

## Pengaruh Rasio Molar pada Sintesis *Molecularly Imprinted Polymers* (MIPs) terhadap Kinerja Penyerapan Senyawa *Azo Dye*: Suatu Tinjauan Singkat

Yunita Dwi Larasati<sup>1</sup>, Neena Zakia<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Malang, Indonesia.

Corresponding author: [neena.zakia.fmipa@um.ac.id](mailto:neena.zakia.fmipa@um.ac.id)

### Article history

Received: 07 November 2024

Received in revised form: 05  
December 2024

Accepted: 13 December 2024

DOI:

10.17977/um0260v8i22024p006

### Kata-kata kunci:

Rasio molar,

MIPs

Pewarna azo

### Abstrak

Pemisahan pewarna azo telah banyak diteliti dan dikembangkan, karena pemisahan pewarna azo memerlukan metode yang selektif untuk memisahkannya dalam suatu matriks yang kompleks. *Molecularly Imprinted Polymers* (MIPs) salah satu metode pemisahan pewarna azo yang dikembangkan, MIPs merupakan polimer sintesis yang memiliki selektivitas tinggi karena terdapat rongga atau cetakan pada MIPs dengan sifat dan karakteristik yang sama terhadap senyawa target yang akan diserap dan dipisahkan. MIPs disintesis dengan menggunakan template, monomer fungsional, pengikat silang, inisiator dan pelarut porogen. Efektivitas dan selektivitas kinerja adsorpsi MIPs dalam menyerap atau memisahkan suatu senyawa *azo dye* tertentu salah satunya dipengaruhi oleh jenis dan rasio molar komponen yang digunakan. Hal tersebut dapat mempengaruhi nilai kapasitas pengikatan ( $Q$ ) dan faktor pencetakan ( $IF$ ) yang merupakan parameter kinerja suatu MIPs dapat dikatakan baik. Arah tinjauan ini adalah memberikan informasi terkait pengaruh rasio molar komponen yaitu template:monomer:pengikat silang pada sintesis MIPs terhadap kinerja penyerapannya untuk suatu analit yaitu senyawa pewarna azo.

### Abstract

*Separation of azo dyes has been widely studied and developed, because separation of azo dyes requires a selective method to separate them in a complex matrix. Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) is one of the azo dye separation methods developed, MIPs are synthetic polymers that have high selectivity because there are cavities or template in MIPs with the same properties and characteristics as the target compound to be absorbed and separated. MIPs are synthesized using templates, functional monomers, crosslinkers, initiators and porogen solvents. The effectiveness and selectivity of MIPs adsorption performance in absorbing or separating a particular azo dye compound is influenced by the type and molar ratio of the components used. This can affect the binding capacity value ( $Q$ ) and the imprinting factor ( $IF$ ) which are performance parameters of a MIPs can be said to be good. This review can provide information related to the effect of the molar ratio of MIPs components, namely template:monomer, in the synthesis of MIPs on their absorption performance for a particular azo dye target analyte.*

### PENDAHULUAN

Pemisahan pewarna azo dalam suatu matriks yang kompleks dapat dilakukan dengan berbagai metode misal menggunakan teknik fisika maupun kimia seperti oksidasi kimia, presipitasi kimia, adsorpsi, fotokatalisis, pengolahan mikroba atau enzimatik, bahan penyerap alami [1], komposit mineral, koagulasi-flokulasi, iradiasi, teknologi membran, kombinasi proses aerobik dan anaerobik

dan pertukaran ion [2]. Namun, metode-metode tersebut masih memiliki kelemahan dalam efisiensi waktu, rangkaian metode tidak sederhana, selektivitas, dan spesifitas yang diperoleh kurang stabil pada analit target yang ingin dipisahkan. Untuk mengatasi kelemahan tersebut, saat ini telah berkembang tren membuat suatu adsorben berbasis material fungsional yaitu *Molecularly Imprinted Polymers* (MIPs). Penelitian tentang MIPs sudah ada sejak lama, dilakukan oleh Wulff dan Sarahan,

MIPs mulai dikenal dalam lingkup akademis pada awal tahun 1980an sebagai elemen sintesis yang dikenal dalam dunia kimia [3].

MIPs merupakan polimer sintesis yang memiliki selektivitas tinggi karena terdapat rongga atau cetakan pada MIPs dengan sifat dan karakteristik yang sama terhadap senyawa target yang akan diserap dan dipisahkan. Selain itu MIPs dapat bertahan terhadap pelarut organik, tekanan, dan suhu tinggi [4]. MIPs dengan keunggulannya telah menarik banyak minat yang luas serta penerapan MIPs telah dilakukan di berbagai bidang.

Kinerja MIPs dalam menyerap suatu analit target dianalisis berdasarkan afinitas polimer terhadap analit tertentu, spesifisitas bahan yang dicetak, dan interaksi di tempat pengikatan, yang diamati dari studi pemisahannya [5]. Hal tersebut dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu waktu dan suhu yang digunakan saat proses polimerisasi, jenis dan jumlah komponen yang digunakan [6], seperti monomer fungsional, pengikat silang, porogen, metode polimerisasi, inisiator, jenis pelarut. Rasio molar komponen MIPs berperan penting untuk menjaga stabilitas rongga dan matriks polimer. Penggunaan sejumlah besar monomer untuk sintesis MIPs akan meningkatkan interaksi non-kovalen dalam proses polimerisasi dan memengaruhi kemampuan adsorpsi, hal tersebut dapat mengubah faktor pencetakan (IF) [7].

