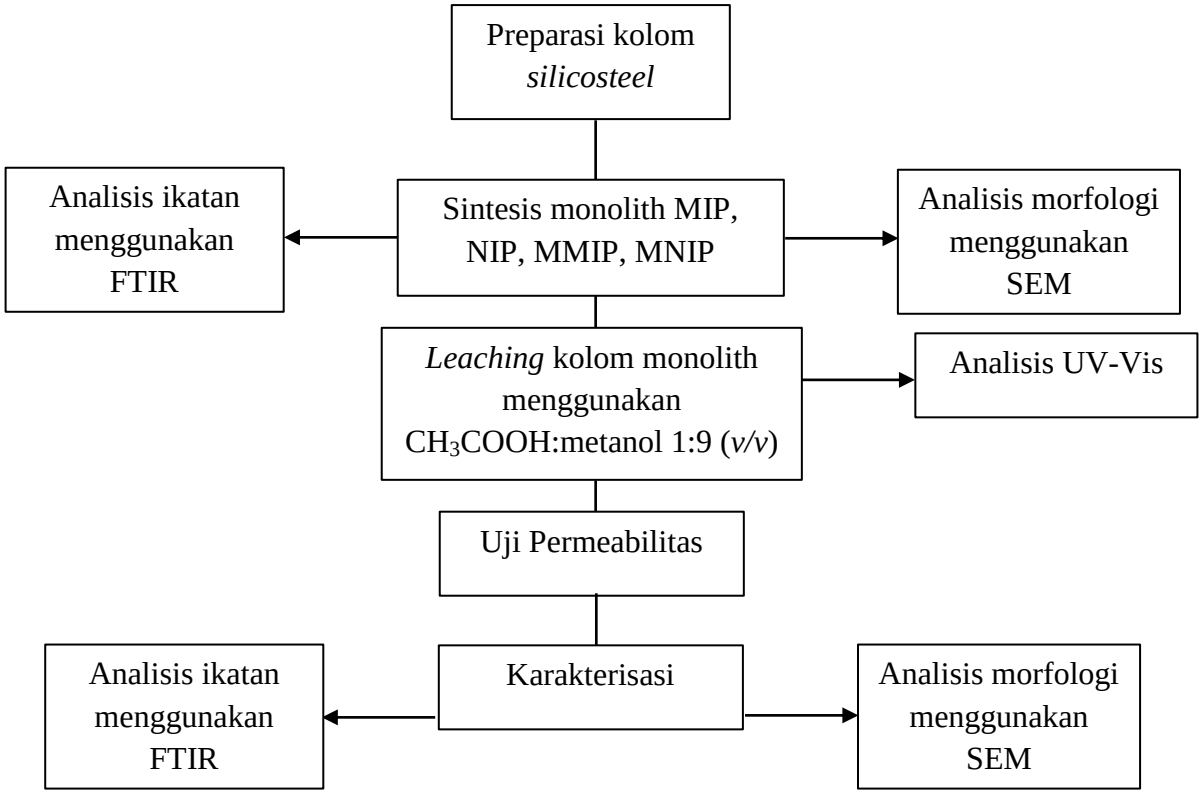
Zhao, L., Ban, L., Zhang, Q.-W., Huang, Y.-P., & Liu, Z.-S. 2011. Preparation and characterization of imprinted monolith with metal ion as pivot. *Journal of Chromatography A*, *1218*(50), 9071–9079. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.027

Zheng, M., Li, S., & Luo, X. 2007. Rationally Designing Molecularly Imprinted Polymer Toward a High Specific Adsorbent by Using Metal as Assembled Pivot. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, *44*(11), 1187–1194. https://doi.org/10.1080/10601320701561122

Zhong, Z., Ikeda, A., Ayabe, M., Shinkai, S., Sakamoto, S., & Yamaguchi, K. 2001. Metal-Mediated Self-Assembly of Pyridylcalixarenes: Prevention of Intramolecular Metal Chelation Is Essential in Constructing Molecular Capsules. *The Journal of Organic Chemistry*, *66*(3), 1002–1008. https://doi.org/10.1021/jo0011686

