

PENGARUH VARIASI KOMPOSISI EKSTRAKTAN TERHADAP KEMAMPUAN ADSORPSI KLORAMFENIKOL MENGGUNAKAN MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER (MIP)

THE EFFECT OF VARIATION EXTRACTANT COMPOSITION ON ADSORPTION CAPABILITY OF CHLORAMPHENICOL USING MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER (MIP)

*Eucharistia Oktavia Firda Listiadi 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. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasi komposisi ekstraktan metanol:asam asetat dengan variasi 90:10(v/v), 85:15(v/v), dan 80:20(v/v) pada sintesis Molecularly Imprinted Polymer-Kloramfenikol (MIP-CAP). MIP-CAP diperoleh dari (Non Imprinted Polymer) NIP yang telah melalui proses ekstraksi template. Ekstraksi template menggunakan metode maserasi dan dianalisis menggunakan High Performance Liquid Chromatography (HPLC) untuk menentukan CAP terekstrak. Variasi komposisi ekstraktan terbaik ditentukan berdasarkan % ekstraksi dan kemampuan adsorpsi. Karakterisasi polimer MIP-CAP dilakukan dengan menggunakan Fourier Transform Infra Red (FTIR) untuk melihat keberadaan gugus $-NO_2$. Pada penelitian dihasilkan komposisi ekstraktan metanol:asam asetat terbaik adalah 80:20 (v/v) (20% asam asetat) dengan perolehan % ekstraksi sebesar 89,5158% dan kemampuan adsorpsi sebesar 4,0725 mg/g dengan nilai Imprinting Factor (IF) sebesar 3,7369. Semakin tinggi penambahan asam asetat menyebabkan semakin tingginya % ekstraksi dan nilai kemampuan adsorpsi. Karakterisasi FTIR pada MIP-CAP menunjukkan tidak adanya serapan gugus $-NO_2$.

Kata kunci: CAP, MIP-CAP, Komposisi Ekstraktan

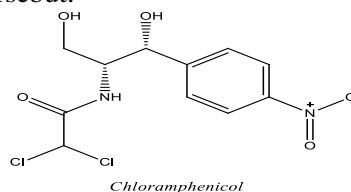
Abstract. The aim of this study is optimazing the extractant composition of methanol:acetic acid was with variations of 90:10(v/v), 85:15(v/v), and 80:20(v/v) in the (Molecularly Imprinted Polymer-Chloramphenicol) MIP-CAP synthesis. MIP-CAP is obtained from (Non Imprinted Polymer)NIP through the template extraction process. The template was extracted using maceration method and analyzed using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) to determine the extracted CAP. The best extractant composition variation was determined based on % extraction and adsorption capability. The characterization of the MIP-CAP polymer was carried out using Fourier Transform Infra Red (FTIR) to see the presence of the $-NO_2$ group. In this study, the best composition of methanol:acetic acid extractant was 80:20 (v/v) (20% acetic acid) with extraction % gain of 89,5158% and adsorption capability of 4,0725 mg/g with the value of Imprinting Factor (IF) of 3.7369. The higher the addition of acetic acid, the higher the % extraction and adsorption capability. The FTIR characterization of MIP-CAP showed that there was no absorption of the $-NO_2$ group.

Key words: CAP, MIP-CAP, Composition of Extractant

PENDAHULUAN

Kloramfenikol (CAP) merupakan salah satu antibiotik tambahan pada hewan yang pertama kali diisolasi pada tahun 1947 dari *Streptomyces venezuelae* dan struktur CAP ditunjukkan pada Gambar 1 [1]. Penggunaan CAP secara tidak tepat, dapat menimbulkan residu

pada jaringan hewan dan terakumulasi dalam tubuh manusia yang mengkonsumsi produk hewan tersebut.

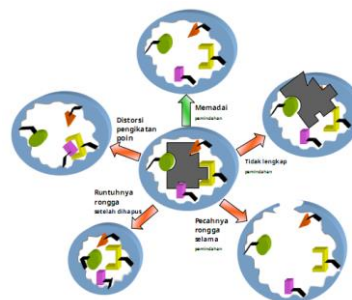


Gambar 8. Struktur Kloramfenikol [2]

CAP yang terakumulasi ini dapat menghambat sintesis protein dengan cara menghambat kerja enzim *peptidyl transferase* [3]. Penghambatan enzim tersebut dapat menyebabkan penyakit seperti, sindrom Gray, penyusutan kepadatan tulang, dan anemia aplastik yang fatal. Oleh sebab itu, penggunaan CAP perlu dibatasi [4]. *European Union* (EU) telah menetapkan batas kinerja minimum yang disyaratkan atau *Minimum Required Performance Limit* (MRPL) sebesar 0,3 µg/kg untuk CAP dalam makanan [5]. Namun, karena harga yang terjangkau, CAP masih sering digunakan sebagai antibiotik. Oleh sebab itu, perlu dilakukan deteksi CAP secara akurat pada produk hewan untuk meminimalisir masalah diatas, salah satunya menggunakan instrumen *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). HPLC dipilih karena memiliki tingkat keakurasian dan sensitivitas yang tinggi, sehingga dapat digunakan untuk mendeteksi CAP secara akurat [6, 7]. Namun, karena keberadaan CAP pada produk hewan pada umumnya dijumpai dalam konsentrasi yang rendah, maka sebelum melakukan instrumentasi perlu dilakukan *pre-treatment*, salah satunya dengan cara pemekatan atau *pre-concentration* menggunakan *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) [8]. Keunggulan dari MIP adalah dapat digunakan sebagai sorben pengenalan dan pemisah, memiliki kemampuan pengenalan tinggi, dan dapat digunakan kembali [9, 10]. MIP juga memiliki rongga atau pori spesifik dan sesuai dengan molekul *template* yang digunakan dari segi bentuk, ukuran, dan kelompok fungsional [11, 12].