Parameter penting dalam penerapan MIPs meliputi faktor pencetakan (IF), kapasitas pengikatan (Q). Nilai IF didefinisikan sebagai rasio pengikatan templat pada polimer yang dicetak terhadap pengikatannya pada polimer yang tidak dicetak (NIPs), yang merupakan polimer kontrol. Kapasitas pengikatan dihitung sebagai rasio konsentrasi molekul target yang diserap dari larutan uji dibagi dengan konsentrasi awal larutan tersebut.

Sintesis MIPs dengan menggunakan komponen yang tepat merupakan hal yang terpenting untuk menghasilkan nilai yang baik pada parameter-parameter kinerja MIPs tersebut. Interaksi pengikatan antara templat (molekul senyawa yang membentuk cetakan) dan monomer fungsional dapat mempengaruhi sifat serta selektivitas pada situs pengenalan MIPs [8]. Penggunaan rasio molar templat, monomer fungsional, dan pengikat silang juga dapat mempengaruhi efisiensi pengikatan senyawa target pada MIPs [9], [10]. Banyak hal yang telah dipelajari tentang MIPs, kami menyajikan tinjauan

singkat mengenai komponen penyusun MIPs serta pengaruh rasio molar komponen penyusun MIPs yang digunakan berdasarkan parameter eksperimennya seperti IF dan Q. Tinjauan ini diharapkan dapat memberikan gambaran terkait pemilihan komponen serta komposisi yang tepat dalam pengembangan sintesis MIPs secara lebih efisien dan efektif, serta mampu memperbaiki kinerja adsorpsi MIPs untuk senyawa pewarna azo.

## METODE

### Sintesis *Molecularly Imprinted Polymers* (MIPs)

MIPs disintesis melalui beberapa tahap yaitu prapolimerisasi, polimerisasi, dan proses *leaching* untuk membentuk templat atau cetakan. Dalam tahap pra-polimerisasi terjadi interaksi molekul templat dan monomer fungsional untuk membentuk kompleks templat-monomer. Polimerisasi terjadi saat kompleks templat-monomer dikombinasikan dengan pengikat silang dan inisiator dalam porogen yang sesuai [11], melalui ikatan kovalen atau non-kovalen. MIPs dapat terbentuk dengan memadatnya campuran saat proses polimerisasi. Tahap akhir adalah penghilangan molekul templat atau disebut proses *leaching* menggunakan pelarut yang sesuai untuk membentuk cetakan. Keberhasilan sintesis MIPs salah satunya dipengaruhi oleh pemilihan komponen yang digunakan. Adapun komponen penyusun MIPs yaitu:

#### 1. Molekul Templat

Peran templat dalam pembentukan MIPs adalah untuk membentuk cetakan dengan terikat pada monomer fungsional. Gugus fungsional dari templat, seperti amino, karboksil, hidroksil, amida, dan ester, juga memiliki peran penting dalam kinerja MIPs [12]. Gugus fungsional akan mempermudah penyiapan MIPs berkinerja tinggi karena terbentuk kompleks molekul yang lebih stabil. Polimer yang membentuk ikatan hidrogen dengan monomer fungsional memiliki selektivitas dan afinitas tinggi karena kontribusi ikatan hidrogen terhadap arah, bentuk, ukuran, dan kekuatan dari MIPs terhadap molekul target yang sesuai dengan templat [13].

#### 2. Monomer Fungsional

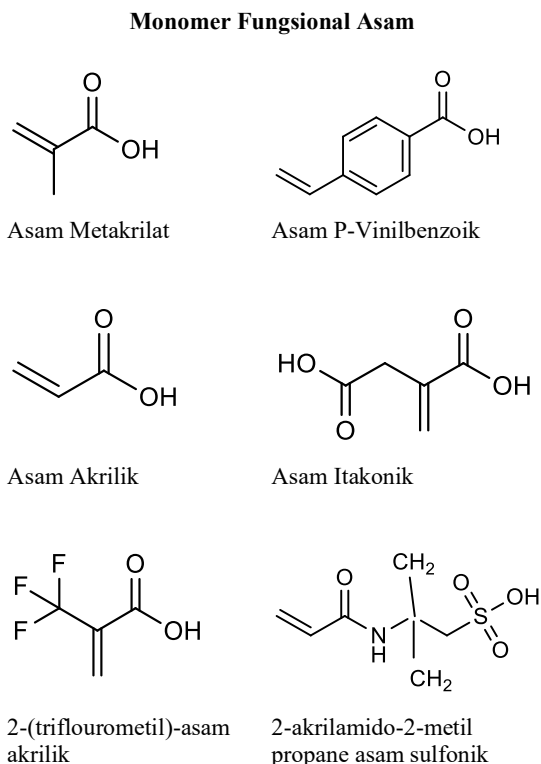
Monomer fungsional merupakan salah satu komponen yang berperan penting dalam pembentukan MIPs. Monomer fungsional dapat menghasilkan rongga spesifik yang dirancang untuk molekul cetakan, karena pada saat proses pra-

polimerisasi MIPs, monomer fungsional akan berinteraksi dengan molekul cetakan [14].

