

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Polimer

Polimer adalah molekul besar yang tersusun atas monomer-monomer sederhana. Polimer berasal dari bahasa Yunani, yaitu *poly* yang berarti banyak, dan *mer* yang berarti bagian. Polimer terbentuk dari monomer-monomer yang terikat secara bersama, sehingga membentuk beberapa unit kimia yang berulang secara terus menerus (Stevens, 2000). Monomer yang tersusun dihubungkan melalui ikatan kovalen satu sama lain melalui pelepasan molekul air, sehingga dapat pula disebut sebagai reaksi hidrasi (Saunders, 1998).

Polimer sebenarnya sudah ada dan digunakan manusia sejak berabad-abad yang lalu. Polimer-polimer yang sudah digunakan itu adalah jenis polimer alam seperti selulosa, pati, protein, wol, dan karet. Istilah polimer pertama kali digunakan oleh kimiawan dari Swedia, Berzelius (1833). Sedangkan industri polimer (polimer sintesis) baru dikembangkan beberapa puluh tahun terakhir ini.

Berkembangnya industri polimer ini diawali ketika Charles Goodyear dari Amerika Serikat berhasil menemukan vulkanisasi pada tahun 1839. Setelah itu berbagai modifikasi polimer pun mulai berkembang seperti:

| | | |
|-----------------|--------|---|
| Pada tahun 1870 | —————> | Modifikasi selulosa dengan asam nitrat |
| Pada tahun 1907 | —————> | Ditemukan damar fenolik |
| Pada tahun 1930 | —————> | Ditemukan Poli fenol Etena atau Polistirena |
| Pada tahun 1933 | —————> | Ditemukan Polietena atau Polietilena di laboratorium ICI di Winnington, Chesire |

Sejak saat itu sejumlah terobosan baru banyak dilakukan untuk menciptakan berbagai sistim polimer baru maupun pengembangan sistim polimer yang telah ada. Hasilnya tampak sebagai produk industri polimer yang begitu beragam sebagaimana

yang terlihat sekarang ini. Hingga pada tahun 1970 sudah terdapat lebih dari 25 produk polimer, dan pada tahun 1980 polimer mencapai 2 juta m³ tiap tahunnya, melebihi produksi kayu dan baja.

Dengan berkembangnya industri polimer, ternyata membawa dampak positif terhadap jumlah pengangguran. Hal ini disebabkan karena industri polimer menyerap banyak tenaga kerja. Karena sifatnya yang karakteristik maka bahan polimer sangat disukai. Sifat - sifat polimer yang karakteristik ini antara lain:

- Mudah diolah untuk berbagai macam produk pada suhu rendah dengan biaya murah.
- Ringan; maksudnya rasio bobot/volumnya kecil.
- Tahan korosi dan kerusakan terhadap lingkungan yang agresif.
- Bersifat isolator yang baik terhadap panas dan listrik.
- Berguna untuk bahan komponen khusus karena sifatnya yang elastis dan plastis.
- Berat molekulnya besar sehingga kestabilan dimensinya tinggi.

2.1.1 Klasifikasi Polimer

Polimer biasanya diklasifikasikan menjadi beberapa kelompok atas dasar asal (sumber), reaksi pembentukannya, struktur, sifat termal dan kristalinitas.

a. Berdasarkan Sumber

Berdasarkan sumbernya polimer dapat dikelompokkan dalam 3 kelompok, yaitu:

Polimer Alam, yaitu polimer yang terjadi secara alami. Contoh: karet alam, karbohidrat, protein, selulosa dan wol.

Polimer Semi Sintetik, yaitu polimer yang diperoleh dari hasil modifikasi polimer alam dan bahan kimia. Contoh: selulosa nitrat (yang dikenal lewat misnomer nitro selulosa) yang dipasarkan dibawah nama - nama "*Celluloid*" dan "*guncotton*".

Polimer sintesis, yakni polimer yang dibuat melalui polimerisasi dari monomer - monomer polimer.

b. Berdasarkan strrukturnya

1. Polimer linear

Polimer linear terdiri dari rantai panjang atom-atom skeletal yang dapat mengikat gugus substituen. Polimer ini biasanya dapat larut dalam beberapa pelarut, dan dalam keadaan padat pada temperatur normal. Polimer ini terdapat sebagai elastomer, bahan yang fleksibel (lentur) atau termoplastik seperti gelas).



Gambar 1. Polimer linear

Contoh : Polietilena, poli(vinil klorida) atau PVC, poli(metilmetakrilat) (juga dikenal sebagai PMMA, *Lucite*, *Plexiglas*, atau *perspex*), poliakrilonitril (orlon atau creslan) dan nylon 66.

2. Polimer bercabang

Polimer bercabang dapat divisualisasi sebagai polimer linear dengan percabangan pada struktur dasar yang sama sebagai rantai utama.

3. Polimer jaringan tiga dimensi

Polimer jaringan tiga dimensi adalah polimer dengan ikatan kimianya terdapat antara rantai, seperti digambarkan pada gambar berikut. Bahan ini biasanya *swelling* (digembungkan) oleh pelarut tetapi tidak sampai larut. Ketaklarutan ini dapat digunakan sebagai kriteria dari struktur jaringan. Makin besar persen sambung-silang (*cross-links*) makin kecil jumlah pengembangannya (*swelling*). Jika derajat sambung-silang cukup tinggi,

polimer dapat menjadi kaku, titik leleh tinggi, padat yang tak dapat digembungkan, misalnya intan (*diamond*).

c. Berdasarkan reaksi pembentuknya

Klasifikasi polimer berdasarkan reaksi pembentuknya dibagi 2 yaitu:

1. Polimer kondensasi, yaitu terjadi dari reaksi antara gugus fungsi pada monomer yang sama atau monomer berbeda.
2. Polimer adisi, yaitu polimer yang terbentuk dari reaksi polimerisasi yang disertai dengan reaksi pemutusan ikatan rangkap diikuti oleh adisi dari monomer-monomernya.

2.1.2 Polimerisasi

Polimerisasi merupakan suatu jenis reaksi kimia dimana monomer-monomer bereaksi untuk membentuk rantai yang besar. Secara umum polimerisasi dibagi menjadi dua jenis utama dari reaksi polimerisasi adalah polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi. Jenis reaksi yang monomernya mengalami perubahan reaksi tergantung pada strukturnya. Suatu polimer adisi memiliki atom yang sama seperti monomer dalam unit ulangnya, sedangkan polimer kondensasi mengandung atom-atom yang lebih sedikit karena terbentuknya produk sampingan selama berlangsungnya proses polimerisasi. Pada polimerisasi kondensasi terjadi reaksi antar molekul yang mengandung anatar dua gugus fungsi atau lebih yang dapat bereaksi dan menghasilkan satu molekul besar yang diikuti oleh pneyingkiran molekul kecil misanya air (Cowd, 1991).

2.1.3 Polimerisasi Adisi

Pembuatan *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) Simazin menggunakan jenis polimerisasi radikal bebas. Tahap pertama dalam peristiwa polimerisasi jenis ini adalah tahap inisiasi. Tahap inisiasi meliputi pembentukan senyawa radikal bebas untuk memulai polimerisasi monomer. Tahap inisiasi diperlihatkan pada persamaan 1

dan 2



I merupakan inisiator sedangkan M adalah monomer. Inisiator umumnya berupa senyawa peroksida, yang dapat menghasilkan radikal bebas melalui dekomposisi termal karena memiliki ikatan kimia yang relatif lemah.

