

# Analisis Proses Ekstraksi pada Nano Kafein Terhadap Konsentrasi Kafein Terbuang pada *Molecularly Imprinted Polymer (MIP)* dan Rongga Tercipta

Jumatul Rahmayani<sup>1</sup>, Maimuna<sup>1</sup>, Jorena<sup>1</sup>, dan Idha Royani<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Sriwijaya, Indralaya

\*Email: idharoyani@unsri.ac.id

## ABSTRACT

The synthesis of Molecularly Imprinted Polymer (MIP) nano caffeine have been prepared by the cooling-heating method using caffeine as an analyte, Methacrylic Acid (MAA) as a functional monomer, Benzoyl Peroxide (BPO) as the initiator reaction, Ethylene Glycol Dimethacrylac (EDMA) as cross-linker, and chloroform as solvent. First, caffeine modified in nanoparticle scales used High Energy Milling (HEM) type Shaker Mill-miller 1st for 10 minutes. The size of the caffeine characterization result used XRD is 19,029 nm. Then, the caffeine nano polymer was crushed, and a repeated washing process to separate the caffeine from the polymer. Based on FTIR results, there was a decrease in N-H, C-N, and C=O caffeine concentration based on increased percent transmittance. To find out the number and size of the cavities were created, it is characterized using SEM and analyzed Porediz software in Matlab. The results showed that the number and size of the cavities formed in MIP nano caffeine are 233 cavities at the size cavity below 100 nm. It means that the use of analyte in nanoscales can provide more opportunities to create cavities.

Keywords: caffeine, nano MIP, cooling-heating method, polymer

## ABSTRAK

*Molecularly Imprinted Polymer (MIP)* nano kafein telah disintesis menggunakan metode *cooling-heating* dengan melibatkan kafein sebagai analit, *Methacrylic Acid (MAA)* sebagai monomer fungsional, Benzoyl Peroksida (BPO) sebagai inisiator reaksi, *Ethylene Glycol Dimethacrylac (EDMA)* sebagai pengikat silang dan kloroform sebagai pelarut. Nano kafein diperoleh dengan mengubah kafein ke dalam skala nanopartikel menggunakan alat *High Energy Milling (HEM)* jenis *Shaker Mill-miller 1<sup>st</sup>* selama 10 menit. Ukuran partikel berdasarkan karakterisasi menggunakan XRD adalah sebesar 19,029 nm. Kemudian polimer nano kafein digerus dan dilakukan pencucian berulang untuk membuang kafein dari polimer. Berdasarkan hasil FTIR, terjadi penurunan konsentrasi pada gugus penciri kafein yakni N-H, C-N, dan C=O yang dapat dilihat berdasarkan kenaikan persen transmitansi akibat proses pencucian pada MIP nano kafein. Untuk mengetahui jumlah dan ukuran rongga sebagai tempat yang ditinggalkan kafein maka MIP di karakterisasi menggunakan SEM dan dianalisis menggunakan *software porediz* dengan bantuan Matlab. Hasilnya menunjukkan bahwa jumlah dan ukuran rongga yang terbentuk pada MIP nano kafein sebanyak 233 rongga pada ukuran rongga di bawah 100 nm. Artinya penggunaan analit dalam skala nano dapat memberikan peluang tercipta rongga yang lebih banyak. Jumlah dan ukuran rongga yang tercipta ini akan meningkatkan selektivitas MIP dalam aplikasinya.

Kata kunci: kafein, nano MIP, metode *cooling-heating*, polimer

## PENDAHULUAN

Kafein merupakan komponen alami yang banyak terdapat pada tanaman kopi, cola dan teh. Konsumsi kafein dapat menimbulkan resiko yang berlebih dalam tubuh sehingga mengetahui kadar kafein dalam produk tertentu sangat penting<sup>[1]</sup>. Efek negatif mengkonsumsi kafein dalam tubuh dapat menyebabkan insomnia, mual, gelisah, hipertensi dan kejang<sup>[2]</sup>. Menurut Keputusan BPOM RI tentang ketentuan pokok pengawasan suplemen makanan, batas maksimum dalam mengkonsumsi kafein yakni sebesar 150 mg/hari<sup>[3]</sup>. Oleh karena itu, kandungan kafein di dalam beberapa produk minuman perlu adanya kontrol. Salah satu cara yang paling sederhana yakni menggunakan material polimer berongga atau *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP).

*Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) merupakan polimer yang memiliki rongga akibat dari proses ekstraksi atau pembuangan analit. Rongga inilah yang dapat mengenali target yang memiliki sifat fisika-kimia yang sama dengan analit<sup>[4-6]</sup>. Sintesis MIP melibatkan monomer, *cross-linker*, inisiator dan analit dalam proses preparasinya<sup>[5]</sup>. Keunggulan MIP diantaranya memiliki selektifitas dan afinitas yang tinggi terhadap target, murah, dan mudah dalam sintesisnya serta aplikasinya yang luas: bidang fisika, obat-obatan, biologi, kimia dan kromatografi<sup>[6]</sup>. Sintesis MIP umumnya menggunakan metode aliran nitrogen dan diletakkan di dalam *waterbath*, namun waktu yang diperlukan cukup panjang, yaitu selama 20 jam<sup>[7,8]</sup> dan 24 jam<sup>[4]</sup>. Metode sederhana dengan waktu yang lebih singkat ditawarkan untuk sintesis MIP ini, yaitu menggunakan metode pendinginan dan pemanasan (*cooling-heating*)<sup>[6,9-11]</sup>. Keberhasilan pembuatan MIP tidak hanya bergantung pada keberhasilan pembuangan analit yang ditentukan oleh jenis pelarut, namun juga pada ukuran analit yang digunakan.

Preparasi nanopartikel analit telah dilakukan dengan menggunakan alat *High Energy Milling* (HEM). Pencetakan molekuler dalam skala nano diharapkan dapat meningkatkan kapasitas pengikatan dan kinetika serta aksesibilitas situs dari bahan-bahan yang dicetak. Artinya MIP yang dihasilkan memiliki sensitifitas yang sangat tinggi terhadap target dan distribusi yang lebih homogen<sup>[12]</sup>. Penggunaan kafein sebagai analit pernah disampaikan dalam beberapa laporan terdahulu<sup>[4,13-15]</sup>. Namun ukuran analit yang digunakan masih dalam skala *bulk* sehingga mempengaruhi jumlah rongga dan tingkat pengikatan dalam pengenalan target seperti yang disampaikan Hidayat dan Sunarto. Hasil menunjukkan bahwa kafein belum terekstrak seluruhnya sehingga prosentase absorpsinya relatif kecil<sup>[4]</sup>. Hasil penelitian Tian dkk (2017), menunjukkan tingkat absorpsi MIP hanya 62,97%<sup>[13]</sup>. Dalam Royani dkk (2020), sebaran rongga dari MIP kafein masih berukuran besar<sup>[14]</sup>.

Dalam tulisan ini dilaporkan bagaimana perbandingan persen transmitansi dari polimer kafein, *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) nano kafein dan *Non-imprinted polymer* (NIP) yang diperoleh dari spektrum FTIR. NIP merupakan polimer yang sama tapi tanpa penambahan kafein di dalamnya. Data mengindikasikan bahwa dengan mereduksi kafein dalam skala nano akan menciptakan rongga yang cukup banyak pada MIP (nano kafein), sehingga diharapkan material MIP ini akan mengenal target dengan cukup baik dalam aplikasinya. Data ini diperkuat dengan analisis SEM untuk MIP nano kafein di mana jumlah rongga berukuran  $\leq 200$  nm sebanyak 376 buah.

## METODE

### Bahan yang Digunakan dalam Sintesis

Kafein PA sebagai analit didapatkan dari *Sigma Aldrich Coorporation* Singapura. Asam Metakrilat (MAA) yang berfungsi sebagai monomer, Benzoil Peroksids (BPO) yang berfungsi sebagai inisiator pengreaksian, Etilena Glikol Dimetakrilat (EDMA) yang berfungsi sebagai pengikat silang, pelarut porogen (kloroform) dan pelarut yang digunakan

dalam proses ekstraksi: asetonitril, metanol, asam asetat dan aquabidest, semuanya didapatkan dari Merk KGaA Darnstadt Jerman.

