

Studi awal pengaruh kloroform sebagai pelarut pada proses ekstraksi *molecularly imprinted polymer* (MIP) nano kafein

Maimuna¹, Fiber Monado², Idha Royani^{2✉}

¹Program Studi Magister Fisika, Universitas Sriwijaya, Bukit Besar, Palembang, Sumatera Selatan

²Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sriwijaya, Indralaya Ogan Ilir, Sumatera Selatan

Info Artikel

Sejarah Artikel:

Diterima:
19 Maret 2020

Disetujui:
15 April 2020

Dipublikasikan:
28 Mei 2020

Keywords:
Cooling-Heating,
extraction, MIP nano
caffeine, chloroform
solvent

ABSTRAK

Proses ekstraksi sangat penting dalam sintesis *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). Proses tersebut sangat menentukan jumlah kafein yang terbuang. Keberhasilan proses ini tidak hanya bergantung pada proses sintesis namun juga tergantung pada ukuran partikel templat dan pelarut yang digunakan saat proses tersebut. Sintesis polimer nano kafein telah berhasil dibuat menggunakan metode *cooling-heating* melibatkan MAA sebagai monomer fungsional, EDMA sebagai ikatan silang, BPO sebagai inisiator, dan kloroform sebagai pelarut. NIP juga dibuat sebagai polimer pembanding tanpa nano kafein. Serbuk nano polimer yang dihasilkan selanjutnya diekstraksi menggunakan kloroform, metanol/asam asetat (1:20), dan metanol. Terakhir polimer dicuci menggunakan metanol/aquabidest (1:20). Hasil FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi amina yang merupakan gugus fungsi khas kafein. Nilai persentase transmitansi pada MIP nano kafein lebih besar dibandingkan polimer nano kafein. Hal ini menunjukkan bahwa proses ekstraksi templat nano kafein menggunakan larutan kloroform berhasil dilakukan. Hasil XRD menunjukkan MIP memiliki ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan NIP. Ukuran kristal yang besar terlihat dari tingginya puncak intensitas yang dihasilkan.

ABSTRACT

The extraction process is an essential part of the synthesis of Molecularly Imprinted Polymers (MIP). The process dramatically determines the amount of wasted caffeine. This process is successful not only depends on the synthesis process but also depends on the particle size of the template and the solvent used. Nano caffeine polymers have been prepared by the cooling-heating method using MAA as a monomer, EDMA as a crosslinker, BPO as an initiator, and chloroform as a solvent. NIP is also made as a comparator polymer without nano caffeine. The resulting nano polymer powder was extracted using chloroform, methanol / acetic acid (1:20), and methanol. The last polymer is washed using methanol/aquabidest (1:20). FTIR results indicate the presence of an amine function group, which is a typical caffeine function group. The percentage value of transmittance on MIP Nano caffeine is higher than the caffeine nano polymer. This suggests that the process of extracting a caffeine nano template using a successful chloroform solution. XRD results show that MIP has a larger crystal size than NIP. Large crystal size is visible from the high peak intensity generated.

© 2020 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Sriwijaya
E-mail: idharoyani@unsri.ac.id

PENDAHULUAN

Kafein atau *1,3,5-trimetilxantin* merupakan golongan alkaloid heterosiklik terdapat pada kopi, teh, dan coklat (Sanchez, 2017; Mitchell dkk., 2015). Satu cangkir kopi dalam 100 mL terdapat 20-90 mg kafein tergantung dari banyak kopi yang digunakan (Wikoff dkk., 2017). Menurut *European Food Safety Authority* (EFSA), dosis maksimum yang disarankan 300 mg/hari (Asfar, 2017; Du dkk., 2020; EFSA, 2015). Kontrol terhadap konsumsi kafein sangat diperlukan karena konsumsi kafein yang berlebih dapat menyebabkan gugup, gelisah, mual, mempengaruhi sistem syaraf, dan insomnia serta kematian (Richards & Smith, 2016; Komes dkk., 2009).