Tahap propagasi melibatkan reaksi pertumbuhan rantai polimer akibat penambahan unit monomer secara terus menerus. Tahap ini dapat dilihat pada persamaan 3 :



Sedangkan tahap terminasi atau tahap penghentian pembentukan rantai polimer dapat berlangsung melalui dua mekanisme, yaitu melalui mekanisme perpindahan elektron bebas (*chain transfer*) atau melalui terminasi bimolekuler.

2.2 *Molecularly Imprinting Polymer* (MIP)

2.2.1 Pengertian *Molecularly Imprinting Polymer* (MIP)

Molecularly imprinted polymer (MIP) adalah polimer yang terbentuk secara bersamaan dengan molekul target (*templates*). Molekul target yang terbentuk diekstraksi sehingga membentuk sebuah cetakan (*imprinter*). MIP banyak digunakan untuk proses pemisahan secara kromatografi, biosensor yang secara khusus selektif terhadap *template* dalam matriks kompleks, seperti plasma, urin, dan jaringan otot (Shi, 2007).

MIP dapat disintesis dengan cara mereaksikan monomer, *crosslinker*, dan inisiator. Monomer berfungsi sebagai cetakan atau *template*. *Crosslinker* berfungsi untuk membentuk ikatan yang menghubungkan rantai polimer satu dengan polimer

yang lain. Sedangkan inisiator merupakan bahan kimia yang dapat meningkatkan kecepatan reaksi polimerisasi. Namun, inisiator dan *crosslinker* tidak selalu digunakan pada pembuatan MIP.

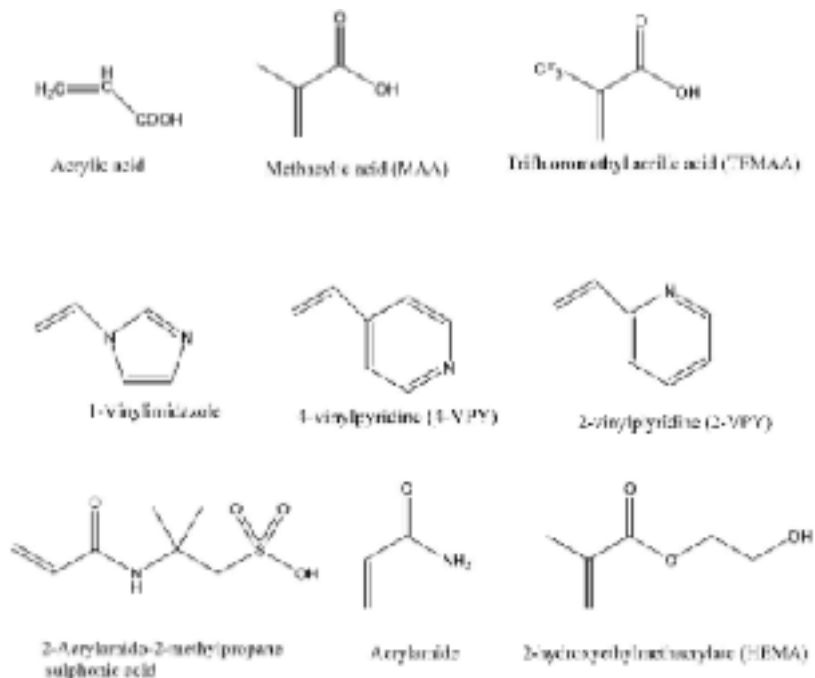
MIP merupakan material sintetis yang menghasilkan sisi pengenalan yang dapat mengikat molekul target yang spesifik dalam senyawa yang terkait. Material ini diperoleh dari polimerisasi monomer fungsional dengan ikatan silang molekul *template* (Esteban, 2013). Setelah polimerisasi terbentuk, molekul *template* dihilangkan dari jaringan polimer, meninggalkan sisi komplemen dalam ukuran, bentuk dan fungsi. Jaringan polimer akhir harus menunjukkan secara signifikan afinitas dan selektivitas tinggi untuk *template* daripada struktur yang terkait. MIP yang diperoleh stabil, kuat dan resisten terhadap range pH, pelarut, dan temperatur yang lebar. MIP dapat digunakan sebagai material sorben yang selektif memungkinkan perlakuan sampel yang sesuai sebelum penentuan terakhir (Esteban, 2013).

Molekular *imprinting* adalah teknik yang memanfaatkan polimer dengan ikatan silang yang kuat untuk membentuk reseptor buatan dengan mengenali karakteristik molekul. Kompleks prepolimer terbentuk antara *template* dan monomer fungsional. Kompleks ini melibatkan interaksi baik secara kovalen atau non-kovalen antara *template* dan monomer fungsional. Setelah terbentuk kompleks pre-polimer kemudian dilakukan kopolimerisasi dengan monomer *crosslinking*, seperti *ethylene glycol dimethacrylate* atau *divnyl benzene*, untuk memproduksi polimer *cross linked* yang kuat. Kemudian, dilakukan ekstraksi pada *template*, sehingga diperoleh polimer yang menunjukkan sisi dan sifat yang mengenali molekular *template* yang akan digunakan untuk *rebinding* (Simon, 2005).

Template adalah hal penting yang mengarahkan kelompok fungsional yang tergantung dengan monomer fungsional dalam semua proses *Molecular Imprinting*. Kebanyakan MIP menggunakan molekul organik kecil sebagai *template*. Terdapat pula prosedur khusus untuk senyawa organik yang lebih besar, misalnya, protein dan

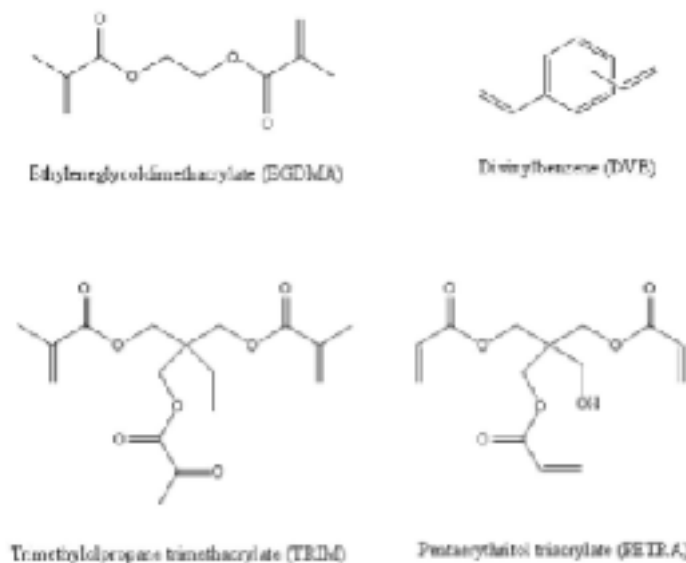
sel. Struktur *imprinting* yang jauh lebih besar masih menjadi tantangan. Alasan utama adalah *template* yang lebih besar kurang *rigid* dan dengan demikian tidak memfasilitasi pemuatan rongga pengikat dengan baik selama proses pencetakan (Yan dan Row, 2006).

