

PENGARUH JUMLAH CROSSLINKER TERHADAP PERSEN EKSTRAKSI PADA SINTESIS MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER SEBAGAI ADSORBEN UNTUK Kloramfenikol

THE EFFECT OF CROSSLINKER AMOUNT TO THE PERCENT EXTRACTION IN MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER SYNTHESIS AS AN ADSORBEN FOR CHLORAMPHENICOL

*Neli Kartika Asni and Maria Monica Sianita**

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Universitas Negeri Surabaya

Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

** Corresponding author, email: mariamonica@unesa.ac.id*

Abstrak. Kloramfenikol (CAP) adalah salah satu antibiotik yang sering digunakan karena berspektrum luas dan ketersediaannya yang mudah, tetapi dalam penggunaan jangka panjang dapat meninggalkan residu pada jaringan atau organ bahkan suatu produk makanan. Residu yang tertinggal dalam konsentrasi rendah memerlukan teknik pemekatan yang sesuai sebelum dianalisis menggunakan instrument High-Performance Liquid Chromatography. Salah satu teknik pemekatan yang dapat digunakan untuk menganalisis sampel berkonsentrasi rendah adalah menggunakan MIP (Molecularly Imprinted Polymer). MIP disintesis melalui polimerisasi template, monomer, dan crosslinker dengan suatu porogen. Dalam penelitian ini digunakan variasi jumlah mol ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) sebagai crosslinker dengan CAP sebagai template, asam metakrilat (MAA) sebagai monomer, dan asetonitril sebagai porogen menggunakan metode presipitasi serta dilakukan karakterisasi menggunakan instrumen FT-IR. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh dan komposisi terbaik dari jumlah EGDMA terhadap persen ekstraksi serta menganalisis keberadaan gugus NO_2 dari polimer terbaik yang dikarakterisasi menggunakan instrumen FT-IR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah mol crosslinker mempengaruhi persen ekstraksi dan komposisi terbaik antara CAP:MAA:EGDMA yaitu 1:3:18 yang menghasilkan persen ekstraksi paling tinggi yaitu 67,14%. Dari hasil karakterisasi FT-IR menunjukkan bahwa MIP masih mengandung CAP ditandai dengan munculnya serapan gugus $-\text{NO}_2$ yang tidak tajam pada bilangan gelombang $1357,07 \text{ cm}^{-1}$. Serapan gugus $-\text{NO}_2$ pada NIP (Non Imprinted Polymer) terlihat tajam pada bilangan gelombang $1520,30 \text{ cm}^{-1}$ dan $1377,76 \text{ cm}^{-1}$ serta spektra PB (Polimer Blanko) tidak terdapat serapan gugus $-\text{NO}_2$ karena tidak mengandung kloramfenikol.

Kata kunci : Kloramfenikol, Molecularly Imprinted Polymer, metode presipitasi

Abstract. Chloramphenicol (CAP) is one of antibiotics that's often be used because of its broad spectrum and easy availability, but in long-term use it can leave residue in tissues or organs and even on a food product. Residues left in low concentrations require an appropriate preconcentration technique before being analyzed using the High Performance Liquid Chromatography instrument. One of preconcentration technique that can be used is using MIP (Molecularly Imprinted Polymer). MIP is synthesized through polymerization of templates, monomers, and crosslinkers with a porogen. This research used variations in the number of moles of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinker with CAP as a template, methacrylic acid (MAA) as a monomer, and acetonitrile as porogen using the precipitation method and characterization using FT-IR instruments. The purpose of this research was to determine the effect and the best composition of the amount of EGDMA to the percent extraction and analyze the presence of $-\text{NO}_2$ groups of the best polymers that were characterized using FT-IR instruments. The results showed that the moles number of crosslinkers affected the percent extraction and the best composition between CAP: MAA: EGDMA is 1: 3: 18 which produces the highest percent extraction at 67,14%. The FT-IR characterization results show

that MIP still contains a CAP marked by the weakened uptake of the $-NO_2$ group at wave number 1357.07 cm^{-1} . The uptake of the $-NO_2$ group at NIP (Non Imprinted Polymer) was strong at wave numbers 1520.30 cm^{-1} and 1377.76 cm^{-1} , and PB (Blank Polymer) spectra there's no uptake of the $-NO_2$ group because it doesn't contain chloramphenicol.

Key words: Chloramphenicol, Molecularly Imprinted Polymer, precipitation method

PENDAHULUAN

Kloramfenikol atau biasa disingkat CAP (*chloramphenicol*) adalah senyawa dengan rumus molekul $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$ yang awalnya diisolasi dari *Streptomyces venezuelae* dan dapat digunakan sebagai antibiotik [1]. Kloramfenikol dapat digunakan untuk pengobatan dan pencegahan infeksi baik pada manusia maupun pada hewan. Penggunaan kloramfenikol sebagai antibiotik karena didasarkan pada sifatnya yang berspektrum luas (*broad spectrum*), sehingga dapat melawan bakteri Gram positif maupun Gram negatif [2][3][4][5]. Kloramfenikol biasanya digunakan sebagai bahan tambahan pada pakan hewan dalam jumlah yang sedikit karena kloramfenikol memiliki efektifitas antibiotik yang konsisten [6]. Ketersediaan kloramfenikol yang mudah membuatnya digunakan terus menerus secara berkala, sehingga dapat meninggalkan residu kloramfenikol pada jaringan dan organ tubuh hewan seperti sapi [3]. Residu kloramfenikol juga dapat terakumulasi pada produknya seperti susu dan daging [3]. Pada tahun 2002-2013 terdapat 171 kasus penolakan produk perikanan Indonesia yang diekspor ke Amerika oleh *US-Food and Drug Administration* (USFDA) karena ditemukannya residu kloramfenikol dalam kepiting dan rajungan [7]. Jika produk hewan ini dikonsumsi manusia, maka dapat menyebabkan efek samping seperti reaksi alergi dan gangguan saluran pencernaan serta yang paling berbahaya yaitu gangguan sumsum tulang, sindrom abu-abu pada bayi, anemia aplastik dan leukemia yang dapat menyebabkan kematian [8][9][10].

