

Matrix Composition Effect on the Characteristics of Isopulegol Nanofibers Fabrication by Electrospinning Method

Arina Hidayati[✉] dan Edy Cahyono

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Lantai 2, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang, 50229, Indonesia

Info Artikel

Diterima Februari 2021

Disetujui Maret 2021

Dipublikasikan Mei 2021

Keywords:

Isopulegol nanofiber

Electrospinning

Matrix composition

Abstrak

Isopulegol merupakan senyawa yang sangat mudah menguap. Salah satu metode untuk mempertahankan senyawa yang sangat mudah menguap adalah dengan *electrospinning*. Faktor yang mempengaruhi stabilitas *electrospinning* salah satunya yaitu komposisi matriks. Pada penelitian ini, serat nano isopulegol-PVA dengan variasi komposisi matriks dibuat melalui teknik *electrospinning* untuk mengetahui pengaruh komposisi matriks terhadap karakteristik serat nano serta perbandingan luas area *peak* pada serat nano terbaik. Pembuatan larutan sesuai dengan komposisi yang telah ditentukan. Larutan dielectrospinning dengan mengatur jarum suntik 10 mL yang memiliki jarum logam dengan diameter dalam 0,6 mm. Parameter *electrospinning* disesuaikan, seperti tegangan ditetapkan 18 kV dan jarak ujung jarum ke kolektor 10 cm. Hasil serat nano dianalisis menggunakan FTIR-ATR dan SEM. Berdasarkan hasil penelitian didapatkan komposisi PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) lebih baik daripada PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2). Komposisi PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) menghasilkan serat yang lebih baik daripada PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1). Diameter yang dihasilkan dari serat nano PVA yaitu 92,891 nm; serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) yaitu 94,02 nm; dan serat nano PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) yaitu 100,242 nm. Hasil perbandingan luas area *peak* isopulegol dari serat nano terbaik (PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2)) tidak stabil.

Abstract

Isopulegol is a highly volatile compound. One method for preserving highly volatile compounds is electrospinning. One of the factors that influence electrospinning stability is matrix composition. In this study, isopulegol-PVA nanofiber with a variety of matrix compositions is made by electrospinning techniques to determine the effect of matrix composition on the characteristics of nanofiber and the comparison of isopulegol peak area on the best nanofiber. Making solutions according to predetermined composition. The solution was electrospinning by setting a 10 mL syringe which has a metal needle with 0.6 mm inner diameter. Electrospinning parameters are adjusted, such as the voltage is 18 kV and the distance of the needle tip to the collector is 10 cm. The results of nanofiber were analyzed using FTIR-ATR and SEM. Based on the research, the composition of PVA-maltodextrin-isopulegol (1:1) nanofiber is better than PVA-maltodextrin-isopulegol (1:2) nanofiber. The composition of PVA- β -cyclodextrin-isopulegol (1:2) nanofiber produces better fiber than PVA- β -cyclodextrin-isopulegol(1:1) nanofiber. The diameter of the resulting PVA nanofiber is 92,891 nm; PVA-maltodextrin-isopulegol (1:1) nanofiber is 94.02 nm; and the PVA- β -cyclodextrin-isopulegol (1:2) nanofiber is 100,242 nm. The results of the comparison of isopulegol peak area from the best isopulegol nanofiber (PVA- β -cyclodextrin-isopulegol (1:2)) are unstable.

© 2021 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: arin4hidayati@gmail.com

Pendahuluan

Isopulegol (C₁₀H₁₈O) merupakan salah satu monoterpenoid yang sangat penting dalam pembuatan mentol. Isopulegol dapat dihasilkan melalui proses siklisasi sitronelal. Senyawa isopulegol sangat mudah menguap dan tidak larut dalam air. Menurut Warsito *et al.*, (2016) salah satu metode untuk mempertahankan senyawa yang sangat mudah menguap adalah dengan enkapsulasi. Ada beberapa teknik enkapsulasi salah satunya yaitu *electrospinning*.