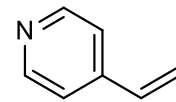
Jumlah penggunaan monomer fungsional yang diperlukan dalam pembentukan MIPs cukup tinggi untuk memastikan kapasitas pengikatan yang tinggi dari molekul templat [15]. Penggunaan monomer fungsional yang terlalu tinggi, biasanya dapat menghasilkan situs interaksi yang lebih *non*-spesifik [16]. Penggunaan proporsi monomer dan templat yang benar dalam proses pra-polimerisasi akan mengarah pada pembentukan banyak situs afinitas tinggi [15]. Jenis monomer fungsional yang umum digunakan yaitu monomer fungsional asam, basa, dan netral seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

### 3. Pengikat Silang

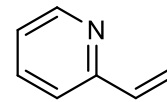
Peran pengikat silang dalam pembentukan MIPs adalah dapat mempengaruhi sifat fisik polimer pada MIPs. Pengikat silang dapat mengontrol karakteristik morfologi menstabilkan sisi ikatan struktur tiga dimensi, kekakuan optimal, dan ketahanan MIPs [17].



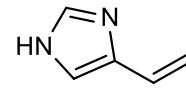
### Monomer Fungsional Basa



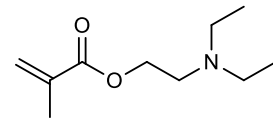
4-Vinilpiridin



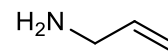
2-Vinilpiridin



4-vinylimidazol

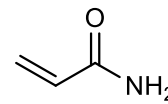


2-N,N-(diethylamino)etil metakrilat

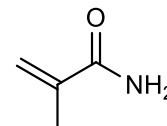


Alilamina

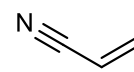
### Monomer Fungsional Netral



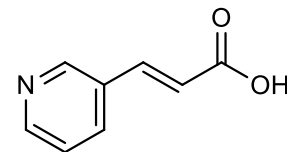
akrilamida



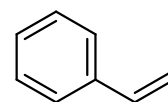
metakrilamida



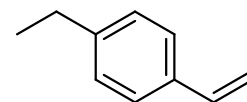
akrilonitril



Trans-3-(3-piridil)-asam akrilik



Stiren

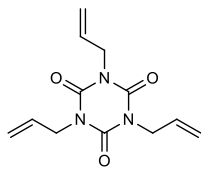


4-Etilstiren

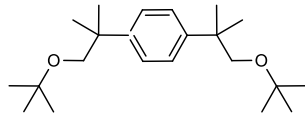
**Gambar 1.** Struktur Kimia Monomer Fungsional Yang Digunakan dalam Sintesis MIPs.

Penggunaan pengikat silang dengan jumlah yang sedikit menghasilkan sifat MIPs yang tidak stabil secara mekanis, akan tetapi penggunaan pengikat silang dengan jumlah yang terlalu tinggi dapat mengurangi jumlah situs pengenalan terhadap molekul templat pada MIPs [18][12]. Pengikat silang yang umum digunakan dalam pembentukan MIPs dapat dilihat pada Gambar 2.

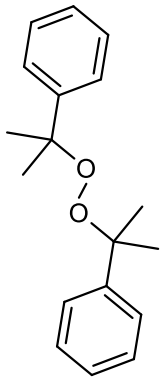
### Pengikat Silang yang Digunakan pada Metode Pencetakan Kovalen



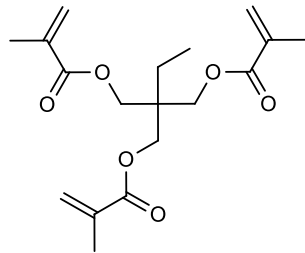
Triallyl isosianurat



Bis-(1-(tert-butylperoksi)-1-metiletil)-benzen

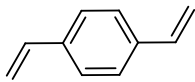


Dicumil Peroksida

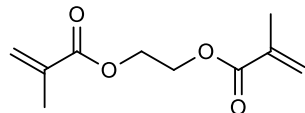


trimetilolpropana trimetakrilat

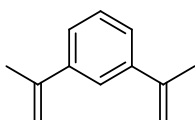
### Pengikat Silang yang Digunakan pada Metode Pencetakan Non-Kovalen



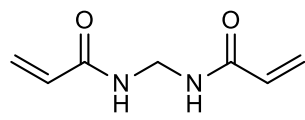
Divinil benzena



Etilen glikol dimetakrilat



1,3-diisopropelyn benzena



N,N'-metilendiakrilamida

**Gambar 2.** Struktur Kimia Pengikat Silang yang Digunakan dalam Sintesis MIPs.

#### 4. Pelarut Porogen

Pelarut porogen berfungsi sebagai media untuk reaksi dan memiliki efek signifikan pada interaksi templat-monomer, yang merupakan salah satu komponen penting yang harus dipertimbangkan dalam pembuatan MIPs. Pelarut harus berinteraksi dan mampu melarutkan semua bahan awal tetapi

tidak boleh terlalu banyak mengganggu selama proses polimerisasi [15]. Pembentukan MIPs biasanya dilakukan menggunakan pelarut organik untuk meningkatkan ikatan hidrogen dan interaksi elektrostatik antara templat dan monomer [19]. Polaritas pelarut yang digunakan dapat mempengaruhi interaksi templat-monomer. Pelarut yang kurang polar mendorong pembentukan kompleks fungsional templat-monomer, sedangkan pelarut yang lebih polar mengganggu interaksi dalam kompleks fungsional templat-monomer yang terbentuk [10], dalam sistem interaksi nonkovalen. Untuk metode pencetakan *non*-kovalen, porogen organik *non*-polar atau kurang polar, seperti toluena, asetonitril, atau kloroform, digunakan untuk memperoleh efisiensi pencetakan yang baik [18].