European Commission telah menentukan batas deteksi atau MRPL (*minimum required performance limit*) untuk kadar kloramfenikol yang diperbolehkan dalam makanan pada sumber hewan yaitu sebesar $0,3\text{ }\mu\text{g/kg}$. Sementara di Indonesia, menurut SNI-01-6366-2000 batas maksimal kloramfenikol yang diperbolehkan dalam makanan yang berasal dari hewan sebesar $0,01\text{ mg/kg}$. Bahkan menurut USFDA di Amerika

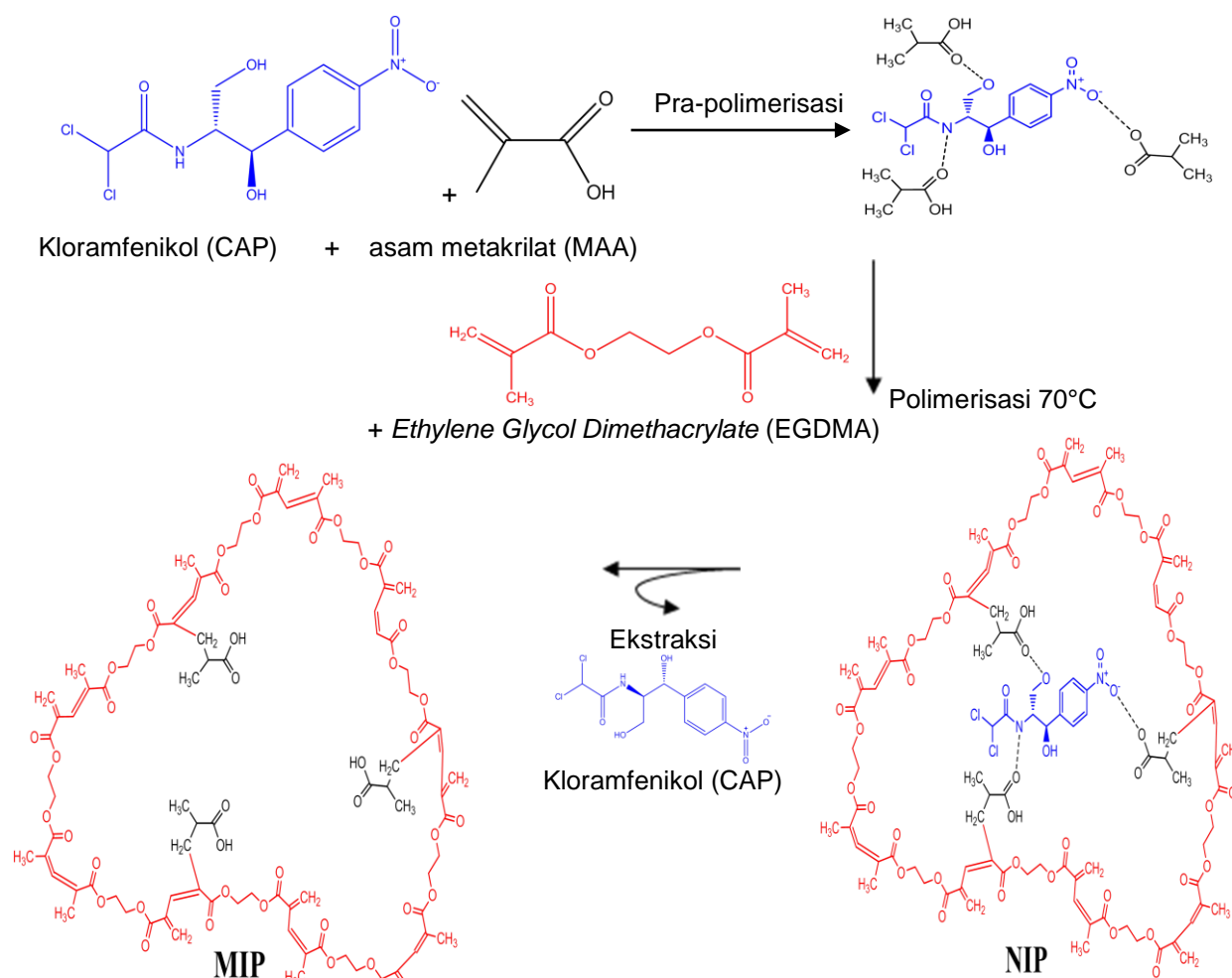
telah menerapkan *zero tolerance* untuk kloramfenikol dalam makanan [11]. Analisis sampel berkonsentrasi rendah perlu dilakukan prekonsentrasi atau pemekatan [12] sebelum dilakukan analisis instrumen seperti *high-performance liquid chromatography* (HPLC). Proses pemekatan yang paling sederhana adalah mengurangi volume pelarut dengan cara dipanaskan sampai sebagian pelarutnya menguap, tetapi zat terlarut seringkali ikut menguap karena peningkatan suhu. Proses pemekatan lainnya yaitu dengan alat penguap atau evaporator vakum yang belum tentu tersedia di setiap laboratorium. Selain itu, proses pemekatan juga dapat menggunakan adsorben [13]. Kelebihan adsorben dibanding dengan proses pemekatan lain adalah dapat digunakan untuk menganalisis sekaligus mengadsorpsi analit dan dapat digunakan secara berulang (*reusable*). Pengembangan adsorben yang sering digunakan adalah modifikasinya dengan *molecularly imprinted polymer* (MIP) atau polimer cetak molekul [3]. Modifikasi adsorben dengan MIP banyak digunakan karena sifat utamanya yang selektif. Selain itu, MIP bersifat stabil; mudah dalam penyimpanan; memiliki kekuatan mekanik yang baik; tahan terhadap asam-basa, pH, pelarut dan suhu [14][15].