Electrospinning merupakan proses pembuatan serat dimana pancaran larutan polimer dari syringe akan menuju ke arah kolektor dengan pancaran memanjang dan menyebar secara tidak beraturan. Pancaran larutan tersebut kemudian menipis dan mengering seiring dengan menguapnya pelarut. *Electrospinning* mempunyai beberapa kelebihan yaitu proses mudah, bisa membuat serat dengan diameter di tingkat skala nano, dapat mengendalikan morfologi, keseragaman, porositas, komposisi serat, parameter eksperimen dapat dikontrol, dan sangat efektif untuk membuat serat dari berbagai macam polimer (Jayaraman *et al.*, 2004). Salah satu faktor yang mempengaruhi stabilitas *electrospinning* yaitu komposisi matriks (Madene *et al.*, 2006). Matriks berfungsi sebagai pengikat dan pelindung bahan aktif terhadap pengaruh lingkungan. Reineccius (2004) menyatakan bahwa penentuan komposisi matriks yang tepat sangat penting untuk memberikan perlindungan bahan aktif secara efektif. Komposisi matriks sangat berpengaruh terhadap konsentrasi larutan yang digunakan untuk *electrospinning*. Jika konsentrasi larutan sangat rendah maka hanya akan terbentuk *beads*. Ketika konsentrasi larutan dinaikkan, maka akan dihasilkan campuran *beads* dan serat. Konsentrasi larutan yang sesuai akan menghasilkan serat nano yang halus tanpa *beads*. Namun, jika konsentrasi larutan sangat tinggi maka akan dihasilkan serat dengan diameter yang besar (Haider *et al.*, 2015).

Beberapa matriks yang biasa digunakan dalam proses *electrospinning* yaitu polivinil alkohol, β -siklodekstrin, dan maltodekstrin. Polivinil alkohol merupakan polimer yang dapat digunakan untuk menghasilkan serat melalui *electrospinning*. Polivinil alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul lain dan mudah diuraikan secara alami pada kondisi yang sesuai (Wang *et al.*, 2004). β -siklodekstrin dapat melindungi senyawa aktif terhadap perubahan fisik dan perubahan kimia (seperti oksidasi) yang tidak diinginkan. β -siklodekstrin memiliki kemampuan membentuk suatu ikatan sendiri dan membentuk suatu kumpulan molekul melalui ikatan hidrogen antarmolekul. Selain itu molekul β -siklodekstrin dapat membentuk kumpulan molekul yang kuat pada larutan yang pekat seperti interaksi antarmolekul yang dapat dengan efektif berperan sebagai pengikat rantai pada sistem. Alasan tersebut menjadikan β -siklodekstrin dapat membentuk serat nano (Uyar & Besenbacher, 2008). Maltodekstrin murah dan sangat larut dalam air (>75%). Maltodekstrin mempunyai manfaat yaitu melindungi bahan aktif terhadap perubahan yang tidak diinginkan (Galmarini *et al.*, 2009). Maltodekstrin dengan berat molekul tinggi serta rantai yang cukup panjang diperlukan untuk membentuk ikatan yang cukup dalam pemintalan serat (Kutzli *et al.*, 2019).

Metode

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah erlenmeyer (Herma), neraca analitik (Vibra AJ-220E), gelas beaker (Herma), spatula, pipet, gelas ukur (Herma), termometer, hot plate (Thermo Scientific SP131320-33Q), dan *magnetic stirrer*. Proses pembuatan serat nano menggunakan seperangkat alat *electrospinning* (HAKAKU Instruments dari CV.HAKAKU-Indonesia). Sedangkan peralatan yang digunakan untuk keperluan analisis yaitu *Fourier Transformer Infra Red* (FTIR) (Shimadzu 8201 PC) dan SEM (*Scanning Electron Microscope*) (JEOL-JED-2300 15 kV). Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah isopulegol 64% (hasil siklisasi sitronelal), Maltodekstrin (Sigma-Aldrich), β -siklodekstrin (95%, Sigma-Aldrich), Polivinil Alkohol (Sigma-Aldrich, Mw \pm 30000), dan aquades.

