

PENGARUH KONSENTRASI KLORAMFENIKOL TERHADAP ADSORPSI POLIMER CETAK MOLEKUL DENGAN METODE PRESIPITASI

EFFECT OF CHLORAMPHENICOL CONCENTRATION ON MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER ADSORPTION USING PRESIPITATION METHOD

*Ainun Rachmatina Atqa 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 mensintesis Molecularly Imprinted Polymer (MIP) yang dapat digunakan sebagai adsorben pada adsorpsi kloramfenikol (CAP). Kinerja adsorben MIP diuji adsorpsinya dengan variasi konsentrasi CAP awal. Konsentrasi CAP yang digunakan yaitu 10, 25, dan 50 ppm. Karakterisasi Polimer MIP, Non-Imprinted Polimer (NIP), dan Polimer Blanko (PB) yang dihasilkan dianalisis menggunakan Fourier Transform Infrared (FTIR), untuk mengetahui gugus $-NO_2$. Hasil penelitian menunjukkan semakin besar konsentrasi CAP awal maka kemampuan adsorpsi semakin meningkat pada MIP dan PB. Kemampuan adsorpsi terbesar pada penelitian ini untuk MIP yaitu 16,54 mg/g dan PB yaitu 8,78 mg/g pada konsentrasi 50 ppm. MIP memiliki kemampuan adsorpsi lebih tinggi daripada PB karena adsorpsi MIP yang spesifik terhadap CAP. Nilai imprinting factor (IF) yang didapatkan sebesar 1,88. Hasil FTIR menunjukkan adanya gugus $-NO_2$ pada bilangan gelombang 1560,62 cm^{-1} pada MIP dengan intensitas yang lebih rendah daripada NIP. Hal tersebut menunjukkan adanya CAP yang telah terelusi pada proses ekstraksi.

Kata kunci : *Molecularly Imprinted Polymer, kloramfenikol, adsorpsi*

Abstract. The aims of this study to synthesize Molecularly Imprinted Polymer (MIP) which can be used as adsorbents for chloramphenicol adsorption (CAP). The performance of the MIP adsorbent was tested for adsorption with variations in the initial CAP concentration. The CAP concentrations used were 10, 25, and 50 ppm. The characterization of the resulting MIP, Non-Imprinted Polymer (NIP), and Blank Polymer (PB) were analyzed using Fourier Transform Infrared (FTIR), to determine the $-NO_2$ group. The results showed that the greater the initial CAP concentration, the higher the adsorption capability in MIP and PB. The largest adsorption capability in this study for MIP was 16.54 mg/g and PB was 8.78 mg/g at a concentration of 50 ppm. MIP has a higher adsorption capability than PB due to the specific adsorption of MIP to CAP. The imprinting factor (IF) value obtained is 1.88. FTIR results showed the presence of $-NO_2$ group at wave number 1560.62 cm^{-1} in MIP with a lower intensity than NIP. This indicates the presence of CAP that has been eluted in the extraction process.

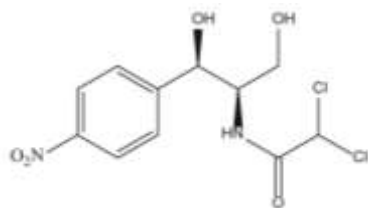
Key words: *Molecularly Imprinted Polymer, chloramphenicol, adsorption*

PENDAHULUAN

Kloramfenikol (CAP) merupakan antibiotik sintesis yang digunakan untuk penyembuhan infeksi bakteri serta pencegahan penyakit pada hewan [1]. CAP berspektrum luas sehingga dapat menghambat pertumbuhan bakteri gram-positif dan gram-negatif [2]. Namun, penggunaan CAP

dapat menimbulkan efek samping yang serius apabila masuk ke dalam tubuh manusia dari hewan melalui rantai makanan. Efek samping yang ditimbulkan seperti anemia aplastik, sindrom Gray, kelainan darah, serta kegagalan sumsum tulang untuk memproduksi sel darah [3]. *European Union* (EU) sudah menetapkan batas penggunaan CAP dalam makanan asal hewan yaitu sebesar 0,3

µg/kg [4]. Penggunaan CAP telah dilarang keras pada hewan dan produk olahannya di banyak negara termasuk Kanada, China, Amerika Serikat, dan Uni Eropa [1] [5]. Tetapi, karena biayanya yang rendah serta efektivitas antibiotik yang konsisten, pemakaian CAP secara ilegal masih terjadi [6]. Oleh karena itu, penting untuk mengembangkan metode yang sensitif dan dapat direproduksi untuk mengontrol dan memantau residu CAP dalam pangan asal hewan [5]. Salah satu teknik analisis CAP yaitu *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), yang paling banyak digunakan karena sangat sensitif dan sangat akurat [7]. HPLC tidak dapat menangani matriks sampel secara langsung karena analit sering terdapat pada konsentrasi rendah dalam matriks makanan, sehingga perlakuan awal sampel (*pretreatment*) biasanya diperlukan untuk mengekstrak, mengisolasi, dan memusatkan analit yang diinginkan dari matriks kompleks [8]. Untuk mewujudkan tujuan tersebut, diperlukan metode preparasi sampel dengan selektivitas yang tinggi [9].



Gambar 1. Struktur Kloramfenikol [10] [11]

Teknologi pencetakan molekuler memberikan cara alternatif untuk menyiapkan adsorben dengan spesifisitas tinggi dan afinitas pengikatan terhadap molekul target (*template*). *Molecular Imprinted Polymer* (MIP) atau polimer cetak molekul merupakan metode yang dikembangkan untuk menciptakan polimer berpori melalui proses ekstraksi (*leaching*). Pori ini berperan untuk mengenal molekul sasaran (*template*) dengan ukuran, struktur dan sifat fisika kimia yang sama dengan analitnya [12]. MIP sebagai adsorben digunakan sebagai pemisahan, pemekatan, menganalisis zat sasaran (*template*), dan menghilangkan zat sasaran yang tidak diinginkan [13]. Konsep MIP mengikuti prinsip *Lock and Key's* Fischer, di mana MIP bekerja sebagai bahan berpori yang memiliki situs pengenalan molekul tertentu, yang hanya cocok untuk molekul target tertentu [14].