Salah satu teknik untuk menentukan kadar kafein di dalam makanan dan minuman adalah dibuatnya polimer berongga atau lebih dikenal dengan *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP). Polimer kafein yang dihasilkan melalui proses polimerisasi kemudian diesktraksi untuk membuang templat nano kafein sehingga menghasilkan rongga yang dapat mengenali molekul spesifik dari senyawa target. Sintesis MIP dilakukan menggunakan metode pendinginan-pemanasan (*cooling-heating*) pada proses polimerisasi. Waktu sintesis yang dibutuhkan dari metode ini lebih efisien dibandingkan metode sintesis aliran nitrogen yang umumnya telah dilakukan (Hidayat & Sunarto, 2017; Nurhamidah dkk., 2017; Royani dkk., 2014). MIP dapat diaplikasikan sebagai membran sensor yang dapat menganalisis asam urat, juga dapat digunakan untuk pemisahan glibenklamid/obat antidiabetes dari serum darah (Hasanah dkk., 2015; Khasanah dkk., 2016). Selektivitas yang tinggi, sintesis yang mudah, serta biaya operasional yang murah menjadi alasan MIP perlu dikembangkan di berbagai bidang seperti biologi, kimia, makanan, dan kesehatan (Tian dkk., 2017; Lavignac dkk., 2006).

Proses ekstraksi sangat menentukan jumlah kafein yang terekstrak. Keberhasilan ekstraksi kafein pada polimer tidak hanya tergantung pada proses sintesis namun juga tergantung pada ukuran partikel templat serta jenis pelarut yang digunakan saat proses tersebut (Abdullah & Khairurrijal, 2010; Hidayat & Sunarto, 2017). Proses ekstraksi dilakukan dengan cara pencucian berulang menggunakan jenis pelarut yang dapat mengekstraksi maksimal nano kafein. Kafein mudah larut dalam air panas namun larut sedikit dalam air dingin dan aseton. Tetapi pada suhu ruang, pelarut terbaik adalah kloroform (Zarwinda & Sartika, 2018; Rasyid dkk., 2013). Material berukuran nanometer memiliki sejumlah sifat fisika-kimia yang tidak dimiliki oleh partikel berukuran *bulk* (Abdullah & Khairurrijal, 2009). Partikel berukuran nanometer dapat disintesis dengan menggunakan alat *High Energy Milling* (HEM). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh larutan kloroform terhadap konsentrasi nano kafein yang terekstraksi dari polimer.

METODE

Alat dan Bahan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini berupa, kafein ($C_8H_{10}N_4O_2$) berfungsi sebagai templat, asam metakrilat atau MAA ($C_4H_6O_2$) berfungsi sebagai monomer fungsional, benzoil peroksida atau BPO ($C_{14}H_{10}O_4$) berfungsi sebagai inisiator, etilen glikol dimetakrilat atau EDMA ($C_{10}H_{14}O_4$) berfungsi sebagai pengikat silang, kloroform ($CHCl_3$) berfungsi sebagai pelarut organik non polar, asetonitril (C_2H_3N) berfungsi sebagai bahan pelarut organik, metanol (CH_3OH) dan asam asetat (CH_3COOH) sebagai larutan kimia yang digunakan untuk membersihkan templat, aquabidest (H_2O) sebagai pelarut murni. Semua bahan didapat secara komersil dari Merck KGaA, EMD Millipore Corporation-Billerica US, bahan aktif kafein yang didapat dari Sigma-Aldrich Corporation, Singapura.

Selanjutnya, sampel dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) tipe Rigaku Miniflex 600 untuk mengetahui ukuran kristal pada sampel. Selain itu juga digunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) jenis Nicolet is 10 Spectrometer untuk mengetahui gugus fungsi, mengidentifikasi senyawa dan menganalisa sampel berdasarkan persentase transmitansi.