Preparasi Larutan untuk *Electrospinning*

Preparasi larutan *electrospinning* berdasarkan pada Kayaci *et al.*, (2013) dengan modifikasi. Pertama, untuk rasio molar isopulegol dengan matriks 1:1, larutan PVA dengan konsentrasi 12% disiapkan dengan mencampur 0,6 g PVA dalam air selama 1 jam pada 70°C. Setelah itu, larutan PVA dicampur dengan maltodekstrin (0,0981 g; $1,9 \times 10^{-4}$ mol) diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Larutan dibiarkan sampai suhu kamar. Kemudian isopulegol (0,03 g) ditambahkan ke larutan. Larutan dicampur 2 jam. Larutan siap dielectrospinning. Selanjutnya dilakukan langkah yang sama dengan mengganti maltodekstrin dengan β -siklodekstrin (0,234 g; $0,2 \times 10^{-3}$ mol). Untuk rasio molar isopulegol dengan matriks 1:2 menggunakan maltodekstrin (0,196 g; $3,8 \times 10^{-4}$ mol) dan β -siklodekstrin (0,468 g; $0,4 \times 10^{-3}$ mol).

Selain itu, disiapkan juga larutan PVA dan PVA-isopulegol untuk perbandingan. Larutan PVA dibuat dengan mencampurkan 0,6 g PVA dalam air selama 2 jam pada 70°C. Untuk larutan PVA-isopulegol, 5 mL PVA dengan konsentrasi 12%. Larutan dibiarkan sampai suhu kamar. Kemudian ditambah dengan isopulegol 0,03 g. Kemudian diaduk selama 2 jam. Larutan siap dielectrospinning.

Proses Electrospinning

Proses *electrospinning* berdasarkan pada Kayaci *et al.*, (2013) dengan modifikasi. Larutan ditempatkan dalam jarum suntik 10 mL yang memiliki jarum logam dengan diameter dalam 0,6 mm. Tegangan ditetapkan 18 kV dan jarak ujung jarum ke kolektor 10 cm. Serat nano dikumpulkan pada kolektor yang dilapisi oleh selembar aluminium foil. *Electrospinning* dilakukan pada suhu ruang.

Uji Karakteristik Serat Nano Hasil Electrospinning

FTIR (*Fourier Transform Infrared*) digunakan untuk menguji keberadaan senyawa-senyawa yang ada dalam serat nano. SEM (*Scanning Electron Microscope*) digunakan untuk menganalisis morfologi dan diameter dari serat nano isopulegol. Dipilih tiga serat nano terbaik untuk dianalisis dengan SEM. Hasil SEM pada setiap sampel diukur diameter serat pada setiap serat yang diperoleh dengan menggunakan aplikasi ImageJ dengan mengambil 100 titik pada serat dengan perbesaran 20.000x dan dihitung diameter serat rata-rata. Pengukuran perbandingan luas area *peak* isopulegol dalam serat nano isopulegol mengacu pada Kikionis *et al.*, (2017) dan Rodriguez *et al.*, (2018) dengan modifikasi. Serat nano hasil *electrospinning* dipilih satu yang paling baik dalam menyalut minyak. Lembaran serat nano dipotong (masing-masing 1 cm²) dan disimpan dalam wadah terbuka pada temperatur kamar. Sampel di analisis menggunakan *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (ATR-FTIR). Pengukuran dilakukan pada hari ke 0, 1, 2, dan 3. Kemudian membandingkan luas area *peak* isopulegol dari serat nano. Hasil yang baik atau yang efektif yaitu serat nano mempunyai luas area *peak* konstan.

Hasil dan Pembahasan

Preparasi Larutan

Polivinil alkohol ditambah aquades dengan suhu 70°C untuk memudahkan pelarutan, hal ini sesuai dengan Wang *et al.*, (2004) bahwa polivinil alkohol dengan derajat hidrolisis 98,5% atau lebih dapat dilarutkan dalam air pada suhu 70°C. Polivinil alkohol memiliki fungsi untuk meningkatkan kemampuan berpilin (Kayaci & Uyar, 2012). Pencampuran isopulegol dilakukan dalam suhu kamar agar isopulegol tidak mudah menguap atau rusak.