LAMPIRAN

Lampiran 1. Rancangan Penelitian



Lampiran 2. Diagram Alir

L.2.1. Preparasi kolom *silicosteel*

Kolom *silicosteel*

- dicuci dengan akuades sebanyak 3 kali
- diisi dengan NaOH 0,2 M
- didiamkan selama 2x30 menit
- dicuci menggunakan akuades sebanyak 3 kali
- diisi dengan HCl 0,2 M
- didiamkan selama 2x30 menit
- dicuci menggunakan akuades sebanyak 3 kali
- dicuci menggunakan aseton
- diisi dengan campuran MAPS:aseton:piridin = 30:65:5 (*v/v*)
- didiamkan selama 2x12 jam
- dicuci menggunakan aseton
- dipotong menjadi 10 cm per-bagian

Hasil

L.2.2. Sintesis monolith

Co-asetat

- ditimbang padatan
- ditambahkan pelarut DMF:DMSO dengan perbandingan 1:1 (*v/v*)
- disonikasi selama 2x8 menit
- ditambah monomer fungsional vinil-piridin, template R-sitronelal, monomer *crosslinker* TRIM, dan porogen *ionic liquid* [BMIM][BF_4]
- disonikasi selama 2x8 menit
- ditimbang AIBN
- ditambahkan AIBN ke dalam campuran
- disonikasi selama 2x8 menit
- disuntikan ke dalam kolom *silicosteel* menggunakan *syringe*
- ditutup kedua ujung kolom menggunakan *internal union*
- dimasukkan oven pada suhu 60°C selama 24 jam

Hasil

L.2.3. Leaching kolom monolith

Kolom monolith

- dihubungkan salah satu ujung pada instrumen HPLC
- diletakkan dalam botol vial
- disiapkan solven CH_3COOH:metanol = 1:9 (*v/v*)
- diatur laju alir solven 0,05 mL/min
- diganti botol vial setiap 1 jam
- dilakukan sebanyak 3 kali

Hasil

L.2.4. Uji permeabilitas

Kolom monolith

- dihubungkan ujung yang terbuka pada detektor
- diganti solven dengan ACN:H_2O = 50:50 (*v/v*)
- diatur laju alir solven 0,05 mL/min
- dicatat tekanan balik yang dihasilkan
- dihitung permeabilitas

Hasil

L.2.5. Karakterisasi

Karakterisasi

UV-Vis | FTIR | SEM

Lampiran 3. Perhitungan

L.3.1. Volume Template R-sitronelal

mula-mula dihitung massa R-sitronelal dari 0,067 mmol untuk menghitung volume yang dibutuhkan.

massa (g) = mol x Mr (g/mol)

massa = 0,067 x 10^{-3} mol x 154,25 g/mol = 1,033475 x 10^{-2} g

$$V = \frac{\text{massa (g)}}{\rho\ (\frac{g}{cm3})}$$

$$V = \frac{1{,}033475 \text{ x } 10{-}2 \text{ g}}{0{,}885\ \frac{g}{cm3}} = 1{,}167 \text{ x } 10^{-2}\ cm^3 = 0{,}01167 \text{ mL}$$

Jadi, R-sitronelal yang dibutuhkan sebanyak 0,01167 mL

L.3.2. Volume Monomer Fungsional 4 Vinil Piridin

mula-mula dihitung massa 4 Vinil Piridin dari 0,268 mmol dan 0,33 mmol untuk menghitung volume yang dibutuhkan.

massa (g) = mol x Mr (g/mol)

- 0,268 mmol

massa = 0,268 x 10^{-3} mol x 105,14 g/mol = 2,81775 x 10^{-2} g

$$V = \frac{\text{massa (g)}}{\rho\ (\frac{g}{cm3})}$$

$$V = \frac{2{,}81775 \text{ x } 10{-}2 \text{ g}}{0{,}975\ \frac{g}{cm3}} = 0{,}0289\ cm^3 = 0{,}0289 \text{ mL}$$

- 0,33 mmol

massa = 0,33 x 10^{-3} mol x 105,14 g/mol = 3,46962 x 10^{-2} g

$$V = \frac{\text{massa (g)}}{\rho\ (\frac{g}{cm3})}$$

$$V = \frac{3{,}46962 \text{ x } 10{-}2 \text{ g}}{0{,}975\ \frac{g}{cm3}} = 0{,}0355\ cm^3 = 0{,}0355 \text{ mL}$$

Jadi, 4 Vinil Piridin dipipet sebanyak 0,0289 mL dan 0,0355 mL kemudian ditambahkan ke dalam campuran.