Monomer fungsional dipilih dengan sangat hati-hati karena merupakan salah satu hal yang terpenting untuk interaksi *template* dan substrat. Untuk nonkovalen *imprinting*, rasio optimal *template* atau monomer dapat dicapai secara empiris dengan evaluasi beberapa polimer yang dibuat dengan formulasi yang berbeda dengan meningkatnya *template*. dari mekanisme secara umum pembentukan sisi ikat MIP, monomer fungsional bertanggung jawab untuk interaksi ikatan dalam sisi ikatan *imprinted*, dan untuk prosedur *molecular imprinting* nonkovalen, biasanya digunakan jumlah mol yang relatif berlebihan untuk mendukung pembentukan monomer fungsional dengan *template*. Hal yang terpenting untuk menyesuaikan *fungsi template* dengan monomer secara komplementer (Yan dan Row, 2006).



Gambar 2. Monomer fungsional yang umum digunakan dalam *Molecularly Imprinted Polymer* non-kovalen

Dalam suatu polimer *imprinted*, *cross-linker* memenuhi tiga fungsi utama: Pertama, *crosslinker* penting dalam mengendalikan morfologi matriks polimer, baik yang berupa gel, berpori atau bubuk mikrogel. Kedua, berfungsi untuk menstabilkan sisi ikatan *imprinted*. Terakhir, memberikan stabilitas mekanik dengan matriks polimer. Dari sudut pandang polimerisasi, ikatan silang dengan rasio tinggi umumnya lebih disukai untuk mengakses secara permanen bahan pori (makropori) dan mampu menghasilkan bahan dengan stabilitas mekanik yang memadai. Jadi jumlah *crosslinker* harus cukup tinggi untuk menjaga stabilitas sisi peganal. Polimer dengan rasio *crosslink* lebih dari 80% yang sering digunakan. *Crosslinker* yang sesuai dengan molekul *imprinting* yang diketahui cukup banyak, dan beberapa yang mampu secara bersamaan mengompleks dengan *template* dan dengan demikian bertindak sebagai monomer fungsional. Berikut beberapa *crosslinker* yang sering digunakan (Yan dan Row, 2006).

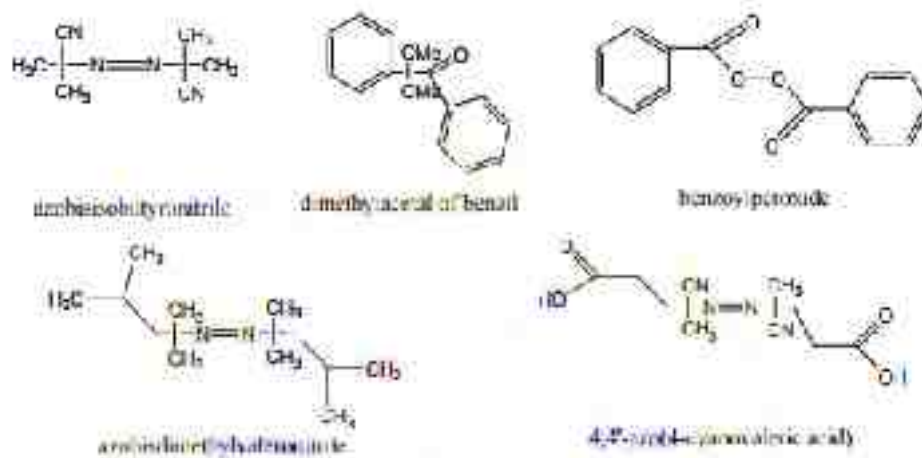


Gambar 3. Struktur kimia dari *cross-linker* yang umum digunakan dalam *molecular imprinting*

Pelarut porogenik berperan penting dalam pembentukan struktur pori MIP. Hal

ini diketahui bahwa sifat dan tingkat pelarut porogenik menentukan kekuatan interaksi non-kovalen, mempengaruhi morfologi polimer, dan secara langsung mempengaruhi kinerja MIP. Pertama, molekul *template*, inisiator, monomer dan *crosslinker* harus larut dalam pelarut porogenik. Kedua, pelarut porogenik harus menghasilkan pori-pori, untuk menjaga sifat aliran yang baik melalui polimer yang dihasilkan. Ketiga pelarut porogenik harus memiliki polaritas yang relatif rendah (Yan dan Row, 2006).

Inisiator dengan sifat kimia yang berbeda dapat digunakan sebagai sumber radikal dalam polimerisasi radikal bebas. Biasanya digunakan dengan perbandingan jumlah mol yang lebih rendah dengan monomer, misalnya 1 wt% atau 1 mol % (Yan dan Row, 2006).

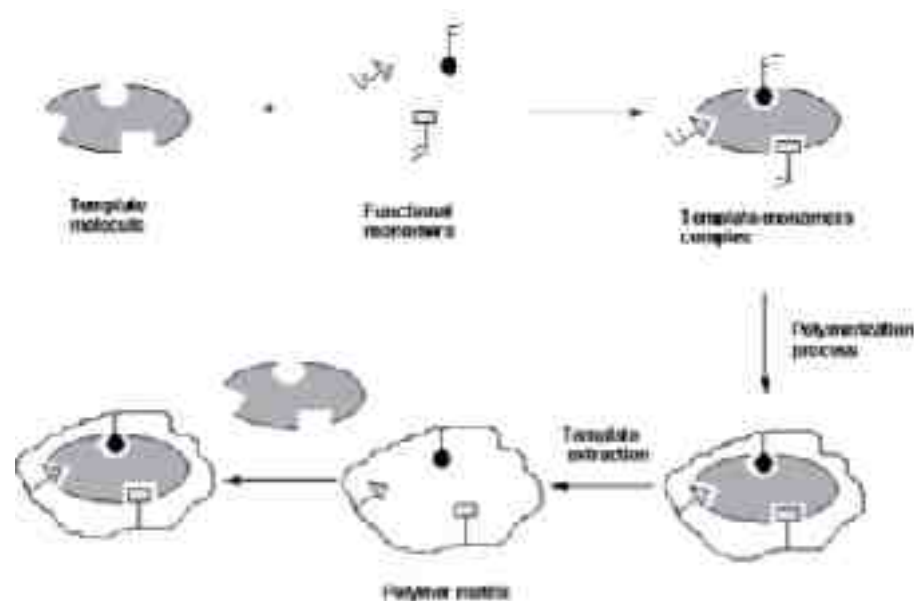


Gambar 4. Struktur kimia dari inisiator yang umum digunakan dalam *molecular imprinting* \

2.2.2 Sintesis MIP

Molecularly Imprinted Polymer disiapkan dengan mencampurkan molekul *template* dengan monomer fungsional, *crosslinker* dan inisiator dalam pelarut yang tepat, yang sering digunakan pelarut aprotik dan non polar. Konsep di balik pembentukan sisi pengikat selektif secara skematik ditunjukkan pada gambar 2.