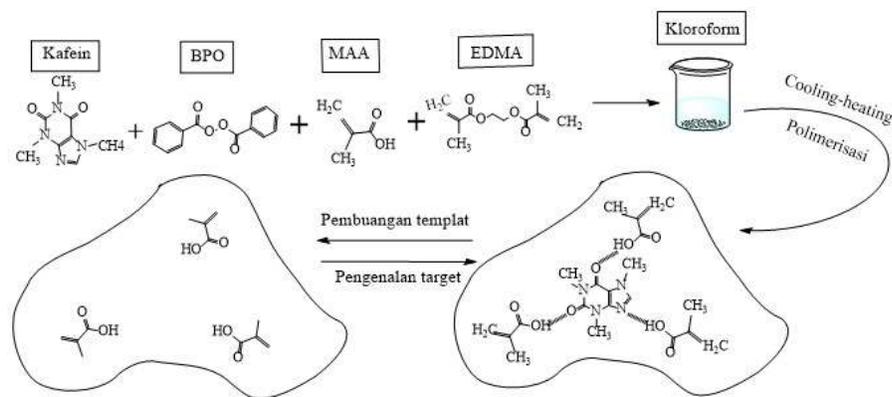
Penelitian dilakukan dalam dua tahapan, yaitu proses milling kafein dan proses sintesis MIP nano kafein (pembuatan polimer dan proses ekstraksi).

### Proses *Milling* Kafein Menggunakan HEM

Sintesis nano kafein dibuat dengan menggunakan alat HEM jenis *Shaker Mill-Miller 1<sup>st</sup>*. Proses *milling* dilakukan dengan rasio 8:1 (8 gr bola penggiling dan 1 gr serbuk kafein) selama 10 menit.

### Proses Sintesis MIP Nano Kafein

Adapun ilustrasi pembuatan MIP nano kafein dapat diilustrasikan seperti Gambar 1.



**Gambar 1.** Skema ilustrasi pembuatan MIP nano kafein

Serbuk nano kafein sebanyak 0,025 gr, BPO sebanyak 0,07 gr, MAA sebanyak 0,3 mL dan EDMA sebanyak 0,525 gr satu persatu dicampurkan ke dalam larutan kloroform sebanyak 2,01 mL. Semua bahan diaduk selama 15 menit pada suhu 40°C. Larutan pra-polimer ini kemudian didinginkan pada suhu -5°C selama 1 jam di dalam *freezer*. Selanjutnya proses pemanasan dilakukan menggunakan *furnace* selama 3 jam pada suhu 75°C, 2 jam pada suhu 80°C dan 1 jam pada suhu 85°C secara berurutan. Selanjutnya, polimer padat yang dihasilkan digerus hingga berbentuk serbuk halus lalu dilakukan proses ekstraksi dengan cara pencucian berulang <sup>[16]</sup>.

### Proses Ekstraksi

Proses Ekstraksi polimer bertujuan untuk menghilangkan kadar nano kafein di dalam polimer. Serbuk polimer direndam dengan menggunakan larutan asetonitril sebanyak 8,5 mL selama 16 jam sebanyak 3 kali perulangan. Kemudian larutan tersebut dibuang lalu direndam kembali menggunakan larutan metanol dan asam asetat masing-masing sebanyak 0,625 mL dan 12,5 mL selama 1 jam dengan perulangan sebanyak 3 kali. Terakhir direndam menggunakan larutan metanol dan aquabidest masing-masing sebanyak 0,625 mL dan 12,5 mL selama 1 jam. Serbuk polimer dibiarkan dalam suhu ruang hingga kering.

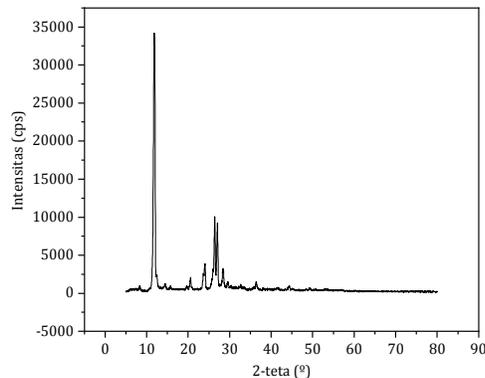
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD)

Kafein hasil *milling* dikarakterisasi menggunakan XRD tipe Rigaku Miniflex 600 yang bertujuan untuk mengetahui ukuran partikel melalui informasi nilai lebar setengah puncak difraksi atau *Full Width at Half Maximum* (FWHM). Ukuran partikel dapat dihitung menggunakan rumusan Scherrer pada Persamaan 1:

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

D adalah ukuran partikel (nm); k: konstanta material (0,9);  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar X, B merupakan nilai FWHM satu puncak yang dipilih, dan  $\theta$  merupakan sudut Bragg [17]. Adapun pola difraksi yang dihasilkan seperti Gambar 2.