L.3.3. Volume Monomer *Crosslinker* TRIM

mula-mula dihitung massa TRIM dari 1,34 mmol dan 1,675 untuk menghitung volume yang dibutuhkan.

massa (g) = mol x Mr (g/mol)

- 1,34 mmol

massa = 1,34 x 10^{-3} mol x 338,4 g/mol = 0,453456 g

$V = \frac{\text{massa (g)}}{\rho\ (\frac{g}{cm3})}$

$V = \frac{0{,}453456\ g}{1{,}06\ \frac{g}{cm3}}$ = 0,427 cm^3 = 0,427 mL

- 1,675 mmol

massa = 1,675 x 10^{-3} mol x 338,4 g/mol = 0,56682 g

$V = \frac{\text{massa (g)}}{\rho\ (\frac{g}{cm3})}$

$V = \frac{0{,}56682\ g}{1{,}06\ \frac{g}{cm3}}$ = 0,535 cm^3 = 0,535 mL

Jadi, TRIM dipipet sebanyak 0,427 mL dan 0,535 mL kemudian ditambahkan ke dalam campuran.

L.3.4. AIBN

Dihitung massa AIBN sebanyak 1% dari volume monomer (V_{4VP} + V_{TRIM}).

- Monolit A

Volume total monomer = 0,0289 + 0,427 = 0,462 mL = 456 µL

Massa AIBN yang dibutuhkan = $\frac{1}{100}$ x 456 = 4,56 mg

- Monolit B

Volume total monomer = 0,035 + 0,427 = 0,462 mL = 462 µL

Massa AIBN yang dibutuhkan = $\frac{1}{100}$ x462 = 4,62 mg

- Monolit C

Volume total monomer = 0,035 + 0,535 = 0,57 mL = 570 µL

Massa AIBN yang dibutuhkan = $\frac{1}{100}$ x 570 = 5,7 mg

L.3.5. Faktor Kapasitas (*k'*)

- **ACN:air (10:90)**

R-sitronelal

Diketahui :

tR = 3,641

t0 = 1,720

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(3,641-1,720)}{1,720} = 1,117$

S-sitronelal

Diketahui :

tR = 3,348

t0 = 1,720

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(3,348-1,720)}{1,720} = 0,947$

- **ACN:air (20:80)**

R-sitronelal

Diketahui :

tR = 2,675

t0 = 1,714

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(2,675-1,714)}{1,714} = 0,560$

S-sitronelal

Diketahui :

tR = 2,571

t0 = 1,705

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(2,571-1,705)}{1,705} = 0,508$

- **ACN:air (30:70)**

R-sitronelal

Diketahui :

tR = 2,649

t0 = 1,721

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(2,649-1,721)}{1,721} = 0,539$

S-sitronelal

Diketahui :

tR = 2,602

t0 = 1,719

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(2,602-1,719)}{1,719} = 0,514$

- **ACN:air (40:60)**

R-sitronelal

Diketahui :

tR = 2,568

t0 = 1,719

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(2,568-1,719)}{1,719} = 0,493$

S-sitronelal

Diketahui :

tR = 2,566

t0 = 1,717

$k' = \frac{(tR-t0)}{t0} = \frac{(2,566-1,717)}{1,717} = 0,494$

L.3.6. Selektivitas

- **ACN:air (10:90)**

Diketahui :

$k'_1 = 0,947$

$k'_2 = 1,117$

$\alpha = \frac{k'2}{k'1} = \frac{1,117}{0,947} = 1,18$

- **ACN:air (20:80)**

Diketahui :

$k'_1 = 0,508$

$k'_2 = 0,560$

$\alpha = \frac{k'2}{k'1} = \frac{0,560}{0,508} = 1,01$

- **ACN:air (30:70)**

Diketahui :

$k'_1 = 0,514$

$k'_2 = 0,539$

$\alpha = \frac{k'2}{k'1} = \frac{0,539}{0,514} = 1,04$

- **ACN:air (40:60)**

Diketahui :

$k'_1 = 0,494$

$k'_2 = 0,493$

$\alpha = \frac{k'2}{k'1} = \frac{0,493}{0,494} = 0,99$

L.3.7. Jumlah Pelat Teori (N)