MIP dapat disintesis dengan cara polimerisasi *template* dengan suatu monomer kemudian diekstrak dengan pelarut yang sesuai. Monomer yang digunakan dalam MIP harus disesuaikan dengan *template* yang digunakan karena gugus pada monomer digunakan untuk membentuk ikatan hidrogen antara matriks polimer dan gugus fungsional *template* [16]. Setelah polimerisasi berhasil maka dilakukan proses pelepasan *template* (*leaching*), sehingga menghasilkan rongga aktif dengan bentuk dan ukuran khusus yang nantinya dapat mengikat analit target [15] diilustrasikan pada Gambar 1 [17].

Asam metakrilat (MAA) adalah senyawa dengan rumus molekul $C_4H_6O_2$ merupakan monomer universal yang dapat meningkatkan

efek imprinting serta efisiensi adsorben [18]. Asam metakrilat dapat dijadikan monomer dalam sintesis MIP karena memiliki gugus fungsional O dan OH yang dapat berikatan hidrogen dengan gugus fungsional *template* [19]. Pemilihan MAA sebagai monomer juga didasarkan pada

kemampuannya yang dapat menjaga kestabilan matriks polimer selama proses pencetakan [20]. Selain itu, penggunaan MAA sebagai monomer didasarkan pada sifatnya yang dapat saling terikat silang yang bersifat kovalen dengan bantuan *crosslinker*.



Gambar 1. Ilustrasi Pembentukan MIP dengan CAP sebagai template [17]

Crosslinker berfungsi sebagai *backbone* yang berperan untuk mengontrol morfologi matriks polimer, menstabilkan rongga ikatan serta menjaga kestabilan mekanik [20][21]. Morfologi matriks polimer berupa rongga atau *cavities* yang memiliki sisi aktif untuk rebinding *template*. Jika derajat *crosslinker* terlalu rendah maka tingkat ikat silangnya juga rendah dan ketika dilakukan proses *leaching* akan menyebabkan rongga spesifik untuk *template* berkurang. Jika derajat *crosslinker* terlalu tinggi maka tingkat ikat silangnya juga tinggi dan membuat *template* terikat kuat pada matriks polimer, sehingga sulit

diekstrak pada saat proses *leaching* [19][22]. *Ethylene glycol dimethacrylate* (EGDMA) adalah senyawa dengan rumus molekul $C_{10}H_{14}O_4$. EGDMA merupakan salah satu *crosslinker* yang sering digunakan untuk sintesis MIP karena memiliki gugus fungsional ester yang dapat mengikat silangkan antar monomer seperti MAA. Perbandingan antara *crosslinker*:monomer perlu dilakukan optimasi agar dapat menghasilkan polimer yang stabil, *rigid* dan dapat mempertahankan sisi ikatan [23]. Variasi jumlah *crosslinker* juga berpengaruh terhadap selektivitas MIP yang ditunjukkan oleh persen

ekstraksi [24]. Dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dan komposisi terbaik dari jumlah EGDMA terhadap persen ekstraksi serta menganalisis keberadaan gugus NO_2 dari polimer terbaik yang dikarakterisasi menggunakan instrumen FT-IR.

METODE PENELITIAN

Bahan

Beberapa bahan yang digunakan pada penelitian ini: kloramfenikol (CAP) (Sigma Aldrich), asam metakrilat (MAA) (Merck) 99% v/v, asetonitril (Sigma Aldrich) 99,9% v/v, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Sigma Aldrich) 98% v/v, benzoil peroksida, metanol 99,9% v/v, asam asetat, akuabides dan gas N_2 (UHP) (PT. Matesu Gotty Abadi).

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: neraca analitik, *vortex*, *magnetic stirrer*, oven, HPLC (Shimadzu LC-20AD) dan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) (Alpha II Bruker).

Prosedur Penelitian

1. Polimerisasi NIP

Polimer dibuat dengan melarutkan 1 mmol CAP (*template*) (0,32313 gram) ke dalam porogen asetonitril sebanyak 30 mL. Selanjutnya ditambahkan MAA (monomer) sebanyak 3 mmol (255 μL). Perbandingan antara CAP dengan MAA adalah tetap yaitu 1:3. Kemudian campuran divortex selama 5 menit lalu ditambahkan EGDMA (*crosslinker*) dengan variasinya sebanyak 4, 5 dan 6 kali jumlah MAA yaitu 12, 15 dan 18 mmol (2,3786; 2,9733; 3,5679 gram) yang disajikan pada Tabel 1. Larutan tersebut divortex sampai tercampur sempurna kemudian ditambahkan 0,05 g benzoil peroksida, divortex lagi selama 2 menit kemudian dialiri gas N_2 selama 10 menit, lalu dimasukkan ke dalam penangas air dengan suhu 70°C pada *magnetic stirrer* dan kecepatan 750 rpm. Polimer yang terbentuk dikeringkan di udara terbuka, dicuci dengan pelarut. Polimer yang telah terbentuk disebut *Non Imprinted Polymer* (NIP) atau polimer tidak tercetak. Prosedur yang sama diulang kembali, namun tanpa *template* untuk pembuatan polimer blanko (PB). Polimer yang terbentuk dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C dan ditimbang sampai berat konstan.

