

APLIKASI MIP (MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER) DENGAN METANOL SEBAGAI EKSTRAKTAN TEMPLATE DALAM SINTESISNYA UNTUK PENENTUAN KADAR KAFEIN

APPLICATION MIP (MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER) WITH METHANOL AS THE TEMPLATE EXTRACTAN SYNTHESIS TO DETERMINATION OF CAFFEINE CONTENT

Agus Rahmad H, Sunarto, M.Si

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

sunarto@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakter kafein-MIP, mengetahui kondisi optimum adsorpsi pada kafein-MIP, serta mengetahui perbandingan persentase kafein dalam sampel yang terekstrak pada NIP dan kafein-MIP. Kafein-MIP disintesis dengan cara mencampurkan MAA sebagai monomer, EDMA agen pengikat silang, benzoil peroksida (dalam kloroform) sebagai inisiator, dan kafein (dalam kloroform) sebagai *template* dengan metode polimerisasi ruah, kemudian diekstraksi dengan Soxhlet. Hasil yang diperoleh berupa padatan polimer yang berwarna putih dengan struktur yang keras. Spektrum FTIR menunjukkan kafein-MIP metanol dan campuran masih terdapat gugus amina. Hasil analisis SEM masih terdapat unsur nitrogen sebesar 14,58% b/b untuk kafein-MIP metanol dan 14,75% b/b untuk kafein-MIP campuran yang berarti kafein pada kafein-MIP belum terekstrak seluruhnya. Persentase kafein teradsorpsi pada NIP, kafein-MIP metanol, dan kafein-MIP campuran sebesar 9,59% b/v, 88,4% b/v dan 84,76 % b/v.

Kata kunci : kafein-MIP, kafein, adsorpsi, FTIR, SEM

Abstract

The research aims to know the character of caffeine-MIP, the optimum condition of adsorption on caffeine-MIP, the ratio percentage of caffeine in the samples extracted by NIP and by caffeine-MIP. Caffeine-MIP synthesized by mixing MAA as monomer, EDMA as crosslinker, benzoyl peroxide (in chloroform) as initiator, and caffeine (in chloroform) as template with bulk polymerization method, and then extracted with Soxhlet. The results is block polymer that has white color with a hard structure. FTIR spectra showed that the caffeine-MIP metanol and blend still contained the amine group and analysis of SEM still contain nitrogen elements by 14.58% w/w for methanol caffeine-MIP and 14.75% w/w for blend caffeine-MIP it means caffeine has not be extracted completely on caffeine-MIP. The caffeine percentage adsorption by NIP, methanol caffeine-MIP and blend caffeine-MIP are 9.59% w/v, 88.4% w/v and 84.76 % w/v.

Key words : caffeine-MIP, caffeine, adsorption, FTIR, SEM

PENDAHULUAN

Kafein merupakan salah satu zat adiktif yang biasa dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia. Di Indonesia menurut keputusan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) No. HK. 00.05.23.3664, batas maksimum untuk mengonsumsi kafein adalah 150 mg per hari dan dibagi dalam tiga kali konsumsi, dengan kata lain batas maksimum konsumsi yang diizinkan adalah 50 mg per satu kali konsumsi [1].

Saat ini masih banyak produsen minuman dipasarkan di Indonesia tidak mencantumkan indikasi penggunaan dan informasi tentang siapa saja yang cocok meminumnya, selain itu tidak mencantumkan kontra indikasi atau peringatan akan bahaya minuman tersebut [2]. Oleh sebab itu, perlu adanya kontrol terhadap jumlah kafein yang dikonsumsi agar tidak melebihi ambang batas yang dapat menyebabkan dampak negatif terhadap tubuh konsumen. Pada kontrol ini diperlukan adanya analisis untuk mengukur besarnya kandungan kafein. *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) merupakan salah satu metode analisis yang baik di mana proses pemisahan dan pengukuran

kuantitatif dapat dilakukan secara simultan sehingga lebih efisien [3].

Namun metode HPLC tersebut memerlukan biaya operasional yang cukup tinggi dengan tingkat kerumitan yang cukup tinggi juga. Salah satu metode instrumentasi yang sederhana dan terjangkau untuk analisis kafein adalah spektrofotometri UV-Visible, di mana kafein memberikan serapan yang khas pada daerah panjang gelombang 273nm. Untuk metode analisis UV-Visible ini diperlukan tahap pemisahan (ekstraksi) dengan pelarut. Metode pemisahan yang sedang dikembangkan karena sintesisnya yang mudah dan biaya yang murah yaitu MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*). Polimer tercetak molekul atau *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) adalah suatu matriks polimer selektif yang memiliki kemampuan untuk mengikat molekul target secara reversibel sehingga dapat digunakan sebagai absorben dalam proses pemisahan [3].