Penelitian ini menggunakan metode polimerisasi presipitasi pada sintesis MIP karena lebih sederhana dibandingkan dengan metode

polimerisasi lainnya, seperti polimerisasi ruah [15]. Partikel polimer yang diperoleh memiliki ukuran partikel yang lebih seragam dan tidak memerlukan langkah penghancuran dan penyaringan dibandingkan dengan polimerisasi ruah sehingga struktur pengikat dan sisi polimer tidak rusak. Adanya proses penghancuran dan penyaringan polimer dapat merusak rongga (pori) pada MIP yang dapat mengganggu proses *rebinding template* sehingga MIP tidak dapat mengadsorpsi secara maksimal. Karena partikel dihasilkan memiliki luas permukaan spesifik yang lebih rendah dan banyak situs pencetakan yang dihancurkan, yang menyebabkan adsorpsi yang dihasilkan pun menjadi lebih rendah [16]. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa polimer yang dihasilkan dengan polimerisasi presipitasi mempunyai partikel yang relatif lebih besar dan lebih banyak situs pengikatan di permukaannya daripada polimer yang diperoleh dengan polimerisasi ruah sehingga menghasilkan MIP yang lebih selektif [10] [17]. Semakin banyak situs pengikatan pada permukaan MIP dengan partikel yang lebih besar maka dapat mengikat *template* lebih banyak pada proses *rebinding* selanjutnya sehingga memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar [10]. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan MIP yang disintesis menggunakan metode presipitasi memiliki kemampuan adsorpsi lebih besar dibandingkan metode ruah [18].

Secara umum, pembuatan MIP terdiri dari tiga langkah utama: 1. Pembentukan kompleks spesifik berupa ikatan non-kovalen dengan cara perakitan mandiri (*self-assembly*) monomer fungsional di sekitar molekul *template* dalam pelarut polar atau aprotik (pra-polimerisasi). 2. Kopolimerisasi dengan adanya *crosslinker* berlebih serta inisiator, diharapkan hasil kopolimer yang rigid dan berpori. 3. *Leaching template* dari polimer dengan ekstraksi [14] [19] [20].



Gambar 2. Skema dari prosedur pencetakan molekul non kovalen serta *rebinding template* [20]

Proses *leaching* dari polimer tercetak menghasilkan “memori” permanen untuk spesies *template* yang dibentuk yang dapat membuat situs

pengikatan secara selektif mengidentifikasi molekul *template* pada aplikasi MIP akhir [19] [20] [21]. Rasio perbandingan *template*: monomer: *crosslinker* yang digunakan yaitu 1:3:18 [13]. Penelitian ini menggunakan porogen 45 mL untuk sintesis MIP yang telah digunakan pada penelitian sebelumnya [22].

Salah satu karakterisasi yang sangat penting untuk MIP yaitu dengan pengenalan molekuler, seperti kemampuan pengikatan (*rebinding*), dan salah satu metode terbaik untuk mengevaluasi kemampuan pengikatan dan selektivitas adalah *batch rebinding* (metode *batch*) [23]. Proses pengenalan *template* (*rebinding*) oleh MIP terjadi karena ikatan hidrogen antara *template* dan gugus fungsi pada MIP, serta adsorpsi nonspesifik terutama disebabkan oleh situs hidrofobik atau pertukaran ion bahan [16]. Setiap adsorben mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi suatu molekul yang ditunjukkan dengan kemampuan adsorpsi. Beberapa faktor yang mempengaruhi suatu adsorben untuk mengikat kembali suatu senyawa target (*template*) antara lain jenis adsorben, jenis zat yang diserap, luas permukaan adsorben, konsentrasi zat yang diadsorpsi, dan suhu. Dimana setiap adsorben yang menyerap zat satu dengan zat lain tidak akan mempunyai pola adsorpsi yang sama [24]. Kemampuan adsorpsi MIP dianalisis melalui instrumen HPLC pada konsentrasi yang berbeda. Optimasi konsentrasi larutan awal terhadap kemampuan adsorpsi perlu dilakukan agar analit dapat teradsorb secara maksimal. Hal tersebut dapat diketahui dengan melihat seberapa besar pengaruh penambahan konsentrasi analit yang diadsorpsikan terhadap kemampuan adsorpsi sampai batas tertentu dan mencapai kejenuhan. Pada konsentrasi rendah, *template* hanya dapat menempati sebagian kecil situs pengenalan pada adsorben MIP, sehingga menghasilkan adsorpsi yang rendah. Semakin tinggi konsentrasi analit awal maka kemampuan adsorpsi juga semakin meningkat. Karena seiring dengan meningkatnya konsentrasi analit, situs pengenalan adsorben MIP akan secara bertahap ditempati oleh *template* yang artinya lebih banyak situs aktif pada adsorben yang terlibat proses adsorpsi, sehingga kemampuan adsorpsi meningkat tajam sampai batas tertentu dan mencapai kejenuhan [16]. Apabila konsentrasi terlalu besar sehingga adsorpsi mencapai kejenuhan maka analit tidak dapat teradsorpsi seluruhnya karena seluruh situs pengikatan telah berikatan dengan sebagian *template* saja sehingga

menghasilkan adsorpsi yang rendah (tidak optimal). Oleh karena itu, optimasi terhadap konsentrasi awal perlu dilakukan untuk mendapatkan konsentrasi terbaik yang dapat diadsorpsi secara maksimal oleh MIP. Pada penelitian ini digunakan variasi konsentrasi CAP yaitu 10, 25, 50 ppm yang telah digunakan pada penelitian sebelumnya [6] [25]. Sampai saat ini, terdapat beberapa penelitian mengenai polimer cetak molekul (MIP) yang diperoleh dengan polimerisasi presipitasi dan telah diuji adsorpsinya berdasarkan variasi konsentrasi menggunakan *template* yang berbeda [1] [16] [26] [27] [28]. Namun, sejauh ini belum ada yang melakukan optimasi terhadap konsentrasi CAP awal.

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 (Sigma Aldrich), metanol 99,9% v/v, asam asetat, akuabides dan gas N₂ (UHP) (PT. Matesu Gotty Abadi), Etanol (Merck).

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah: neraca analitik, *vortex*, *magnetic stirrer*, oven, Hot Plate Stirrer, Corong Kaca, Erlenmeyer Pipa Samping, Gelas Kimia, Termometer, *Sentrifuge*, HPLC (Shimadzu LC-20AD) dan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) (Alpha II Bruker).