Kemudian NIP dan PB dihitung persen rendemennya menggunakan Persamaan 1 [17]. Larutan hasil cucian dianalisis dengan HPLC dengan menggunakan larutan standar CAP dari Merck dengan konsentrasi 5, 10, 25, 50 dan 100 ppm. PB dan NIP dengan hasil terbaik, yaitu yang memiliki persen rendemen paling tinggi serta CAP murni dikarakterisasi dengan FT-IR untuk mengetahui serapan gugus $-\text{NO}_2$.

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{massa setelah polimerisasi (g)}}{\text{massa sebelum polimerisasi (g)}} \times 100\% \quad \dots (1)$$

Tabel 1. Perbandingan Mol Template, Monomer, *Crosslinker* pada sintesis MIP sebagai Adsorben untuk CAP

Perbandingan (Template : Monomer : <i>Crosslinker</i>)	CAP (mmol)	MAA (mmol)	EGDMA (mmol)
1:3:12	1	3	12
1:3:15	1	3	15
1:3:18	1	3	18

2. Sintesis MIP

NIP yang sudah kering dari masing-masing variasi selanjutnya ditimbang sebanyak 0,5 gram. Kemudian NIP diekstraksi menggunakan 100 mL campuran metanol: asam asetat dengan perbandingan volume 85:15 selama 6 jam dengan cara maserasi pada suhu 70°C pada *magnetic stirrer* dan kecepatan 210 rpm. Setelah itu, Polimer hasil ekstraksi dicuci dengan air dan selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C dan ditimbang sampai berat konstan. Polimer hasil ekstraksi ini disebut *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) atau polimer cetak molekul. Kemudian MIP dihitung persen rendemennya menggunakan Persamaan 2 [17]. Filtrat hasil ekstraksi yang mengandung CAP selanjutnya dianalisis dengan HPLC untuk dihitung persen ekstraksinya menggunakan Persamaan 3 [17]. Analisis HPLC dilakukan dengan menggunakan larutan standar CAP dari Merck dengan konsentrasi 5, 10, 25, 50 dan 100 ppm. Kemudian MIP dengan hasil terbaik, yaitu yang memiliki persen ekstraksi paling tinggi dikarakterisasi dengan FT-IR untuk mengetahui serapan gugus $-\text{NO}_2$.

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{massa MIP yang diperoleh (g)}}{\text{massa NIP yang ditimbang (g)}} \times 100\% \quad \dots (2)$$

$$\text{Ekstraksi (\%)} = \frac{\text{massa CAP terekstrak}}{\text{massa CAP terjebak}} \times \frac{\text{massa NIP terbentuk}}{\text{massa NIP yang diekstrak}} \times 100\% \quad \dots (3)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Polimerisasi NIP

Pada penelitian ini sintesis MIP untuk kloramfenikol diawali dengan polimerisasi NIP yang dilakukan dengan polimerisasi pengendapan. Kelebihan metode ini adalah tidak dilakukan penggerusan seperti pada polimerisasi bulking, sehingga tidak merusak struktur polimer [18]. Pembentukan MIP melibatkan kopolimerisasi monomer asam metakrilat atau MAA dan *crosslinker* EGDMA dengan cetakan molekul *template* kloramfenikol. Porogen asetonitril dipilih karena dapat melarutkan kloramfenikol dan asam metakrilat lebih baik dibanding kloroform. Selain itu, Asetonitril dipilih karena merupakan porogen polar yang pada metode pengendapan dapat memberikan pori dengan luas permukaan lebih besar, sehingga dapat meningkatkan persen ekstraksi. Interaksi yang terjadi selama proses sintesis diharapkan membetuk sisi pengikatan pada MIP yang bersifat non kovalen yang berguna untuk membetuk ikatan hidrogen antara kloramfenikol dengan MAA yaitu pada gugus fungsional amino dan karbonil. Pemilihan MAA karena dapat menjaga kestabilan matriks polimer selama proses pencetakan. Selain itu, penggunaan MAA sebagai monomer juga didasarkan pada sifatnya yang dapat saling terikat silang yang bersifat kovalen dengan bantuan *crosslinker*. Penggunaan EGDMA sebagai *crosslinker* dengan karena didasarkan pada sifatnya sebagai penentu selektivitas dari polimer yang disintesis, sehingga diperlukan pemilihan jumlah *crosslinker* yang tepat [25][20]. Perbandingan antara *crosslinker*:monomer perlu dilakukan optimasi agar dapat menghasilkan polimer yang stabil, *rigid* dan dapat mempertahankan sisi ikatan.