Terdapat dua cara membuat *Molecular Imprinting* ini berdasarkan ikatan kovalen dan interaksi-interaksi non kovalen antara *template* dan monomer fungsional. Sisi ikatan khusus terbentuk secara kovalen atau interaksi non-kovalen antara kelompok fungsional *template* dan monomer, kemudian dilakukan dengan *crosslinked* untuk kopolimerisasi (Yan dan Row, 2006).



Sumber : Simon, 2005

Gambar 5. Gambaran dari sintesis *Molecularly Imprinted Polymers* (MIP)

2.2.3 Kondisi Polimerisasi

Beberapa studi telah menunjukkan bahwa polimerisasi MIP pada suhu yang rendah menghasilkan polimer dengan selektivitas yang lebih besar dibandingkan polimer yang dibuat pada suhu yang tinggi. Biasanya sebagian besar orang menggunakan suhu sekitar 60 °C sebagai suhu polimerisasi. Namun, reaksi inisiasi polimerisasi yang terjadi sangat cepat dan karena itu sulit untuk mengontrol pada suhu ini dan mengakibatkan reproduktifitas polimer yang dicetak pada molekul rendah. Selain itu, suhu yang relatif tinggi memiliki dampak negatif pada stabilitas

kompleks, yang mengurangi kemampuan reproduksi dari fase stasioner monolitik. Dengan demikian, suhu relatif rendah dengan waktu reaksi yang lama dipilih untuk menghasilkan polimerisasi.

2.2.4 Karakterisasi Kimia Pada MIP Dengan FT-IR

Proses *imprinting* secara umum dimulai dengan kompleksasi antara monomer fungsional dan *template* yang melibatkan ikatan hidrogen. Pembentukan ikatan ini dapat diidentifikasi dengan menggunakan FT-IR karena frekuensi *stretching* kelompok hidroksil atau amino (ikatan hidrogen donor) dan kelompok karbonil (ikatan hidrogen akseptor) yang ditinjau dari perpindahan dan pergeseran dapat diamati. FT-IR memberikan analisis kualitatif dari mode ikatan molekul substrat ke sisi polimer dengan kalibrasi empiris (Lok dan Son, 2009).

2.2.5 Karakterisasi Morfologi

Analisis SEM digunakan untuk menjelaskan karakteristik morfologi baik dari bentuk maupun struktur permukaan MIP, hal ini merupakan informasi yang penting untuk sintesis dan aplikasi MIP (Shi, 2007).

Studi *Scanning Electron Microscopy* (SEM) sering digunakan untuk memeriksa morfologi struktur dan permukaan *imprinted* polimer karena memiliki resolusi yang bagus dan sangat tinggi. Polimer perlu *dicoating* menggunakan lapisan tipis seperti emas agar bersifat konduktif.

2.3 Pestisida

Pestisida adalah substansi yang digunakan untuk membunuh atau mengendalikan berbagai hama. Kata pestisida berasal dari kata *pest* yang berarti hama dan *cida* yang berarti pembunuh. Secara sederhana pestisida diartikan sebagai pembunuh hama yaitu tungau, tumbuhan pengganggu, penyakit tanaman yang disebabkan oleh fungi, bakteri, virus, nematode, siput, tikus, burung dan hewan lain yang dianggap merugikan.

Menurut PermenkesRI, No.258/Menkes/Per/III/1992 Semua zat kimia/bahan lain serta jasad renik dan virus yang digunakan untuk memberantas atau mencegah hama-hama dan penyakit yang merusak tanaman, bagian-bagian tanaman atau hasil pertanian, memberantas gulma, mengatur/merangsang pertumbuhan tanaman tidak termasuk pupuk, mematikan dan mencegah hama-hama liar pada hewan-hewan piaraan dan ternak, mencegah/memberantas hama-hama air, memberantas/mencegah binatang-binatang dan jasad renik dalam rumah tangga, bangunan dan alat-alat angkutan, memberantas dan mencegah binatang-binatang termasuk serangga yang dapat menyebabkan penyakit pada manusia atau binatang yang perlu dilindungi dengan penggunaan pada tanaman, tanah dan air.

Selain efektifitasnya yang tinggi, pestisida banyak menimbulkan efek negatif yang merugikan. Dalam pengendalian pestisida sebaiknya pengguna mengetahui sifat kimia dan sifat fisik pestisida, biologi dan ekologi organisme pengganggu tanaman. (Wudianto, 2010).

2.3.1 Penggolongan Pestisida

A. Penggolongan pestisida berdasarkan sasaran (Wudianto, 2010) yaitu :

1. Insektisida adalah bahan yang mengandung senyawa kimia yang bisa mematikan semua jenis serangga.
2. Fungisida adalah bahan yang mengandung senyawa kimia beracun dan bisa digunakan untuk memberantas dan mencegah fungsi/cendawan.
3. Bakterisida. Disebut bakterisida karena senyawa ini mengandung bahan aktif beracun yang bisa membunuh bakteri.
4. Nermatisida, digunakan untuk mengendalikan nematoda.
5. Akarisida atau mitisida adalah bahan yang mengandung senyawa kimia yang digunakan untuk membunuh tungau, caplak dan laba-laba.
6. Rodentisida adalah bahan yang mengandung senyawa kimia beracun yang digunakan untuk mematikan berbagai jenis binatang pengerat, misalnya tikus.

7. Moluskisida adalah pestisida untuk membunuh moluska, yaitu : siput, bekicot serta tripisan yang banyak dijumpai di tambak.
8. Herbisida adalah senyawa kimia beracun yang dimanfaatkan untuk membunuh tumbuhan pengganggu yang disebut gulma.
9. Pestisida lain seperti Pisisida, Algisida, Advisida dan lain-lain.
10. Pestisida berperan ganda yaitu pestisida yang berperan untuk membasmi 2 atau 3 golongan organisme pengganggu tanaman.

B. Berdasarkan Sifat dan Cara Kerja Racun Pestisida (Djojsumarto, 2008)

1. Racun Kontak

Pestisida jenis ini bekerja dengan masuk ke dalam tubuh serangga sasaran lewat kulit (kutikula) dan di transportasikan ke bagian tubuh serangga tempat pestisida aktif bekerja.

2. Racun Pernafasan (Fumigan)

Pestisida jenis ini dapat membunuh serangga dengan bekerja lewat sistem pernapasan.

3. Racun Lambung

Jenis pestisida yang membunuh serangga sasaran jika termakan serta masuk ke dalam organ pencernaannya.

4. Racun Sistemik

Cara kerja seperti ini dapat dimiliki oleh insektisida, fungisida dan herbisida. Racun sistemik setelah disemprotkan atau ditekankan pada bagian tanaman akan terserap ke dalam jaringan tanaman melalui akar atau daun, sehingga dapat membunuh hama yang berada di dalam jaringan tanaman seperti jamur dan bakteri. Pada insektisida sistemik, serangga akan mati setelah memakan atau menghisap cairan tanaman yang telah disemprot.

5. Racun Metabolisme

Pestisida ini membunuh serangga dengan mengintervensi proses

metabolismenya.

6. Racun Protoplasma

Ini akan mengganggu fungsi sel karena protoplasma sel menjadi rusak.

