

**PENGARUH SUHU PADA SINTESIS *MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER* (MIP)
TERHADAP KEMAMPUAN ADSORPSI Kloramfenikol**

***EFFECT OF TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS OF MOLECULARLY IMPRINTED
POLYMER (MIP) ON ADSORPTION CAPABILITY OF CLORAMPHENICOL***

Excel Aida Fransiska 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. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh suhu pada sintesis *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) terhadap kemampuan adsorpsi kloramfenikol serta menganalisis gugus fungsional dari polimer terbaik yang telah dianalisis menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Pada penelitian ini telah dibuat MIP dengan variasi suhu sebesar 60°C, 70°C, dan 80°C menggunakan metode presipitasi dengan kloramfenikol (CAP) sebagai template, ethyleneglycol dimethacrylate (EDGMA) sebagai crosslinker, asam meakriat (MAA) sebagai monomer, asetonitril sebagai porogen, dan Benzoil Peroksida (BPO) sebagai initiator. Perbandingan CAP:MAA:EDGMA adalah 1:3:18 dengan 30 mL porogen asetonitril. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa suhu 80°C menghasilkan nilai *Q* adsorpsi terbaik yaitu sebesar 4,286 mg/g dengan nilai imprinting factor (IF) sebesar 5,977 dan persen ekstraksi sebesar 96,66%. Karakterisasi FTIR menunjukkan pada Non-Imprinted Polymer (NIP) terdapat serapan gugus -NO₂ pada bilangan gelombang 1521.77 cm⁻¹, sedangkan pada MIP dan Polimer Blanko (PB) tidak didapatkan serapan gugus -NO₂.

Kata kunci : *Molecularly Imprinted Polymer, kloramfenikol, metode presipitasi, suhu*

Abstract. The purpose of this research was to determine the effect of temperature on the synthesis of *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) on the adsorption capability of chloramphenicol and for analyze the functional groups of the best polymers that were analyzed using *Fourier Transform Infrared* (FTIR) instrument. In this research, MIP has been made with variations in temperature of 60°C, 70°C, and 80°C using the precipitation method with chloramphenicol (CAP) as the template, ethyleneglycol dimethacrylate (EDGMA) as a crosslinker, methacrylic acid (MAA) as a monomer, acetonitrile as a porogen, and benzoyl peroxide (BPO) as a initiator. The ratio of CAP: MAA: EDGMA is 1: 3: 18 with 30 mL of porogen acetonitrile. The results showed that the temperature of 80°C resulted in the best *Q* adsorption of 4.286 mg/g with an Imprinting Factor (IF) value of 5.977 and percent of extraction of 96.66%. FTIR characterization showed that in Non-Imprinted Polymer (NIP) there was absorption of -NO₂ functional groups at wave number 1521.77 cm⁻¹, while in MIP and blank polymer (PB) there was no absorption of -NO₂ groups.

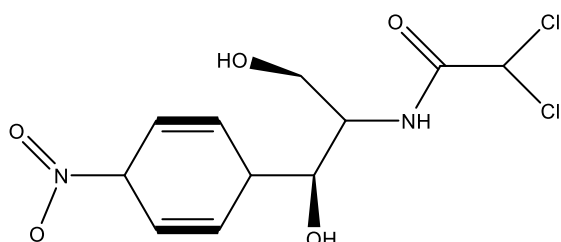
Key words: *Molecularly Imprinted Polymer, chloramphenicol, precipitation method, temperature*

PENDAHULUAN

Antibiotik merupakan senyawa kimia yang digunakan untuk membunuh atau menghambat pertumbuhan bakteri. Kloramfenikol atau CAP merupakan suatu senyawa antibiotik yang memiliki rumus molekul C₁₁H₁₂Cl₂NO₂O₅ [1][2]. Kloramfenikol sejak lama digunakan dalam industri peternakan dan

perikanan sebagai pakan yang bersifat untuk obat dalam penanganan beberapa penyakit [3]. Asupan Kloramfenikol dalam waktu lama akan meninggalkan residu berlebih dan jika dikonsumsi oleh manusia residu tersebut akan terakumulasi ke dalam tubuh dan tentunya akan bersifat toksik bagi tubuh manusia. Karena itu penggunaan antibiotik ini hanya digunakan untuk mengobati infeksi yang mengancam kehidupan

[3]. Kloramfenikol dapat mencegah proses sintesis protein dengan terikatnya subunit ribosom 50S dimana tidak hanya terikat pada sel prokariot yang dimiliki bakteri namun juga pada sel eukariot yang dimiliki oleh manusia. Efek samping yang ditimbulkan adalah supresi sumsum tulang, *grey baby syndrome*, neuritis optik pada anak, pertumbuhan kandida di saluran cerna dan timbulnya ruam [4][5]. Berikut merupakan gambar struktur dari senyawa kloramfenikol



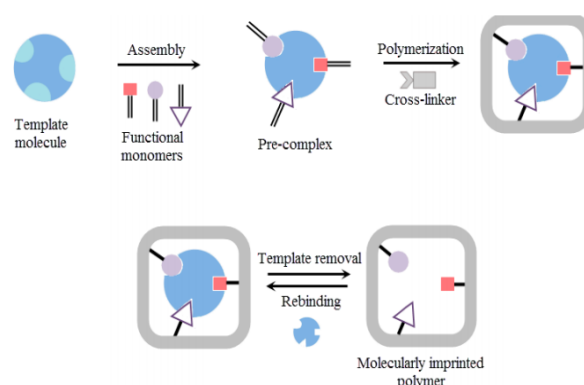
Gambar 1. Struktur Kloramfenikol [6]