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) merupakan suatu polimer yang memiliki rongga atau pori akibat pembuangan *template*, dimana rongga tersebut nantinya dapat berfungsi untuk mengenali molekul target dengan struktur

dan sifat yang sama dengan rongga tersebut. Menurut Krisch dalam jurnal Andrian Saputra dkk (2013) [4], bahwa sintesis MIP dilakukan berdasarkan prinsip polimerisasi yang melibatkan monomer fungsional, *crosslinker*, inisiator, dan pelarut. Kebutuhan akan MIP dipandang perlu, mengingat dapat digunakan dalam berbagai analisis kimia khususnya bahan pangan dan kesehatan. Kemudahan dalam preparasinya menjadikan MIP sebagai salah satu bidang penelitian yang patut untuk dikembangkan. Keuntungan utama dari MIP adalah mempunyai selektifitas yang tinggi untuk *template* yang digunakan dalam prosedur pencetakan, selain itu MIP juga lebih mudah disintesis.

Pada penelitian ini telah dibuat polimer MIP kafein. Kafein yang digunakan sebagai *template* dicampur dengan *methacrylic acid* (MAA) sebagai monomer, *ethyleneglycol dimethacrylate* (EDMA) sebagai *crosslinker*, benzoil peroksida sebagai inisiator dan kloroform sebagai pelarut.

METODE PENELITIAN

Sintesis Polimer

Sintesis kafein-MIP dilakukan dengan mencampurkan bahan reaksi yaitu kafein dalam kloroform (2ml, 0,2mmol), MAA (0,1ml, 5mmol), EDMA (1,1ml, 1mmol), BPO dalam kloroform (0,5g, 0,1mmol)

ke dalam botol flakon, *dishaker* dan dialiri gas nitrogen kemudian dihasilkan larutan bening dan diletakkan dalam waterbath 60°C selama 24jam. Proses ini diulangi sebanyak 2 kali. Polimer yang dihasilkan kemudian diekstraksi soxhlet untuk menghilangkan *template* dengan menggunakan pelarut metanol dan pelarut campuran (asam asetat dan metanol).

Untuk sintesis NIP dilakukan dengan cara yang sama namun tanpa mencampurkan kafein dan tidak dilakukan ekstraksi *template*.

Optimasi adsorpsi

Optimasi adsorpsi dilakukan pada variasi massa, variasi konsentrasi, dan variasi waktu. MIP untuk variasi massa adalah 0,1 gr; 0,2 gr; 0,4 gr; 0,6 gr; 0,8 gr; 1 gr dan 2 gr diinteraksikan dalam larutan 50 ppm sebanyak 25 ml dengan variasi waktu kontak selama 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit dan 75 menit. Selanjutnya dilakukan tahap untuk variasi konsentrasi 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, dan 250 ppm. Selanjutnya filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis.

Uji Adsorpsi pada Sampel

Menyiapkan larutan sampel sebanyak 25ml, masukkan 2 g kafein-MIP dan 2 g NIP pada masing-masing larutan

kemudian *dishaker* selama 75 menit. Selanjutnya filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis.

Karakterisasi MIP

Polimer yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) untuk melihat apakah polimer yang dihasilkan sudah sesuai yang diharapkan.

HASIL DAN DISKUSI

Hasil pada penelitian ini diperoleh blok polimer berwarna putih dengan struktur yang keras tetapi lunak.

Optimasi adsorpsi

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah MIP akan meningkatkan persentase adsorpsi, hal ini disebabkan karena pori-pori pada permukaan MIP semakin banyak untuk dapat berikatan dengan adsorbat. Pada massa MIP 2 gram menunjukkan persentase adsorpsi terbesar yaitu 59,24% v/v untuk kafein-MIP metanol dan 71,31% v/v untuk kafein-MIP campuran.

Dengan persentase kafein terekstrak tertinggi variasi konsentrasi pada kafein-MIP ekstraksi soxhlet dengan pelarut metanol terjadi pada konsentrasi 250 ppm yaitu sebesar 59,52% v/v sedangkan variasi konsentrasi pada kafein-MIP ekstraksi soxhlet dengan pelarut

campuran terjadi pada konsentrasi 150 ppm yaitu sebesar 96,33% v/v. Berdasarkan hasil optimasi waktu menunjukkan bahwa waktu yang optimum untuk adsorpsi adalah pada 75 menit. Konsentrasi kafein teradsorpsi pada waktu 75 menit sebesar 78,62% v/v untuk kafein-MIP metanol dan 87,14% v/v untuk kafein-MIP campuran. Semakin lama terjadinya waktu kontak maka akan memberikan kesempatan adsorben dalam mengikat adsorbat.