- R-sitronelal

Diketahui :

$t_R = 3,641$

W = 3,301

$N = 16 \times (\frac{3,641}{3,301})^2 = 19,4657$

- S-sitronelal

Diketahui :

$t_R = 3,348$

W = 1,190

$N = 16 \times (\frac{3,348}{1,910})^2 = 49,161$

L.3.8. Jumlah Setara Pelat Teori (HETP)

- R-sitronelal

Diketahui :

L = 100 mm

N = 19,467

$H = \frac{L}{N} = \frac{100}{19,467} = 5,136$

- S-sitronelal

Diketahui :

L = 100 mm

N = 49,161

$H = \frac{L}{N} = \frac{100}{49,161} = 2,034$

L.3.9. Separation Impedance (E)

- R-sitronelal

Diketahui :

ΔP = 100000 Pa s

t_0 = 1,720

N = 19,4657

η = 0,00101

$E = \frac{\Delta P t_o}{N^2 \eta} = \frac{100000 \text{ x } 1{,}720}{19{,}4657^2 x\ 0{,}00101}$ = 449438,2

- S-sitronelal

Diketahui :

ΔP = 100000 Pa s

t_0 = 1,720

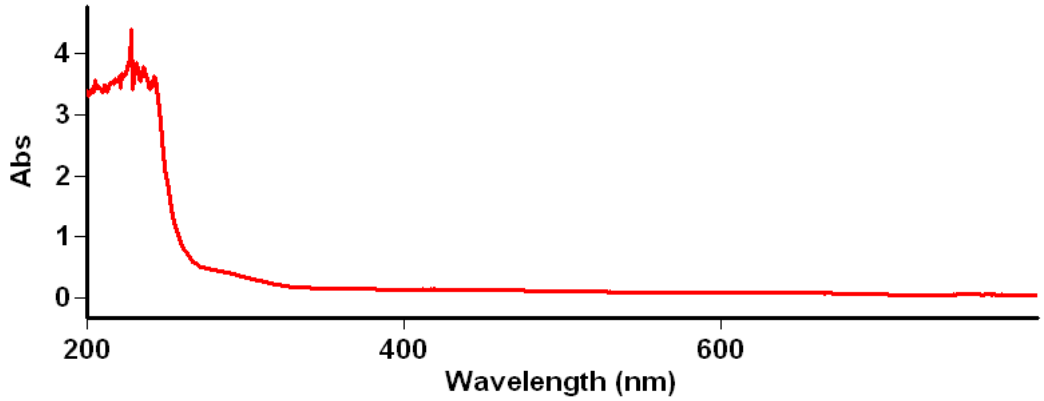
N = 49,161

η = 0,00101

$E = \frac{\Delta P t_o}{N^2 \eta} = \frac{100000 \text{ x } 1{,}720}{49{,}161^2 x\ 0{,}00101}$ = 70549,63