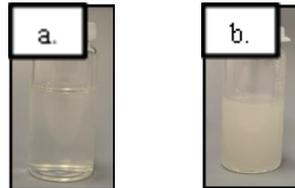
Penambahan isopulegol akan mengubah warna larutan. Ketika polivinil alkohol dilarutkan dengan aquades warna larutan yang terbentuk tidak berwarna dan ketika ditambah dengan β -siklodekstrin maupun maltodekstrin warna larutan yang terbentuk sedikit berwarna putih. Tetapi, setelah adanya penambahan isopulegol larutan berubah warna menjadi putih keruh. Hasil yang didapat sesuai dengan Kayaci *et al.*, (2013) dimana larutan PVA yang dihasilkan berwarna bening, PVA yang sudah bercampur dengan β -siklodekstrin dan senyawa aktif (dalam penelitian tersebut menggunakan senyawa lain yaitu eugenol) berwarna putih keruh. Adanya penambahan isopulegol mengakibatkan larutan berubah warna menjadi putih keruh disebabkan karena adanya interaksi dipol-dipol antara isopulegol dengan polivinil alkohol, β -siklodekstrin, maupun maltodekstrin. Selain itu interaksi antara β -siklodekstrin dengan isopulegol yang membentuk kompleks inklusi juga dapat menyebabkan kekeruhan larutan. Rongga bagian dalam molekul β -siklodekstrin memiliki sifat hidrofobik sehingga dapat menampung molekul isopulegol yang hidrofobik juga ke rongga bagian dalam β -siklodekstrin dan secara signifikan akan meningkatkan kelarutan air melalui kompleks inklusi. Kekuatan pendorong utama dari terbentuknya kompleks inklusi bergantung pada interaksi hidrofobik antara isopulegol dan rongga β -siklodekstrin. Selanjutnya, kekuatan lain seperti *van der Waals* dan interaksi dipol-dipol juga terlibat dalam kompleks inklusi.

Tabel 1. Hasil preparasi larutan

Jenis Larutan	Hasil
PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1)	Larutan homogen berwarna putih keruh
PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2)	Larutan homogen berwarna putih keruh dan lebih kental daripada PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1)
PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1)	Larutan homogen berwarna putih keruh dan lebih kental daripada PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1)
PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2)	Larutan homogen berwarna putih keruh dan lebih kental daripada PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2)



Gambar 1. Preparasi larutan a. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), b. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2), c. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1), d. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), e. PVA-isopulegol, dan f. PVA

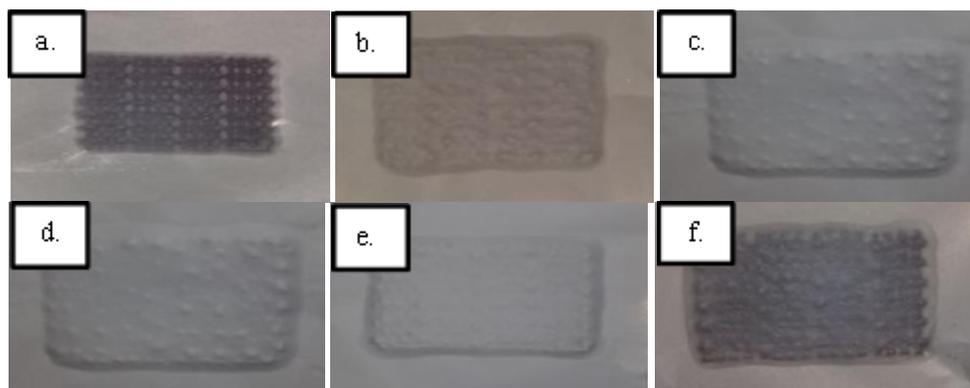


Gambar 2. Preparasi larutan : a. PVA b. PVA-EG- β -siklodekstrin (Kayaci *et al.*, 2013)

Pembuatan Serat Nano dengan Alat *Electrospinning*

Pembuatan serat nano menggunakan kolektor yang dilapisi aluminium foil agar lebih mudah diambil dan membentuk pola yang lebih teratur. Pada bagian tengah aluminium foil ditambahkan dengan *slipmatt* dengan tujuan untuk melihat perbedaan serat yang menempel pada kolektor yang bersifat konduktor dan isolator listrik. Hasil *electrospinning* pada kolektor berupa kumpulan serat yang membentuk membran putih tipis. Serat dari PVA, PVA-isopulegol, dan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) terlihat lebih halus, sedangkan serat PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2), PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1) dan PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) terdapat titik-titik kecil putih (*beads*) yang menyebar disebabkan karena kurang stabilnya larutan yang menyebabkan larutan gagal memancar membentuk serat dan hanya terbentuk semprotan.