2.3.2 Karakteristik Pestisida

Dalam menentukan pestisida yang tepat, perlu diketahui karakteristik pestisida yang meliputi efektivitas, selektivitas, fitotoksitas, residu, resistensi, LD 50, dan kompatibilitas (Djojoseumarto, 2008)

1. Efektivitas

Merupakan daya bunuh pestisida terhadap organisme pengganggu. Pestisida yang baik seharusnya memiliki daya bunuh yang cukup untuk mengendalikan organisme pengganggu dengan dosis yang tidak terlalu tinggi, sehingga memperkecil dampak buruknya terhadap lingkungan.

2. Selektivitas

Selektivitas sering disebut dengan istilah spektrum pengendalian, merupakan kemampuan pestisida untuk membunuh beberapa jenis organisme. Pestisida yang disarankan didalam pengendalian hama terpadu adalah pestisida yang berspektrum sempit.

3. Fitotoksitas

Fitotoksitas merupakan suatu sifat yang menunjukkan potensi pestisida untuk menimbulkan efek keracunan bagi tanaman yang ditandai dengan pertumbuhan yang abnormal setelah aplikasi pestisida.

4. Residu

Residu adalah racun yang tinggal pada tanaman setelah penyemprotan yang akan bertahan sebagai racun sampai batas tertentu. Residu yang bertahan lama pada tanaman akan berbahaya bagi kesehatan manusia tetapi residu yang cepat hilang efektivitas pestisida tersebut akan menurun.

5. Persistensi

Persistensi adalah kemampuan pestisida bertahan dalam bentuk racun di dalam tanah. Pestisida yang mempunyai persistensi tinggi akan sangat berbahaya karena dapat meracuni lingkungan.

6. Resistensi

Resistensi merupakan kekebalan organisme pengganggu terhadap aplikasi suatu jenis pestisida. Jenis pestisida yang mudah menyebabkan resistensi organisme pengganggu sebaiknya tidak digunakan.

7. LD 50 atau Lethal Dosage 50%

Berarti besarnya dosis yang mematikan 50% dari jumlah hewan percobaan.

8. Kompatibilitas

Kompatibilitas adalah kesesuaian suatu jenis pestisida untuk dicampur dengan pestisida lain tanpa menimbulkan dampak negatif. Informasi tentang jenis pestisida yang dapat dicampur dengan pestisida tertentu biasanya terdapat pada label di kemasan pestisida.

2.3.3 Herbisida

Dalam usaha memberantas rumput jahat atau rumput liar yang dapat mengganggu perkembangbiakan atau masa pertumbuhan tanaman pokok, para petani di daerah pedesaan masih menggunakan cara-cara mekanik dengan alat-alat tradisional, misalnya dengan tangan, alat-alat kayu, atau alat-alat besi. Para petani belum menggunakan cara-cara baru yang lebih efektif, misalnya cara biologis, cara kimia, cara kompetisi, atau cara-cara lain.

Bahan-bahan kimia pembunuh tumbuhan pengganggu atau rumputliaryang lebih dikenal sebagai herbisida sejak lama telah banyak dipergunakan di negara-negara maju dalam usaha mempertahankan dan menaikkan produksi tanamandi negara tersebut. Sama dengan racun hama lain, racun tumbuhan ini ada yang berupa persenyawaan organik dan ada yang berupa persenyawaan anorganik. Racun yang

merupakan persenyawaan anorganik, misalnya tembaga nitrat, tembaga sulfat, natrium arsenat, natrium klorat, fero sulfat, dan masih banyak lagi. Namun, ada pula yang menyebabkan dermatitis.

Herbisida dapat dibedakan atas herbisida selektif dan herbisida non selektif. Herbisida selektif dapat membunuh beberapa jenis rumput pengganggu tanpa membahayakan tanaman baru atau yang sudah tumbuh, sedangkan herbisida non selektif, selain dapat mengganggu rumput pengganggu, juga dapat memusnahkan beberapa tanaman yang lain. Herbisida non selektif umumnya dipakai untuk membunuh rumput-rumput liar di tepi jalan, halaman rumah, atau di jalan-jalan kereta api.

Sejak empat dasawarsa yang lalu, beberapa persenyawaan heterosiklis dengan heteroatom nitrogen telah dikenal seperti simazin, atrazin, amitrol (3-amino-1,2,4-triazol), dan maleat hidrazida (2-dihidropiridazin-3,6-dion). Simazin dan atrazin mempunyai banyak persamaan sifat, yaitu keduanya dapat diserap oleh daun atau akar dan mengganggu proses fotosintesis beberapa tanaman yang rentan terhadapnya. Di Amerika, amitrol khusus dipakai untuk membunuh tanaman pengganggu yang berdaun lebar. Baik amitrol maupun maleat hidrazida tidak begitu toksik untuk tubuh manusia.

Simazin atau 2-kloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazin mempunyai rumus molekul $C_7H_{12}ClN_5$ dan berat molekul 201,67. Kristal simazin berwarna putih dan mencair pada 226-227°C. Kelarutan zat ini dalam air kecil, yaitu hanya 5 ppm pada 22°C. Simazin sedikit larut dalam dioksan. Racun ini dipakai untuk membunuh tumbuhan yang masih muda.

Atrazin lebih larut dalam air dibanding dengan simazin, yaitu dapat larut 77 ppm pada 22°C. Atrazin masuk ke dalam tanah lebih dalam dibanding dengan simazin dan lebih toksik terhadap binatang menyusui dibandingkan dengan simazin.

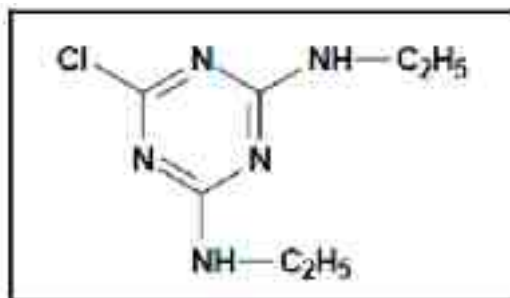
Pada suhu biasa, amitrol atau 3-amino-1,2,4-triazol merupakan serbuk berwarna putih yang mempunyai titik lebur 157°C. Zat ini cukup larut dalam air, tetapi tidak

larut dalam benzen dan aseton. Amitrol mengganggu pembentukan klorofil dalam daun. Maleat hidrazida mempunyai rumus molekul $C_4H_4O_2N_2$ dan kristalnya mencair diatas $300^{\circ}C$. Zat ini sukar larut dalam akohol panas, tetapi lebih mudah larut dalam air.

Beberapa persenyawaan organik yang termasuk golongan senyawa aromatik juga telah dipakai sebagai herbisida. Turunan-turunan asam fenoksi asetat telah lama dan banyak dipakai sebagai pebasmi tumbuhan liar pengganggu tanaman lain, seperti asam 2,4-dikloro fenoksi asetat yang ebih dikenal 2,4-D, asam 2-metil, 4—kloro fenoksi asetat yang lebih populer dengan singkatan MCPAA, dan asam 2,4,5-trikloro fenoksi asetat yang diberi sebutan 2,4,5-T. MCPA dan 2,4-D mempunyai struktur kmia, sifat-sifat, residu dalam tanah.