Lampiran 4. Data Hasil Karakterisasi

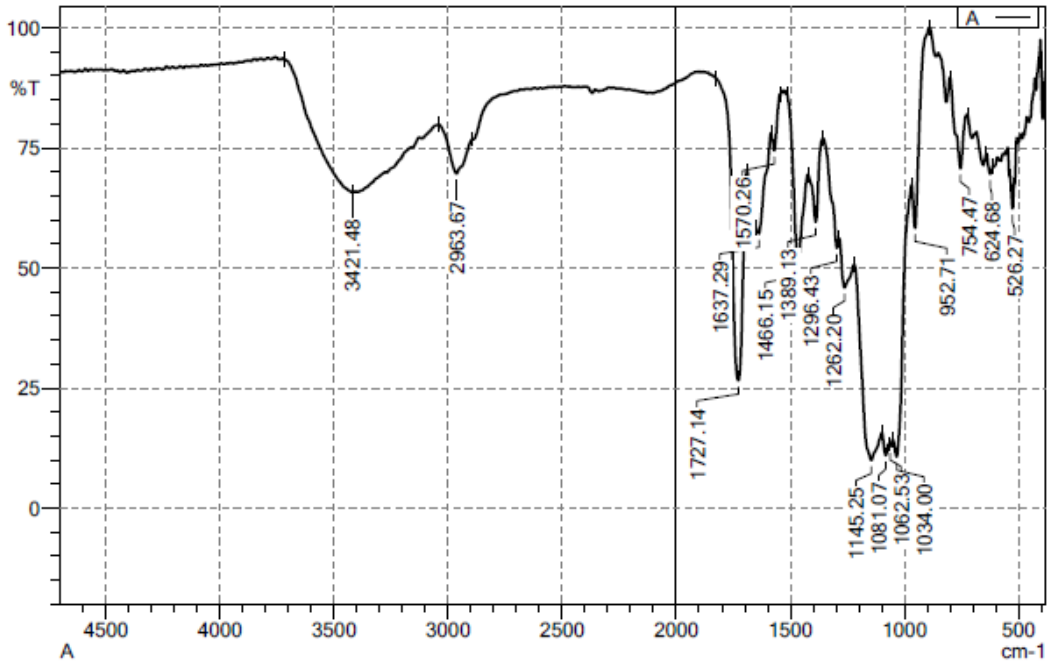
L.4.1. Karakterisasi UV-Vis



Gambar L.1 Spektra R-(+)-Sitronelal pada panjang gelombang 253 nm

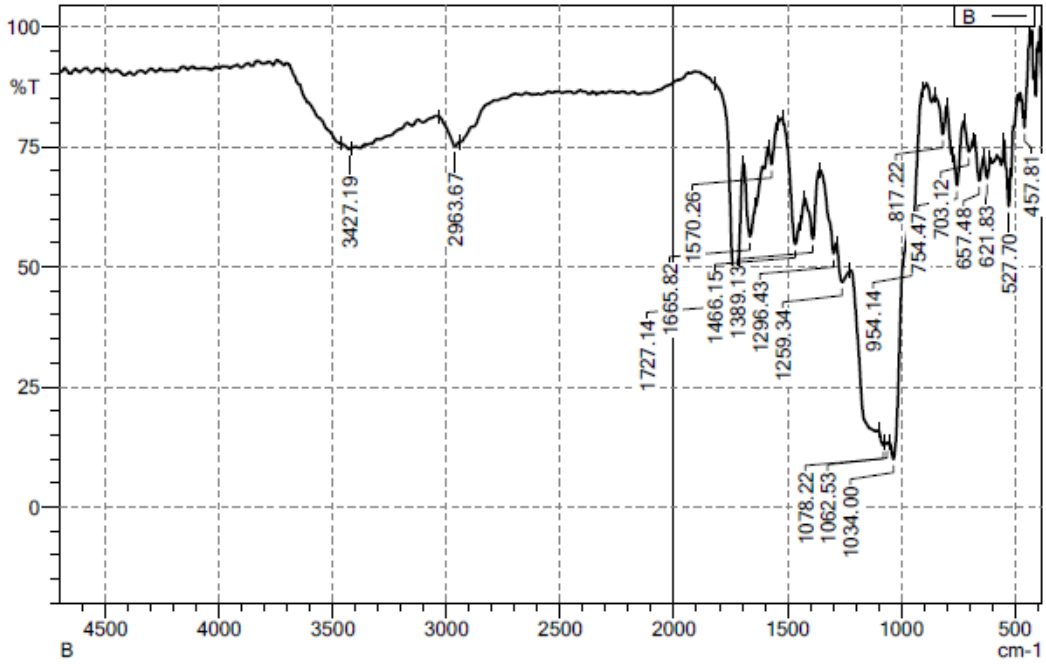
L.4.2. Karakterisasi FTIR

L.4.4.1. MMIP A