Aliran larutan polimer melalui ujung jarum logam menentukan morfologi serat nano. Menurut Haider *et al.*, (2015) serat nano tanpa *beads* yang seragam dapat dibuat melalui pengaturan laju aliran kritis untuk larutan polimer. Nilai kritis ini bervariasi setiap polimernya. Meningkatkan laju aliran di atas nilai kritis dapat menyebabkan pembentukan *beads*. Dalam penelitian ini alat *electrospinning* yang digunakan tidak ada pengatur aliran larutan sehingga larutan memancar sesuai dengan tingkat kekentalannya.



Gambar 3. Hasil *electrospinning* serat nano : a. PVA-isopulegol, b. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2), c. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), d. PVA, e. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), dan f. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1).

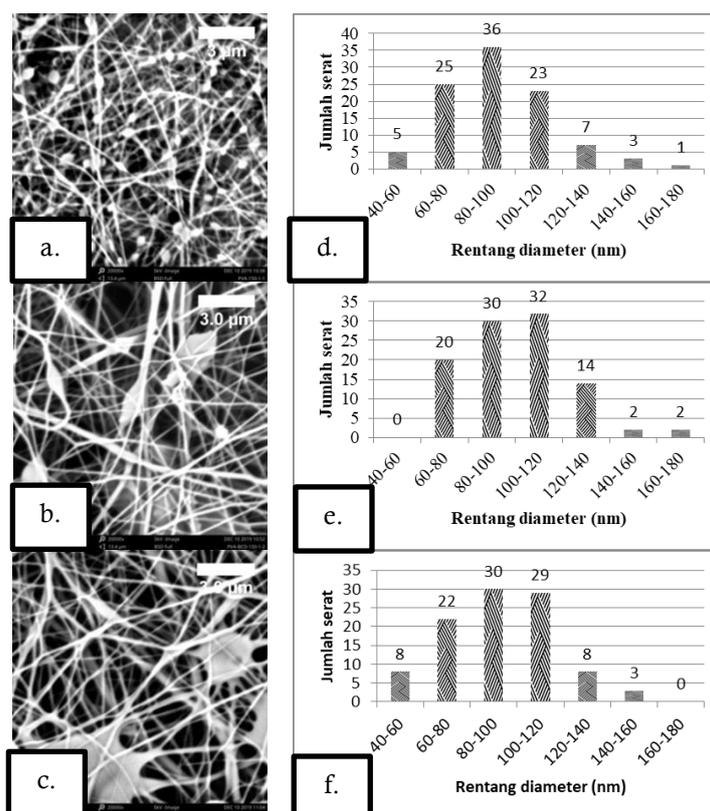
Karakterisasi Morfologi Serat Nano Isopulegol Menggunakan SEM

Serat nano yang digunakan untuk analisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) yaitu serat nano yang memiliki permukaan halus dan terlihat lebih tipis. Serat nano yang dianalisis menggunakan SEM yaitu serat nano PVA, PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), dan PVA- β -siklodekstrin - isopulegol (1:2). Hasil SEM selanjutnya dianalisis menggunakan aplikasi ImageJ untuk menentukan rata-

rata diameter serat yang terbentuk. ImageJ adalah program pemrosesan gambar berbasis Java yang dikembangkan di National Institutes of Health dan Laboratorium Instrumentasi Optik dan Komputasi (LOCI, University of Wisconsin) (Collins, 2007).

Tabel 2. Karakteristik morfologi serat nano yang dihasilkan

Larutan	Rata-rata diameter serat (nm)	Rentang diameter serat (nm)	Morfologi serat
PVA	94,02	40,00-152,515	Serat nano dengan <i>beads</i>
PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1)	92,891	43,86-175,658	Serat nano dengan <i>beads</i> dan semprotan larutan
PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2)	100,242	62,703-174,774	Serat nano dengan <i>beads</i> dan semprotan larutan



Gambar 4. Hasil SEM serat nano a. PVA, b. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), c. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1); distribusi diameter serat d. PVA, e. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), f. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1)