Variasi perbandingan CAP : MAA : EGDMA yang digunakan pada penelitian ini adalah 1:3:12, 1:3:15 dan 1:3:18. Perbandingan CAP:MAA dalam penelitian ini adalah tetap yaitu

1:3 sesuai dengan hasil optimasi Sianita [17] yang menghasilkan persen ekstraksi terbaik. Hal ini dikarenakan pada komposisi tersebut ikatan hidrogen yang terbentuk antara gugus fungsional CAP dengan MAA telah terikat secara optimum, sehingga menghasilkan persen ekstraksi paling tinggi. jumlah EGDMA dipilih 4 kali dari MAA karena merupakan jumlah minimum yang digunakan untuk sintesis MIP secara umum [23], kemudian dipilih 5 dan 6 kali dari MAA karena merupakan jumlah yang biasa digunakan sintesis MIP untuk CAP.

Sebelum dilakukan proses ekstraksi pada polimer, maka polimer disebut *Non Imprinted Polymer* (NIP) atau polimer tidak tercetak. Selain itu, dalam penelitian ini disintesis pula polimer blanko (PB) sebagai polimer kontrol dengan cara yang sama seperti NIP tetapi tanpa penambahan kloramfenikol, sehingga tidak perlu dilakukan ekstraksi. Setelah polimer NIP dan PB terbentuk, dihitung persen rendemennya menggunakan Persamaan 1 lalu disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 2.

2. Sintesis MIP

Ekstraksi bertujuan untuk menghilangkan *template* kloramfenikol dari matriks polimer NIP, sehingga terbentuk rongga yang mampu mengikat kembali molekul kloramfenikol secara spesifik. Polimer inilah yang disebut dengan *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) atau polimer cetak molekul. Ekstraksi dilakukan menggunakan metanol dan asam asetat (85:15) (v/v) dengan teknik maserasi karena dapat menghasilkan persen ekstraksi lebih besar dibandingkan dengan soxhlet [26]. MIP yang telah dikeringkan, kemudian dihitung persen rendemennya menggunakan Persamaan 2 lalu disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 2.

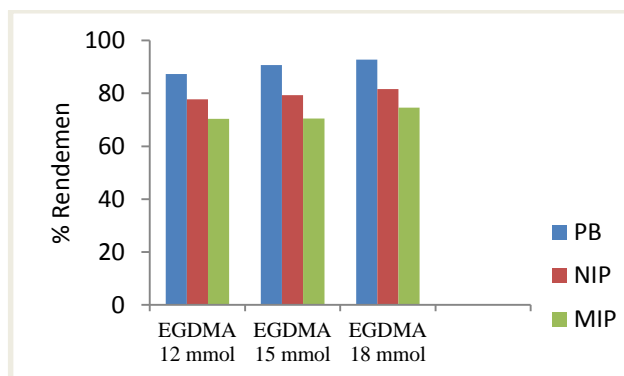
Nilai persen rendemen NIP, PB dan MIP dari Tabel 2 dan Gambar 2 yaitu PB (0:3:12, 0:3:15 dan 0:3:18), NIP (1:3:12, 1:3:15 dan 1:3:18) dan MIP (1:3:12, 1:3:15 dan 1:3:18) masing-masing adalah 87,28; 90,71; 92,76; 77,75; 79,30; 81,69; 70,32; 70,53 dan 74,62%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa persen rendemen dari PB, NIP dan MIP meningkat seiring dengan penambahan EGDMA. Hal ini dikarenakan adanya penambahan jumlah zat pada saat sintesis, sehingga juga meningkatkan massa polimer.

Semakin tinggi jumlah mol EGDMA maka persen rendemen juga semakin tinggi,

persen rendemen tertinggi dari PB, NIP dan MIP adalah pada polimer dengan variasi EGDMA sebanyak 18 mmol. Hal ini dikarenakan jumlah zat yang digunakan paling banyak, sehingga polimer yang dihasilkan lebih banyak pula.

Tabel 2. Pengaruh Jumlah EGDMA terhadap Persen Rendemen PB, NIP dan MIP

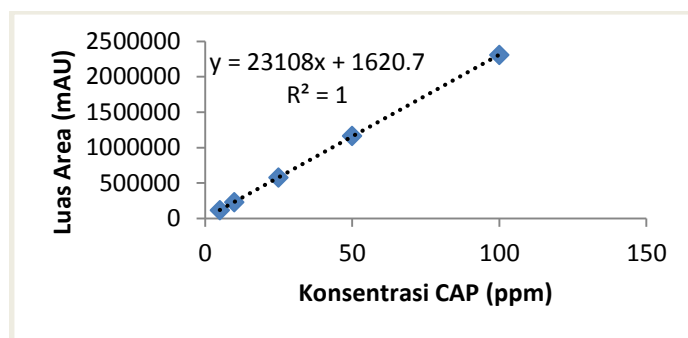
Polimer	Perbandingan mol		Rendemen (%)
	(Template : Monomer : Crosslinker)		
PB	0:3:12		87,28
	0:3:15		90,71
	0:3:18		92,76
NIP	1:3:12		77,75
	1:3:15		79,30
	1:3:18		81,69
MIP	1:3:12		70,32
	1:3:15		70,53
	1:3:18		74,62



Gambar 2. Pengaruh Jumlah EGDMA terhadap Persen Rendemen PB, NIP dan MIP

Persen rendemen dari PB lebih besar dari NIP dan MIP dikarenakan PB tidak terbentuk rongga lebih besar pada struktur polimernya, sehingga perolehan kembali massanya lebih banyak dan menjadikan persen rendemen lebih tinggi. Sebaliknya, pada NIP dan MIP terdapat rongga-rongga lebih besar pada struktur polimernya karena saat sintesis menggunakan CAP yang dapat memberi rongga pada polimer. Kemudian pada saat proses ekstraksi juga dilakukan penghilangan molekul template, sehingga rongga yang dihasilkan lebih besar membuat perolehan kembali massa MIP lebih sedikit dan persen rendemen lebih kecil. Hal ini dapat dibuktikan melalui karakterisasi fisika, oleh karena itu disarankan untuk penelitian selanjutnya menggunakan analisis instrumen SEM dan SAA.