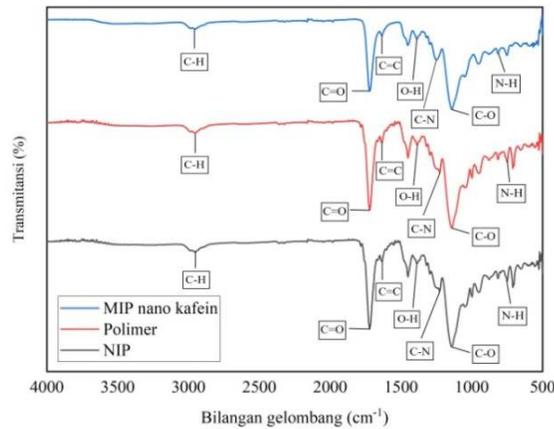


**Gambar 2.** Pola difraksi sinar X pada kafein yang telah dilakukan *milling*

Puncak tertinggi pola difraksi dihasilkan pada  $2\theta$  11,944° dengan intensitas sebesar 11390 cps dan FWHM sebesar 0,420. Ukuran partikel kafein setelah dilakukan analisis dengan metode Scherrer seperti Persamaan 1 diperoleh nilai sebesar 19,029 nm.

### Karakterisasi Polimer, MIP Nano Kafein dan NIP menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Karakterisasi menggunakan FTIR jenis Nicolet is10 FTIR Spectrometer bertujuan untuk mengetahui perbandingan persen transmitansi dari gugus fungsi penciri kafein dalam Polimer dan MIP nano kafein. Adapun spektrum IR yang dihasilkan seperti Gambar 3.



**Gambar 3.** Spektrum FTIR dari NIP, Polimer, dan MIP nano kafein

Kafein termasuk dalam golongan amina dan amida. Gugus amina dan amida dicirikan oleh gugus N-H. Gambar 3 memberikan informasi adanya gugus N-H pada bilangan gelombang 700-900  $\text{cm}^{-1}$ , gugus C=O *stretching* pada bilangan gelombang 1650-1900  $\text{cm}^{-1}$  dan 1705-1750  $\text{cm}^{-1}$ , serta gugus C-N pada bilangan gelombang 1500-1675  $\text{cm}^{-1}$  [18-19]. Terlihat pada Gambar 3, gugus fungsi yang muncul pada NIP, polimer dan MIP nano kafein sama. Bilangan gelombang 752,85  $\text{cm}^{-1}$  pada NIP bukan mencirikan gugus dari golongan amina, namun mencirikan gugus C=C-H *bending* [19]. Selain itu, gugus C=O yang muncul pada bilangan gelombang 1705-1750  $\text{cm}^{-1}$  termasuk golongan asam karboksilat pada MAA dan EDMA. Asam karboksilat juga dicirikan oleh gugus C-O *stretching* dan gugus O-H [6]. Adanya gugus fungsi seperti yang telah disampaikan di muka mengindikasikan bahwa polimer telah berhasil dibuat.

Gugus fungsi yang muncul tidak berbeda antara NIP, polimer, dan MIP nano kafein. Data ini menginformasikan bahwa gugus penciri kafein masih terdapat pada MIP yakni gugus N-H, C-N, dan C=O. Artinya kafein di dalam MIP belum terekstrak secara sempurna. Nilai transmitansi yang didapat dari spektrum FTIR seperti tertulis dalam Tabel 1 memberikan informasi awal seberapa efektif proses ekstraksi yang telah dilakukan.