#### 5. Inisiator

Pembentukan MIPs biasanya dilakukan oleh radikal bebas dengan menggunakan berbagai metode seperti polimerisasi, fotopolimerisasi atau elektropolimerisasi. Metode yang umum digunakan dalam pembentukan MIPs yaitu polimerisasi radikal bebas. Ada beberapa jenis inisiator yang umum digunakan seperti azobisisobutyronitril (AIBN), azobisdimetilvaleronitril (ADVN), benzoil peroksida (BPO), dimetil asetal benzil (BDK), dan kalium persulfat (KPS) [20][21].

### HASIL DAN PEMBAHASAN

*Molecularly Imprinted Polymers* (MIPs) disintesis dengan rongga atau situs pengenalan spesifik untuk mengenali molekul tertentu yang akan dipisahkan. MIPs telah digunakan pada berbagai bidang seperti pengenalan atau pemisahan suatu molekul untuk uji imuno, sensor dan pemisahan (sebagai media ekstraksi fasa padat, dan fasa diam kromatografi). Pemilihan MIPs disebabkan oleh MIPs dapat mencapai selektifitas yang tinggi karena mampu mengurangi interfensi serta efek matriks sampel. Penggunaan MIPs dalam SPE (*Solid Phase Extraction*) sebagai sorben dapat meningkatkan selektivitas, sensitivitas, dan reproduktifitas dalam pemisahan senyawa target pada matriks sampel yang kompleks. *Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction* (MISPE) adalah aplikasi MIPs yang paling canggih untuk ekstraksi selektif atau untuk membersihkan analit target dari berbagai jenis sampel [22], [23]. MISPE umumnya digabungkan dengan HPLC atau GC untuk menentukan analit target, elektroforesis kapiler

(CE) juga merupakan instrumentasi yang umum mengingat resolusinya yang tinggi, pemisahan yang cepat, serta penggunaan sampel dan reagen yang sedikit [24], [25].

Pengembangan aplikasi MIPs lebih lanjut dapat ditentukan kinerjanya melalui tingginya nilai IF, kapasitas pengikatan target, dan selektivitas situs target untuk mengevaluasi kinerja pada MIPs yang lebih baik. Hal tersebut bergantung pada karakteristik dan jumlah templat, monomer fungsional, serta pengikat silang yang digunakan, sehingga dapat membentuk suatu kompleks antara monomer fungsional dan molekul target yang kemudian membentuk situs pengenalan molekul yang spesifik [26].

### Imprinting Factor (IF)

Nilai IF merupakan salah satu faktor penting yang digunakan untuk menilai kinerja MIPs. IF menunjukkan kekuatan interaksi polimer yang terjadi terhadap molekul target. IF melibatkan sifat pengenalan spesifik MIPs dan polimer *Non-Imprinted Polymers* (NIPs) terhadap target tertentu. Nilai IF dihitung dari kapasitas adsorpsi ( $Q$ ) MIPs dengan NIPs, dengan menggunakan persamaan 1:

$$IF = \frac{Q_{MIPs}}{Q_{NIPs}} \quad (1)$$

dimana  $Q_{MIPs}$  menunjukkan kapasitas adsorpsi MIPs dan  $Q_{NIPs}$  menunjukkan kapasitas adsorpsi NIPs [27].

Nilai IF tidak terdapat nilai maksimum, akan tetapi nilai IF harus lebih besar dari 1. Nilai IF sebesar 1 menyiratkan bahwa tidak ada perbedaan dalam pengenalan analit antara MIPs dan NIPs. Namun jika nilainya lebih besar dari 1, maka selektivitas MIPs lebih baik daripada NIPs [28]. IF dapat digunakan untuk menentukan dan membedakan interaksi yang terbentuk antara MIPs dan target. IF menunjukkan ikatan molekuler yang terjadi antara MIPs dan target, bukan ikatan fisik. Nilai IF lebih besar 1 secara tidak langsung menunjukkan bahwa MIPs mempunyai rongga tertentu, sedangkan NIPs tidak mempunyai rongga dengan bentuk dan ukuran, serta situs aktif seperti halnya MIPs. Senyawa target akan terikat melalui situs yang spesifik, sedangkan NIPs dalam mengikat molekul senyawa target melalui ikatan nonspesifik. Interaksi molekuler yang terbentuk

antara MIPs dan target bergantung pada pengikatan antara gugus fungsi dan selektivitas monomer fungsional. Nilai IF dapat menginterpretasikan kinerja MIPs dalam hal analisis pemisahan karena merupakan nilai kapasitas adsorpsi untuk templat yang terikat pada MIPs.

Pada beberapa penelitian MIPs dalam penyerapan senyawa *azo dye* menunjukkan hasil bahwa IF dapat dipengaruhi oleh rasio molar komponen pembentukan MIPs. Tabel 1 menunjukkan pengaruh rasio molar komponen templat (T), monomer (M), dan pengikat silang (PS) terhadap nilai IF, kapasitas adsorpsi ( $Q$ ), dan % efisiensi adsorpsi. Shafqat *et al* [29], mensintesis MIPs untuk menghilangkan *azo dye Congo red* dengan menggunakan monomer fungsional MAA dan pengikat silang EGDMA pada rasio molar templat : monomer : pengikat silang yang digunakan adalah 0,1 : 4 : 20 (MIPs 1), 0,1 : 6 : 20 (MIPs 2), dan 0,1 : 8 : 20 (MIPs 3). MIPs 1 memiliki IF tertinggi 2,80 dibandingkan dengan MIPs 2 (IF 2,68) dan MIPs 3 (IF 2,53). Peningkatan konsentrasi monomer fungsional serta pengikat silang akan menurunkan efisiensi penyerapan target pada MIPs, sehingga nilai IF menjadi kecil karena agregasi partikel polimer, dengan konsekuensi penurunan adsorpsi. Peningkatan konsentrasi polimer mengurangi situs pengikatan yang dapat ditempati (lebih sedikit situs pengikatan yang tersedia). Fenomena ini menurunkan efisiensi penghilangan. MIPs 1 secara efektif menyerap *Congo red* dari sampel air yang sumbernya tidak sama (air sungai, air sumur, dan air destilasi), dengan efisiensi penyerapan hingga 90%.