European Union (EU) telah menetapkan batas kerja minimum yang disyaratkan atau *Minimum Require Performance Limit* (MPRL) untuk kloramfenikol sebesar 0,3 ppb. [7] Di Indonesia juga terdapat Permenkes No. 722/Menkes/Per/IX/88 yang melarang penggunaan kloramfenikol (*zero tolerance*) sebagai bahan tambahan makanan. Meskipun demikian, pada saat ini masih banyak ditemukan residu kloramfenikol diantaranya pada ikan, udang, maupun hewan ternak dimana jumlahnya sulit untuk terdeteksi [3] sehingga telah dilakukan beberapa upaya dalam mengembangkan analisis residu pada kloramfenikol (CAP). Beberapa metode yang telah dilakukan misalnya dengan menggunakan instrument Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (GC-MS/LC-MS). Namun metode ini memiliki beberapa kelemahan misalnya diperlukan biaya yang tinggi serta diperlukan kemampuan yang khusus untuk mendeteksi kandungan kloramfenikol secara spesifik karena konsentrasi kloramfenikol yang relatif rendah [8][9].

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mengatasi masalah tersebut adalah pemekatan atau *pre-concentration*. Analisis tersebut dilakukan karena sampel memiliki konsentrasi yang rendah sehingga dapat dilanjutkan dengan analisis menggunakan instrumen seperti *high performance liquid chromatography* (HPLC). Proses pemekatan atau perkonsentrasian dapat dilakukan dengan

berbagai cara, salah satunya adalah dengan menggunakan adsorben [10]. Belakangan ini penelitian mengenai adsorben selektif yang sering digunakan untuk analisis kloramfenikol adalah MIP atau polimer cetak molekuler. Modifikasi adsorben dengan menggunakan MIP sering digunakan karena kelebihan selektivitas sampel yang tinggi, bersifat stabil, tahan terhadap asam-basa, pelarut, berbagai pH, maupun suhu sehingga dapat memudahkan untuk menganalisis sampel [11].

MIP merupakan sintesis dengan situs pengenalan buatan yang mengikuti prinsip *Lock and Key's* Fischer dimana MIP berperan sebagai adsorben berpori yang terdapat situs pengenalan molekul tertentu dan hanya mampu mengikat kembali suatu senyawa target tertentu pula [13]. MIP dapat dsintesis dengan cara polimerisasi *template* dengan suatu monomer dimana monomer yang digunakan harus sesuai dengan *template* karena gugus pada monomer digunakan untuk pembentukan ikatan hidrogen antara matriks polimer dan gugus fungsional. Skema dari prinsip preparasi MIP dapat dilihat pada Gambar 2 [12][13]. MIP memiliki bagian molekul analit yang sangat spesifik dalam hal afinitas dan interaksi serta dalam hal ukuran. Hal ini dapat terbentuk dalam proses sintesis antara monomer fungsional, *crosslinker*, dan molekul *template*. Setelah proses sintesis, cetakan molekul akan dilepas dengan proses *leaching* sehingga *template* yang terbentuk pada polimer akan memberikan ukuran, bentuk dan interaksi yang sesuai dengan molekul analit [10][14].



Gambar 2. Skema Prinsip Preparasi *Molecularly imprinted polymer* (MIP) [13].

MIP dibuat dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi. Metode ini dipilih karena merupakan salah satu metode yang mudah dan

sesuai untuk mendapatkan MIP *microsphere* dengan karakteristik yang diinginkan dimana partikel yang dihasilkan akan mengendap dari larutan [15]. Metode ini dibuat berdasarkan pencampuran polimer dengan adanya porogen yang lebih banyak dibandingkan dengan metode ruah atau *bulking*. Metode ruah (*bulking*) kurang dianjurkan karena adanya proses penggerusan yang dapat merusak struktur molekul dan menyebabkan ukuran partikel tidak homogen. Beberapa faktor yang harus dikontrol pada metode ini adalah polaritas pelarut, kecepatan pengadukan, dan suhu reaksi [15][16].

Suhu pada saat sintesis perlu dilakukan optimasi karena akan berdampak pada kestabilan kompleks monomer *template*-fungsional. Selain itu, suhu juga mempengaruhi proses sintesis (misalnya kelengkapan reaksi dan laju reaksi) dan struktur polimer (misalnya struktur pori dan *swelling properties*). Sehingga dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap kemampuan adsorpsi serta menganalisis gugus fungsional NO₂ dari polimer terbaik yang telah dianalisis menggunakan instrument FTIR [17][18][19].

METODE PENELITIAN

Bahan

Beberapa bahan yang digunakan pada penelitian ini: kloramfenikol (CAP) (Sigma Aldrich), asetonitril (Sigma Aldrich) 99,9% v/v, asam metakrilat (MAA) (Merck) 99% v/v, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Sigma Aldrich) 98% v/v, benzoil peroksida, metanol 99,9% v/v, ethanol 99,9% v/v, asam asetat, akuabides dan gas N₂ (UHP) (PT. Maestu Gotty Abadi)

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: Neraca analitik, *vortex*, *magnetic stirrer*, *vaccum*, corong *buchner*, kertas saring Wathman, pipet ukur, gelas ukur, gelas kimia, pipet volume, pipet micrometer, corong kaca, tabung reaksi, labu ukur, thermometer, oven, HPLC (Shimadzu LC-20AD) dan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) (Alpha II Bruker).

Prosedur Penelitian

1. Sintesis NIP dan Polimer Blanko (PB)

Sintesis NIP diawali dengan melarutkan 1 mmol CAP kedalam 30mL porogen asetonitril.