Prosedur Penelitian

Sintesis NIP

Polimer dibuat dengan menggunakan metode polimerisasi presipitasi. Pada tahap pra-polimerisasi *template* CAP (1 mmol) dilarutkan dalam 45 mL asetonitril. Kemudian ditambahkan monomer MAA (3 mmol) dan didiamkan 10 menit. EGDMA sebagai *crosslinker* (18 mmol) ditambahkan dan dialiri gas N₂ selama 5 menit untuk menghilangkan oksigen terlarut dengan menutup rapat wadah menggunakan aluminium foil [26]. Karena adanya oksigen dapat menghambat reaksi polimerisasi [16]. Setelah itu, BPO (0,1 gram) sebagai inisiator ditambahkan ke dalam wadah dan dialiri gas N₂ kembali selama 5

menit. Polimerisasi dilakukan dengan pemanasan dalam penangas air dengan suhu 70°. Polimer dicuci dengan asetonitril untuk menghilangkan reagen yang tidak bereaksi [26]. Kemudian di keringkan pada suhu 40° C. Polimer ini di sebut dengan *Non-Imprinted Polymer* atau NIP. Polimer blanko juga dibuat dengan cara yang sama namun tanpa menambahkan *template* yang berfungsi sebagai polimer kontrol [10][13].

Sintesis MIP (Ekstraksi *template*)

Polimer yang sudah kering ditimbang sebanyak 0,5 gram. Kemudian di ekstraksi dengan 100 mL campuran metanol dan asam asetat (85:15) menggunakan cara maserasi pada wadah tertutup selama 5 jam dengan suhu 70° C. Ekstraksi dilakukan untuk menghapus molekul *template* sampai tidak ada *template* yang terdeteksi oleh HPLC [13]. Hasil ekstraksi tersebut dibilas menggunakan aquabides, metanol dan asetonitril secara berurutan. Kemudian dikeringkan pada suhu 40°C. Polimer ini di sebut dengan *Molecular Imprinted Polymers* atau MIP [12]. Persen ekstraksi (%) dapat dihitung menggunakan rumus [13]:

Ekstraksi (%) =

$$\frac{\text{Massa CAP terekstrak}}{\text{Massa CAP terjebak}} \times \frac{\text{Massa NIP terbentuk}}{\text{Massa NIP yang diekstrak}} \times 100\% \quad \dots (1)$$

Adsorpsi CAP menggunakan metode *batch*

Larutan CAP dengan konsentrasi 10, 25 dan 50 ppm sebanyak 25 mL dimasukkan masing-masing ke dalam tabung reaksi [6] [25]. Larutan CAP dibuat dengan pelarut air/etanol (8/2 v/v) [5]. Adsorben MIP sebanyak 50 mg di tambahkan ke dalam masing-masing tabung kemudian di votrex selama 15 menit. Kemudian dipisahkan antara filtrat dan endapan. Larutan CAP sebelum dan sesudah adsorpsi dianalisis untuk mengetahui varian yang memiliki kemampuan adsorpsi terbesar.

Adsorpsi dapat dihitung dengan rumus [3]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (2)$$

Keterangan:

- Q = kemampuan adsorpsi MIP (mg/g),
- V = volume larutan (L),
- C₀ = konsentrasi awal larutan (mg/L),

C_e = konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi (mg/L)

m = massa MIP yang digunakan (g).

Selektivitas adsorpsi MIP dan PB terhadap CAP dapat dihitung dengan menggunakan nilai *Imprinting Factor* (IF).

Karakterisasi

Polimer dikarakterisasi dengan FT-IR untuk mengetahui serapan gugus –NO₂. Hasil analisis FTIR digunakan untuk membandingkan gugus fungsional –NO₂ dari CAP murni, polimer blanko (PB), NIP dan MIP dengan komposisi terbaik. Spektra tersebut diukur pada bilangan gelombang 3500-1000 cm⁻¹.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis NIP