2.3.4 Simazin

Simazin (2-kloro-4,6-bis (ethylamino)-s-triazina) adalah bahan kimia sintetis yang banyak digunakan sebagai herbisida untuk mengendalikan pertumbuhan gulma. Simazin memiliki rumus kimia $C_7H_{12}ClN_5$. Simazine termasuk dalam keluarga atau kelompok herbisida s-triazina. Beberapa nama dagang umum simazine meliputi: *simazina*, *atanor*, *gesatop*, *princep*, *kaliber 90*, *drexel simazine*, *simanex*, *sim-trol*, dan *nezitec*. *simazine* juga tersedia secara komersial dalam kombinasi dengan pestisida lainnya termasuk *paraquat*, *diuron*, *glifosat*, *metolachlor*, *ametryn*, *amitrole*, *terbutryn*, *diquate dibromida* dan *s-triazina* herbisida lain yang disebut *atrazin*.



Gambar 6. Struktur Molekul Simazin

Simazin (2-kloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine) seperti pada Gambar 6 adalah klorinasi dari herbisida triazin, termasuk juga pestisida atrazin dan propazine. Bahan kimia sintetis ini banyak digunakan sebagai herbisida dalam pertanian modern untuk mengontrol pertumbuhan gulma, rumput tahunan di lapangan dan tanaman hias. Hal ini juga digunakan untuk mengontrol gulma dan alga yang terendam di akuarium besar, pembenihan ikan yang akan menjadi kontaminan dalam ekosistem laut. Simazin memiliki stabilitas yang relatif rendah di dalam air. Bahan kimia ini dapat diformulasikan sebagai butiran, pelet atau tablet, konsentrat kering, bubuk basah, cairan dan formulasi granular.

Pada tingkat tinggi, simazin digolongkan sebagai racun bagi margasatwa, terutama organisme air. Simazin yang terdapat di atmosfer biasanya disimpan ke tanah atau badan air dan sisanya dipecah dalam hitungan jam. Simazin dapat bertahan di tanah dan air untuk waktu yang cukup lama dan telah ditemukan jauh dari titik pelepasan. Karena alasan ini, pencemaran simazine adalah perhatian pada global maupun tingkat lokal.

2.3.5 Dampak dari simazin terhadap organisme akuatik

Simazin dikategorikan sedikit beracun (>10 sampai 100 mg/L) dan cukup beracun (>1 sampai 10 mg/L) untuk ikan air tawar secara akut. Herbisida memiliki kelarutan relatif rendah dalam air (0,025 mM), serta koefisien serapan rendah. Dalam tes *Early Life Stage* (ELS) pada kehidupan/ekosistem air seperti ikan dan udang adalah spesies yang dianggap lebih cepat dan lebih hemat biaya pada *bioassay* untuk menguji toksisitas bahan kimia dan lingkungan sampel. *Bioassay* adalah suatu test atau uji yang menggunakan organisme hidup untuk mengetahui efektifitas suatu bahan hidup ataupun bahan organik dan anorganik terhadap suatu organisme hidup. Penelitian tersebut sering menunjukkan terhadap tahap perkembangan paling sensitif dari efek racun organisme hidup.

Efek dari aplikasi periodik simazin dalam pertumbuhan nila *niloticaswimup* (< 12

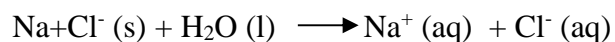
mm) dipelajari di kolam *fiberglass* melingkar ($4,12 \text{ m}^2$) dengan kedalaman rata-rata dari kolam sebesar 45 cm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dari penelitian adanya pengurangan sekitar 32% karena pengurangan makanan alami berupa (*fitoplankton*) dari keberadaan *simazine* di kolam renang yang diperlakukan. Oleh karena itu, ada tambahan penurunan penghasilan sekitar 20% karena kombinasi dari efek langsung *simazine* terhadap kualitas air yang buruk. Namun jelasnya persentase penurunan hasil akibat dampak efek tidak langsung (yaitu, hilangnya ikan karena berkurangnya makanan *fitoplankton* dari aplikasi *simazine*) dan efek toksik dari *simazin*.

2.4 Prinsip-prinsip Dasar Elektrokimia

2.4.1 Sifat-sifat Ion dalam Larutan

Beberapa teknik analisis secara elektrokimia dapat digunakan untuk memonitor suatu molekul yang tidak bermuatan, namun umumnya teknik ini digunakan terhadap spesies-spesies yang mengalami perubahan muatan yang biasanya dengan penambahan atau pengurangan muatan dalam reaksi redoks. Pada sistem potensiometri biasanya selalu melibatkan spesies atau ion yang bermuatan. Larutan-larutan yang mengandung ion-ion akan menghantarkan listrik dan disebut larutan elektrolit yang dapat dibagi menjadi dua yaitu larutan elektrolit nyata (*true electrolyte*) dan larutan elektrolit potensial (*potential electrolyte*).

Larutan elektrolit nyata adalah suatu senyawa-senyawa ionik, seperti natrium klorida, apabila dilarutkan dalam air akan mengalami perubahan menjadi ion-ion yang terlarut sesuai reaksi berikut:



Yang mana (s) menunjukkan bahwa spesies dalam fase padat yang mengandung muatan positif dari natrium dan muatan negatif dari klorida yang tersusun menurut pola yang teratur dalam kristal. Setiap ion natrium akan dikelilingi oleh 6 ion klorida dan sebaliknya. Lambang (l) menunjukkan zat pada fase cairan

(liquid) dan (aq) menunjukkan ion yang tersulfasi (*aqueous*).

Larutan elektrolit potensial adalah suatu molekul-molekul kovalen yang bereaksi dengan air membentuk ion-ion.

Pada larutan yang sangat encer, akan terjadi proses sulfasi yang sempurna karena jumlah molekul H₂O yang mengelilingi ion cukup banyak. Pada konsentrasi rendah, jarak antara ion yang satu dengan yang lain relatif besar. Sehingga ion-ion ini seolah-olah terpisah satu sama lainnya. Keadaan ini sering disebut sifat ideal dari larutan elektrolit.

Akan tetapi, pada kondisi ekstrem yang lain, yaitu pada konsentrasi larutan yang sangat pekat situasinya akan berubah. Pertama, jumlah molekul air tidak cukup mendukung proses sulfasi yang sempurna untuk masing-masing ion. Ini berarti ion satu dengan yang lain tidak memisah satu dengan yang lain. Kedua, ion-ion akan menjadi sangat saling tertutup satu dengan yang lain dan terjadi tenaga saling menarik untuk ion yang berlainan dan saling menolak antara ion yang sejenis. Sehingga ion yang satu terpengaruh oleh ion yang lain. Suatu ion yang bermuatan akan dikelilingi oleh atmosfer ion yang berlainan, namun kondisinya dapat mudah berubah. Kebanyakan larutan mengalami sifat yang seperti ini dan kondisi ini maka larutan disebut sebagai larutan non-ideal.