Polimer MIP diperoleh dari polimer NIP yang telah melalui tahap ekstraksi *template*. Pada penelitian ini CAP digunakan sebagai *template* yang ikut bereaksi dalam proses polimerisasi, namun juga merupakan molekul target yang akan diekstraksi, sehingga proses ekstraksi *template* menjadi langkah penting untuk mensintesis MIP-CAP. Selama ekstraksi *template*, diharapkan hanya molekul CAP saja yang terekstrak. Tujuan dari ekstraksi *template* dari polimer NIP adalah untuk membentuk rongga yang sesuai dengan molekul *template* (CAP) dari segi ukuran dan bentuk [13]. Metode maserasi digunakan pada tahap ekstraksi *template* dengan merendam polimer NIP hasil sintesis dalam ekstrak tanaman selama beberapa waktu [14]. Ekstraktan pada

proses ekstraksi *template*, sering menggunakan pelarut polar dengan tambahan zat aditif alkali atau asam. Pelarut yang sering digunakan adalah campuran metanol dan asam asetat dengan beberapa variasi volume penambahan asam asetat [15]. Menurut Omid [8], penambahan asam asetat dalam metanol yang digunakan sebagai ekstrak tanaman dapat memutuskan ikatan antara *template*-monomer, sehingga ekstraksi *template* menjadi lebih mudah. Gugus asam pada asam asetat dapat berinteraksi dengan *template* dan bersaing dengan monomer untuk melemahkan ikatan *template*-monomer, sehingga molekul *template* berikatan dengan asam asetat dan ikut terelusi [16]. Namun, menurut Lorenzo [17], penambahan asam yang terlalu tinggi dapat menyebabkan kondisi pH ekstrim. Kondisi pH ekstrim dalam waktu yang lama dapat menyebabkan distorsi dan pecahnya rongga selama ekstraksi *template* (Gambar 2) [17]. Hal ini dapat menghalangi masuknya molekul *template* pada saat *rebinding*, menurunkan selektivitas, afinitas, pemulihan MIP dan kemampuan adsorpsi [17, 18, 19]. Namun, penambahan asam yang terlalu sedikit akan menyebabkan CAP yang terekstrak sedikit, sehingga proses ekstraksi kurang maksimum. Oleh sebab itu, sebelum melakukan proses ekstraksi *template* harus mengetahui komposisi ekstrak tanaman metanol : asam asetat yang paling optimum.



Gambar 9. Perubahan Polimer MIP selama Ekstraksi Template [17]

Pada penelitian sebelumnya, telah digunakan beberapa variasi komposisi ekstrak tanaman metanol:asam asetat, antara lain dan 90:10 (v/v) (10% asam asetat) [4], 85:15 (v/v) (15% asam asetat) [8], dan 80:20 (v/v) (20% asam asetat) [20]. Namun, sejauh ini belum ada penelitian yang melakukan optimasi komposisi ekstrak tanaman diatas untuk mengekstraksi MIP-CAP dengan memperhatikan besar % ekstraksi dan kemampuan adsorpsinya.

Berdasarkan uraian diatas, maka penelitian ini bertujuan untuk mengoptimasi komposisi ekstrak metanol:asam asetat 80:20 (v/v) (20% asam asetat), 85:15 (v/v) (15% asam asetat), dan 90:10 (v/v) (10% asam asetat). Penentuan komposisi ekstrak terbaik ditentukan berdasarkan % ekstraksi dan kemampuan adsorpsi.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain, 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, Benzoin Peroksida (BPO), Metanol (MeOH) 99,9% v/v, Asam Asetat (CH_3COOH), Etanol, *aquabidest* dan Gas Nitrogen (N_2) (UHP) (PT. Matesu Gotty Abadi).

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain, Neraca Analitik (OHAUS PA244), *Vortex* (Wizard IR Infrared Vortex Mixer), *Magnetic Stirrer Bar* 8x40 mm (Velp Scientifica), Oven (Mettler UN 55), *Hot Plate Stirrer* (WiseStir MSH-20D), Corong *Buncher* (Filter), Corong Kaca 100 mm, Erlenmeyer Pipa Sampling 3000 mL (Schott Duran), erlenmeyer 100 mL (Iwaki Asahi Glass), Gelas Kimia 100 mL (Iwaki Asahi Glass), Termometer, *Sentrifuge*, *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) (Shimadzu LC-20AD), dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (Alpha II Bruker).

PROSEDUR PENELITIAN

Sintesis NIP dan Polimer Blanko (PB)

Polimer *Non-Imprinted Polymer* (NIP) dibuat dengan cara melarutkan 1 mmol CAP dan 3 mmol Asam Metakrilat (MAA) dalam 30 mL asetonitril. Campuran di *vortex* selama 2 menit hingga tercampur sempurna. Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA) sebesar 18 mmol dimasukkan dalam campuran dan di *vortex* kembali selama 2 menit. Larutan dialiri gas Nitrogen (N_2) selama 5 menit. Benzoin Peroksida (BPO) dimasukkan dalam larutan, kemudian di *vortex* selama 2 menit dan dialiri gas Nitrogen (N_2) selama 5 menit. Larutan dimasukkan dalam penangas bersuhu 70°C dan diatur kecepatannya

pada 350 rpm hingga membentuk pasta putih. Polimer yang terbentuk berupa pasta putih diangkat dan dicuci dengan asetonitril menggunakan *vacuum*. Polimer yang setengah kering selanjutnya dioven dengan suhu 40°C hingga diperoleh berat kering yang konstan. Pembuatan Polimer Blanko (PB) dilakukan dengan metode yang sama tanpa penambahan *template*. Filtrat (sisa polimer) dianalisis dengan HPLC untuk mengetahui CAP terjebak. Polimer NIP dan PB dianalisis dengan FTIR untuk melihat gugus fungsi.