Selanjutnya ditambahkan 3 mmol MAA dan divortex selama 2 menit dengan kecepatan tetap yaitu 1.600rpm. Larutan didiamkan selama 10 menit kemudian ditambahkan EDGMA sebanyak 18mmol. Selanjutnya larutan ditutup dengan aluminium foil dan daliri dengan gas nitrogen (N₂) selama 5 menit dan ditambahkan BPO sebanyak 0,5gram lalu dialiri gas N₂ selama 5 menit kembali. Larutan dimasukkan kedalam penangas air yang telah dipanaskan suhunya dengan variasi 60°C, 70°C, dan 80°C pada *magnetic stirrer* dan rpm diatur kecepatannya sebesar 350rpm. Larutan akan diangkat ketika tampak keruh dan terbentuk pasta sehingga kecepatan stirrer mulai menurun karena adanya padatan yang terbentuk. Polimer yang terbentuk diangkat dan dicuci dengan asetonitril atau pelarutnya sebanyak 100mL dengan volume pengulangan 50mL. Dari pencucian tersebut didapatkan padatan polimer dan filtrat. Kemudian filtrat dan hasil pengenceran dianalisis menggunakan HPLC. Padatan dipindah ke dalam wadah steril dan dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 40°C hingga berat konstan. Polimer yang terbentuk ini disebut Non-Imprinted Polymer atau NIP. Selanjutnya padatan dianalisis menggunakan instrument FT-IR untuk mengetahui serapan gugus -NO₂. Prosedur yang sama diulang kembali, namun tanpa CAP sebagai *template* untuk pembuatan polimer blanko.

2. Ekstraksi Template (Sintesis MIP)

Ekstraksi diawali dengan penimbangan polimer NIP yang sudah kering dengan tiap variasi masing-masing sebesar 0,5 gram. Kemudian di ekstraksi dengan menggunakan 100 mL campuran metanol dan asam asetat (85:15) menggunakan cara maserasi pada wadah tertutup selama 5 jam dengan suhu 70° C pada *magnetic stirrer* dengan kecepatan 350 rpm. Hasil ekstraksi tersebut dibilas menggunakan aquabides, metanol dan asetonitril dengan corong *buchner* yang sudah dilapisi dengan kertas saring dengan bantuan mesin *vaccum*. Kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu 40°C hingga didapatkan berat konstan. Polimer ini di sebut dengan *Molecular Imprinted Polymer* atau MIP. Filtrat hasil ekstraksi yang masih terdapat kandungan CAP kemudian dianalisis meggunakan HPLC sehingga dapat dihitung persen ekstraksinya [20].

$$\text{Persen Ekstraksi (\%)} = \frac{\text{massa CAP terekstrak}}{\text{massa CAP terjabak}} \times \frac{\text{massa NIP terbentuk}}{\text{massa NIP yang diekstrak}} \times 100\%$$

3. Penentuan Kemampuan Adsorpsi

Variasi MIP dengan hasil % ekstraksi terbaik ditimbang sebanyak 0,05 gram kemudian dimasukkan kedalam tabung reaksi yang berisi larutan CAP dengan konsentrasi 10 ppm dalam etanol:air (20:80 v/v) sebanyak 25 mL. Tabung reaksi ditutup rapat dan divortex selama 15 menit. Kemudian dipisahkan antara filtrat dan endapan menggunakan corong kaca dan kertas saring. Larutan CAP sebelum dan sesudah adsorpsi dianalisis untuk mengetahui varian yang memiliki kemampuan adsorpsi terbesar. Filtrat hasil penyaringan dilakukan analisis menggunakan HPLC untuk mengetahui Kemampuan Adsorpsi dan *Imprinting Factor* (IF) menggunakan rumus sebagai berikut [21].

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{W}$$

Keterangan:

Q = Kemampuan adsorpsi (mg/g)

V = Volume larutan (L)

C_o = Konsentrasi awal larutan (mg/L)

C_e = Konsentrasi larutan setelah adsorpsi (mg/L)

W = Massa MIP yang digunakan (g)

$$IF = \frac{Q_{mip}}{Q_{pb}}$$

Keterangan:

Q_{mip} = Kemampuan adsorpsi MIP (mg/L)

Q_{pb} = Kemampuan adsorpsi PB (mg/L)