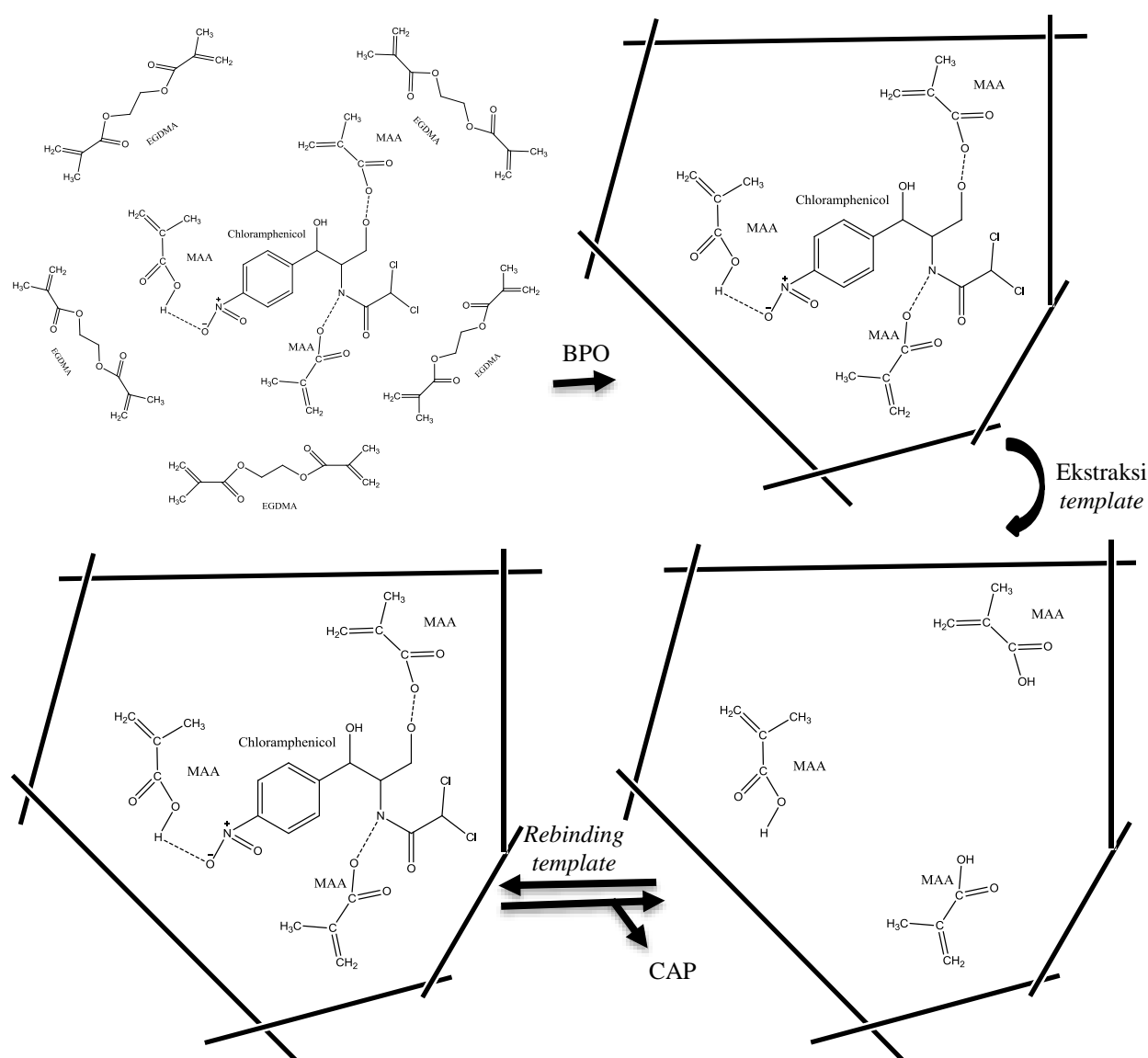
Pada penelitian ini, sintesis MIP dibuat menggunakan metode presipitasi [29]. Pada tahap pra-polimerisasi, molekul *template* kloramfenikol dan monomer MAA dicampur kemudian didiamkan beberapa saat untuk membentuk interaksi pengikatan *template* dengan monomer fungsional [27]. Rasio mol CAP terhadap MAA yaitu 1: 3 [12]. Penggunaan jumlah mol monomer lebih banyak dibandingkan mol *template* untuk mendukung pembentukan rakitan *template*-monomer. Hal ini dilakukan agar seluruh sisi aktif kloramfenikol dapat berikatan dengan molekul MAA [30]. Namun, jika jumlah monomer fungsional terlalu tinggi, interaksi non-spesifik dapat terjadi [23]. Interaksi antara *template* dan monomer fungsional dapat tercermin pada afinitas dan selektivitas MIP sampai batas tertentu [11].

Kloramfenikol merupakan senyawa amida yang mengandung beberapa gugus reaktif seperti gugus *para*-nitro (*p*-NO₂), dua gugus hidroksil (-OH), satu gugus amina (-NH), dan satu gugus karbonil (C=O) yang dapat membentuk ikatan hidrogen [25]. Kloramfenikol bersifat basa dengan adanya gugus amina (-NH) (pK_a 8,69). Sedangkan MAA merupakan asam dengan adanya gugus karboksil (-COOH) (pK_a 4.66). Sehingga interaksi asam basa dapat terbentuk melalui ikatan hidrogen antara CAP dengan monomer fungsional asam [1]. Gugus fungsi asam karboksilat dapat membentuk interaksi ikatan hidrogen dengan gugus –OH, –NO₂ dan –NH dari molekul CAP yang ditunjukkan pada Gambar 3 [25]. MAA digunakan secara luas karena kemampuannya untuk bertindak sebagai donor ikatan hidrogen dan

akseptor ikatan hidrogen [1]. Ikatan hidrogen mempunyai interaksi yang relatif lemah sehingga elusi template dapat dilakukan hanya melalui ekstraksi pelarut [26].

Selanjutnya kompleks yang dihasilkan dikopolimerisasi dengan *cross-linker* berlebih dengan adanya inisiator radikal bebas [31]. Etilen glikol dimetakrilat (EDGMA) dan asetonitril masing-masing digunakan sebagai *crosslinker* dan porogen (pembentuk pori). EGDMA banyak digunakan pada proses pembuatan MIP karena sifatnya yang fleksibel dalam pengikatan dan mampu menghasilkan material yang kaku [32]. Saat memilih porogen, harus mempertimbangkan

perannya dalam membentuk ikatan kompleks *template*-monomer fungsional. Seperti penggunaan pelarut aprotik yang dapat meningkatkan pembentukan pada kompleks prapolimer. Pelarut umum, seperti asetonitril digunakan dalam penelitian ini dengan konstanta dielektrik tinggi (36,64) yang dapat mendukung pembentukan ikatan hidrogen terkuat antara *template* dan monomer. Hasil penelitian sebelumnya menjelaskan bahwa penggunaan pelarut porogen dengan konstanta dielektrik yang tinggi telah secara signifikan meningkatkan sifat pengikatan pada MIP dibandingkan dengan PB [1].



Gambar 3. Representasi skematis dari proses pencetakan molekuler [26][30]
Sintesis MIP (Ekstraksi *template*)

Setelah proses polimerisasi, dilakukan *leaching template* menggunakan metode *batch*

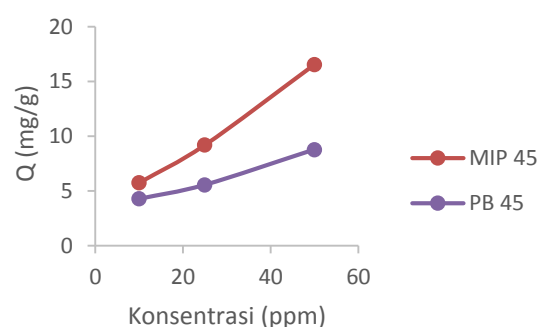
(maserasi) dengan perbandingan metanol:asam asetat (85:15) [33]. Menurut Sianita (2019) metode ini lebih baik dibandingkan sokhlet karena kontak antara kloramfenikol dan pelarut terjadi secara langsung dalam waktu tertentu. Metanol dipilih sebagai pelarut elusi karena ikatan hidrogen yang lebih kuat dan permeabilitas analit yang tinggi sehingga elusi yang efisien dapat terjadi [34]. Karena penggunaan pelarut polar seperti metanol dapat melemahkan interaksi antara *template* dan polimer. Hal ini disebabkan gaya ikatan hidrogen antara analit dan MIP digantikan oleh ikatan hidrogen yang lebih intensif antara metanol dan MIP [35]. Penambahan sebagian kecil asam asetat (15%) dalam campuran juga dapat mempengaruhi ikatan hidrogen antara *template* dan monomer fungsional, sehingga penghilangan *template* menjadi lebih mudah [33] [34]. Penjelasan yang paling mungkin terjadi adalah bahwa asam asetat bersaing dengan CAP untuk mengikat gugus fungsi pada situs pengikatan MIP sehingga dapat memutus interaksi ikatan hidrogen antara CAP dan MIP [34][36].