Ekstraksi Template (Sintesis MIP)

Polimer MIP dibuat dengan menimbang sebanyak 0,5 gram NIP kering, kemudian dimasukkan dalam wadah berisi 100 mL metanol:asam asetat dengan variasi komposisi ekstrak 90:10 (v/v) (10% asam asetat) [4], 85:15 (v/v) (15% asam asetat) [8], dan 80:20 (v/v) (20% asam asetat) [20]. Campuran dimasukkan dalam penangas bersuhu 70°C dan diatur kecepatannya sebesar 350 rpm selama 5 jam. Polimer dipisahkan dari filtrat menggunakan *Vacuum*. Tahap selanjutnya, polimer dicuci menggunakan 200 mL *Aquabidest*, 100 mL Metanol dan 50 mL Asetonitril. Polimer MIP yang setengah kering dioven dengan suhu 40°C hingga diperoleh berat kering yang konstan. Setiap filtrat yang dihasilkan, masing-masing dianalisis menggunakan HPLC untuk menentukan CAP terekstrak dan % ekstraksi. Polimer MIP hasil sintesis dianalisis dengan FTIR untuk melihat gugus fungsi.

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

Penentuan Kemampuan Adsorpsi

Seluruh variasi MIP ditimbang sebanyak 0,05 gram kemudian dimasukkan dalam tabung reaksi berisi larutan 25 mL larutan CAP 10 ppm (dalam etanol:air (20:80 v/v)) yang telah dianalisis HPLC sebelumnya [21]. Tabung ditutup rapat dan di *vortex* selama 15 menit. Polimer dan filtrat di saring menggunakan corong kaca dan kertas saring. Adsorpsi pada polimer blanko dilakukan dengan langkah yang sama. Filtrat hasil penyaringan dianalisis menggunakan

HPLC untuk menentukan kemampuan adsorpsi (Q) dan *Imprinting Factor* (IF).

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad [20]$$

Keterangan:

Q = Kemampuan Adsorpsi (mg/g)

C₀ = Konsentrasi Larutan Sebelum Adsorpsi (mg/L)

C_e = Konsentrasi Larutan setelah Adsorpsi (mg/L)

V = Volume (L)

m = Massa MIP yang digunakan (g)

$$IF = \frac{Q_{MIP}}{Q_{PB}} \quad [20]$$

Keterangan:

IF = *Imprinting Factor*

Q_{MIP} = Kemampuan adsorpsi MIP (mg/g)

Q_{PB} = Kemampuan Adsorpsi PB (mg/g)

HASIL DAN PEMBAHASAN

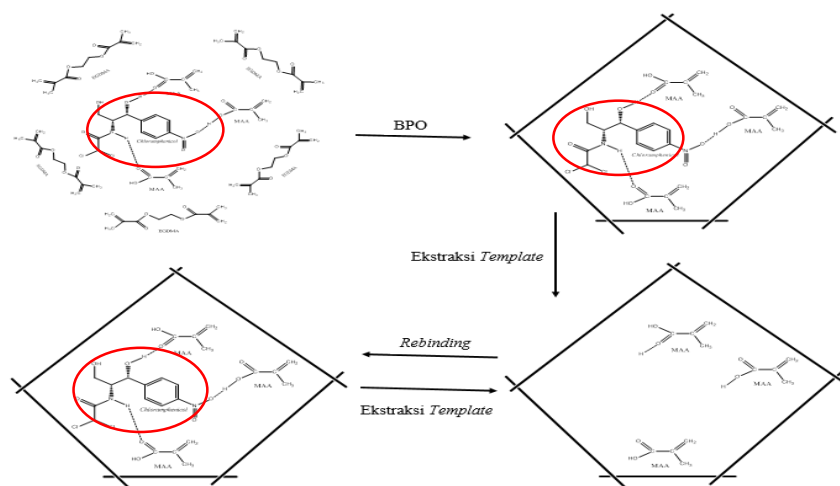
Sintesis NIP dan PB

Sintesis NIP dan PB pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan polimerisasi presipitasi, karena memiliki keunggulan diantaranya hemat biaya, hemat waktu, proses pembuatan yang singkat dan polimer yang dihasilkan memiliki ukuran yang seragam tanpa dilakukan proses penggerusan. Hal ini, berbeda dengan polimerisasi *bulking* yang melakukan penggerusan yang dapat mengakibatkan rusaknya polimer [22].

Pada penelitian ini, CAP dipilih sebagai *template* karena memiliki gugus fungsi -NO₂, -NH, dan -OH yang dapat berinteraksi dengan gugus karboksilat pada MAA. Gugus karboksilat

dapat bertindak sebagai donor dan akseptor ikatan hidrogen, sehingga selama proses polimerisasi MAA dapat membentuk ikatan hidrogen dengan CAP [23, 24, 25]. Perbandingan CAP:MAA pada penelitian ini adalah 1:3, MAA dibuat lebih banyak, agar dapat berikatan dengan seluruh sisi aktif pada CAP [4]. Interaksi dengan pendekatan non-kovalen dipilih pada penelitian ini, karena pada pendekatan non-kovalen polimer dan *template* berinteraksi dengan ikatan hidrogen yang cenderung lemah, sehingga proses ekstraksi *template* dapat dilakukan dengan lebih cepat [26] [27].