Selanjutnya filtrat hasil pencucian polimer dianalisis menggunakan HPLC untuk mengetahui konsentrasi CAP yang terekstrak. Persamaan linier yang diperoleh dari larutan standar CAP (5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm dan 100 ppm) dapat diamati pada Gambar 3. Dari kurva kalibrasi standar CAP diperoleh persamaan linier $y = 23108x + 1620,7$ dengan regresi sebesar 1. Persen ekstraksi yang dihitung menggunakan Persamaan 3, disajikan pada Tabel 3.



Gambar 3. Kurva Kalibrasi Standar CAP

Tabel 3. Pengaruh Jumlah EGDMA terhadap Persen Ekstraksi MIP

Perbandingan mol		Ekstraksi (%)
(Template : Monomer : Crosslinker)		
1:3:12		44,61
1:3:15		45,19
1:3:18		67,14

Nilai persen ekstraksi MIP dari Tabel 3 dengan perbandingan CAP:MAA:EGDMA 1:3:12 ; 1:3:15 dan 1:3:18 masing-masing adalah 44,61; 45,19 dan 67,14 %. Hasil persen ekstraksi terendah yaitu 44, 61% dimiliki oleh MIP dengan perbandingan 1:3:12. Hal ini dikarenakan jumlah EGDMA yang digunakan rendah, sehingga tidak dapat mengikat silangkan antar MAA hingga membentuk polimer yang seharusnya *rigid* dan stabil melainkan menghasilkan polimer yang rapuh dan berubah-ubah matriks polimernya, sehingga saat dilakukan ekstraksi banyak CAP yang tidak terekstrak atau masih terjebak.

Begitupula dengan MIP dengan perbandingan 1:3:15 tidak menunjukkan perbedaan persen ekstraksi yang cukup besar yaitu 45,19%. Hal ini menandakan bahwa jumlah EGDMA masih belum mencukupi untuk membentuk polimer yang *rigid* dan stabil. Selain itu, jika dilakukan pengujian kapasitas adsorpsi

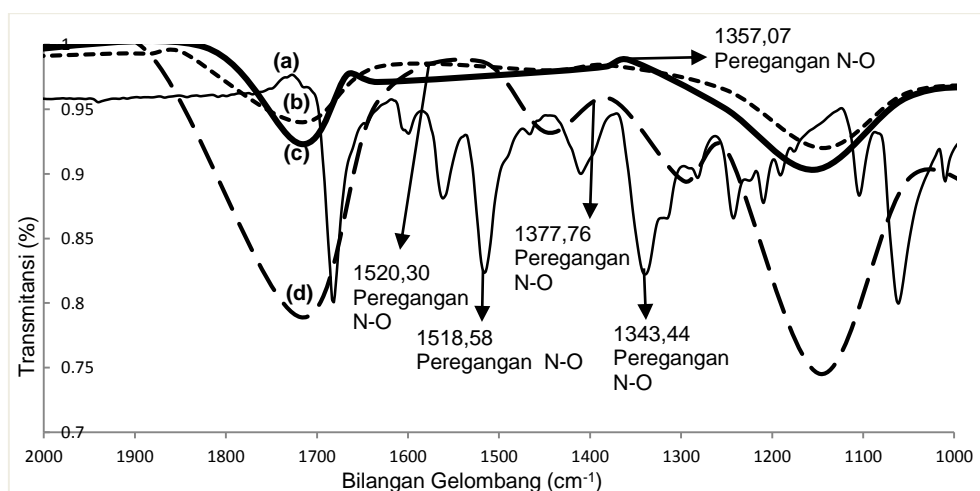
maka hasilnya rendah karena tidak dapat meninggalkan rongga (*cavities*) yang selektif untuk CAP. Hasil persen ekstraksi terbaik yaitu 67,14% oleh MIP dengan perbandingan 1:3:18. Hal ini dikarenakan jumlah EGDMA yang digunakan lebih banyak dibanding MIP sebelumnya, sehingga dapat mengeluarkan CAP lebih banyak dan menghasilkan persen ekstraksi lebih tinggi. EGDMA berperan dalam pembentukan struktur jaringan polimer dan sisi pengikatan molekul dengan jumlah optimum dari EGDMA berkisar antara 60-70% (b/b) [27]. Semakin kecil jumlah yang ditambahkan maka kestabilan matriks polimer semakin rendah, namun jika penambahannya berlebih maka kemungkinan sulit untuk mengeluarkan template dan pelepasan molekul saat desorpsi pada sisi aktif [28].

MIP dengan jumlah EGDMA yang tinggi akan menghasilkan polimer dengan persen ekstraksi tinggi, *rigid* dan bentuk rongga (*cavities*) yang stabil untuk CAP, sehingga diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi serta nilai *recovery* (%) MIP untuk CAP. Nilai *recovery* adalah besarnya perolehan kembali yang didapat setelah proses adsorpsi-desorpsi untuk mengetahui konsentrasi template yang sebenarnya dalam sampel. Hasil penelitian ini diperkuat oleh penelitian Hasanah [18] yang juga telah mensintesis MIP untuk glibenklamid menggunakan akrilamid sebagai monomer dengan variasi komposisi antara *template:monomer:crosslinker* yaitu 1:6:40 ; 1:6:60 dan 1:6:70, didapatkan komposisi terbaik yaitu 1:6:70 yang menyatakan bahwa semakin

tinggi jumlah mol EGDMA maka semakin tinggi pula persen *recovery*.