Selanjutnya MIP dicuci dengan aquabidest, metanol, asetonitril. Pencucian menggunakan air untuk menghilangkan residu asam asetat karena residu asam ini dapat mempengaruhi pada proses *rebinding* selanjutnya [37] [38]. Metanol digunakan untuk menarik CAP lebih banyak pada MIP. Sedangkan asetonitril dipilih untuk mendapatkan pori-pori yang lebih seragam [34]. Berdasarkan persamaan 1, nilai persen ekstraksi dengan perbandingan CAP:MAA:EGDMA 1:3:18 didapatkan sebesar 48,98%. Hasil tersebut menandakan bahwa CAP masih belum terelusi seluruhnya. Hal tersebut telah dijelaskan pada penelitian sebelumnya bahwa *template* akan tetap berada di polimer bahkan setelah langkah pencucian berulang, karena situs yang dicetak tidak hanya terbentuk di permukaan tetapi juga sangat dalam di dalam struktur jaringan polimer ikatan silang, di mana pelarut organik hampir tidak dapat mencapai wilayah MIP yang paling saling terkait dan memutus interaksi antara rongga dan *template* [39].

Adsorpsi CAP menggunakan metode *batch*

Adsorpsi merupakan faktor penting saat mengevaluasi MIP. Adsorpsi CAP ke MIP disebabkan oleh pengenalan situs yang tepat dan interaksi yang kuat antara CAP dan gugus fungsi di situs MIP. Interaksi tersebut meliputi gaya van der Waals dan ikatan hidrogen (Gambar 3) [40].

Pada penelitian ini digunakan air/etanol (8/2 v/v) sebagai pelarut pada proses adsorpsi yang telah digunakan pada penelitian sebelumnya [5]. CAP adalah zat polar lemah yang sedikit larut dalam air. Namun, ia memiliki kelarutan yang baik dalam metanol, asetonitril, etanol, dan pelarut organik lainnya. Kadar air yang lebih tinggi akan membuat kelarutan CAP dalam air berkurang sehingga CAP yang berpindah ke dalam MIP akan meningkat. Pada pelarut air interaksi hidrofobik dapat terjadi yaitu ikatan non-spesifik. Sehingga penambahan sejumlah pelarut organik seperti etanol dapat meminimalkan tingkat interaksi hidrofobik yang terjadi [16]. MIP didesain dan disintesis berdasarkan pengikatan non-kovalen, yang mudah diproses dan memiliki profil pengikatan ulang yang cepat. Kerugian dari jenis MIP ini adalah pengikatan non-spesifik yang tak terelakkan dibandingkan dengan desain berbasis pengikatan kovalen. Sehingga jumlah etanol yang sesuai selanjutnya dapat mengurangi pengikatan non-spesifik yang disebabkan oleh kelarutan CAP yang rendah dalam pelarut air [6].



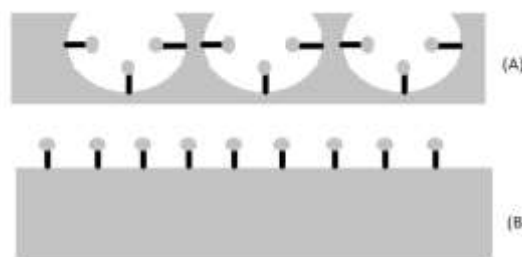
Gambar 4. Pengaruh konsentrasi terhadap kemampuan adsorpsi MIP dan PB

Pada Gambar 4 menunjukkan jumlah CAP yang teradsorpsi bertambah dengan bertambahnya konsentrasi CAP awal untuk MIP dan PB. Pada konsentrasi yang rendah, *template* hanya dapat menempati sebagian kecil situs pengenalan pada adsorben, sehingga menghasilkan adsorpsi yang rendah. Saat konsentrasi meningkat, situs pengenalan adsorben secara bertahap ditempati oleh *template* yang artinya lebih banyak situs aktif pada adsorben yang terlibat proses adsorpsi, sehingga kemampuan adsorpsi meningkat tajam dan mencapai kejenuhan. Semakin tinggi konsentrasi larutan CAP maka semakin banyak molekul CAP yang bertumbukan dan berinteraksi dengan adsorben,

sehingga adsorpsinya pun meningkat [16]. Keadaan setimbang MIP belum tercapai sampai konsentrasi tertinggi yang digunakan dalam penelitian ini, namun jika konsentrasi terus meningkat akan tercapai pada keadaan jenuh dimana adsorpsi MIP akan cenderung konstan walaupun konsentrasi terus ditingkatkan.

Pada Gambar 4, CAP yang teradsorpsi pada MIP lebih besar daripada PB pada semua konsentrasi tetapi tidak berbeda jauh [21] [16]. Hal ini dikarenakan MIP mempunyai spesifisitas dan kemampuan pengenalan yang baik untuk CAP [11]. MIP memiliki rongga tercetak yang melimpah untuk pengikatan selektif terhadap molekul *template* [16]. Adsorpsi yang rendah pada PB mungkin terjadi oleh interaksi nonspesifik yang rendah terhadap CAP [16]. Di dalam MIP terdapat situs pengikatan yang spesifik dan nonspesifik, tetapi di dalam PB hanya terdapat situs pengikatan nonspesifik. Berdasarkan hasil percobaan terlihat bahwa CAP teradsorpsi ke situs nonspesifik sebelum teradsorpsi ke situs tertentu. Setelah sebagian besar situs nonspesifik diisi, situs spesifik mulai ditempati. Inilah mengapa alasannya pada konsentrasi rendah kemampuan adsorpsi untuk MIP dan PB hampir sama. Tetapi pada konsentrasi CAP yang tinggi, ketika situs nonspesifik hampir semuanya ditempati pada MIP, situs spesifik yang berisi rongga yang dibuat khusus untuk CAP dapat berinteraksi dengan CAP secara efisien. Sehingga MIP menunjukkan kemampuan adsorpsi spesifik yang lebih baik [41]. Ikatan non-spesifik pada PB terjadi karena kurangnya ikatan hidrogen atau interaksi ikatan elektrostatis antara CAP dan MAA. Karena tidak adanya situs pengenalan spesifik di PB, adsorpsi pada PB yang relatif lebih rendah diamati karena hanya adsorpsi fisik yang mendominasi [36].