Shafqat *et al* [30], mensintesis MIPs untuk menghilangkan metil merah dalam media berair dengan menggunakan monomer fungsional asam akrilik (AA) dan pengikat silang EGDMA. Metode yang digunakan ialah polimerisasi presipitasi pendekatan non kovalen. Rasio molar yang digunakan ialah: 0,1 : 1 : 16 (MIPs 1), 0,1 : 2 : 16 (MIPs 2), dan 0,1 : 3 : 16 (MIPs 3). Nilai IF diperoleh MIPs 1 sebesar 3,75, dengan efisiensi adsorpsi tertinggi yaitu 90,75%. Hal tersebut menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi monomer dapat menurunkan situs pengikatan dan nilai IF pada MIPs. MIPs 1 secara efisien menghilangkan metil merah dalam media air suling, air keran, dan air sungai.

**Tabel 1.** Pengaruh Rasio Molar Templat (T), Monomer (M), dan Pengikat Silang (PS) terhadap Nilai IF, Kapasitas Adsorpsi (Q), dan % Efisiensi Adsorpsi

T	M	PS	Rasio Molar	IF	Q (mg/g)	% efisiensi adsorpsi (%)	Rujukan
<i>Congo Red</i>	MAA	EGDMA	0,1:4:20	2,80		97,12	[29]
			0,1:6:20	2,68		93,04	
			0,1:8:20	2,53		87,50	
Metil Merah	AA	EGDMA	0,1:1:16	3,75		90,75	[30]
			0,1:2:16	-		86,42	
			0,1:3:16	-		85,63	
<i>Metanil Yellow</i>	MAA	EGDMA	1:4:20	6,83		88,10 - 92,76	[31]
			1:8:20	3,74			
			1:12:20	1,92			
<i>Acid Green 16</i>	1-vinilimidazol	AIBN	1:4:20	6,91		100%	[32]
			0,1:1:11	4,64		92 - 98%	[33]
<i>Brilliant Green</i>	MAA	EGDMA	1:4:20	2,53		99%	[34]
			1:6:6	1,5			[35]
<i>Sunset Yellow</i>	DMC	EGDMA	1:6:6	1,9			
			1:2:10				[39]
			1:4:10	12,64	144,6		
			1:4:20				
			1:6:10				

Arabkhani *et al* [31], mensintesis MIPs untuk memisahkan *Metanil Yellow* dalam sampel kunyit dengan menggunakan *Metanil Yellow* (MY) sebagai templat, MAA, EGDMA, dan AIBN, masing-masing sebagai monomer fungsional, pengikat silang, dan inisiator. Sintesis MIPs dilakukan dengan metode polimerisasi presipitasi dengan rasio molar yang digunakan yaitu: 1:4:20, 1:8:20, 1:12:20 yang menghasilkan IF masing-masing 6,83; 3,74; dan 1,92. IF tertinggi dihasilkan oleh MIPs dengan rasio molar 1:4:20. MIPs yang dipelajari dikembangkan untuk metode ekstraksi fase padat digunakan untuk menentukan MY dalam sampel kunyit sebanyak 0,1-10 mg/kg dan menunjukkan pemulihan 88,10 - 92,76%.

Foguel *et al* [32], mensintesis MIPs untuk pengembangan sensor biomimetik dengan transduksi optik menggunakan *Acid Green 16* (AG

16) sebagai *template*, 1-vinilimidazol sebagai monomer fungsional, dan AIBN sebagai inisiator. Rasio molar yang digunakan adalah 1:4:20 menghasilkan IF sebesar 6,91, menunjukkan pengikatan ulang 83% dan *recovery* mendekati 100%. Komponen yang sama digunakan dalam penelitian Mortari *et al* [33], mensintesis MIPs dengan teknik ruah (*bulk*) langsung ke permukaan serat optik yang digunakan sebagai transduser dalam sensor optik menggunakan AG 16 sebagai templat dengan rasio molar 0,1:1:11 menghasilkan nilai IF sebesar 4,64 dengan nilai RSD kurang dari 4% dan *recovery* 92-98% (percobaan dilakukan dengan triplo).

Luna Quinto M *et al* [34], mensintesis MIPs untuk penyerapan secara selektif pewarna *Brilliant Green* (BG) pada limbah sungai dan industri tekstil. MIPs disintesis dengan menggunakan BG sebagai

templat, MAA sebagai monomer fungsional, EGDMA sebagai pengikat silang dan AIBN sebagai inisiator. Rasio molar templat:monomer fungsional:pengikat silang MIPs yaitu 1:4:20 diperoleh IF sebesar 2,53. MIPs mampu menyerap BG hampir 100% dalam sampel air sungai yang dicampur dengan bahan kimia dan limbah industri dengan *recovery* 99%. Di sisi lain, Ferchichi *et al* [35], juga mensintesis MIPs berdasarkan biomaterial selulosa untuk penyerapan BG yang efisien menggunakan bahan yang sama akan tetapi, penulis juga mensintesis MIPs menggunakan monomer fungsional yang berbeda yaitu AA dan rasio molar yang digunakan 1:6:6, MIPs MAA menghasilkan IF sebesar 1,5 dan MIPs AA menghasilkan IF sebesar 1,9. Hal tersebut terjadi karena rongga atau tempat pengikatan BG pada MIPs AA lebih banyak terbentuk dan monomer fungsional asam lemah mungkin lebih disukai gugus anionik karboksilat pada templat sehingga dapat memberikan selektivitas yang lebih tinggi dibandingkan MIPs MAA.