**Tabel 1.** Gugus fungsi dan persen transmitansi NIP, Polimer, dan MIP nano kafein

Gugus Fungsi	NIP		Polimer		MIP Nano Kafein	
	K ( $\text{cm}^{-1}$ )	T (%)	K ( $\text{cm}^{-1}$ )	T (%)	k ( $\text{cm}^{-1}$ )	T (%)
N-H	752,85	93,58	749,22	79,75	813,94	82,31
C-O	1140,32	60,78	1141,38	50,80	1140,67	58,08
C-N	1250,05	82,03	1226,75	75,12	1247,92	79,73
O-H	1385,04	92,96	1384,99	87,46	1387,05	88,76
C=C	1632,35	94,63	1633,23	88,26	1634,45	90,26
C=O	1721,33	62,73	1720,79	58,58	1720,29	65,89
C-H	2953,61	92,98	2953,89	92,49	2953,52	93,16

Keterangan: k adalah bilangan gelombang dan T adalah transmitansi

Dari informasi Tabel 1. terdapat perubahan persen transmitansi pada masing-masing gugus fungsi. Secara umum persen transmitansi dari MIP nano kafein lebih tinggi dibandingkan polimer. Nilai transmitansi yang tinggi menunjukkan penurunan konsentrasi analit (dalam hal ini kafein) yang digunakan akibat dari proses pencucian berulang [20]. Pada gugus N-H, nilai transmitansi pada polimer sebesar 79,75% sedangkan pada MIP nano kafein sebesar 82,31%. Selain itu kenaikan signifikan persen transmitansi pada gugus C=O yakni sebesar 65,89% pada MIP nano kafein. Namun demikian, transmitansi pada gugus penciri kafein tidak mencapai 100%. Artinya, kafein di dalam polimer tidak terbuang secara menyeluruh.



analit oleh MIP [16]. Jumlah rongga yang dihasilkan sebanyak 376 pada rentang ukuran sampai 200 nm. Namun sebaran rongga paling banyak dihasilkan oleh ukuran rongga dalam skala nano ( $\leq 100$  nm), yaitu 233 buah rongga. Pada penelitian pembuatan MIP melamin dengan menggunakan analit dalam ukuran *bulk*, jumlah rongga yang dihasilkan oleh MIP yakni sebanyak 318 pada rentang ukuran yang lebih lebar yakni 60-710 nm [11]. Artinya, reduksi ukuran analit yang digunakan dapat meningkatkan jumlah rongga yang dihasilkan.

## KESIMPULAN

Ukuran kafein yang digunakan dalam sintesis MIP dari hasil *milling* adalah sebesar 19,029 nm. Terjadi penurunan konsentrasi kafein pada gugus penciri kafein yakni N-H, C-N, dan C=O akibat proses pembuangan kafein dari MIP. Penurunan konsentrasi kafein di dalam MIP mengindikasikan bahwa kafein berkurang yang dapat dilihat berdasarkan persen transmitansi hasil FTIR. Berdasarkan analisis hasil SEM diperoleh jumlah rongga yang dihasilkan pada MIP nano kafein pada skala nano ( $\leq 100$  nm) cukup tinggi, yakni berjumlah 233 rongga. Secara umum dapat disampaikan bahwa ukuran partikel analit kafein dalam skala nano memberi peluang untuk menghasilkan rongga dalam skala nano dalam jumlah yang lebih besar, yang berarti bahwa MIP nano kafein yang dibuat ini dapat mengenal target dengan baik dalam aplikasinya.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada pihak Lembaga Penelitian Universitas Sriwijaya atas support dana melalui “Hibah Unggulan Kompetitif” dengan nomor kontrak 0015/ UN9/SK.LP2M.PT/2019.