Eskperimen

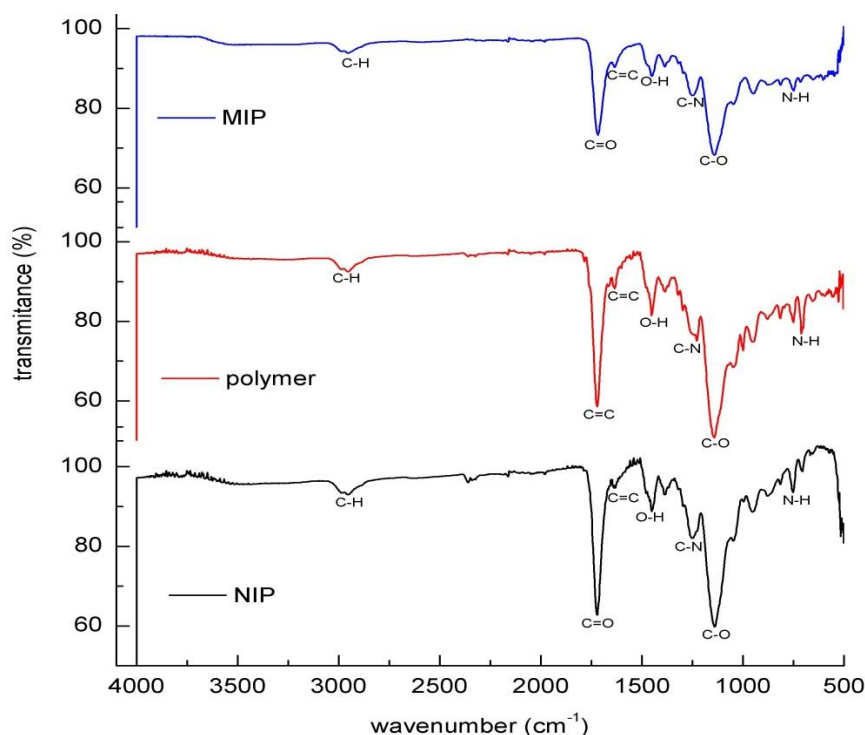
Sintesis MIP menggunakan MAA 0,3 mL, EDMA 0,525 mL, BPO 0,07 g, dan nano kafein 0,025 g. Semua bahan dicampur secara berurutan ke dalam gelas baker yang berisi kloroform 2,01 mL dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 15 menit pada suhu 40°C. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam vial kemudian dilakukan proses *cooling* menggunakan mesin pendingin pada suhu -5°C selama 1 jam. Langkah selanjutnya, larutan diberi perlakuan proses *heating* menggunakan *furnace* pada suhu 75°C selama 3 jam, 80°C selama 2 jam, dan 85°C selama 1 jam. Dengan cara yang sama dibuat polimer lain tanpa kafein yang disebut *Non Imprinted Polymer* (NIP) yang bertindak sebagai pembanding MIP.

Polimer yang dihasilkan setelah proses *heating-cooling* digerus dan diekstraksi untuk membuang templat. Polimer direndam menggunakan kloroform (8,5 mL) selama 16 jam, kemudian direndam kembali menggunakan metanol/asam asetat (1:20) selama 1 jam sebanyak tiga kali perulangan. Larutan kembali direndam menggunakan metanol 3 mL selama 1 jam sebanyak tiga kali perulangan. Selanjutnya, direndam menggunakan larutan metanol/aquabidest (1:20) selama 1 jam. Terakhir, serbuk polimer didiamkan pada suhu ruang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

FTIR merupakan metode analisis dengan memanfaatkan spektroskopi sinar merah untuk mengidentifikasi material dan keberadaan gugus fungsi yang terdapat dalam sampel. Energi yang dipancarkan akan menyebabkan getaran atau vibrasi antar molekul. Spektrum inframerah memiliki pola yang khas untuk mendeteksi struktur material organik maupun anorganik. Grafik hasil analisis FTIR NIP, polimer, dan MIP dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektrum FTIR dari NIP, polimer, dan MIP