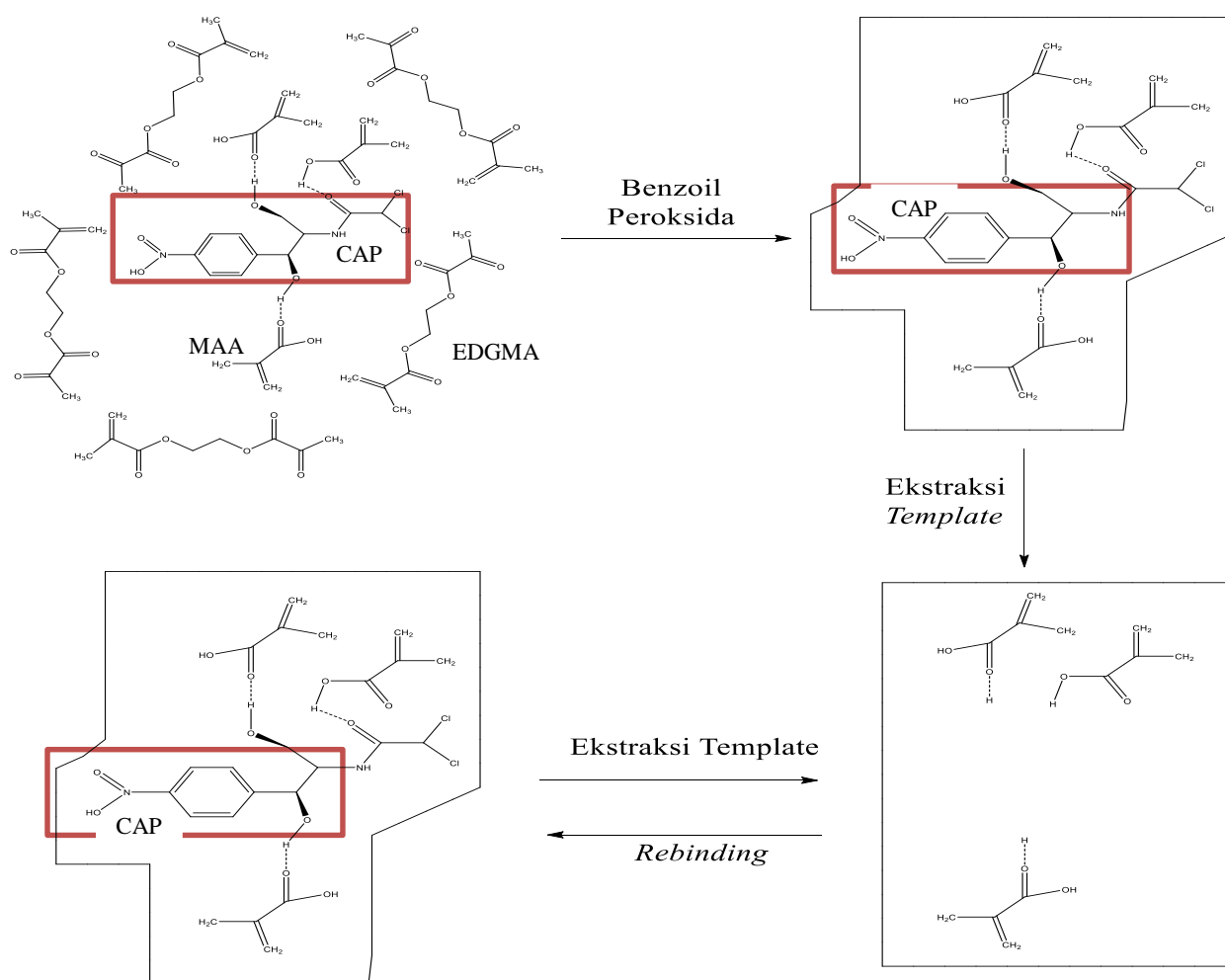
Sebagai pembanding, kemampuan adsorpsi dengan nilai Q terbaik dilakukan kembali pada polimer blanko menggunakan prosedur yang sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Sintesis NIP dan PB

Pada penelitian ini sintesis MIP untuk kloramfenikol dilakukan dengan metode polimerisasi presipitasi menggunakan teknik non-kovalen yang digunakan sebagai bahan penyerap untuk ekstraksi fasa padat senyawa bioaktif [22].

Metode ini berbeda dengan metode *bulking* dimana pada metode presipitasi menggunakan pelarut yang lebih banyak. Kelebihan metode ini bila dibandingkan dengan metode *bulking* adalah tidak dilakukannya proses penggerusan sehingga tidak merusak struktur pada polimer [17]. *Template chloramphenicol* (CAP) memiliki gugus fungsi -NO₂, -NH, dan -OH yang dapat berinteraksi dengan monomer fungsional MAA yang memiliki gugus fungsi karboksilat -COOH. Mekanisme sintesis dapat dilihat pada Gambar 3. Penelitian ini diawali dengan pembentukan NIP yang melibatkan pencampuran monomer MMA, EDGMA sebagai *crosslinker* dengan CAP sebagai *template*. Polimer terbentuk karena adanya ikatan hidrogen antara monomer dengan *template* (pre-polimerisasi) yang terjadi pada interaksi non kovalen yang dapat mempermudah proses pengeluaran *template* pada saat proses *leaching* (Ekstraksi *template*). Bereaksinya campuran larutan dengan EDGMA sebagai *crosslinker* disebut tahapan kopolimerisasi, inisiatior benzoil peroksida dan porogen asetonitril dimana dapat membuat sisi aktif polimer menjadi stabil selama proses sintesis sehingga *template* mudah dihilangkan setelah tahap sintesis menggunakan ekstraksi sederhana [23]. Pada penelitian ini, asetonitril dipilih sebagai porogen karena kepolarannya yang dapat menstabilkan ikatan hidrogen pada interaksi non kovalen. Perlakuan ini berguna untuk membentuk sisi pengikat pada MIP dengan adanya interaksi ikatan hidrogen antara kloramfenikol dengan asam metil metakrilat pada gugus amino dan karbonil. Asetonitril juga merupakan pelarut yang paling sering digunakan dalam polimerisasi presipitasi disamping pelarut lainnya [24][25]. Monomer fungsional digunakan untuk interaksi pengikatan spesifik yang akan membentuk interaksi non-kovalen pada polimer cetak molekul. MAA merupakan monomer fungsional yang paling banyak digunakan dalam sintesis MIP [26]. Asam metilmetakrilat dapat menjaga kesetabilan matriks polimer selama sintesis. Selain itu MAA juga memiliki sifat yang kovalen sehingga mampu berikatan silang dengan bantuan *crosslinker*.

Gambar 3. Ilustrasi Proses Sintesis MIP dengan CAP sebagai *Template* [28]

Pada penelitian digunakan perbandingan CAP:MAA sebesar 1:3 sesuai dengan optimasi Sianita [20] yang mana menghasilkan %ekstraksi terbaik. Hal ini dikarenakan ikatan hidrogen yang terbentuk antara gugus fungsional antara CAP dan MAA terikat secara optimum. *Crosslinker* merupakan komponen penting pada polimer cetak molekul yang berfungsi sebagai pengendalian morfologi matriks polimer, stabilitas ikatan, dan stabilitas mekanis dari matriks polimer. *Crosslinker* pada penelitian ini adalah EDGMA yang dipilih karena sifatnya sebagai penentu selektivitas dari sintesis polimer [17][28]. Benzoyl peroxide (BPO) digunakan sebagai inisiator yang berfungsi untuk mempercepat terbentuknya polimer. Pengaliran gas nitrogen (N_2) dengan tujuan untuk menghilangkan gas oksigen agar tidak mengganggu saat proses sintesis. Adanya oksigen akan memperlambat terbentuknya polimer karena memungkinkan terjadi reaksi

autopolierisasi dengan adanya radikal bebas yang berasal dari BPO [29]. Setelah tahap pengaliran gas dengan N_2 , tahap selanjutnya adalah memasukkan campuran kedalam penangas air hingga terbentuk padatan.