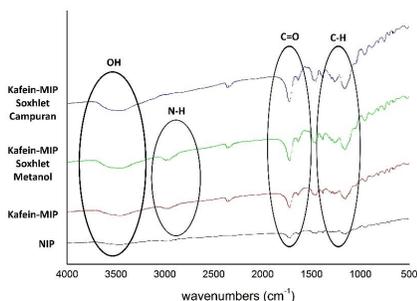
Uji Adsorpsi pada Sampel

Konsentrasi kafein terukur pada sampel minuman sebelum diadsorpsi adalah 188,11 ppm. Sedangkan konsentrasi kafein rata-rata teradsorpsi pada NIP yaitu sebesar 18,0367 ppm. Sedangkan konsentrasi kafein rata-rata teradsorpsi pada kafein-MIP metanol sebesar 166,29 ppm dan kafein-MIP campuran sebesar 159,447 ppm. Sehingga didapat persentase kafein terekstrak pada NIP sebesar 9,59% v/v dan kafein-MIP metanol sebesar 88,4% v/v sedangkan pada kafein-MIP campuran sebesar 84,76% v/v.

Karakterisasi

Methacrylic acid yang digunakan sebagai monomer merupakan kelompok dari asam karboksilat, di mana memiliki serapan C=O yang khas dan dominan

pada bilangan gelombang 1870 - 1540 cm^{-1} [5]. Pada gambar spektra FTIR ditunjukkan bahwa ketiganya maemiliki serapan C=O.



Gambar 4. Spektra FTIR

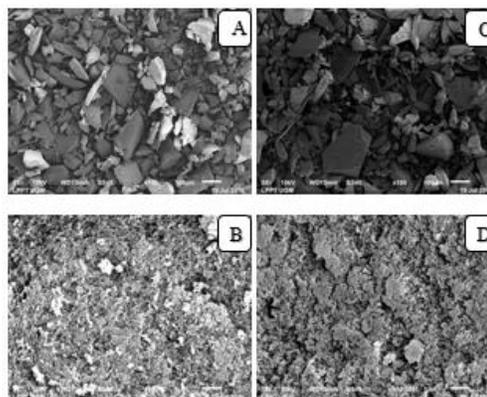
Pengukuran inframerah NIP menunjukkan perbedaan dari kafein-MIP, kafein-MIP ekstraksi soxhlet dengan metanol dan kafein-MIP ekstraksi soxhlet dengan pelarut campuran (metanol dan asam asetat dengan rasio 9:1). Perbedaan ini terletak pada tidak diketemukannya gugus fungsi N-H yang menunjukkan adanya *template* kafein.

No.	Bilangan Gelombang (cm^{-1})				Gugus Fungsi	
	PMAA kontrol	PMAA-Kafein				Kafein
		<i>Imprinted</i>	Metanol	Campuran		
1	3446,5	3557,17	3550,2	3459,47	-	OH
2	1724	1731,51	1731,6	1728,13	1707,1	C = O
3	1384,6	1385,64	1390,8	1385,12	1359,9	C - H bend
4	949,38	957,74	961,93	961,17	974,08	C - C str
5	1457,5	1479,33	1455,9	1455,17	1548,9	C - N str
6	-	2989,15	2990,1	-	3111,3	N - H str

Kafein sebagai *template* yang merupakan khas kelompok amina yaitu munculnya serapan N-H *stretching* pada bilangan gelombang 3500-3220 cm^{-1} [5].

Pada NIP dan kafein-MIP setelah soxhlet dengan pelarut campuran tidak ditemukan adanya puncak serapan oleh gugus N-H, namun pada kafein-MIP metanol masih ditemukan adanya serapan gugus fungsi N-H yaitu pada bilangan gelombang 2990,08 cm^{-1} . Dan pada hasil kafein-MIP metanol maupun campuran masih menunjukkan serapan gugus amin pada bilangan gelombang 1455,93 cm^{-1} dan 1455,17 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa kafein pada MIP belum terekstraksi seluruhnya.

Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi senyawa tersebut. Sampel yang dianalisis adalah kafein-MIP. Hasil SEM senyawa menunjukkan bahwa blok polimer memiliki morfologi yang berbentuk tidak beraturan dan cenderung terlihat seperti bongkahan-bongkahan dengan ukuran parikel yang cukup besar.