Pada sintesis NIP, pemilihan porogen juga perlu diperhatikan. Menurut Madikizela [28] porogen dengan polaritas yang terlalu tinggi dapat mengganggu interaksi *template*-monomer, namun porogen dengan polaritas yang rendah dapat gagal melarutkan *template* dan monomer sepenuhnya. Oleh sebab itu, asetonitril dipilih sebagai porogen karena memiliki polaritas yang sama dengan CAP, sehingga mampu melarutkan semua komponen dengan baik [29]. EGDMA digunakan sebagai *crosslinker*, karena memiliki gugus metakrilat yang dapat berpolimerisasi dengan MAA dan membentuk rantai yang kokoh di sekitar kompleks CAP-MAA [30] [31]. Polimer PB juga disintesis dengan tahap yang serupa, namun tanpa penambahan CAP. Proses polimerisasi berakhir ditandai dengan terbentuknya pasta berwarna putih. Polimer NIP dan PB yang terbentuk, kemudian dicuci dengan asetonitril untuk mengelusi CAP sisa yang tidak ikut bereaksi selama proses sintesis. Asetonitril digunakan sebagai pelarut elusi karena memiliki tingkat kepolaran yang sama dengan CAP (4,4-5,8) yaitu sebesar 5,8 [32]. Keseluruhan proses diilustrasikan pada gambar 3.

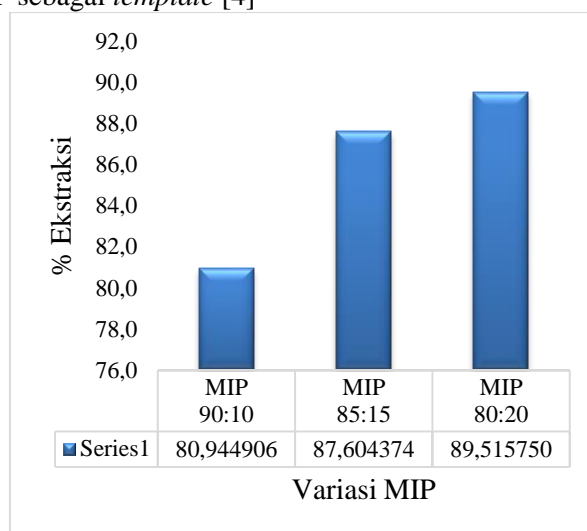


Gambar 10. Ilustrasi dan Prediksi Proses Sintesis MIP dengan CAP sebagai *template* [4]

Ekstraksi *Template* (Sintesis MIP)

Ekstraksi *template* dari polimer NIP dilakukan menggunakan metode *batch* (maserasi) dengan merendam polimer NIP dalam ekstrak. Menurut penelitian sebelumnya, diketahui bahwa metode *batch* (maserasi) memberikan hasil ekstraksi yang lebih baik daripada metode *soxhlet*, karena sampel dan ekstrak berkontak secara langsung [33]. Selama proses ekstraksi, dilakukan pemanasan dan pengadukan untuk mempercepat proses ekstraksi [17].

Ikatan hidrogen antara *template* dan MAA berfungsi untuk mempertahankan *template* pada NIP. Ikatan tersebut dapat diputus menggunakan pelarut dengan polaritas yang tinggi dengan penambahan asam [34]. Polaritas pelarut yang tinggi menyebabkan perbedaan elektronegativitas yang besar, sehingga ikatan antara pelarut-*template* menjadi lebih kuat daripada ikatan *template*-monomer. Oleh sebab itu, metanol dipilih karena merupakan pelarut polar-protik yang dapat mendonorkan proton (H^+) [35]. Selain itu, senyawa CAP dapat larut dalam metanol, sehingga metanol juga dapat mengelusi CAP dengan baik [34, 36]. Hal ini terjadi karena adanya kesamaan tingkat kepolaran antara metanol (5,1) dan CAP (4,4-5,8) [37]. Menurut Sanagi [38] penambahan asam asetat dapat meningkatkan perolehan *template* pada proses ekstraksi, sehingga asam asetat juga berperan penting dalam ekstraksi CAP dari NIP. Berdasarkan hal tersebut, maka metanol dengan penambahan asam asetat (10%, 15%, dan 20%) dipilih sebagai ekstrak dalam penelitian ini.



Gambar 11. Persen Ekstraksi dengan Variasi Komposisi Ekstraktan

Data pada Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin tinggi penambahan asam asetat dalam metanol, menyebabkan semakin tingginya % ekstraksi. Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan rumus % ekstraksi, diketahui bahwa % ekstraksi MIP 90:10 (v/v) sebesar 80,9449%, MIP 85:15 (v/v) sebesar 87,6044%, dan MIP 80:20 (v/v) sebesar 89,5158%. Hal ini dapat disebabkan karena asam asetat dapat menembus pori-pori NIP, sehingga dapat mengganggu dan memutuskan ikatan hidrogen antara *template*-monomer [8, 15]. Selain itu, selama proses ekstraksi juga dapat terjadi ikatan hidrogen antara asam asetat-monomer dan asam asetat-*template* yang membuat ikatan hidrogen antara monomer-*template* semakin melemah [39]. Oleh sebab itu, ketika

penambahan asam asetat dalam metanol meningkat, maka semakin banyak gugus yang mengganggu ikatan antara *template*- monomer. Berdasarkan gambar 4, maka diketahui bahwa MIP 80:20 memiliki % ekstraksi terbesar, sehingga dapat disimpulkan bahwa komposisi ekstrak metanol:asam asetat 80:20 merupakan komposisi ekstrak terbaik dengan % ekstraksi sebesar 89,5158%.

Komposisi metanol:asam asetat 80:20 ini juga telah digunakan pada penelitian terdahulu, namun untuk *template* yang berbeda [20] [24] [40].