#### 1. Studi Pengikatan Kembali

Kinerja MIPs dapat diketahui dari evaluasi pengikatan kembali molekul yang menyerupai templat. Parameter untuk kinerja ini adalah nilai kapasitas adsorpsinya, yang menunjukkan kemampuan maksimum suatu MIPs untuk mengikat molekul target (*template*) dalam kondisi tertentu. MIPs harus memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi dalam mengikat molekul target [36]. Adsorben dengan nilai kapasitas adsorpsi tinggi sangat diinginkan di bidang industri. Oleh karena itu, sejumlah kecil adsorben cukup untuk melakukan pemisahan dan pemurnian sehingga pelarut, energi, biaya, dan limbah diminimalkan [37]. Kapasitas adsorpsi dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2:

$$Q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (2)$$

dimana  $C_i$  adalah konsentrasi awal analit,  $C_f$  adalah konsentrasi kesetimbangan analit dalam larutan,  $m$  merupakan massa polimer, dan  $V$  merupakan volume larutan [38]

Zhang *et al* [39], mensintesis MIPs untuk penyerapan *Sunset yellow*. MIPs disintesis dengan menggunakan *Sunset yellow* sebagai templat atau cetakan, menggunakan monomer fungsional [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (DMC), EGDMA sebagai pengikat silang, dan AIBN sebagai inisiator. Proses sintesis MIPs

dilakukan dengan metode polimerisasi presipitasi. Untuk mendapatkan efisiensi pencetakan yang bagus, maka dilakukan berbagai variasi rasio molar yaitu 1:2:10, 1:4:10, 1:4:20, dan 1:6:10, serta dievaluasi kapasitas adsorpsinya.

Kapasitas adsorpsi dari MIPs yang disintesis meningkat seiring dengan jumlah monomer fungsional DMC yang digunakan. Hal tersebut menunjukkan bahwa peningkatan monomer dapat memberikan pembentukan situs pengenalan (*recognition sites*) MIPs *Sunset Yellow* yang lebih baik. Situs pengenalan yang spesifik akan menyebabkan afinitas senyawa target dalam rongga cetakan kemungkinannya lebih besar, yang ditunjukkan dengan nilai kapasitas adsorpsi dan nilai IF-nya yang besar. Kapasitas adsorpsi maksimum diperoleh saat rasio molar SY:DMC:EGDMA adalah 1:4:10, dengan kapasitas mencapai 144,6 mg/g. Jumlah DMC yang ditingkatkan, dari penelitian menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi mengalami penurunan. Kemungkinan penyebabnya adalah terjadinya asosiasi diri dari kelebihan DMC. Peningkatan EGDMA juga menurunkan kapasitas adsorpsi. Hal ini dimungkinkan karena kelebihan EGDMA meningkatkan kekakuan struktural dan halangan sterik dari MIPs *Sunset yellow* sehingga menyebabkan molekul *Sunset yellow* terikat lebih kuat dan masuk rongga terlalu dalam, sehingga sulit untuk dihilangkan.

Rasio molar yang digunakan untuk penelitian lebih lanjut adalah 1:4:10, karena memiliki nilai kapasitas adsorpsi lebih tinggi yaitu 144,6 mg/g dan diperoleh koefisien selektivitas relatif antara tartrazin dan karmin terhadap *Sunset yellow* masing-masing adalah 9,77 dan 12,64, sehingga menunjukkan bahwa pada rasio molar 1:4:10 MIPs dapat menyerap *sunset yellow* lebih selektif dibandingkan dengan pewarna azo yang lainnya.

#### KESIMPULAN

Dalam tinjauan ini menunjukkan bahwa rasio antara templat, monomer fungsional, dan pengikat silang dalam proses preparasi dapat mempengaruhi sifat MIPs seperti afinitas pengikatan target dan efisiensi pencetakan target. Penggunaan monomer fungsional yang rendah dapat menurunkan situs pengikatan pada polimer yang disintesis karena pembentukan kompleks antara templat dan monomer fungsional yang lebih sedikit, sedangkan penggunaan monomer fungsional yang tinggi dapat mengurangi selektivitas. Pengikat silang juga dapat