Berdasarkan hasil SEM yang didapat, dengan pengaturan voltase 18 kV, diameter jarum 0,6 mm, dan jarak jarum ke kolektor 10 cm sudah dapat menghasilkan serat nano namun bentuknya tidak kontinyu dan terdapat *beads*. Hasil SEM pada Gambar 4.a. yaitu serat nano PVA masih banyak terdapat *beads* disebabkan karena berat molekul PVA yang digunakan terlalu rendah yaitu hanya ± 30000 g/mol sedangkan pada penelitian Kayaci *et al.*, (2013) menggunakan PVA dengan berat molekul ± 100.000 g/mol. Menurut Koski *et al.*, (2004) berat molekul mempengaruhi konsentrasi larutan. Terdapat konsentrasi larutan minimum yang diperlukan untuk menstabilkan pembentukan serat dan terdapat pula konsentrasi larutan maksimum di mana larutan tidak dapat menjadi serat. Ketika konsentrasi larutan rendah, adanya medan listrik dan tegangan permukaan menyebabkan rantai polimer pecah menjadi fragmen-fragmen sebelum mencapai ke kolektor. Fragmen ini menyebabkan pembentukan *beads*. Hasil diameter dari serat nano PVA yaitu 92,891 nm. Distribusi diameter serat yang diperoleh pada serat nano PVA dapat dilihat pada Gambar 4.d.

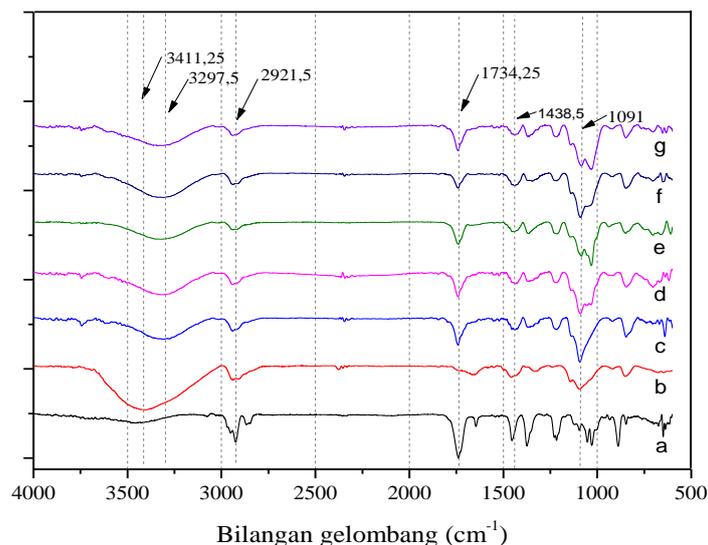
Hasil SEM pada Gambar 4.b. yaitu serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) terdapat lebih sedikit *beads* daripada serat nano PVA. Diameter yang dihasilkan dari serat nano PVA-maltodekstrin-

isopulegol (1:1) yaitu 94,02 nm. Penambahan maltodekstrin menyebabkan peningkatan kekentalan larutan. Peningkatan kekentalan larutan akan menyebabkan peningkatan viskositas, yang kemudian meningkatkan keterikatan rantai. Keterikatan rantai ini menjaga kontinuitas pancaran selama proses *electrospinning* dan akhirnya menghasilkan serat nano dengan *beads* yang lebih sedikit. Pada gambar serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) terdapat semprotan larutan yang gagal membentuk serat, hal ini disebabkan karena ada penghalang di jarum yang terbentuk karena penguapan pelarut atau pengeringan zat terlarut. Distribusi diameter serat yang diperoleh pada serat nano PVA dapat dilihat pada Gambar 4.e.

Hasil SEM pada Gambar 4.c. yaitu serat nano PVA- β -siklodekstrin -isopulegol (1:2) terdapat *beads* yang lebih banyak daripada serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) dan terdapat sedikit semprotan larutan yang gagal membentuk serat. Diameter yang dihasilkan dari serat nano PVA- β -siklodekstrin -isopulegol (1:2) yaitu 100,242 nm. Penambahan β -siklodekstrin dua kali lipat menyebabkan peningkatan konsentrasi larutan. Pada konsentrasi β -siklodekstrin yang lebih tinggi, serat nano dengan diameter yang lebih besar diperoleh yang disebabkan oleh viskositas larutan yang semakin tinggi. Kentalnya larutan menghambat aliran larutan melalui ujung jarum (larutan polimer mengering pada ujung jarum logam dan menghalanginya), yang akhirnya menghasilkan serat nano dengan *beads*. Distribusi diameter serat yang diperoleh pada serat nano PVA- β -siklodekstrin -isopulegol (1:2) dapat dilihat pada Gambar 4.f.