Adsorpsi CAP oleh MIP memiliki dua aspek. Di satu sisi, CAP dan situs aktif membentuk ikatan hidrogen pada permukaan MIP. Di sisi lain, interaksi hidrofobik CAP melibatkan adsorpsi non selektif dari polimer. Sedangkan pengikatan total CAP ke MIP dapat dibagi menjadi dua bagian, pengikatan spesifik ke rongga MIP yang dicetak dan pengikatan non-spesifik ke permukaan MIP (Gambar 5). Pada PB diasumsikan bahwa interaksi non-spesifik antara PB dan CAP dapat terjadi terutama terkait dengan interaksi hidrofobik [42][5].

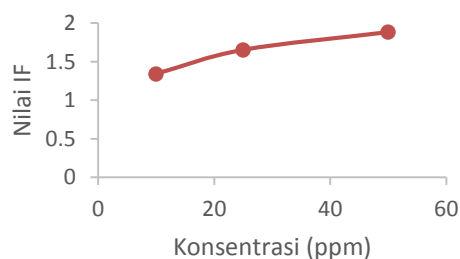


Gambar 5. Ilustrasi Perbandingan Skema Permukaan (A) MIP dan (B) PB [39].

Hasil percobaan pada konsentrasi CAP sebesar 10, 25 dan 50 ppm didapatkan adsorpsi masing-masing sebesar 5,75 mg/g; 9,9 mg/g dan 16,54 mg/g. Sedangkan PB masing masing sebesar 4,29 mg/g; 5,57 mg/g; dan 8,78 mg/g. Adsorpsi secara teoritik untuk MIP masing-masing sebesar 9,30 mg/g; 19,35 mg/g dan 35,47 mg/g. Perbedaan kemampuan adsorpsi MIP yang didapatkan dengan teori mungkin disebabkan karena rendahnya persen ekstraksi yang dihasilkan. Dimana sebagian CAP tidak dapat menempati seluruh situs pengenalan di MIP karena didalam MIP masih terdapat CAP yang belum terelusi pada proses ekstraksi. Hasil yang di dapat lebih besar dari penelitian sebelumnya oleh (Wijayati) 2015 dengan metode yang sama. Sehingga dapat disimpulkan bahwa konsentrasi CAP awal sebesar 10, 25 dan 50 ppm dapat di adsorpsi oleh MIP dan digunakan pada penelitian selanjutnya.

Imprinting Factor

Imprinting Factor (IF) merupakan faktor penting lainnya dalam menilai selektivitas MIP terhadap PB. Nilai factor imprinting (IF) memperlihatkan apakah *template* tercetak dengan baik pada polimer MIP yang dibuat sehingga mampu membedakan dengan PB pada saat proses *rebinding* [16] [6].



Gambar 6. Nilai *Imprinting Factor* (IF) untuk MIP dan PB

Nilai IF ditentukan dengan persamaan [10]:

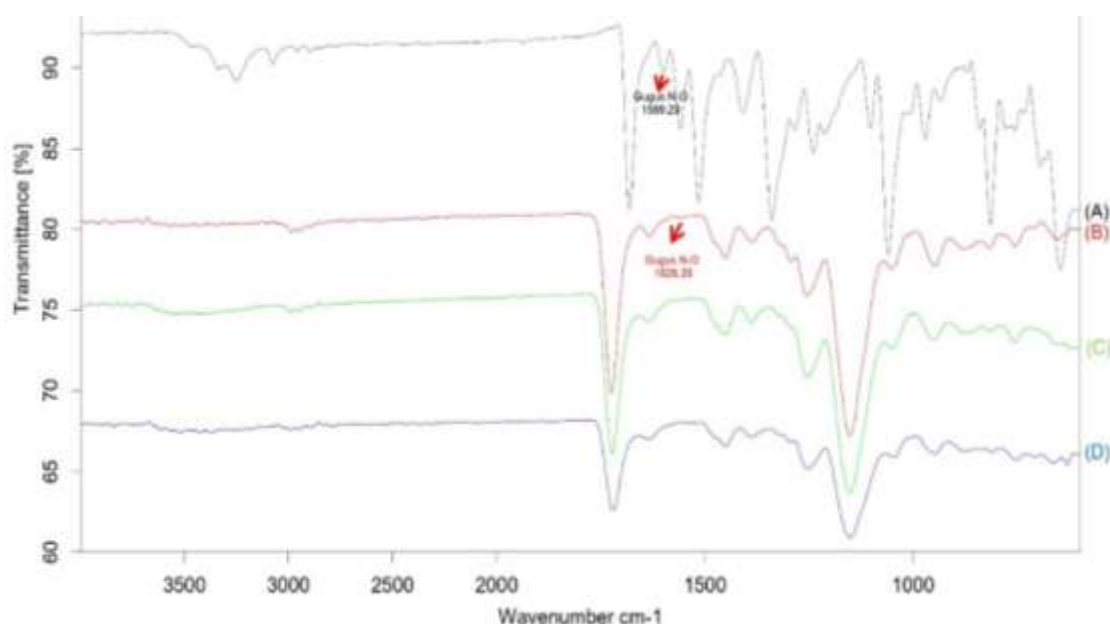
$$IF = \frac{Q_{MIP}}{Q_{PB}} \quad (3)$$

Nilai *imprinting factor* dihitung berdasarkan rasio adsorpsi MIP terhadap PB. Berdasarkan persamaan 3, pada konsentrasi awal 10, 25 dan 50 ppm didapatkan nilai IF masing-masing sebesar 1,34; 1,78, 1,88. IF tertinggi didapatkan sebesar 1,88 pada konsentrasi 50 ppm. Pada Gambar 6, nilai IF semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi CAP awal yang menunjukkan MIP yang terbentuk semakin baik. *Template* molekul (CAP) bertanggung jawab untuk pembentukan situs pengikatan spesifik di MIP, perbandingan MIP dan PB akan menunjukkan tingkat pengikatan selektif pada MIP untuk CAP. Hasil ini juga menunjukkan bahwa sebagian besar situs pengikatan di MIP adalah situs yang spesifik [16]. Hasil IF yang diperoleh lebih tinggi daripada nilai IF untuk CAP yang diperoleh pada penelitian sebelumnya oleh Zhao (2017) dengan metode yang sama.