Kemampuan Adsorpsi

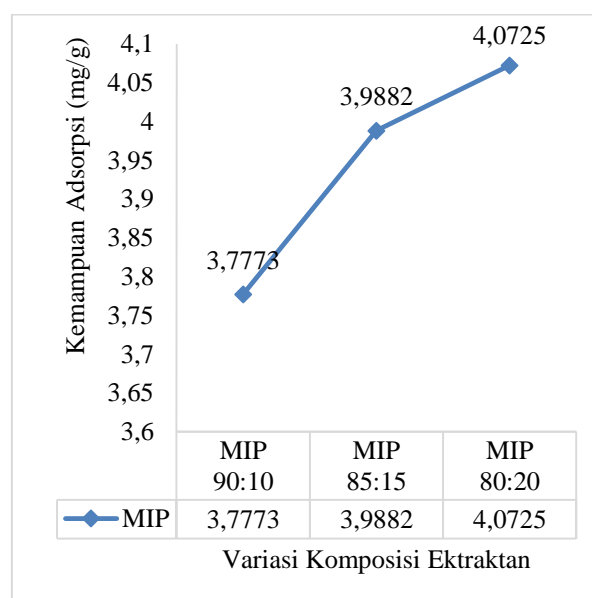
Pada penelitian ini, metode *batch* digunakan untuk menentukan kemampuan adsorpsi. Kemampuan adsorpsi ini dilakukan untuk mempelajari *rebinding adsorption*, efisiensi ekstraksi *template* dan untuk melihat kinerja MIP yang terbentuk [41]. Kemampuan adsorpsi MIP merupakan faktor penting saat mengevaluasi kinerja MIP [42]. Pada penelitian ini, larutan awal CAP 10 ppm dibuat dengan campuran pelarut etanol:air 20:80 (v/v). Perbandingan tersebut dilakukan untuk meningkatkan kelarutan CAP, sehingga dapat membentuk larutan yang homogen [21]. Seluruh variasi polimer MIP yang didapatkan pada penelitian ini, diuji kinerjanya dengan mengadsorpsi 25 mL larutan dengan konsentrasi CAP 10 ppm. Selain MIP, juga dilakukan pengujian Polimer Blanko (PB) sebagai "kontrol" untuk mengevaluasi kekuatan interaksi spesifik antara MIP dengan CAP dan untuk menentukan nilai *Imprinting Factor* (IF). Oleh sebab itu, volume dan konsentrasi larutan CAP awal yang diadsorpsi pada MIP dan PB dibuat sama.

Berdasarkan tabel 1, diketahui kemampuan adsorpsi terbesar diperoleh oleh MIP 80:20 (20% asam asetat) dengan nilai sebesar 4,0725 mg/g dan nilai IF sebesar 3,7369.

Tabel 1. Kemampuan Adsorpsi MIP dan PB

| Polimer | Massa CAP teradsorp (mg) | Massa Adsorben (gr) | Q Adsorpsi (mg/g) | IF |
|-----------|--------------------------|---------------------|-------------------|--------|
| MIP 90:10 | 0,1923 | 0,0509 | 3,7773 | 3,466 |
| MIP 85:15 | 0,2026 | 0,0508 | 3,9882 | 3,6596 |

Berdasarkan gambar 5, diketahui juga bahwa semakin banyak penambahan asam asetat pada metanol sebagai ekstrak dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi. Hal ini terjadi karena semakin besar penambahan asam asetat dalam metanol yang digunakan sebagai ekstrak menyebabkan meningkatnya % ekstraksi, sehingga dapat meningkatkan jumlah ketersediaan situs pengikatan spesifik pada MIP dan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi. Nilai IF pada tabel 1 menunjukkan kekuatan interaksi MIP terhadap CAP [41]. Semakin tinggi IF menunjukkan semakin kuat interaksi CAP dan dengan MIP. Hal ini disebabkan karena telah terbentuknya rongga yang sesuai dengan CAP pada MIP. Rongga tersebut mempunyai situs pengikat yang lebih spesifik untuk berinteraksi kembali (*rebinding*) dengan CAP.

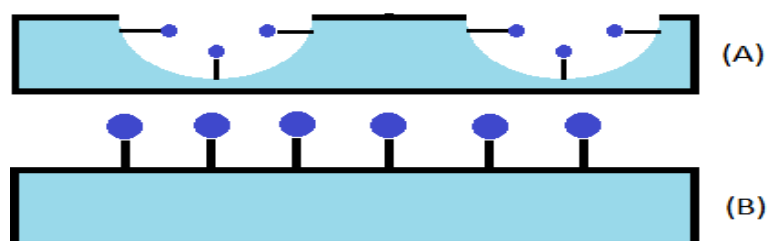


Gambar 12. Grafik Perbandingan Kemampuan Adsorpsi dan Variasi Komposisi Ekstraktan

| | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| MIP 80:20 | 0,2069 | 0,0508 | 4,0725 | 3,7369 |
| PB | 0,0571 | 0,0524 | 1,0898 | |

Kemampuan adsorpsi dari ketiga variasi MIP memiliki nilai lebih besar, jika dibandingkan dengan PB. Hal ini terjadi karena rongga pada MIP mengandung gugus ikatan khusus dan sesuai dengan CAP, sehingga ketika CAP berinteraksi dengan MIP, secara bertahap, CAP akan berpindah dari permukaan menuju ke dalam rongga dan terjadi ikatan hidrogen antara MAA pada MIP dan CAP (*rebinding*) [42]. Namun, rongga tersebut tidak dimiliki oleh PB, sehingga PB hanya dapat mengadsorpsi sedikit CAP, karena memiliki ikatan non-spesifik (Gambar 6).

Ikatan ini menyebabkan CAP hanya menempel pada permukaan MIP dan tidak dapat membentuk kompleks yang stabil dengan PB, sehingga molekul CAP mudah dilepaskan dari waktu ke waktu [27]. Kemampuan adsorpsi ditentukan oleh ketersediaan situs aktif, luas permukaan polimer dan ukuran polimer [43]. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa MIP memiliki selektivitas dan sifat spesifik yang lebih tinggi dari pada PB. Memori dari gugus yang terdapat pada MAA memiliki peran penting untuk mengkonformasi gugus CAP pada proses *rebinding* [44].