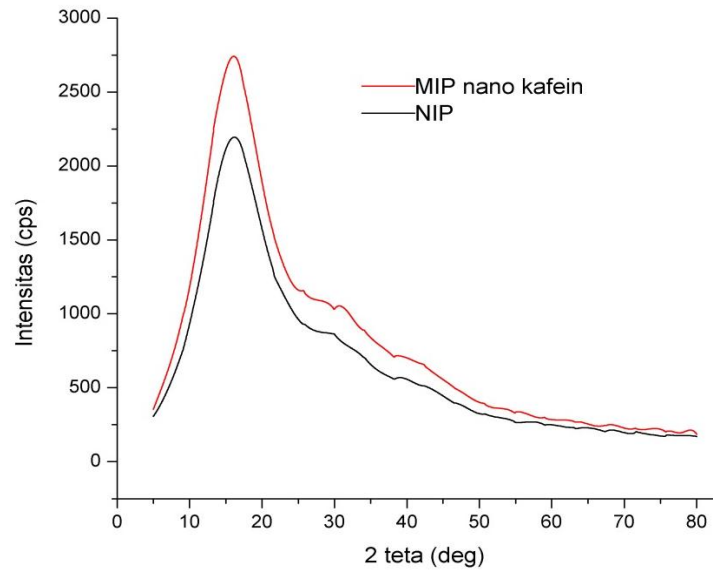
MAA digunakan sebagai monomer fungsional karena mampu membentuk ikatan hidrogen dengan templat nano kafein. Ikatan hidrogen yang terbentuk berasal dari donor gugus fungsi amino dan atom oksigen pada gugus karboksilat sebagai akseptor (Wagner, 2013). MAA termasuk kelompok asam karboksilat dengan ciri mempunyai gugus fungsi C=O pada bilangan gelombang 1705-1750 cm^{-1} . Asam karboksilat dari MAA dan EDMA juga dicirikan pada bilangan gelombang 1000-1300 cm^{-1} dari gugus fungsi C-O dan 1330-1430 cm^{-1} dari gugus fungsi O-H (Nurhamidah dkk., 2017). Penambahan kafein sebagai templat dan pembuangan kafein saat proses ekstraksi memberikan perubahan spektra gugus fungsi N-H dari amina sekunder yang merupakan ciri khas kafein pada bilangan gelombang 700-900 cm^{-1} , serta gugus C-N *stretching* pada bilangan gelombang 1500-1675 cm^{-1} .

Pelarut yang digunakan saat proses sintesis harus mampu menggabungkan seluruh komponen dalam proses polimerisasi. Kloroform dipilih karena mampu meningkatkan pembentukan interaksi ikatan non-kovalen seperti hidrogen antara templat dan sorben MIP. Ekstraksi bertujuan untuk menghilangkan nano kafein dari matriks polimer MIP, sehingga terbentuk rongga yang mampu mengenali molekul target spesifik dengan analitnya. Adanya interaksi antara templat dan monomer memberikan pergeseran gugus fungsi C=O pada bilangan gelombang 1716,74 cm^{-1} untuk NIP bergeser menjadi 1721,33 cm^{-1} untuk MIP. Berdasarkan hasil FTIR didapatkan nilai transmitansi yang terkait dengan konsentrasi zat yang terkandung di dalam sampel. Nilai transmitansi direpresentasikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Gugus fungsi dan persentase transmitansi NIP, polimer, dan MIP

Gugus Fungsi	MIP		Polimer		NIP	
	k (cm^{-1})	T (%)	k (cm^{-1})	T (%)	k (cm^{-1})	T (%)
N-H	749,69	84,455	749,22	79,756	752,85	93
C-O	1141,54	68,233	1141,38	50,805	1140,32	60
C-N	1248,66	83,190	1226,75	75,121	1250,05	82
O-H	1386,73	90,435	1384,99	87,461	1385,04	93
C=C	1634,62	90,291	1633,23	88,264	1632,35	95
C=O	1716,74	73,309	1720,79	58,580	1721,33	63
C-H	2953,44	93,862	2953,89	92,498	2953,61	93