Secara nyata, bahwa larutan ideal hanya terjadi jika konsentrasi zat sangat kecil (*small infinitely*). Jika konsentrasi dinaikkan/diperbesar maka larutan akan menjadi bersifat non-ideal. Sebagai ion yang dikelilingi oleh ion lain yang bermuatan, beberapa parameter digunakan untuk pengukuran secara elektrokimia dan ukuran konsentrasi dari ion menjadi jarang dipakai. Kondisi ini akan mendorong untuk menggunakan besaran lain yang lebih mewakili adanya ion, yaitu fungsi yang disebut aktivitas (a) yang pada dasarnya merupakan suatu besaran termodinamik atau juga disebut konsentrasi efektif. Ion atmosfer secara efektif akan mengurangi nilai konsentrasi ion utama dengan besaran yang disebut koefisien aktivitas (γ). Jika konsentrasi zat dilambangkan sebagai c , maka hubungan dengan aktivitas

dirumuskan secara matematis sebagai:

$$a = \gamma \cdot c \quad (5)$$

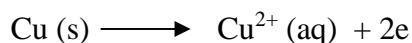
Jika koefisien aktivitas adalah sempurna yaitu sama dengan satu, maka $a = c$ dan larutan akan bersifat ideal. Apabila derajat ke-non-ideal-an larutan bertambah maka koefisien aktivitas akan menjadi lebih kecil.

2.4.2 Reaksi-Reaksi Elektroda

A. Reaksi Redoks pada Elektroda

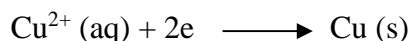
Reaksi-reaksi elektroda melibatkan transfer muatan dari elektroda ke spesies yang terlarut atau sebaliknya. Reaksi-reaksi yang melibatkan transfer muatan dari satu spesies ke yang lain sering disebut reaksi redoks. Nama redoks terdiri dari **REDuksi** dan **OKS**idasi.

Reaksi oksidasi adalah suatu reaksi dimana suatu spesies melepaskan elektron (muatan negatif). Sebagai contoh tembaga dapat melepaskan dua buah elektron menjadi ion tembaga (II), sesuai reaksi berikut:

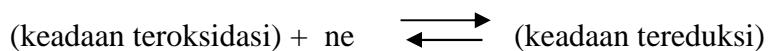


Dalam hal ini tembaga dioksidasi.

Reaksi reduksi adalah suatu reaksi dimana suatu spesies menangkap elektron (muatan negatif). Proses ini merupakan kebalikan dari proses pada reaksi oksidasi. Sebagai contoh ion tembaga (II) dapat direduksi menjadi tembaga, sesuai reaksi berikut:

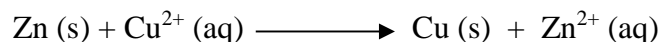


Seri reaksi oksidasi dan reduksi dapat digabung dalam sistem reaksi berikut:

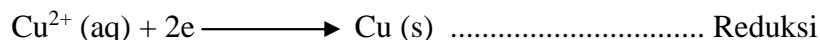
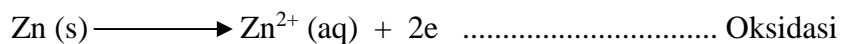


Reaksi tersebut merupakan persamaan umum untuk semua reaksi pada elektroda. Dalam praktek reaksi oksidasi tidak pernah terjadi tanpa adanya reaksi reduksi dan sebaliknya. Sebagai contoh, jika logam seng dicelupkan dalam larutan ion tembaga (II), suatu endapan coklat kemerahan dari tembaga akan timbul pada permukaan

logam seng. Reaksi yang terjadi adalah:



Reaksi tersebut dapat dibagi menjadi dua yaitu reaksi oksidasi dan reduksi berikut:



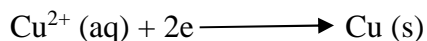
Dua persamaan ionik tersebut masing-masing seringkali disebut sebagai persamaan setengah reaksi. Sebagai catatan bahwa elektron yang dilepaskan oleh seng sebanding dengan jumlah elektron yang ditangkap oleh ion tembaga.

B. Sel Galvani

Proses dalam elektroda yaitu reaksi redoks yang terjadi pada antarmuka (interface) suatu logam atau padatan penghantar lain (elektroda) dengan larutan. Elektrodanya itu sendiri mungkin atau mungkin juga tidak terlibat secara langsung dalam reaksi redoks tersebut. Sebagai contoh bila logam tembaga dicelupkan dalam larutan ion tembaga (II), maka akan ada dua kemungkinan proses yang terjadi. Pertama, tembaga mungkin teroksidasi dan terlarut dalam larutan sebagai ion tembaga (II).



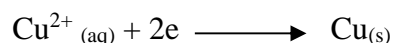
Alternatif lain adalah ion tembaga mungkin direduksi dan tertempelkan pada elektroda sebagai logam tembaga.



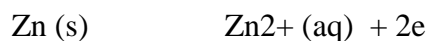
Pada masing-masing dari kedua proses tersebut, elektroda terlibat secara kimia dalam reaksi redoks. Perubahan total elektron diakomodasi oleh elektroda dengan ikatan logam. Jika terjadi reaksi oksidasi, muatan positif dari ion tembaga dalam larutan terjadi akibat lepasnya elektron dan terdelokal menuju lattice logam. Dengan

cara ini larutan menjadi bermuatan positif dibandingkan pada elektroda. Pada proses sebaliknya, ion tembaga dalam larutan akan menangkap elektron dari elektroda sebelum terbentuk deposit pada permukaannya. Elektroda menjadi kekurangan elektron dan akan menjadi bermuatan positif dibandingkan larutannya.

Sel Daniel, terdiri dari dua bagian setengah sel, yang mana setiap setengah sel merupakan kombinasi antara elektroda dan larutannya. Setengah sel yang satu yang terdiri dari Cu^{2+}/Cu , cenderung mengalami reaksi reduksi dengan reaksi sebagai berikut:



Pada elektroda tembaga, terjadi muatan yang lebih positif dibandingkan dengan larutannya. Pada sisi lain, setengah sel lain dari elektroda seng, akan terjadi reaksi yang berlawanan yaitu reaksi oksidasi.



Voltameter akan mengukur beda potensial diantara dua buah elektroda yang masing masing dianggap seperti dua buah baterai yang dipasang seri.

2.5 Elektroda

Elektroda adalah konduktor yang dilalui arus listrik dari satu media ke media yang lain, biasanya dari sumber listrik ke perangkat atau bahan. Elektroda dapat mengambil beberapa bentuk yang berbeda, termasuk kawat, piring, atau tongkat, dan yang paling sering terbuat dari logam, seperti perak, tembaga, timah atau seng, tetapi juga dapat dibuat dari bahan konduktor listrik non-logam, seperti grafit.

Elektroda Selektif Ion (ESI) merupakan metoda yang digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu ion secara kuantitatif dengan menggunakan membran sebagai sensor kimia yang potensialnya berubah secara reversibel terhadap perubahan aktivitas ion yang ditentukan. Membran merupakan bagian terpenting yang menentukan selektivitas suatu ESI.

2.6 Analisis Potensiometri

Potensiometri merupakan aplikasi langsung dari persamaan Nernst dengan cara pengukuran potensial dua elektroda tidak terpolarisasi pada kondisi arus nol.