mempengaruhi selektivitas dan kapasitas adsorpsi pada MIPs. Penggunaan pengikat silang yang sedikit dapat menyebabkan bentuk rongga cetakan tidak stabil, sedangkan penggunaan pengikat silang yang tinggi dapat mengurangi jumlah situs pengenalan dalam MIPs. Pada tinjauan ini rasio molar komponen MIPs yang tepat akan memberikan kinerja yang lebih efisien dan selektif. Rasio molar komponen MIPs dari beberapa tinjauan menunjukkan penyerapan dan proses pencetakan terjadi secara optimal umumnya diperoleh pada rasio templat:monomer fungsional:pengikat silang adalah 1:4:20. Rasio molar komponen penyusun MIPs merupakan salah satu faktor yang dapat memperbaiki kinerja dari MIPs, sehingga perlu kajian studi lebih lanjut mengingat setiap komponen penyusun MIPs mempunyai karakteristik interaksi yang berlainan terhadap senyawa target yang berbeda.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] V. S. Munagapati, V. Yarramuthi, Y. Kim, K. M. Lee, and D.-S. Kim, "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 148, pp. 601–607, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.075.
- [2] S. Salahi, M. Parvini, and M. Ghorbani, "Equilibrium Studies in Adsorption of Hg(II) from Aqueous Solutions using Biocompatible Polymeric Polypyrrole-Chitosan Nanocomposite," *Polycycl Aromat Compd*, vol. 34, no. 3, pp. 225–236, May 2014, doi: 10.1080/10406638.2014.886077.
- [3] G. Wulff, A. Sarhan, and K. Zabrocki, "Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates," *Tetrahedron Lett*, vol. 14, no. 44, pp. 4329–4332, Jan. 1973, doi: 10.1016/S0040-4039(01)87213-0.
- [4] L. M. Madikizela, P. S. Mdluli, and L. Chimuka, "Experimental and theoretical study of molecular interactions between 2-vinyl pyridine and acidic pharmaceuticals used as multi-template molecules in molecularly imprinted polymer," *React Funct Polym*, vol. 103, pp. 33–43, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.017.
- [5] C. Liu, L. Shang, H.-T. Yoshioka, B. Chen, and K. Hayashi, "Preparation of molecularly imprinted polymer nanobeads for selective sensing of carboxylic acid vapors," *Anal Chim Acta*, vol. 1010, pp. 1–10, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.aca.2018.01.004.
- [6] E. V. Piletska, A. R. Guerreiro, M. J. Whitcombe, and S. A. Piletsky, "Influence of the Polymerization Conditions on the Performance of Molecularly Imprinted Polymers," *Macromolecules*, vol. 42, no. 14, pp. 4921–4928, Jul. 2009, doi: 10.1021/ma900432z.
- [7] E. Yilmaz, K. Mosbach, and K. Haupt, "Influence of functional and cross-linking monomers and the amount of template on the performance of molecularly imprinted polymers in binding assays," *Analytical Communications*, vol. 36, no. 5, pp. 167–170, 1999, doi: 10.1039/a901339c.
- [8] E. Turiel and A. M. Esteban, "Molecularly imprinted polymers," in *Solid-Phase Extraction*, Elsevier, 2020, pp. 215–233. doi: 10.1016/B978-0-12-816906-3.00008-X.
- [9] A. N. Hasanah, N. Safitri, A. Zulfa, N. Neli, and D. Rahayu, "Factors Affecting Preparation of Molecularly Imprinted Polymer and Methods on Finding Template-Monomer Interaction as the Key of Selective Properties of the Materials," *Molecules*, vol. 26, no. 18, p. 5612, Sep. 2021, doi: 10.3390/molecules26185612.
- [10] M. Włoch and J. Datta, "Synthesis and polymerisation techniques of molecularly imprinted polymers," 2019, pp. 17–40. doi: 10.1016/bs.coac.2019.05.011.
- [11] F. Chen, + ; Yang, Z.; Tang, and Y. ; Wang, "Selective Extraction and Determination of Di(2-ethylhexyl) Phthalate in Aqueous Solution by HPLC Coupled with Molecularly Imprinted Solid-phase Extraction," 2017.
- [12] M. I. Malik, H. Shaikh, G. Mustafa, and M. I. Bhangar, "Recent Applications of Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry," *Separation & Purification Reviews*, vol. 48, no. 3, pp. 179–219, Jul. 2019, doi: 10.1080/15422119.2018.1457541.
- [13] S. Li, Y. Ge, A. Piletsky, and J. Lunec, *Molecularly Imprinted Sensors: Overview and Applications*, 1st ed., vol. 1. Elsevier, 2021.