Penyerapan frekuensi infrared rendah terjadi ketika nilai transmitansi yang dihasilkan tinggi. Sedangkan nilai transmitansi rendah artinya penyerapan frekuensi infrared tinggi. Distribusi ukuran kafein yang tidak merata mempengaruhi besar transmitansi yang dihasilkan pada masing-masing gugus fungsi. Adanya penurunan nilai transmitansi antara NIP dan polimer menunjukkan adanya interaksi antara templat dan monomer yang digunakan. Berdasarkan gugus fungsi yang muncul pada bilangan gelombang tersebut maka senyawa kafein, MAA, EDMA, BPO, dan kloroform telah berhasil ditambahkan pada polimer. Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa nilai transmitansi paling tinggi pada MIP sehingga nilai absorbansinya paling rendah, artinya MIP nano kafein memiliki sisa kafein yang paling sedikit karena kafein terekstrak secara maksimal. Namun nilai transmitansi hanya menunjukkan persentase yang terbuang saja tanpa mengetahui ukuran mana yang terekstrak. Oleh karena itu, karakterisasi XRD dilakukan guna mengetahui ukuran kristal yang dihasilkan. Grafik hasil analisis XRD ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola XRD dari NIP dan MIP

Berdasarkan hasil karakterisasi XRD dapat ditentukan ukuran kristal menggunakan Persamaan Scherrer seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 1 (Monshi dkk., 2012; Cullity & Stock, 2014).

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

dengan nilai D merupakan ukuran kristal, λ adalah panjang gelombang, B adalah *Full Width Half Maximum* (FWHM), dan θ adalah sudut Bragg. Ukuran kristal yang dihasilkan ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Analisis XRD MIP dan NIP

Sample	2θ ($^{\circ}$)	θ ($^{\circ}$)	d (\AA)	FWHM ($^{\circ}$)	FWHM (rad)	Ukuran Kristal (nm)
NIP	16.4	8.07	5.49	9.07	0.158221	0.88
MIP nano kafein	16.58	8.29	5.34	8.72	0.152116	0.92

Tabel 2 menunjukkan bahwa MIP memiliki nilai FWHM lebih kecil dibandingkan NIP. Nilai FWHM yang kecil menunjukkan ukuran kristal yang besar. Kristal yang berukuran kecil memiliki bidang pantul sinar-X yang terbatas akibatnya puncak intensitas lebih rendah dibandingkan MIP.

SIMPULAN

Sintesis MIP nano kafein telah berhasil dilakukan. Hasil FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi amina yang merupakan gugus fungsi khas kafein. Nilai persentase transmitansi pada MIP nano kafein lebih besar dibandingkan polimer nano kafein yang menunjukkan bahwa proses ekstraksi templat nano kafein menggunakan larutan kloroform berhasil dilakukan. Namun nilai transmitansi hanya menunjukkan persentase yang terbuang saja tanpa mengetahui ukuran mana yang terekstraksi. Hasil XRD menunjukkan MIP memiliki ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan NIP. Ukuran kristal yang besar terlihat dari tingginya puncak intensitas dan nilai FWHM yang kecil.