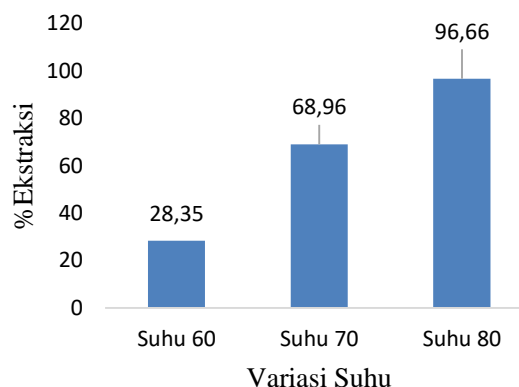
Pada penelitian ini dilakukan variasi suhu sintesis sebesar 60°C , 70°C , dan 80°C . Optimasi suhu perlu dilakukan karena suhu akan berdampak pada kesetabilan kompleks monomer *template*-fungsional. Selain itu, suhu juga mempengaruhi proses sintesis dan struktur polimer. Semakin meningkat suhu maka laju reaksi akan semakin cepat dan tumbukan akan semakin meningkat sehingga polimer yang dihasilkan lebih banyak. Peningkatan suhu pada saat sintesis dapat menyebabkan pembentukan volume pori meningkat sehingga luas permukaan semakin besar. Hal ini akan berdampak pada pembentukan situs pengenalan yang lebih selektif pada polimer dan lebih banyak situs yang tersedia untuk

pengadsorban MIP pada tahap penentuan kemampuan adsorpsi [18][19]

2. Ekstraksi *Template* (Sintesis MIP)

Setelah dilakukan proses sintesis, langkah selanjutnya adalah penghilangan *template* kloramfenikol menggunakan cara ekstraksi (*leaching*) sehingga akan didapatkan rongga spesifik untuk mengikat kloramfenikol kembali. Polimer hasil ekstraksi inilah yang disebut dengan Polimer Cetak Molekul atau MIP. Ekstraksi (*leaching*) dilakukan menggunakan metode maserasi (*batch*) dengan perbandingan methanol:asam asetat (85:15) (v/v). Metode maserasi dilakukan dengan proses perendaman polimer NIP hasil sintesis dengan pelarut yang sesuai [30]. Menurut Sianita [20] metode ini lebih baik dibanding dengan metode soxhlet karena kontak antara kloramfenikol dan pelarut terjadi secara langsung dalam waktu tertentu sehingga menghasilkan persen ekstraksi yang lebih besar. Asam asetat dipilih karena dapat mempengaruhi ikatan hidrogen antara *template* dan monomer fungsional sehingga mempermudah untuk penghilangan *template* dimana terbentuknya rongga yang spesifik untuk proses *rebinding template* (pengikatan kembali) [31][32]. Selanjutnya Pencucian menggunakan aquabidest untuk menghilangkan sisa asam asetat yang terdapat pada polimer sehingga tidak mengganggu proses selanjutnya [33]. Pencucian menggunakan methanol untuk menarik CAP yang lebih banyak karena CAP larut dalam methanol, dan pencucian dengan asetonitril karena asetonitril merupakan porogen yang dipakai sehingga pencucian bertujuan agar rongga yang terbentuk lebih selektif dan seragam. Pada akhir pencucian ini diharapkan MIP yang terbentuk bersifat spesifik untuk cetakan molekul kloramfenikol [34]. Penghilangan CAP merupakan suatu proses yang mempengaruhi suatu kerja MIP dimana penghilangan CAP ini akan menghasilkan rongga yang nantinya akan digunakan untuk *rebinding template* (pengikatan kembali) sehingga pengerjaan harus dilakukan dengan hati-hati karena jumlah rongga yang terbentuk akan mempengaruhi banyaknya analit yang dapat diikat ke dalam polimer [28]. Selanjutnya filtrat yang diperoleh dianalisis menggunakan HPLC untuk menghitung konsentrasi CAP yang terekstrak. Persen ekstraksi dihitung

menggunakan persamaan 2 dan disajikan dalam Gambar 4 diagram batang berikut



Gambar 4. Diagram Batang Persen Ekstraksi

Dari diagram tersebut, didapatkan hasil terendah variasi suhu 60°C saat sintesis sebesar 28,35%. Hal ini dikarenakan karena pada saat sintesis suhu tersebut belum mampu menjaga kesetabilan kompleks *template*-monomer fungsional sehingga berdampak pada struktur pori yang dihasilkan. Begitu juga pada variasi suhu 70°C dengan jumlah persen ekstraksi sebesar 68,96%. Dari diagram batang tersebut dapat dilihat hasil tertinggi diperoleh jumlah persen ekstraksi sebesar 96,66% dengan variasi suhu 80°C. Hal ini membuktikan bahwa pada saat sintesis, suhu tersebut dapat menjaga kesetabilan kompleks *template*-monomer fungsional sehingga pada saat ekstraksi (*leaching*) mampu mengeluarkan CAP lebih banyak sehingga mendapatkan hasil persen ekstraksi yang lebih tinggi. Pada suhu ini pula akan dihasilkan rongga yang spesifik yang akan digunakan untuk *rebinding template* CAP dalam analit [19][28].