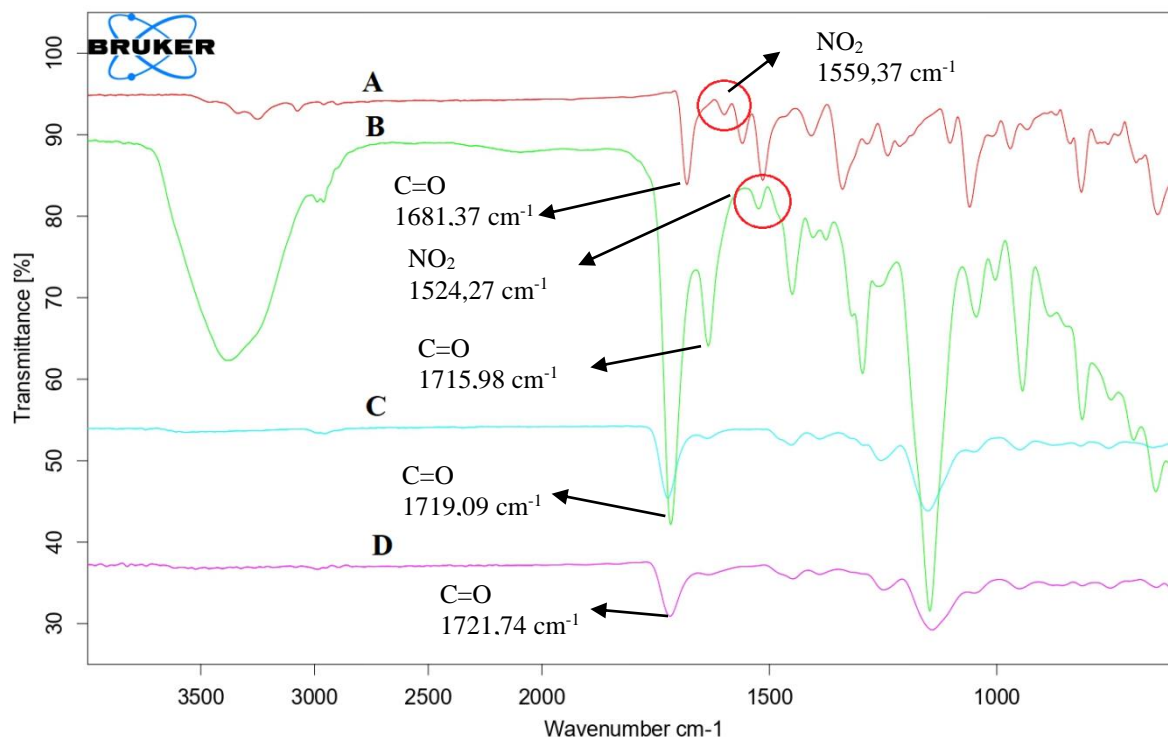


Gambar 13. Ilustrasi Perbandingan Skema Permukaan (a) MIP dan (b) PB [45]

Karakterisasi FTIR

FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang ada pada CAP murni, PB, NIP, dan MIP. Spektra FTIR diukur pada rentang bilangan gelombang 3500-1000 cm^{-1} dan ditampilkan pada Gambar 7. Spektra hasil analisis digunakan untuk membandingkan adanya gugus -NO_2 pada setiap polimer. Berdasarkan hasil analisis, diketahui terdapat kemiripan bentuk spektra antara spektra (A) dengan spektra (B) serta spektra (C) dengan spektra (D). Lingkaran merah menunjukkan munculnya serapan gugus -NO_2 pada bilangan gelombang 1559,37 cm^{-1} untuk CAP murni dan pada bilangan gelombang 1524,27 cm^{-1} untuk NIP. Sedangkan, pada PB dan MIP tidak ada serapan gugus NO_2 . Dengan hilangnya serapan gugus NO_2 pada MIP, maka dapat diketahui

bahwa selama proses ekstraksi, terdapat CAP yang terekstrak. Selain itu, adanya CAP yang terekstrak selama proses ekstraksi, juga dapat dilihat dari kemiripan spektra MIP dan PB, dimana pada kedua spektra, serapan gugus NO_2 tidak ada. Sehingga, dapat disimpulkan bahwa CAP pada NIP (yang dicirikan dengan adanya gugus NO_2) telah terekstrak, dan MIP yang didapatkan merupakan “cetakan” dari CAP. Persamaan seluruh spektra pada Gambar 7 adalah munculnya serapan gugus C=O pada bilangan gelombang 1681,37 cm^{-1} untuk CAP, pada bilangan gelombang 1715,98 cm^{-1} untuk NIP, pada bilangan gelombang 1719,09 cm^{-1} untuk MIP, dan pada bilangan gelombang 1721,74 cm^{-1} pada PB.



Gambar 14. Spektra FTIR dengan (a) CAP murni

(b) NIP (c) MIP dengan perbandingan ekstrak 80:20 (v/v) dan (d) PB

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa polimer MIP terbaik adalah MIP yang diekstraksi dengan menggunakan perbandingan komposisi metanol:asam asetat 80:20 (v/v) (20% asam asetat). MIP 80:20 memiliki % ekstraksi sebesar 89,5158%, kemampuan adsorpsi terbesar 4,0725 mg/g dan IF sebesar 3,7369. Diketahui bahwa, semakin tinggi penambahan asam asetat pada metanol menyebabkan % ekstraksi dan kemampuan adsorpsi meningkat. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR menunjukkan Polimer NIP memiliki serapan gugus NO_2 pada bilangan gelombang $1524,27 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan pada MIP dan PB serapan gugus NO_2 tidak muncul.