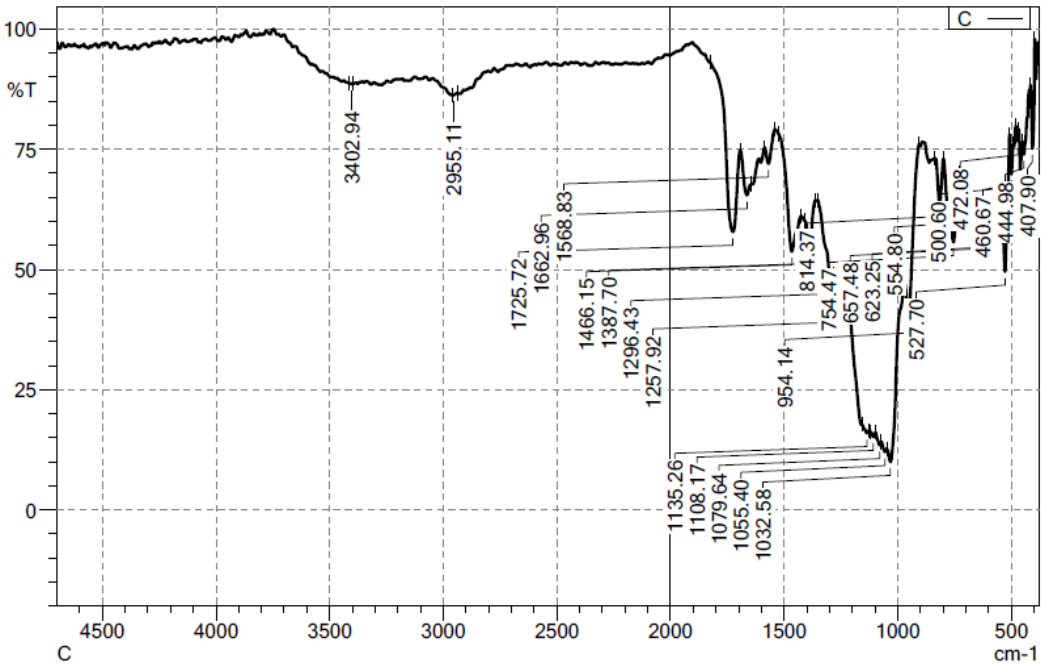
Gambar L.2 Spektra Monolit MMIP A (1:4:1:20)

L.4.4.2. MMIP B



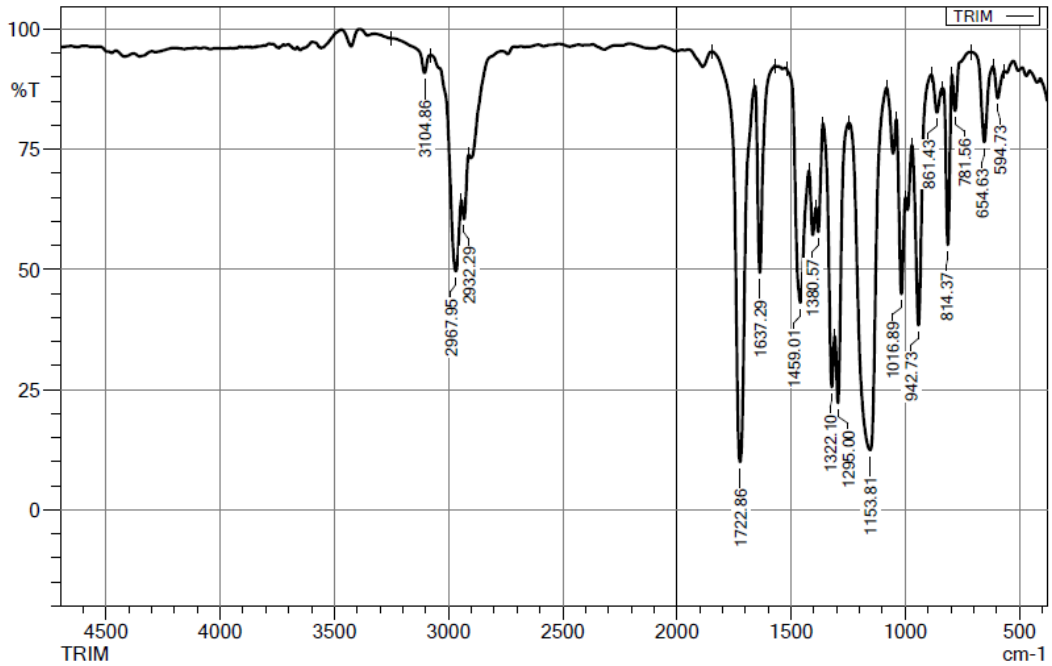
Gambar L.3 Spektra Monolit MMIP B (1:5:1:20)

L.4.4.3. MMIP C



Gambar L.4 Spektra Monolit MMIP C (1:5:1:25)