Bila sepotong logam M dicelupkan ke dalam suatu larutan yang mengandung ion logam itu M^{n+} , maka terjadilah suatu potensial elektroda, yang nilainya diberikan oleh persamaan Nernst sebagai :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln aM^{n+} \quad (6)$$

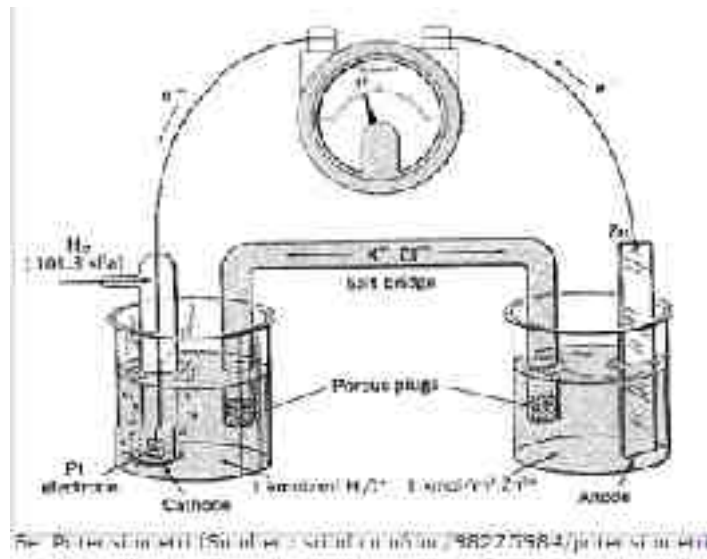
Dengan E° suatu potensial electrode standar yang constant dari logam itu. E dapat diukur dengan menggabungkan elektroda itu dengan suatu elektroda rujukan (biasanya adalah elektroda kalomel jenuh), dan mengukur e.m.f. dari sel yang terbentuk. Jadi dengan mengetahui E_r elektroda rujukan dapatlah nilai potensial elektroda E dihitung, dan jika potensial electrode standar E° dari logam itu diketahui, dapatlah aktivitas ion logam aM^{n+} dalam larutan itu dihitung. Untuk larutan encer aktivitas ion yang diukur itu akan dapat dikatakan sama dengan konsentrasi ion, dan untuk larutan yang lebih pekat, yang koefisien aktivitasnya diketahui, dapatlah aktivitas ion terukur itu diubah menjadi konsentrasi padanannya.

Persamaan Nernst memberikan hubungan antara potensial relatif suatu elektroda dan konsentrasi spesies ioniknya yang sesuai dalam larutan. Dengan pengukuran potensial reversible suatu elektroda, maka perhitungan aktivitas atau konsentrasi suatu komponen dapat dilakukan.

Banyak analisis makanan yang relatif tidak mengenal teknik elektroanalitik dan instrumentasi dan metode potensiometri juga tidak dikenal dalam analisis makanan. Namun prinsip dasar untuk elektroda ion selektif adalah potensiometri. Jantung utama dari teknik elektroanalitik lainnya adalah elektroda. Ketika elektroda ditempatkan dalam larutan, itu bertujuan untuk mengirim ion-ion tersebut menuju larutan (tekanan larutan elektrolitik), dan ion-ion dalam larutan bereaksi dengan elektroda. Dua factor

ini, tekanan elektroda dan aktivitas dari ion-ion dalam larutan bereaksi dengan potensial elektroda.

Aplikasi dari potensiometri termasuk penggunaannya dalam sel elektrokimia yang mengandung elektroda pembanding dari potensial yang konstan dan sebagai elektroda indikator yang merespon komposisi sampel. Gaya gerak listrik dari sel ini menunjukkan adanya perbedaan potensial dari dua elektroda (setengah sel).



Gambar 7. Sel Potensiometri

Pada metode analisis potensiometri umumnya menggunakan elektroda selektif ion. Elektroda selektif ion (ESI) adalah suatu setengah sel elektrokimia yang menggunakan membran sebagai sensor kimia lingkungan ionik dan mengukur aktivitas (konsentrasi) ion-ion, yang potensialnya berubah-ubah secara reversible terhadap perubahan aktivitas ion dalam larutan yang dapat menembus antarmuka membran-membran yang diukurnya.

Membran yang digunakan dalam sel elektrokimia dan potensiometri merupakan aplikasi langsung dari persamaan Nernst dengan cara pengukuran potensial dua elektroda tidak terpolarisasi pada kondisi arus nol. Membran yang digunakan dalam sel elektrokimia dan berfungsi sebagai sensor ion tertentu disebut membran selektif ion. Elektroda bermembran ini memiliki jenis yang cukup beragam diantaranya :

1. Elektroda bermembran kaca

Elektroda kaca yang umum digunakan untuk mengukur pH merupakan contoh suatu sensor potensiometri. Membran dalam elektroda pH adalah kaca natrium silikat yang dibuat dari campuran Al_2O_3 , Na_2O , dan SiO_2 yang dibentuk membran secara peniupan.

2. Elektroda bermembran padat

Membran padat berbahan aktif garam anorganik yang sukar larut seperti LaF_3 , Ag_2S dan CuS yang digunakan dapat saja bersifat homogen dan dapat pula bersifat heterogen.

3. Elektroda bermembran cair

Membran cair umumnya mempunyai tahanan listrik cukup tinggi (dalam orde 1 M), tetapi harus dapat menghantarkan listrik agar berfungsi sebagai sensor ion (menurut hukum Ohm) yang ditimbulkan oleh pergerakan karier bermuatan di dalam kanal-kanal cairan dalam membran.

4. Elektrode bermembran probe gas

Elektroda ini dibuat dengan menggunakan sensor membran kaca, terutama untuk pH, untuk menentukan konsentrasi gas yang terlarut dalam larutan air. Prinsipnya adalah menempatkan suatu membran yang bersifat *permeable* terhadap gas pada bagian ujung sebuah tabung.

5. Elektroda bermembran enzim teramobilisasi pada gel

Elektroda jenis ini merupakan contoh pertama biosensor, karena melibatkan proses biokimia yang melibatkan reaksi katalisis oleh enzim dengan analit menghasilkan produk yang dapat disensor secara sensor kimia potensiometri, misal adalah sensor urea.

2.7 Penentuan Parameter Kinerja Analisis

Parameter kinerja analisis dari pengukuran dilakukan melalui beberapa uji yaitu: kecermatan, ketepatan, sensitivitas, batas deteksi dan keterulangan pengukuran.

a. Sensitivitas (kepekaan)

Pengukuran dengan suatu metode dinyatakan peka jika suatu perubahan yang kecil dari konsentrasi (C) akan menyebabkan perubahan yang besar dalam pengukuran. Sensitivitas suatu metode dalam kimia analitik adalah perbandingan perubahan respon parameter fisik terhadap perubahan konsentrasi analit atau merupakan kemiringan (*slope*) kurva kalibrasi antara konsentrasi analit (x) terhadap respon (y) dengan fungsi $y = a + bx$.

b. Batas Deteksi

Penentuan batas deteksi dihitung berdasarkan cara Miller dan Miller (2000), yang menyatakan bahwa batas deteksi merupakan kadar analit yang memberikan respon .

c. Keterulangan dan Stabilitas Pengukuran

Keterulangan pengukuran diperoleh dengan melakukan beberapa kali pengulangan pengukuran terhadap analit, sedangkan stabilitas pengukuran diperoleh dari pengulangan pengukuran dalam interval jam atau hari. Stabilitas sensor juga dapat menunjukkan usia pemakaian sensor.