3. Kemampuan Adsorpsi

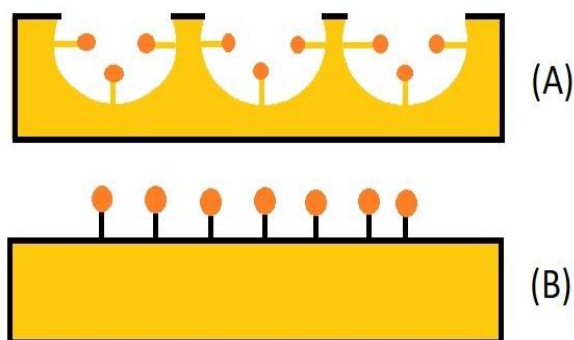
Penentuan kemampuan adsorpsi dilakukan menggunakan Teknik *batch* yang bertujuan untuk mengetahui kemampuan selektivitas MIP terbaik sebagai adsorben. Pada penelitian ini, larutan awal CAP 10 ppm dibuat dengan campuran etanol:air (20:80 v/v). Pemilihan etanol sebagai pelarut elusi karena sifatnya yang apiotik atau dapat menerima ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen sendiri memiliki interaksi non-kovalen yang berperan untuk mempertahankan target molekul pada MIP

[35][36]. Data kemampuan adsorpsi akan disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Kemampuan Adsorpsi pada berbagai suhu

| Polimer | Q Adsorpsi (mg/g) |
|-----------|-------------------|
| Suhu 60°C | 0,749 |
| Suhu 70°C | 0,773 |
| Suhu 80°C | 4,286 |
| PB 80°C | 0,717 |

Dapat dilihat dari tabel diatas, bahwa suhu 80°C pada saat sintesis memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan suhu 60°C dan 70°C. Kemampuan adsorpsi MIP untuk CAP lebih tinggi daripada PB menunjukkan bahwa situs pengenalan yang lebih efisien terletak di permukaan MIP [37]. Dimana pada MIP terdapat sejumlah situs dan rongga yang melengkapi *template* dalam ukuran dan bentuk, dan keduanya berkontribusi pada selektivitas efektif yang tinggi dari *template*. Sedangkan pada PB tidak ada situs dan rongga yang melengkapi *template* sehingga adsorpsi untuk CAP lemah (Gambar 5) [36][38].



Gambar 5. Ilustrasi Perbandingan Skema Permukaan (A) MIP dan (B) PB [36]

Pengujian kemampuan adsorpsi terhadap polimer blanko digunakan untuk menentukan nilai *imprinting factor* (IF) dimana pada penelitian ini didapatkan nilai IF yang cukup tinggi yaitu sebesar 5,977 pada suhu optimum 80°C. Nilai IF yang tinggi menunjukkan korelasi antara derajat pengembangan dan selektivitas ukuran maupun bentuk dari suatu polimer.

Sehingga suhu optimum pada saat sintesis akan mempengaruhi dalam pembentukan struktur polimer dan *swelling properties*. Menurut YanLu [19] Suhu yang tinggi lebih disukai karena akan meningkatkan kualitas dan kuantitas situs pengenalan pada rongga yang terbentuk di permukaan MIP, dimana rongga yang terbentuk akan lebih spesifik sehingga enansio selektivitas polimer akan meningkat.

4. Karakterisasi FT-IR

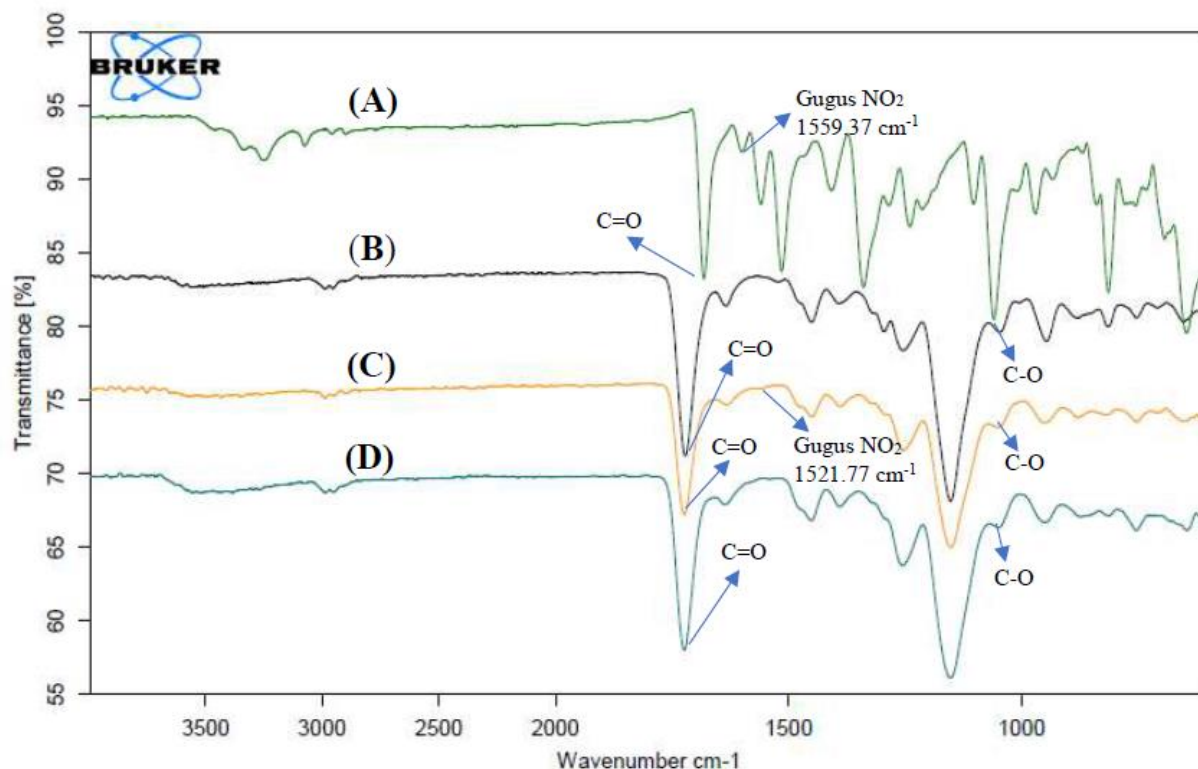
Karakterisasi menggunakan FT-IR dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus-gugus fungsi yang terjadi selama proses sintesis. Pada penelitian ini, dilakukan analisis NIP yaitu suatu polimer yang masih terkandung CAP atau kloramfenikol sebagai *template* didalamnya, MIP yaitu polimer tanpa *template*, dan polimer blanko yaitu polimer yang dibuat tanpa *template* sebagai pembanding. Spektra yang mengandung gugus -NO₂ dapat ditandai dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 1500–1600 cm⁻¹. Pada spektra FTIR (Gambar 6), MIP dengan suhu terbaik yaitu 80°C diukur pada bilangan gelombang 3500-1000 cm⁻¹.