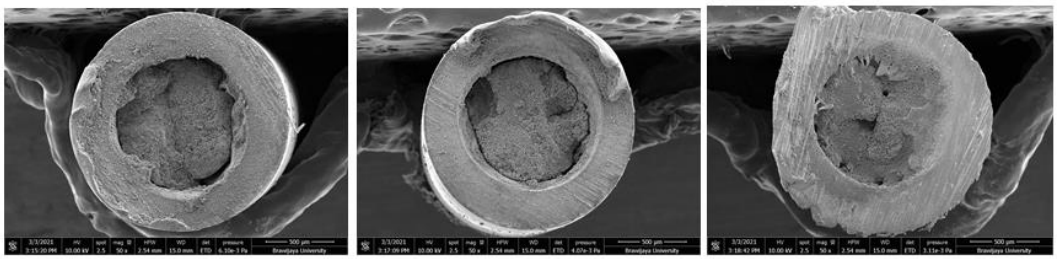
L.4.4.4. TRIM



Gambar L.5 Spektra *Crosslinker* TRIM

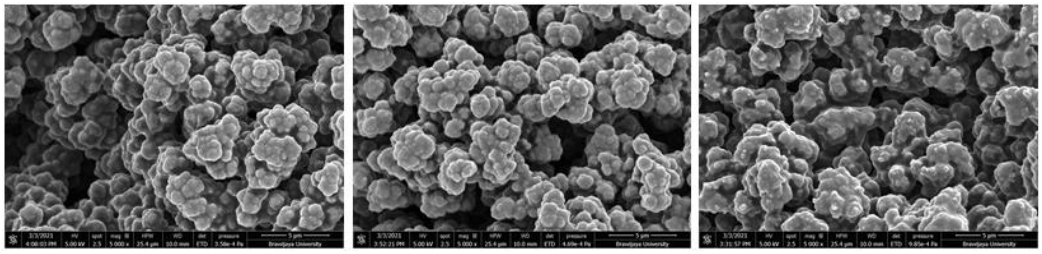
L.4.3. Karakterisasi SEM

L.4.4.1. Overview



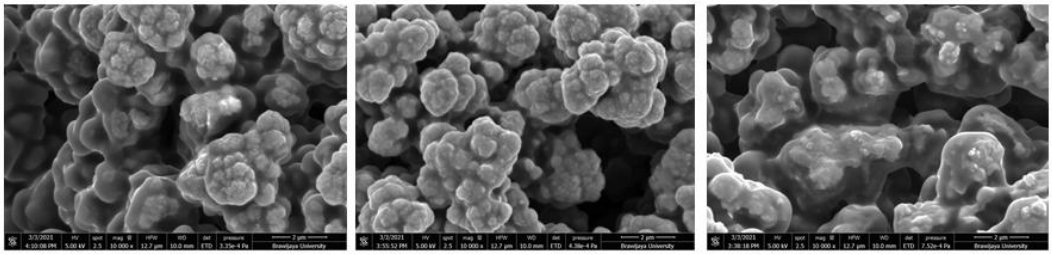
Gambar L.6 Profil SEM dari kiri ke kanan MMIP A, B, dan C dalam keadaan overview

L.4.4.2. Perbesaran 5000 kali



Gambar L.6 Profil SEM dari kiri ke kanan MMIP A, B, dan C dalam perbesaran 5000 kali

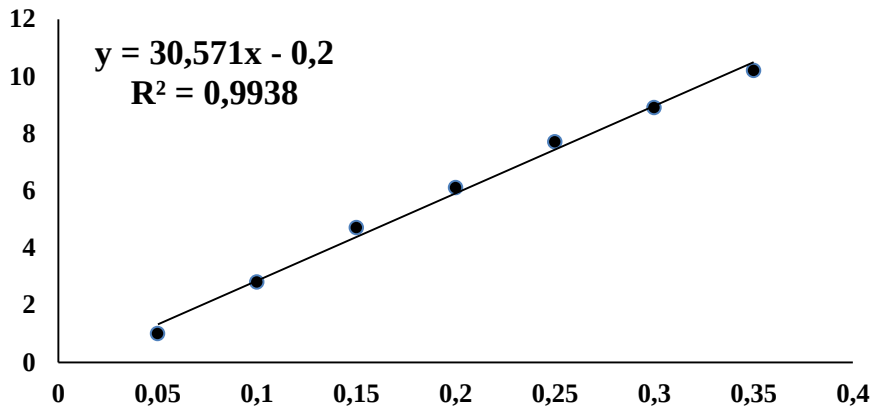
L.4.4.3. Perbesaran 10000 kali



Gambar L.7 Profil SEM dari kiri ke kanan MMIP A, B, dan C dalam perbesaran 10000 kali