Karakterisasi dengan FTIR

Instrumen *Fourier Transform Infrared* (FTIR) digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada MIP, NIP, PB dan CAP murni. Spektra diukur pada bilangan gelombang 3500-1000 cm^{-1} . Spektrum IR dapat digunakan untuk menunjukkan perubahan komposisi yang terjadi antara adsorben MIP yang mengandung *template* dan tanpa *template* [44]. Terdapat perbedaan pada

spektrum NIP, MIP dan PB yang ditunjukkan pada Gambar 7. Perbedaan tersebut ditunjukkan pada bilangan gelombang 1526,35 pada spektrum NIP yang merupakan gugus $-\text{NO}_2$. Gugus tersebut terdapat pada kloramfenikol yang masih ada dalam polimer yang disintesis, sedangkan untuk MIP dan polimer kontrol memiliki kesamaan spektrum dimana tidak terdapat gugus $-\text{NO}_2$, yang artinya tidak terdapat kloramfenikol didalamnya. Namun, pada spektrum MIP (Gambar 7) masih terdapat gugus $-\text{NO}_2$ yang ditandai dengan munculnya puncak pada panjang gelombang 1560,62 cm^{-1} dengan intensitas yang lebih rendah dari NIP. Hal tersebut menandakan bahwa CAP masih belum terelusi seluruhnya. Hal tersebut dijelaskan pada penelitian sebelumnya oleh Bitas dan Samanidou (2018) bahwa penghapusan semua *template* sulit dilakukan, karena ketidakmampuan pelarut untuk mencapai wilayah MIP yang paling saling terkait dan memutus interaksi antara rongga dan *template* sehingga kloramfenikol masih terdeteksi pada MIP dengan munculnya gugus $-\text{NO}_2$ pada spektra FTIR. Pada ketiga polimer menunjukkan kesamaan pada *backbone* dan pita karakteristik, yang menunjukkan adanya struktur kimia yang serupa kecuali pada intensitasnya [28]. Penurunan intensitas menunjukkan bahwa adanya *template* terlepas saat proses ekstraksi. Pada MIP, NIP dan PB terdapat kesamaan pada daerah $\text{C}=\text{O}$ *stretch* di daerah 1722,54 cm^{-1} untuk MIP, 1720,53 cm^{-1} untuk NIP dan 1724,04 cm^{-1} untuk PB.



Gambar 7. Spektra FTIR (a) CAP murni, (b) NIP, (c) MIP dan (d) PB

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa MIP yang telah disintesis memiliki persen ekstraksi sebesar 48,98%. Hal tersebut menunjukkan bahwa CAP pada MIP belum dapat terekstrak seluruhnya, yang ditandai dengan adanya gugus $-NO_2$ dengan intensitas rendah. MIP dapat mengadsorpsi CAP pada konsentrasi 10 sampai 50 ppm. Konsentrasi CAP yang diadsorpsi yaitu 10, 25 dan 50 ppm dengan kemampuan adsorpsi masing-masing sebesar 5,75 mg/g; 9,9 mg/g dan 16,54 mg/g. Sedangkan PB masing masing sebesar 4,29 mg/g; 5,57 mg/g; dan 8,78 mg/g. Kemampuan adsorpsi terbaik didapatkan pada konsentrasi 50 ppm dengan nilai IF sebesar 1,88.

SARAN

Perlu dilakukan penelitian dengan lebih banyak variasi jumlah konsentrasi CAP dengan konsentrasi yang diadsorpsi lebih rendah dari 10 ppm dan lebih besar dari 50 ppm untuk mengetahui batas minimum CAP yang dapat diadsorpsi oleh MIP dan kemampuan MIP untuk megadsorpsi CAP hingga mencapai kejenuhan. Selain itu, perlu dilakukan penelitian mengenai macam-macam jenis dan komposisi ekstrak agar CAP yang terjebak dapat terelusi seluruhnya pada proses ekstraksi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Idris, Z. M. et al., 2020. Amino-functionalised Amino-functionalised silica-grafted molecularly imprinted polymers forsilica-grafted molecularly imprinted polymers for chloramphenicol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), pp. 1-51.
2. Zhao, S. et al., 2019. Preparation of Restricted Access Media-Molecularly Imprinted Polymers for the Detection of Chloramphenicol in Bovine Serum. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, pp. 1-12.
3. Li, Z. et al., 2018. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers with double functional monomers for the extraction and detection of chloramphenicol in food. pp. 113-121.
4. 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. *Analytica Chimica Acta*, Volume 914, pp. 62-74.
5. Zhang, Y. & Lei, J., 2013. Synthesis and Evaluation of Molecularly Imprinted Polymeric Microspheres Synthesis and Evaluation of Molecularly Imprinted Polymeric Microspheres Performance Liquid Chromatography Stationary Phase. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34(6), pp. 1839-1844.
6. Gao, F. et al., 2014. Detection and Quantification of Chloramphenicol in Milk and Honey Using Molecularly Imprinted Polymers: Canadian Penny-Based SERS Nano-Biosensor. *Journal of Food Science*, 79(12).
7. Nurrokhimah, M., Nurerk., P., Kanatharana, P. & Bunkoed, O., 2019. A nanosorbent consisting of a magnetic molecularly imprinted polymer and graphene oxide for multi-residue analysis of cephalosporins. *Microchimica Acta*, 186(12), pp. 1-9.
8. Song, X. et al., 2014. Recent Advances in Molecularly Imprinted Polymers in Food Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16), pp. 1-18.
9. Hu, Y. et al., 2013. Novel applications of molecularly-imprinted polymers in sample preparation. *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 43, pp. 37-52.
10. Zhao, F. et al., 2017. Selective Determination of Chloramphenicol in Milk Samples by the Solid-Phase Extraction Based on Dummy Molecularly Imprinted Polymer. *Food Anal. Methods*, 10(7), pp. 2566-2575.
11. Ma, W. et al., 2015. Core-shell molecularly imprinted polymers based on magnetic chitosan microspheres for chloramphenicol selective adsorption. *Monatshefte fur Chemie*, 146(3), pp. 465-474.
12. Aprilia, S., Koryanti, E. & Royani, I., 2020. Optimasi Ukuran dan Jumlah Pori yang Terbentuk Pada Molacurally Imprinted Polymer (MIP) Nano Karbaril ($C_{12}H_{11}NO_2$). *Positron*, 10(2), pp. 93-98.
13. Sianita, M. M., Puspaningsih, N. 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.
14. Othman, N. A., Yusof, N. F., Daik, R. &