Dapat dilihat pada (Gambar 6) spektra NIP terlihat gugus serapan -NO₂ yaitu ditandai dengan adanya puncak pada bilangan gelombang 1521.77 cm⁻¹. Hal ini disebabkan karena pada NIP masih mengandung *template* kloramfenikol yang ditandai dengan adanya gugus -NO₂ pada spektra FT-IR tersebut. Pada spektra MIP dengan variasi suhu optimum 80°C yang mampu mengekstrak sebanyak 96,66% tidak didapatkan gugus serapan -NO₂ yang mengartikan bahwa *template* CAP berhasil terekstrak keluar sehingga menghasilkan rongga yang spesifik yang akan digunakan untuk *rebinding template* CAP dalam analit. Selanjutnya pada spektra polimer blanko atau PB tidak terdapat serapan gugus -NO₂ dikarenakan polimer blanko tidak mengandung CAP atau kloramfenikol.

Pada polimer NIP, MIP, dan PB didapatkan kesamaan pada daerah serapan 1690-1760 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus karbonil C=O (*stretch*) dari senyawa MAA yang disebabkan oleh interaksi antara *template* dan monomer. Selain itu pula pada daerah serapan 1000-1300 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-O (*banding*) menunjukkan adanya alkohol dari EDGMA [39]. Munculnya puncak serapan gugus C=O (*stretch*) pada daerah 1723.43 cm⁻¹ untuk MIP, 1721.15 cm⁻¹ untuk NIP, dan 1723.53 cm⁻¹

untuk PB. Sedangkan munculnya puncak serapan gugus C-O (*banding*) pada daerah 1050.83 untuk

MIP, 1048.23 untuk NIP, dan 1050.97 untuk PB



Gambar 6. Spektra FTIR dengan (A) CAP murni, (B) MIP, (C) NIP dengan variasi suhu 80°C, dan (D) Polimer Blanko

KESIMPULAN

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

1. Suhu pada saat sintesis mempengaruhi hasil kemampuan adsorpsi. Semakin tinggi suhu maka semakin meningkat pula situs pengenalan MIP. Suhu sintesis terbaik pada penelitian ini adalah 80°C dengan kemampuan adsorpsi sebesar 4,286 mg/g dengan nilai IF sebesar 5,977 dan persen ekstraksi sebesar 96,66%.
2. Dari hasil karakterisasi FT-IR dengan variasi suhu 80°C menunjukkan bahwa MIP tidak mengandung CAP sehingga menghasilkan rongga spesifik yang akan digunakan untuk rebinding template. Spektra NIP terdapat gugus serapan -NO₂ yaitu ditandai dengan adanya puncak pada bilangan gelombang 1521.77 cm⁻¹ sedangkan pada spectra PB tidak

terdapat gugus -NO₂ dikarenakan polimer blanko tidak mengandung CAP.

SARAN

Penulis menyarankan untuk penelitian selanjutnya yaitu perlu dilakukan penelitian dengan variasi suhu diatas 80°C untuk mengetahui titik optimumnya dan dilakukan uji karakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microsphere* (SEM) dan *Surface Area Analyzer* (SAA) untuk mengetahui karakteristik dari polimer serta perlu dilakukan

DAFTAR PUSTAKA

1. Lees, P. & Toutain, P.-L., 2012. Pharmacokinetics, Distribution, Bioavailability, And Relationship To Antibiotic Residues. pp. 61-109.
2. Li, Q. et al., 2020. Quantitative determination of rifampicin in aquatic

- products by stable isotope-dilution high liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Biomedical Chromatography*, 34(5).
3. Mbodi, F., Nguku, P., Okolocha, E. & J, K., 2014. Determination of chloramphenicol residues in commercial chicken eggs in the Federal Capital Territory, Abuja, Nigeria. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 31(11), pp. 1834-1839.
4. Li, X. Q., Yang, Z., Zhang, Q. H. & Li, H. M., 2014. Evaluation of matrix effect in isotope dilution mass spectrometry based on quantitative analysis of chloramphenicol residues in milk powder. *Analytica Chimica Acta*, 807(75-83).
5. Zhao, H. et al., 2016. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 310(253-245).
6. Dinos, G. P. et al., 2016. Chloramphenicol derivatives as antibacterial and anticancer agents: Historic problems and current solutions. *Antibiotics*, 5(2).
7. Chong, D. Y. & Lee, W. B., 2005. 01/2005;., *The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong.*, 2004-2006(1642), p. 2003
8. Yi, W. et al., 2019. Electrochemical detection of chloramphenicol using palladium nanoparticles decorated reduced graphene oxide. *Microchemical Journal*, pp. 774-783.
9. Rizzo, S. et al., 2020. Determination of Chloramphenicol in Honey Using Salting-Out Assisted Liquid-Liquid Extraction Coupled with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry and Validation According to 2002/657 European Commission Decision. *Molecules*, pp. 1-13.
10. Pujiyanto, S., Dian, N. & Darmanto, W., 2012. Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. 15(1).
11. 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 Series*, 1013(1), pp. 0-8.
12. Combes, A., Kadhivel, P., Bordron, L. & Pichon, V., 2019. Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers for the Selective Extraction of Carbamazepine and Analogs from Human Urine Samples. *Chromatographia*, 82(1), pp. 287-295.
13. Saylan, Y. et al., 2019. Molecularly Imprinted Polymer Based Sensors for Medical Applications. *Sensors (Switzerland)*, 19(6).
14. Vasapollo, G., Sole, R., Mergola, L. & Lazzoi, M. R., 2011. Molecularly imprinted polymers: Present and future prospective. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(9), pp. 5908-5945.
15. Renkecz, T. & Horvath, V., 2017. Preparation of Molecularly Imprinted Microspheres by Precipitation Polymerization. pp. 341-352.
16. Cacho, C. et al., 2004. Characterisation and quality assessment of binding sites on a propazine-imprinted polymer prepared by precipitation polymerisation. *Journal of Chromatography B*, p. 802 347–353.
17. Orowitz, T. E., Sombo, P., Rahayu, D. & Hasanah, A., 2020. Microsphere polymers in molecular imprinting: Current and future perspectives. *Molecules*, 24(14).
18. Zhao, H. et al., 2016. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 310(253-245).
19. Lu, Y., Li, C., Wang, X. & Sun, P., 2004. Influence of polymerization temperature on the molecular recognition of imprinted polymers. *Journal of Chromatography B*:

- Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 804(1), pp. 53-59.
20. Monica, M., Puspaningsih, N. N. T., Khazanah, M. & Supriyatno, G., 2019. Comparison of the method used for extraction chloramphenicol from its Molecularly Imprinted Polymer (MIP) using chloroform as porogen. 1(Snk), pp. 17-18.
 21. Öter, Ç. & Zorer, Ö. S., 2021. Molecularly imprinted polymer synthesis and selective solid phase extraction applications for the detection of ziram , a dithiocarbamate fungicide. 7(April).
 22. Krishnan, H. et al., 2019. A novel molecular imprint polymer synthesis for solid phase extraction of andrographolide. *Indonesian Journal of Chemistry*, 19(1), pp. 219-230.
 23. Wijayani, F., Supriyatno, G. & S., 2015. Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Hasil Polimerisasi Presipitasi Sebagai Adsorben Kloramfenikol. *Journal of Mathematics and Science*, 17(2), pp. 51-56.
 24. Gokmen, M. T. & Du Prez, F. E., 2012. Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 37(3), pp. 365-405.
 25. Zhu, X., Gu, X., Zhang, L. & Kong, X., 2021. Preparation and characterization of nanosized P(NIPAM-MBA) hydrogel particles and adsorption of bovine serum albumin on their surface. *Nanoscale Research Letters*, Volume 7, pp. 1-8.
 26. Yang, Z., Peng, H., Wang, W. & Liu, T., 2010. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), pp. 2658-2667.
 27. Rachel, W., n.d. Development and characterisation of molecularly imprinted suspension polymers. 2010, Issue June, pp. 1-267.
 28. Esfandyari-Manesh, M. et al., 2677-2686. The control of morphological and size properties of carbamazepine-imprinted microspheres and nanospheres under different synthesis conditions. *Journal of Materials Research*, 28(19), p. 2013.
 29. Chrisnandari, R. D., 2018. Sintesis dan Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer Untuk Kloramfenikol Menggunakan Polimerisasi Fasa Ruah. *J. of Pharmacy and Science*, 3(1), pp. 40-46.
 30. Chairunnisa, S., Wartini, N. M. & Suhendra, L., 2019. Pengaruh Suhu dan Waktu Maserasi terhadap Karakteristik Ekstrak Daun Bidara (*Ziziphus mauritiana* L.) sebagai Sumber Saponin. *Jurnal Rekayasa Dan Manajemen Agroindustri*, 4(551), p. 7.
 31. Zhang, S., Li, S., Lei, M. & Han, Z., 2018. Online enrichment combined with high performance liquid chromatography for quantitation of trace-level chloramphenicol in milk. *Food Science and Technology Research*, 24(6), pp. 963-969.
 32. Lorenzo, R., Carro, A., Alvarez-Lorenzo, C. & Concheiro, A., 2011. To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make the cavities available in molecularly imprinted polymers (MIPs). *International Journal of Molecular Sciences*, 12(7), pp. 4327-4347.
 33. Omid, F. et al., 2014. Application of molecular imprinted polymer nanoparticles as a selective solid phase extraction for preconcentration and trace determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the human urine and different water samples. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, pp. 2-11.
 34. Salleh, S. et al., 2013. Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides in fruit samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, pp. 155-161.
 35. Yu-Jie, H., Rui, C. & Zhu, Q.-J., 2018. Synthesis and characterization of a Molecularly imprinted polymer of spermidine and the exploration of its molecular recognition properties. *Polymers*, p. V(10).
 36. Lu, W. et al., 2019. Dual-template molecularly imprinted polymers for dispersive solid-phase extraction of

- fluoroquinolones in water samples coupled with high performance liquid chromatography. *Analyst*, pp. 1292-1302.
37. Ma, W. et al., 2015. Core-shell molecularly imprinted polymers based on magnetic chitosan microspheres for chloramphenicol selective adsorption. *Monatshefte für Chemie*, 146(3), pp. 465-474.
38. Yeşilova, E., Osman, B., Kara, A. & Tümay Özer, E., 2018. Molecularly imprinted particle embedded composite cryogel for selective tetracycline adsorption. *Separation and Purification Technology*, Volume 200, pp. 155-163.
39. Yanti, et al., 2017. Synthesis and characterization of MAA-based molecularly-imprinted polymer (MIP) with D-glucose template. *Journal of Physics: Conference Series*, 739(1), pp. 0-7.