3. Karakterisasi dengan FTIR

Hasil analisis FTIR digunakan untuk membandingkan gugus fungsional $-\text{NO}_2$ dari CAP murni, polimer blanko (PB), NIP dan MIP dengan komposisi terbaik yang ditunjukkan pada Gambar 4. Spektra tersebut diukur pada bilangan gelombang 3500-1000 cm^{-1} , tetapi pada Gambar 4 diperbesar pada bilangan gelombang 2000-1000 cm^{-1} untuk memperjelas keberadaan gugus $-\text{NO}_2$. Pada Gambar 4 spektra CAP murni terlihat adanya serapan yang mewakili gugus $-\text{NO}_2$ pada bilangan gelombang 1518,58 cm^{-1} dan 1343,44 cm^{-1} . Pada spektra NIP dengan komposisi terbaik 1:3:18 terlihat serapan gugus $-\text{NO}_2$ pada bilangan gelombang 1520,30 cm^{-1} dan 1377,76 cm^{-1} . Hal ini disebabkan CAP dan NIP mengandung kloramfenikol yang ditunjukkan oleh munculnya serapan gugus $-\text{NO}_2$ pada spektra tersebut. Pada spektra MIP dengan komposisi terbaik 1:3:18 yang telah mampu mengekstraksi kloramfenikol sebesar 67,14 % (Tabel 3) masih terdapat serapan gugus $-\text{NO}_2$ yang tidak tajam pada bilangan gelombang 1357,07 cm^{-1} . Hal ini dikarenakan pada MIP masih terdapat CAP yang belum terekstrak seluruhnya, sehingga masih terdapat serapan yang tidak tajam. Sementara itu, spektra PB tidak terdapat serapan gugus $-\text{NO}_2$ pada bilangan gelombang tersebut karena tidak mengandung kloramfenikol.



Gambar 4. Spektra FT-IR dari (a) CAP murni, (b) PB, (c) MIP dan (d) NIP dengan jumlah EGDMA 18 mmol

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Jumlah EGDMA (*crosslinker*) mempengaruhi persen ekstraksi. Semakin tinggi jumlah mol EGDMA yang digunakan maka semakin tinggi pula persen ekstraksinya. Komposisi terbaik CAP:MAA:EGDMA dari penelitian ini adalah 1:3:18 yang menghasilkan persen ekstraksi paling tinggi yaitu 67,14%. Semakin tinggi persen ekstraksi maka semakin banyak CAP yang terekstrak, sehingga MIP dapat digunakan sebagai adsorben CAP.
2. Dari hasil karakterisasi FT-IR menunjukkan bahwa MIP masih mengandung CAP ditandai dengan munculnya serapan gugus $-\text{NO}_2$ yang tidak tajam pada bilangan gelombang 1357,07 cm^{-1} . Serapan gugus $-\text{NO}_2$ pada NIP terlihat tajam pada bilangan gelombang 1520,30 cm^{-1} dan 1377,76 cm^{-1} . Sementara itu, untuk spektra PB tidak terdapat serapan gugus $-\text{NO}_2$ karena tidak mengandung kloramfenikol.

SARAN

Penulis menyarankan pada penelitian selanjutnya agar melakukan penelitian dengan variasi jumlah EGDMA lebih banyak untuk meningkatkan persen ekstraksi. Selain itu, untuk mengetahui MIP dengan hasil terbaik sebagai adsorben kloramfenikol dapat dilakukan pengujian kapasitas adsorpsi dan dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Surface Area Analyzer* (SAA) untuk mengetahui karakteristik fisika dari polimer.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih peneliti sampaikan kepada Allah SWT karena atas ridhoNya penelitian ini dapat terselesaikan, kedua orang tua yang selalu memberi dukungan, juga untuk ibu Dr. Amaria, M.Si. serta bapak Dr. Pirim Setiarso, M.Si. yang telah membimbing penulis dalam penelitian dan penulisan artikel ini, sehingga dapat terselesaikan dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wang, Y., Wang, E., Dong, H., Liu, F., Wu, Z., & Li, H. (2014). *Synthesis of Chitosan-Based Molecularly Imprinted Polymer for Pre-Concentration and Clean-Up of Chloramphenicol*. 321–331.
2. Ma, W., Dai, J., & Dai, X. (2014). *Core – shell molecularly imprinted polymer based on magnetic chitosan microsphere for chloramphenicol selective adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s00706-014-1351-1>.
3. Xie, Y., Hu, Q., Zhao, M., Cheng, Y., & Guo, Y. (2017). *Simultaneous Determination of Erythromycin, Tetracycline, and Chloramphenicol Residue in Raw Milk by Molecularly Imprinted Polymer Mixed with Solid-Phase Extraction*. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1008-x>.
4. Zhao, F., She, Y., Zhang, C., Wang, S., & Du, X. (2017). *Selective Determination of Chloramphenicol in Milk Samples by the Solid-Phase Extraction Based on Dummy Molecularly Imprinted Polymer*. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-0810-9>.
5. Samanidou, V., Kehagia, M., Kabir, A., & Furton, K. G. (2016). *AC SC. Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.003>.
6. Wijayani, F., Supriyanto, G., dan Suyanto. (2014). Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Hasil Polimerisasi Presipitasi sebagai Adsorben Kloramfenikol. *Jurnal Kimia*. 2972–2978.
7. Supartono, W. & Rakhmadhani, Putri. (2015). *Analisa Penolakan Produk Ekspor Indonesia Rajungan (Portunus pelagicus) dan Kepiting (Scylla serrata) di Amerika Serikat Periode Tahun 2002 - 2013*. September, 2–3.
8. Zhao, X., Zhao, H., Dai, W., Wei, Y., Wang, Y., Zhang, Y., Zhi, L., Huang, H., & Gao, Z. (2018). A metal-organic framework with large 1-D channel and rich A OH sites for high-efficiency chloramphenicol removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 526, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.095>.
9. Chen, S., Gan, N., Zhang, H., & Hu, F. (2015). *A portable and antibody-free sandwich assay for determination of chloramphenicol in food based on a personal glucose meter*. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8478-8>.