- Mehamod, F. S., 2017. Isotherm Studies of Pyrogallol-Imprinted Polymers Via Precipitation Polymerization. *International Journal of Technology*, Volume 1, pp. 37-47.
15. Fauziah, S. et al., 2019. Characterization molecularly imprinted polymers as a selective adsorbent in the solid-phase extraction method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1341(3), pp. 0-8.
16. Xie, Y. et al., 2017. Selective detection of chloramphenicol in milk based on a molecularly imprinted polymersurface-enhanced Raman spectroscopic nanosensor. *J. Raman Spectroscopy*, 48(2), pp. 204-210.
17. Pratiwi, R. et al., 2018. Comparison of Bulk and Precipitation Polymerization Method of Synthesis Molecular Imprinted Solid Phase Extraction for Atenolol using Methacrylic Acid. *J Young Pharm*, 11(1), pp. 12-16.
18. Olcer, Y. A., Demirkurt, M., Demir, M. M. & Eroglu, A. E., 2017. Development of molecularly imprinted polymers (MIPs) as a solid phase extraction (SPE) sorbent for the determination of ibuprofen in water. *RSC Advance*, Volume 7, pp. 31441-31447.
19. ackerlig, J. & Lieberzeit, P. A., 2015. Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing – Synthesis, characterisation and application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 144-157.
20. Yan, H. & Row, K. H., 2006. Characteristic and Synthetic Approach of Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, 7(5-6), pp. 155-178.
21. Yeşilova, E., Osman, B., Kara, A. & Özer, E. T., 2018. Molecularly imprinted particle embedded composite cryogel for selective tetracycline adsorption. *Separation and Purification Technology*, pp. 1-41.
22. Liu, J.-B. et al., 2015. Theoretical and experimental studies on the performances of barbital-imprinted systems. *Journal of Separation Science*, 38(23), pp. 3983-4158.
23. Vasapollo, G. et al., 2011. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(9), pp. 5908-5945.
24. Wijayanti, I. E. & Kurniawati, E. A., 2019. Studi Kinetika Adsorpsi Isoterm Persamaan Langmuir dan Freundlich pada Abu Gosok sebagai Adsorben. *EduChemia*, 4(2), pp. 175-183.
25. Dai, J. et al., 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*, Volume 284, pp. 812-822.
26. Wijayanti, F., Supriyanto, G. & Suyanto, 2015. Karakterisasi Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Hasil Polimerisasi Presipitasi Sebagai Adsorben Kloramfenikol.
27. Shen, H., Liu, Q., Qin, J. & Tang, S., 2014. Preparation and recognition performance of chloramphenicol molecularly imprinted polymer. *Applied Mechanics and Materials*, Volume 448-453, pp. 192-196.
28. Lian, Z. & Wang, J., 2018. Selective detection of chloramphenicol based on molecularly imprinted solid-phase extraction in seawater from Jiaozhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 133, pp. 750-755.
29. Pichon, V., Delaunay, N. & Combès, A., 2020. Sample preparation using molecularly imprinted polymers. *Anal. Chem*, Volume 92, pp. 16-33.
30. 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.
31. Esfandyari-Manesh, M., 2013. The control of morphological and size properties of carbamazepine-imprinted microspheres and nanospheres under different synthesis conditions. *Cambridge Journal*, 28(19), pp. 2677-2686.
32. Hasanah, A. N., Yulianti, A. B. & Rahayu, D., 2019. Selective Atenolol Determination In Blood Using Molecular Imprinted Polymer With Itaconic Acid As Functional Monomer. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 11(1), pp. 136-143.
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 & Engineering*, 12(1), pp. 1-10.
34. Sanagi, M. M. et al., 2013. Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides

- in fruit samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 32, pp. 155-161.
35. Mirzajani, R. & Keshavarz, A., 2019. The core-shell nanosized magnetic molecularly imprinted polymers for selective preconcentration and determination of ciprofloxacin in human fluid samples using a vortex-assisted dispersive micro-solid-phase extraction and high-performance liquid chromatogra. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(11), pp. 2291-2306.
 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. *The Royal Society of Chemistry*, 144(4), pp. 1292-1302.
 37. Lagha, A., Adhoum, N. & Monser, L., 2011. A molecularly imprinted polymer for the selective solid-phase extraction of Ibuprofen from urine samples. *Chemical and Biomedical Methods Journal*, Volume 4, pp. 7-13.
 38. Gornik, T. et al., 2021. Molecularly Imprinted Polymers for the Removal of Antidepressants from Contaminated Wastewater. *Polymers*, 13(1), pp. 1-20.
 39. Bitas, D. & Samanidou, V., 2018. Molecular Imprinting for Sample Preparation. *LCGC North America*, 36(10).
 40. Mora-Granados, M., González-Gómez, D., Jeong, J. S. & Gallego-Picó, A., 2021. A Molecularly Imprinted Polymer for Selective Extraction of Phenolic Acids from Human Urine. *Applied Science*, 11(1577), pp. 1-13.
 41. Guo, L., Guan, M., Zhao, C. & Zhang, H., 2008. Molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion for extraction of chloramphenicol in fish tissues coupled with high-performance liquid chromatography determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392(7-8), p. 1431-1438.
 42. Piacham, T. et al., 2009. Synthesis and Theoretical Study of Molecularly Imprinted Nanospheres for Recognition of Tocopherols. *Molecules*, Volume 14, pp. 2985-3002.
 43. Hasanah, A. N., Andriana, G., Pratiwi, R. & Megantara, S., 2018. Synthesis of Molecular Imprinting Solid Phase Extraction (MI-SPE) for Quercetin Purification as Active Compound in Plant Extract. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13(6), pp. 36-43.

555555