SARAN

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan optimasi variasi komposisi ekstrak metanol:asam asetat dengan persentase penambahan asam asetat yang lebih besar untuk menentukan batas keefektifannya dalam pengekstrakan *template*. Selain itu, perlu dilakukannya pengujian karakterisasi fisik MIP

lebih lanjut, seperti uji *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Surface Area Analyzer* (SAA) untuk lebih mengetahui penampang fisik dari polimer yang telah diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

1. Alizadeh, T., Ganjali, M. R., Zare, M. & Norouzi, P., 2012. Selective determination of chloramphenicol at trace level in milk samples by the electrode modified with molecularly imprinted polymer. *Food Chemistry*, Volume 130, p. 1108–1114.
2. Singhal, K., Mukim, M. D., Dubey, C. K. & Nagar, J. C., 2020. An Updated Review on Pharmacology and Toxicities Related to Chloramphenicol. *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development*, 8(4), pp. 104-109.
3. Zhaoa, C., Sia, Y., Pana, B., Tahab, A. Y., Panc, T. & Suna, G., 2020. Design and fabrication of a highly sensitive and naked-eye distinguishable colorimetric biosensor for chloramphenicol detection by using

- ELISA on nanofibrous membranes. *Talanta*, Volume 217, pp. 1-8.
4. Chrisnandari, R. D., 2018. Sintesis dan Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer Untuk Kloramfenikol Menggunakan Polimerisasi Fasa Ruah. *Journal of Pharmacy and Science*, 3(1), pp. 40-46.
5. Samanidou, V., Kehagia, M., Kabir, A. & Furton, K. G., 2016. Matrix Molecularly Imprinted Mesoporous Sol-gel Sorbent for Efficient Solid-Phase Extraction of Chloramphenicol from Milk. *Analytical Chimica Acta*, pp. 1-43.
6. Nurrokhimah, H. & Nurerk, P., 2019. A nanosorbent consisting Of a Magnetic Molecularly Imprinted Polymer and Graphene Oxide For Multi-residue Analysis of Cephalosporins, ". *Microchimica Acta*, pp. 1-9.
7. Barbosa, T., Carvalho, M., Silveira, J., Rios, J., Komatsuzaki, F., Godói, L. & Costa, G., 2014. Homocysteine: validation and comparison of two methods using samples from patients with pulmonary hypertension. *J Bras Patol Med Lab*, 50(6), pp. 402-409
8. Omid, F., Behbahani, M., Abandansari, H. S., Sedeghi, A. & Shahtaheri, S. J., 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*, 12(137), pp. 1-10.
9. Azimi, M., Golsefidi, A., Moradi, A. A., Ebadii, M. & Mehrabian, R. Z., 2020. A Novel Method for Extraction of Galegine by Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Technique Reinforced with Graphene Oxide and Its Evaluation Using Polarography. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, pp. 1-9.
10. 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 sorbents for screening chloramphenicol in milk. *Journal of Chromatographic Science*, 55(6), p. 654–661.
11. Ashley, J., Shahbazi, M., Kant, K., Chidambara, V., Wolff, A., Bang, D. & Sun, Y., 2017. Molecularly imprinted polymers for sample preparation and biosensing in food analysis: Progress and perspectives. *Biosens. Bioelectron*, Volume 91, p. 606–615.
12. Speltini, A., Scalabrini, A., Maraschi, F., Sturini, M. & Profumo, A., 2017. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review. *Anal. Chim. Acta*, Volume 974, p. 1–26.
13. Surikumaran, H., Mohamad, S. & Sari, N. M., 2014. Molecular Imprinted Polymer of Methacrylic Acid Functionalised β -Cyclodextrin for Selective Removal of 2,4-Dichlorophenol. *International Journal of Molecular Sciences*, Volume 15, pp. 6111-6136.
14. Raks, V., Al-Suod, H. & Buszewski, B., 2018. Isolation, Separation, and Preconcentration of Biologically Active Compounds from Plant Matrices by Extraction Techniques. *Chromatographia*, Volume 81, p. 189–202.
15. Madikizela, L., Tavengwa, N. & Pakade, V., 2018. Molecularly Imprinted Polymers for Pharmaceutical Compounds Synthetic Procedures and Analytical Applications.. *IntechOpen*, p. 47–67.
16. Balamurugan, K., Gokulakrishnan, K. & Prakasam, T., 2016. Preparation and evaluation of molecularly imprinted polymer liquid chromatography column for the separation of ephedrine enantiomers. *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 9, p. 528–536
17. Lorenzo, R. A., Carro, A. M., 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*, Volume 12, pp. 4327-4347.
18. Gornik, T., Shinde, S., Lamovsek, L., Koblar, M., Heath, E., Sellergren, B. & Kosjek, T., 2020. Molecularly Imprinted Polymers for the Removal Antide-Pressants from Contaminated Wastewater. *Polymers* 2020, 13, 120., 13(120), pp. 1-19.
19. Ellwanger, A., Karlsson, L., Owens, P. K., Berggren, C., Crecenzi, C., Ensing, K., Bayoudh, S., Cormack, P., Sherrington, D. & Sellergren, B., 2001. Evaluation of methods aimed at complete removal of template from molecularly imprinted polymers. *Analyst*, Volume 126, p. 784–792.
20. Mohajeri, S., Karimi, G. & Khansari, M., 2010. Clozapine imprinted polymers: Synthesis, characterization and application for drug assay in human serum. *Analytica Chimica Acta*, Volume 683, p. 143–148.
21. Zhang, Y. & Lei, J., 2013. Synthesis and Evaluation of Molecularly Imprinted Polymeric Microspheres for Chloramphenicol by Aqueous Suspension Polymerization as a High Performance Liquid Chromatography Stationary Phase. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34(6), pp. 1839-1844.
22. Wijayani, F., Supriyanto, G. & Suyanto, 2014. Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Hasil Polimerisasi Presipitasi Sebagai Adsorben Kloramfenikol. *Jurnal Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*, 17(2), pp. 51-56.
23. Boulanouar, S., Mezzache, S., Combès, A. & Pichon, V., 2018. Molecularly imprinted polymers for the determination of organophosphorus pesticides in complex samples. *Talanta*, Volume 176, p. 465–478.
24. Mudiam, M., Chauhan, A., Jain, R., Dhuriya, Y., Saxena, P. & Khanna, V., 2014. Molecularly imprinted polymer coupled with dispersive liquid–liquid microextraction and injector port silylation: A novel approach for the determination of 3-phenoxybenzoic acid in complex biological samples using gas chromatography–tandem mass. *Journal of Chromatography B*, Volume 945, pp. 23-30.
25. Pardeshi, S., Dhodapkar, R. & Kumar, A., 2012. Studies of the Molecular Recognition Abilities of Gallic Acid-Imprinted Polymer Prepared Using a Molecular Imprinting Technique. *Adsorption Science & Technology*, 30(1), pp. 23-34.
26. Chacón, A. H., Cetó, X. & Valle, M., 2021. Molecularly imprinted polymers- towards electrochemical sensors and electronic tongues. (Review). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
27. Huang, Y. J., Chang, R. & Zhu, Q. J., 2018. Synthesis and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer of Spermidine and the Exploration of Its Molecular Recognition Properties. *Polymers*, 10(1389), pp. 1-17.
28. Madikizela, L. M., Mdluli, P. S. & Chimuka, L., 2016. Experimental and theoretical study of molecular interactions between 2-vinyl pyridine and acidic pharmaceuticals used as multi-template molecules in molecularly imprinted polymer. *React. Funct. Polym*, Volume 103, p. 33–43.
29. Hijazi, H. Y. & Bottaro, C. S., 2020. Molecularly Imprinted Polymer Thin-film As a Micro-Extraction Adsorbent For Selective Determination Of Trace Concentrations Of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles In Seawater. *Journal of Chromatography A* 1617, Volume 460824, pp. 1-8.
30. Bakhtiar, S., Bhawani, S. A. & Shafqat, S. R., 2019. Synthesis and characterization of molecular imprinting polymer for the removal of 2-phenylphenol from spiked blood serum and river water. *Chem. Biol. Technol. Agric*, 6(15), pp. 1-10
31. Gama, M. R. & Bottoli, C., 2017. Molecularly imprinted polymers for