- [14] G. Vasapollo *et al.*, “Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective,” *Int J Mol Sci*, vol. 12, no. 9, pp. 5908–5945, Sep. 2011, doi: 10.3390/ijms12095908.
- [15] A. Anene, R. Kalfat, Y. Chevalier, and S. Hbaieb, “Design of Molecularly Imprinted Polymeric Materials: The Crucial Choice of Functional Monomers,” *Chemistry Africa*, vol. 3, no. 3, pp. 769–781, Sep. 2020, doi: 10.1007/s42250-020-00180-1.
- [16] L. A. Barros, R. Custodio, and S. Rath, “Design of a New Molecularly Imprinted Polymer Selective for Hydrochlorothiazide Based on Theoretical Predictions Using Gibbs Free Energy,” *J Braz Chem Soc*, 2016, doi: 10.5935/0103-5053.20160126.
- [17] M. Marć and P. P. Wiczorek, “Introduction to MIP synthesis, characteristics and analytical application,” 2019, pp. 1–15. doi: 10.1016/bs.coac.2019.05.010.
- [18] L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, and J. Li, “Molecular imprinting: perspectives and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 8, pp. 2137–2211, 2016, doi: 10.1039/C6CS00061D.
- [19] F. Shen, Q. Zhang, and X. Ren, “A triple-function zwitterion for preparing water compatible diclofenac imprinted polymers,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 1, pp. 183–186, 2015, doi: 10.1039/C4CC04739G.
- [20] L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, and J. Li, “Molecular imprinting: perspectives and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 8, pp. 2137–2211, 2016, doi: 10.1039/C6CS00061D.
- [21] P. Regal, M. Díaz-Bao, R. Barreiro, A. Cepeda, and C. Fente, “Application of molecularly imprinted polymers in food analysis: clean-up and chromatographic improvements,” *Open Chem*, vol. 10, no. 3, pp. 766–784, Jun. 2012, doi: 10.2478/s11532-012-0016-3.
- [22] A. Azizi and C. S. Bottaro, “A critical review of molecularly imprinted polymers for the analysis of organic pollutants in environmental water samples,” *J Chromatogr A*, vol. 1614, p. 460603, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.chroma.2019.460603.
- [23] K. Demeestere, M. Petrović, M. Gros, J. Dewulf, H. Van Langenhove, and D. Barceló, “Trace analysis of antidepressants in environmental waters by molecularly imprinted polymer-based solid-phase extraction followed by ultra-performance liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 396, no. 2, pp. 825–837, Jan. 2010, doi: 10.1007/s00216-009-3270-2.
- [24] X. Zhang, S. Xu, Y.-I. Lee, and S. A. Soper, “LED-induced in-column molecular imprinting for solid phase extraction/capillary electrophoresis,” *Analyst*, vol. 138, no. 10, p. 2821, 2013, doi: 10.1039/c3an00257h.
- [25] M. I. Malik, H. Shaikh, G. Mustafa, and M. I. Bhangar, “Recent Applications of Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry,” *Separation & Purification Reviews*, vol. 48, no. 3, pp. 179–219, Jul. 2019, doi: 10.1080/15422119.2018.1457541.
- [26] J. Sardar *et al.*, “Synthesis of Polymerizable Ionic Liquid Monomer and Its Characterization,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 111, p. 012021, Jan. 2016, doi: 10.1088/1757-899X/111/1/012021.
- [27] A. Poma, A. Guerreiro, M. J. Whitcombe, E. V. Piletska, A. P. F. Turner, and S. A. Piletsky, “Solid-Phase Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles with a Reusable Template–‘Plastic Antibodies,’” *Adv Funct Mater*, vol. 23, no. 22, pp. 2821–2827, Jun. 2013, doi: 10.1002/adfm.201202397.
- [28] R. J. Ansell, “Characterization of the Binding Properties of Molecularly Imprinted Polymers,” 2015, pp. 51–93. doi: 10.1007/10\_2015\_316.
- [29] S. R. Shafqat, S. A. Bhawani, S. Bakhtiar, and M. N. M. Ibrahim, “Synthesis of molecularly imprinted polymer for removal of Congo red,” *BMC Chem*, vol. 14, no. 1, Apr. 2020, doi: 10.1186/s13065-020-00680-8.
- [30] S. R. Shafqat, S. A. Bhawani, S. Bakhtiar, M. N. M. Ibrahim, and S. S. Shafqat, “Template-assisted synthesis of molecularly imprinted

- polymers for the removal of methyl red from aqueous media,” *BMC Chem*, vol. 17, no. 1, p. 46, May 2023, doi: 10.1186/s13065-023-00957-8.
- [31] S. Arabkhani, S. Pourmoslemi, and A. Larki Harchegani, “Rapid determination of metanil yellow in turmeric using a molecularly imprinted polymer dispersive solid-phase extraction and visible light spectrophotometry,” *Food Chem*, vol. 380, p. 132120, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132120.
- [32] M. V. Foguel, N. T. B. Pedro, M. V. B. Zaroni, and M. del P. T. Sotomayor, “Molecularly Imprinted Polymer (MIP): A Promising Recognition System for Development of Optical Sensor for Textile Dyes,” *Procedia Technology*, vol. 27, pp. 299–300, 2017, doi: 10.1016/j.protcy.2017.04.123.
- [33] B. Mortari, S. Khan, A. Wong, R. A. Fireman Dutra, and M. D. P. Taboada Sotomayor, “Next generation of optodes coupling plastic antibody with optical fibers for selective quantification of Acid Green 16,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 305, p. 127553, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127553.
- [34] M. Luna Quinto *et al.*, “Development and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer for the Selective Removal of Brilliant Green Textile Dye from River and Textile Industry Effluents,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 18, p. 3709, Sep. 2023, doi: 10.3390/polym15183709.
- [35] K. Ferchichi, N. Jaoued-Grayaa, J. Kallel, N. Amdouni, Y. Chevalier, and S. Hbaieb, “Selection of the functional monomer for molecularly imprinted polymers based on cellulosic biomaterial for efficient recognition of Brilliant Green,” *Polymer Bulletin*, vol. 81, no. 11, pp. 9611–9639, Jul. 2024, doi: 10.1007/s00289-024-05161-9.
- [36] A. Nematollahzadeh *et al.*, “High-Capacity Hierarchically Imprinted Polymer Beads for Protein Recognition and Capture,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 2, pp. 495–498, Jan. 2011, doi: 10.1002/anie.201004774.
- [37] I. Chianella, K. Karim, E. V. Piletska, C. Preston, and S. A. Piletsky, “Computational design and synthesis of molecularly imprinted polymers with high binding capacity for pharmaceutical applications—model case: Adsorbent for abacavir,” *Anal Chim Acta*, vol. 559, no. 1, pp. 73–78, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.aca.2005.11.068.
- [38] E. N. Ndunda, “Molecularly imprinted polymers—A closer look at the control polymer used in determining the imprinting effect: A mini review,” *Journal of Molecular Recognition*, vol. 33, no. 11, Nov. 2020, doi: 10.1002/jmr.2855.
- [39] Y. Zhang, Z. Xie, X. Teng, and J. Fan, “Synthesis of molecularly imprinted polymer nanoparticles for the fast and highly selective adsorption of sunset yellow,” *J Sep Sci*, vol. 39, no. 8, pp. 1559–1566, Apr. 2016, doi: 10.1002/jssc.201501295.