## DAFTAR PUSTAKA

- 1 Smith, A. 2002. Effect of Caffeine on Human Behavior. *Food and Chem Toxicology*, Vol. 9, No. 40, Hal. 1243-1255.
- 2 Zarwinda, I & Sartika, D. 2018. Pengaruh Suhu dan Waktu Ekstraksi Terhadap Kafein dalam Kopi. *Lantanida Jurnal*, Vol. 2, No. 6, Hal. 181.
- 3 Keputusan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia (BPOM RI) No. HK. 00.05.23.3644., 2014. *Ketentuan Pokok Pengawasan Suplemen Makanan*.
- 4 Hidayat, A. & Sunarto. 2017. Aplikasi MIP (Molecularly Imprinted Polymer) dengan Etanol sebagai Ekstraktan Template dalam Sintesisnya untuk Penentuan Kadar Kafein. *Jurnal Pendidikan Kimia*, Vol. 2, No. 6, Hal. 45-51.
- 5 Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T & Asanuma, H. 2003. *Molecularly Imprinted: from Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- 6 Nurhamidah, Marinda, P., Koriyanti, E. & Royani, I. 2017. Pembuatan Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Melamin menggunakan Metode Cooling-Heating. *Prosiding Seminar Nasional Fisik (E-Journal) SNF2017*, Vol VI:2.
- 7 Ahmad, A.L. Kah, N.F.C., & Low, S.C. 2015. Molecularly Imprinted Polymer for Atrazine Detection Sensor: Preliminary Study. *Chemical Engineering Transaction*, ISBN 987-88-95608-36-5.
- 8 Fillaeli, A. & Marfuatun. 2013. Pengembangan instrumen pendukung identifikasi protein berbasis molecularly imprinted polymer melalui imprinted PMAA-BSA. *Jurnal Sains Dasar*, Vol. 2, No. 1, Hal. 1-5.
- 9 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*, Vol. 9, Hal. 5651-5662.
- 10 Koriyanti, E., Saleh, K., Monado, F., Syawali, F., & Royani, I. 2020. On the Effect of Ethanol Solution on Melamine Template Removal Process. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 1, No. 55, Hal. 35.
  - 11 Syawali, F., Koriyanti, E. & Royani, I. 2019. Effect of Template Removal Process with Methanol Solvent on Cavities Number of Melamine Molecularly Imprinted Polymer (MIPS). *IOP Conf. Series Journal of Physics*, Vol. 1282, No. 012030, Hal. 4-5.
  - 12 Alizadeh, T., Ganjali, M.R & Akhoundian, M. 2012. Synthesis and Application of Different Nano-Sized Imprinted Polymers for the Preparation of Promethazine Membrane Electrodes and Comparison of Their Effeciencies. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, Hal. 7655-7674.
  - 13 Tian, D.T., Xiong, T., & Lu, F.t. 2017. Synthesis and Properties of Caffeine Molecularly Imprinted Polymer Based on Konjac Glucomannan. *Advances Polymer Technology*, Vol. 1, No. 36, Hal. 21575.
  - 14 Royani, I., Rahmayani, J., Maimuna & koriyanti, E. 2020. Temperature in the Extraction Process: The Number of Cavities Created in Polymer Based on Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Caffeine. *Key Engineering Materials*, Vol. 860, Hal. 297-302.
  - 15 Osman, R., Saim, N., Anuar, N.M., Subari, S.N.M. 2013. Application of Molecular Imprinted PolymerSolid Phase Extraction (Mips) in the Extraction of Caffeine from Coffee. *The Open Conference Proceedings Journal*, Vol. 4, Hal. 111-114
  - 16 Royani, I., Widayani, Abdullah, M., & Khairurrijal. 2012. Pembuatan Polimer MIP (Molecularly Imprinted Polymer) Atrazin untuk Diaplikasikan sebagai Material Sensor. *Prosiding Seminar Nasional Material ITB*: 77.
  - 17 Abdullah, M., & Khairurijjal 2009. *Karakterisasi Nanomaterial: Teori, Penerapan dan Pengolahan Data*. Bandung: Rezeki Putra.
  - 18 Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S.R. 2018. *Principles of Instrumental Analysis*. Canada: Nelson Education.
  - 19 Dachriyanus. 2004. *Analisis Struktur Senyawa Organik secara Spektroskopi*. Padang: Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK) Universitas Andalas.
  - 20 Lestari, F.P., Nugraha, Y., Kartika, T.I & Sriyono, B. 2013. Pengaruh Waktu Milling pada Paduan Mg-Ca-Zn-CaH<sub>2</sub> untuk Aplikasi Implan. *Majalah Matelurgi*, Vol. 2, No. 8, Hal. 74 dan 76.
  - 21 Rosi, M., Eljabbar, F.D., Fauzi, U. & Abdullah, M. 2009. Pengolahan Citra SEM dengan Matlab untuk Analisis Pori pada Material Nanopori. *Jurnal Nanosains dan Teknologi*, Hal. 29-31.