REFERENSI

- Abdullah, M. & Khairurrijal. (2009). Review : Karakterisasi Nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 2(1), 1–9.
- Abdullah, M. & Khairurrijal. (2010). Karakterisasi nanomaterial: Teori, Penerapan dan Pengolahan Data. Bandung: Rezeki Putera.
- Asfar, A. M. I.. (2017). Efektifitas Penurunan Kadar Kafein pada Teh Hitam dengan Metode Ekstraksi. *INTEK: Jurnal Penelitian*, 4(2), 100.
- Cullity, B.D. & Stock, S.R., (2014). *Elements of X-Ray Diffraction Third Edition*. London: Pearson Education.
- Du Lizhong, Xiaomei, T. Chaon, C., Xirong, G., Alessandra, G., Jingyang, Li., Debora, S., Sara, N., Laur, F. (2020). Caffeine citrate for Apnea of prematurity: A prospective, open-Label, Single-Ar Study in Chinese Neonates. *Frontiers in Pediatrics. Clinical Trial*, 8.
- EFSA (2015). Scientific Opinion on the safety of caffeine. *EFSA J.*, 13, 4102-4120.
- Hidayat, A. R., & Sunarto. (2017). Aplikasi MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*) dengan Metanol Sebagai Ekstraktan Template Dalam Sintesisnya Untuk Penentuan Kadar Kafein. *Kimia Dasar*, 6(2), 45–52.
- Hasanah, A., Rahmana, E. K., Slamet, I. (2015). Sintesis Sorbent Ekstraksi Fase Padat dengan Teknik Molecular Imprinting dengan Monomer Akrilamid untuk Ekstraksi Glibenklamid dari Serum Darah. *Jurnal Farmasi Indonesia*, 7(4), 233–241.
- Khasanah, M., Handoko, D., & Nesti, W. (2016). Pengembangan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Molecularly Imprinted Polymer Sebagai Sensor Potensiometri Untuk Asam Urat. *Journal Kimia Riset*, 1(2), 4–7.
- Komes, D., Horzic, Belscak, A., Kovacevic, G., & Baljak, A. (2009). Determination of Caffeine Content in Tea and Maté Tea by using Different Methods. *Czech J. Food Science*. 27, 213–216.
- Lavignac, N., Keith, R., Brain, C., & Allender. (2006). “Concentration Dependent Atrazine–Atrazine Complex Formation Promotes Selectivity In Atrazine Imprinted Polymers”. *Biosensors and Bioelectronics Elsevier*, 22, 138–144.
- Mitchell, D.C., Knight, C. A., Hockenberry, J., Teplansky, R. & Hartman, T. J., (2015). Assessing Dietary Exposure To Caffeine From Beverages In The US Population Using Brand-Specific Versus Category-Specific Caffeine Value. *Food Chemical Toxicology*, 80, 247-252.
- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 154–160.
- Nurhamidah, Popo M., Erry K., & Royani. (2017). Pembuatan Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Melamin Menggunakan Metode Cooling-Heating. *Prosiding Seminar Nasional Fisika (E-Journal)*, SNF 2017, 6.
- Rasyid, R., Sanjaya, Winaldi, F., & Zulharmita. (2013). Penetapan Kadar Kafein Daun Kopi Kawa (Coffea Robusta, Lind). *Jurnal Farmasi Higea*, 5 (2), 137-143.
- Riley, J. (1984). *Solid State Chemistry and it , s Applications* (J. W. and Sons, ed.). Newyork.
- Richards, G. & Smith, A.P. (2016). A Review Of Energy Drinks And Mental Health With A Focus On Stress, Anxiety, And Depression, *J. caffeine Res*, 6, 49-63.
- Royani, I., Widayani, Abdullah, M., & Khairurrijal. (2014). An Atrazine Molecularly Imprinted Polymer Synthesized Using a Cooling-Heating Method with Repeated Washing: Its Phycochemical Characteristics and Enhanced Cavities. *International Journal of Elektrochemical Science*, 9, 5651-5662.
- Sanchez, J. M. (2017). Methylxanthine Content in Commonly Consumed Foods in Spain and Determination of Its Intake during Consumption. *Foods*, 6, 109.

- Tian, D.T., Xiong, T., & Lu, F.T., (2017). Synthesis and Properties of Caffeine Molecularly Imprinted Polymers Based on Konjac Glucomannan. *Advances Polymer Tecnology*, 1(36), 21575.
- Wagner, A. (2013). Robustness and evolvability in living systems. In *Robustness and Evolvability in Living Systems*.
- Wikoff, D., Brian, T., Welsh, Rayetta, H., Gregory, P., Janice, B., & Esther, M. (2017). Systematic Review Of The Potential Adverse Effects Of Caffeine Consumption Healthy Adults, Pregnant Women, Adolescents, And Children. *Food and Chemical Toxicology*, 109, 585-648.
- Zarwinda, I & Sartika, D. (2018). Pengaruh Suhu Dan Waktu Ekstraksi Terhadap Kafein Dalam Kopi. *Lantanida Jurnal*, 2(6), 181.