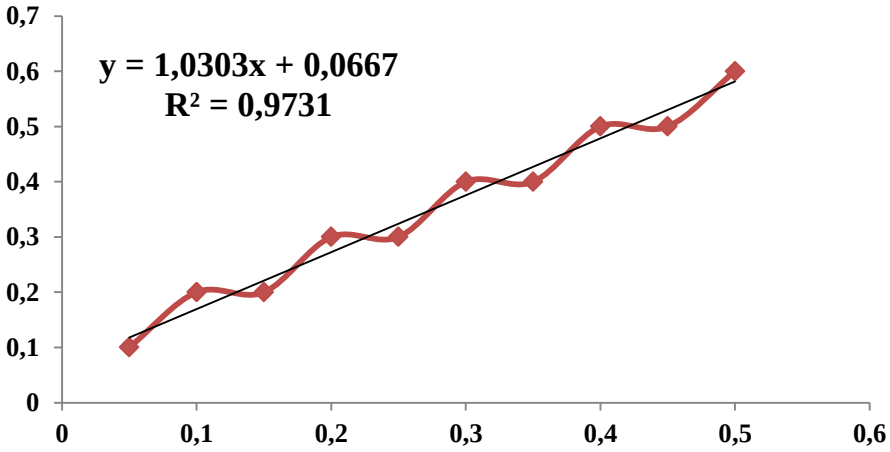
L.4.4. Uji Permeabilitas

L.4.4.1. Monolit MMIP A



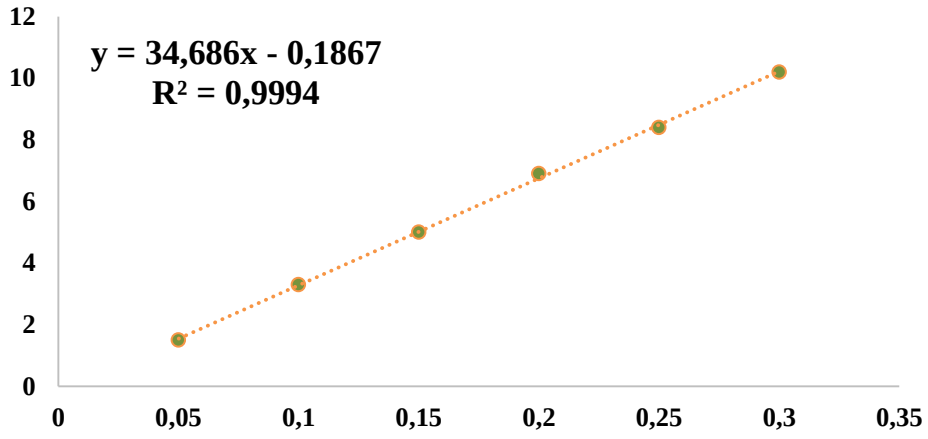
Gambar L.8 Kurva kalibrasi hubungan antara laju alir (x) dan tekanan balik (y) monolit MMIP A

L.4.4.2. Monolit MMIP B



Gambar L.9 Kurva kalibrasi hubungan antara laju alir (x) dan tekanan balik (y) monolit MMIP B

L.4.4.3. Monolit MMIP C



Gambar L.10 Kurva kalibrasi hubungan antara laju alir (x) dan tekanan balik (y) monolit MMIP C

Lampiran 5. Dokumentasi

Proses sonikasi larutan pra-polimerisasi

Proses pemanasan larutan pra-polimeriasi dengan temperatur 60C selama 18 jam

Syringe untuk injeksi larutan pra-polimerisasi ke dalam kolom silicosteel

Proses pencucian monolit MMIP

Larutan pra-polimerisasi ketika ditambahkan logam Co(II)

Salah satu hasil pencucian monolit MMIP sebelum dilakukan analisis UV-Vis