- bioanalytical sample preparation. *J. Chromatogr. B*, Volume 1043, p. 107–121.
32. Dirjen POM, 2012. *Farmakope Indonesia Edisi V*. Jakarta, Kementerian Kesehatan RI
33. Sianita, M. M., Puspaningsih, N. T., Khazanah, M. & Supriyanto, G., 2019. Comparison of the method used for extraction chloramphenicol from its Molecularly Imprinted Polymer (MIP) using chloroform as porogen. *Atlantis Highlights in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, Volume 1, pp. 17-18.
34. Maranata, G. J., Surya, N. O. & Hasanah, A. N., 2021. Optimising factors affecting solid phase extraction performances of molecular imprinted polymer as recent sample preparation technique. *Heliyon*, 7(1), pp. 1-9.
35. Huffman, B., Poltash, M. & Hughey, C., 2012. Effect of Polar Protic and Polar Aprotic Solvents on Negative-Ion Electrospray Ionization and Chromatographic Separation of Small Acidic Molecules. *Analytical Chemistry*, Volume 84, p. 9942–9950.
36. Kalpesh, A. & Ketan, S., 2018. The Study of Chloramphenicol for Ophthalmic Formulation. *International Journal of Scientific Research and Reviews*, 7(1), pp. 173-181.
37. O'Neil, M. J., 2001. *The Merck Index- An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. 13th edition penyunt. Whitehouse Station: Merck and Co. Inc.
38. Sanagi, M. M., Salleh, S., Ibrahim, W. A., Naim, A. A., Hermawan, D., Miskam, M., Hussain, I. & Aboul-Enein, H., 2013. Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides in fruit samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 32, p. 155–161.
39. Sun, C., Wang, L., Huang, J., Yao, D., Wang, C. Z., Zhang, L., Hou, S., Chen, L. & Yuan, C. S., 2017. The Multi-Template Molecularly Imprinted Polymer Based on SBA-15 for Selective Separation and Determination of Panax notoginseng Saponins Simultaneously in Biological Samples. *Polymers*, 9(653), pp. 1-18
40. Xiao, X., Yan, K., Xiu, X. & Li, G., 2015. Rapid analysis of ractopamine in pig tissues by dummy-template imprinted solid-phase extraction coupling with surface-enhanced Raman spectroscopy. *Talanta*, Volume 138, pp. 40-45.
41. Shafqat, S., Bhawani, S., Bakhtiar, S. & Ibrahim, M., 2020. Synthesis of molecularly imprinted polymer for removal of Congo red. *BMC Chemistry*, 14(7), pp. 1-15.
42. Cao, J., Yan, H., Shen, S., Bai, L., Liu, H. & Qiao, F., 2016. Hydrophilic molecularly imprinted melamine–urea–formaldehyde monolithic resin prepared in water for selective recognition of plant growth regulators. *Analytica Chimica Acta*, pp. 1-39.
43. Kooh, M., Dahri, M., Lim, L. & Malik, O., 2016. Batch adsorption studies of the removal of methyl violet 2B by soya bean waste: isotherm, kinetics and artificial neural network modelling. *Environ Earth Sci*, 75(783), pp. 1-14.
44. Liu, S., Pan, J., Zhu, H., Pan, G., Qiu, F., Meng, M., Yao, J. & Yuan, D., 2016. Graphene oxide based molecularly imprinted polymers with double recognition abilities: The combination of covalent boronic acid and traditional non-covalent monomers. *Chem. Eng. J*, Volume 290, p. 220–231
45. Bitas, D. & Samanidou, V., 2018. Molecularly Imprinted Polymers as Extracting Media for the Chromatographic Determination of Antibiotics in Milk. *Molecules*, 23(316), pp. 1-33.