10. Dai, J., He, J., Xie, A., Gao, L., Pan, J., Chen, X., Zhou, Z., Wei, X., & Yan, Y. (2016). Novel Pitaya-Inspired Well-Defined Core – Shell Nanospheres With Ultrathin Surface Imprinted Nanofilm From Magnetic Mesoporous Nanosilica For Highly Efficient Chloramphenicol Removal. *Chemical Engineering Journal*, 284, 812–822. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.050>.
11. EU and Commission decision. (2005). Laying Down Harmonized Standards For The Testing For Certain Residues In Product Of Animal Origin Imported From Third Countries. Off. J. Eur. Union L16 (61e63), 20.1.2005.
12. Tang, W., Gao, F., Duan, Y., Zhu, T., & Row, K. H. (2017). *Exploration of deep eutectic solvent-based molecularly imprinted polymers as solid-phase extraction sorbent for screening chloramphenicol in milk*. 55(6), 654–661. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx011>.
13. Sulastri, S. (2010). Ekstraksi Fasa Padat sebagai Langkah Awal pada Pemantauan terhadap Pencemaran Ion Logam Berat. Makalah disajikan dalam *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia UNY 2010*, Yogyakarta 30 Oktober.
14. Triadhi, U., Zulfikar, M. A., Setiyanto, H., & Amran, M. B. (2018). Effects of (Monomer - Crosslinker - initiator) Composition During Non Imprinted Polymers Synthesis for Catechin Retention. *Journal of Physics: Conference Serie*, 1013(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1013/1/012192>.
15. Zulfikar, M., Wahyuningrum, D., Mukti, R. R., & Setiyanto, H. (2016). Molecularly Imprinted Polymers (MIPS): A Functional Material for Removal of Humic Acid from Peat Water. *Journal of Analytical Chemistry*, 57(32), 15164–15175. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1069218>.
16. Esfandyari Manesh, M., Javanbakht, M., Atyabi, F., Badiei, A., & Dinarvand, R. (2011). Effect of Porogenic Solvent on the Morphology, Recognition and Release Properties of Carbamazepine Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres. *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 1118–1126.
17. Sianita, M.M. 2018. *Pengembangan Metode Analisis Kloramfenikol dalam Akuakultur secara Fotometrik Menggunakan Molecularly Imprinted Polimer (MIP) sebagai Adsorben*. Disertasi tidak diterbitkan. Surabaya: Universitas Airlangga.
18. Hasanah, A. N., Kartasmita, R. E., & Ibrahim, S. (2015). Sintesis Sorbent Ekstraksi Fase Padat dengan Teknik Molecular Imprinting dengan Monomer Akrilamid untuk Ekstraksi Glibenklamid dari Serum Darah. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 7(4), 233–241.
19. Vasapollo, G., Sole, R. Del, Mergola, L., Lazzoi, M., 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>.
20. Rachel, W. (2010). *Development and Characterisation of Molecularly Imprinted Suspension Polymer*. Thesis tidak Diterbitkan. Irlandia: Waterford Institute of Technology.
21. Chen, L., Wang, X., Lu, W., Wu, X., & Li, J. (2016). Molecular Imprinting: Perspectives and Applications. *Chemical Society Review*, 45(8), 2137–2211. <https://doi.org/10.1039/c6cs00061d>.
22. Pitaloka, I., & Destiani, D. (2007). Molecular Imprinting Solid Phase Extraction Monomer Asam Metakrilat (MAA) Metode Ruah Dan Endapan. *Farmaka*, 15, 53–69.
23. Yan, Mingdi dan Ramstrom, Olof. (2005). *Molecularly Imprinted Materials*. New York: Marcel Dekker.
24. Bhawani, S. A., Sen, T. S., & Mohammad Ibrahim, M. N. (2018). Synthesis of molecular imprinting polymer for extraction of gallic acid from urine. *Chemistry Central Journal*, 12(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0392-7>.
25. Yan, H., & Kyung, H. R. (2006). Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, 7(5–6), 155–178. <https://doi.org/10.3390/i7050155>.
26. Sianita, Maria Monica. (2019). Comparison Of The Method Used For Extraction Chloramphenicol From Its Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Using Chloroform As Porogen. *I(Snk)*, 17–18.
27. Marty JD, Mauzac M. Molecular Imprinting: State of the Art and Perspectives. *Microlithography · Molecular Imprinting: -/-*. Berlin,

- Heidelberg: Sprinssger Berlin Heidelberg; 2005. p. 1-35.
28. Phan N, Sussitz H, Lieberzeit P. Polymerization Parameters Influencing the QCM Response Characteristics of BSA MIP. *Biosensors*. 2014; 4(2):161-71.