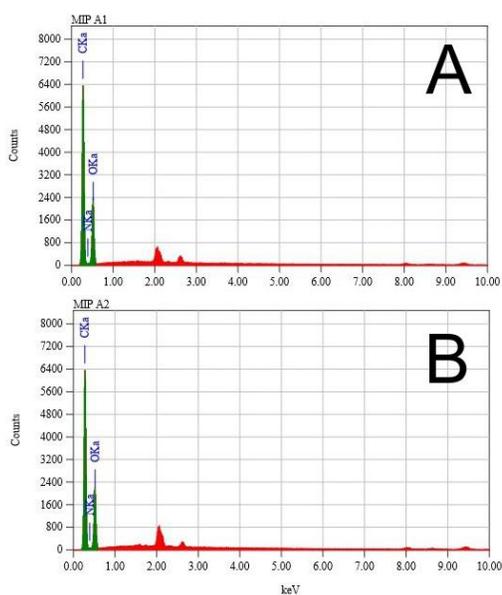


Gambar 5. Hasil SEM material kafein-MIP metanol dengan perbesaran 100 kali (A); Perbesaran 10.000 kali (B) dan

kafein-MIP campuran dengan perbesaran 100 kali (C); Perbesaran 10.000 kali (D)

Berdasarkan gambar diatas pori yang dihasilkan masih belum bisa terukur dengan baik ini terlihat pada gambar dengan perbesaran 10.000 kali dengan skala perbesaran $1\mu\text{m}$ masih belum tampak pori yang terukur. Hal ini dikarenakan ukuran pori yang sangat kecil kurang dari $1\mu\text{m}$ atau berada di orde nanometer.

Selain data mikrograf dalam karakterisasi ini juga terdapat spektra EDX yang menunjukkan komposisi dari kafein-MIP pada luas area tertentu. Analisis elementer data SEM dengan Energi Dispersive X-Ray (EDX) seperti pada gambar 14.



Gambar 14. Spektrum EDX kafein-MIP setelah ekstraksi *template*.

Pada gambar A tersebut menunjukkan keberadaan puncak unsur C, N, dan O dengan keseluruhan komposisi elementer 45,33% (b/b) karbon, 14,58% (b/b) nitrogen, dan 40,10% (b/b) oksigen. Pada gambar B tersebut menunjukkan keberadaan puncak unsur C, N, dan O dengan keseluruhan komposisi elementer 45,56% (b/b) karbon, 14,75% (b/b) nitrogen, dan 39,69% (b/b) oksigen. Dengan melihat persentase komposisi tersebut, unsur nitrogen masih terdapat pada kafein-MIP walaupun jumlahnya paling sedikit. Hal ini diasumsikan bahwa unsur nitrogen yang terdapat pada kafein-MIP berasal dari senyawa kafein yang belum terekstrak seluruhnya dan menyebabkan rongga yang terbentuk belum maksimal sehingga persentase adsorpsi yang dihasilkan relatif kecil.

SIMPULAN

Kondisi optimum adsorpsi pada kafein-MIP metanol dan campuran yaitu dengan massa 2 gram kafein-MIP yang diinterkasikan dengan larutan simulasi pada konsentrasi 250 ppm kafein-MIP metanol dan 150 ppm kafein-MIP campuran. Waktu kontak adsorpsi selama 75 menit. Persentase kafein dalam sampel yang terekstrak pada NIP sebesar 9,59% (b/v) dan persentase kafein terekstrak pada kafein-MIP metanol

sebesar 88,4% (b/v) dan kafein-MIP campuran sebesar 84,76% (b/v). Karakteristik kafein-MIP hasil sintesis berdasarkan spektra inframerah menunjukkan bahwa masih terdapat gugus fungsi C – N ini berarti kafein-MIP metanol dan campuran masih mengandung kafein yang belum terekstrak sempurna. Pada hasil SEM menunjukkan kafein-MIP metanol dan campuran hasil sintesis pada penelitian ini masih kurang baik untuk identifikasi kafein dalam sampel minuman dikarenakan masih terdapatnya unsur N yang merupakan ciri khas dari kafein.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Evelin *et al.* (2006). Minuman Energi Dicari Untuk Dinikmati. *Food Review*. Vol 1 No 8.
- [2] Siswono. (2001). *Kafein dan Minuman Kesehatan*. Gizi. Net. Kompas.
- [3] Intan Widyasari. (2014). *Poli (Metil Metakrilat Co etilenglikol Dimetakrilat) sebagai Kafein-Moleculrly Imprinted Polymers (MIPs) : Sintesis dan Karakterisasi*. Bandung: ITB
- [4] Andrian Saputra, dkk. (2013). Penggunaan Metode Semi Empirik AM 1 untuk Pemilihan Monomer Fungsional Efektif pada Prasintesis Polimer Tercetak Drazinon. Vol 3 No 1. Hlm: 1-9.
- [5] Royani dkk. (2012). Pembuatan Polimer MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*). Prosiding Seminar Nasional Material. 77-79