Karakterisasi Serat Nano Isopulegol Menggunakan FTIR

Analisis dengan FTIR berfungsi mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam serat nano. Selain analisis FTIR serat, juga dilakukan analisis FTIR PVA dan isopulegol. Puncak-puncak serapan yang muncul menunjukkan adanya ikatan kimia yang teridentifikasi sebagai ikatan kimia penyusun PVA, isopulegol, β -siklodekstrin, dan maltodekstrin.



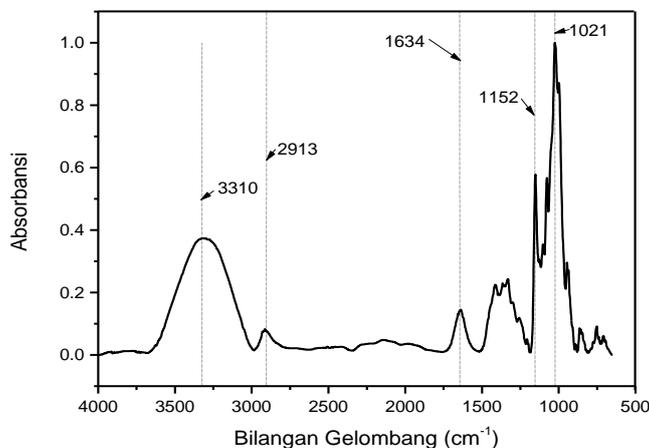
Gambar 5. Spektrum FTIR dari a. isopulegol, b. PVA, PVA-isopulegol, c. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1), d. PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), e. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), dan f. PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2)

Spektra FTIR dari isopulegol terdiri dari pita serapan yang menonjol di area 3617–3192 cm^{-1} yang berasal dari getaran peregangan O–H. Pita antara 2988–2897 cm^{-1} merupakan peregangan C–H. Pada daerah 1371 cm^{-1} deformasi CH_3 terdeteksi. Pita sekitar 1031 cm^{-1} merupakan peregangan C–O. Pita yang diamati pada 887,5 cm^{-1} merupakan peregangan C–H dari alkena (Menezes *et al.*, 2016).

Spektrum FTIR dari β -siklodekstrin menunjukkan pita serapan yang menonjol pada 3310 cm^{-1} yang merupakan getaran peregangan O–H. Pita lain ditemukan pada daerah 2913 cm^{-1} untuk getaran peregangan C–H. Dalam spektrum FTIR dari β -siklodekstrin, karakteristik puncak serapan dari β -siklodekstrin berada di sekitar 1021 dan 1152 cm^{-1} untuk getaran peregangan C–O (Kayaci *et al.*, 2013).

Area pita serapan di wilayah 976–1192,5 cm^{-1} dalam spektrum FTIR PVA menunjukkan adanya getaran peregangan kelompok C–O (Kayaci *et al.*, 2013). Wilayah ini menjadi lebih tajam untuk serat nano PVA-isopulegol, PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1), PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), dan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2). PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1) dan PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) mengalami penajaman karena keberadaan puncak

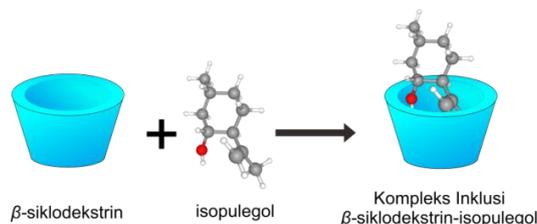
karakteristik β -siklodekstrin yang berada di wilayah yang sama. Puncak ini menunjukkan keberadaan β -siklodekstrin dalam serat nano. Sedangkan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), dan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2) mengalami penajaman juga disebabkan karena adanya puncak karakteristik maltodekstrin yang berada di wilayah yang sama sehingga puncak ini menunjukkan keberadaan maltodekstrin dalam serat nano.



Gambar 6. Spektra FTIR dari serbuk β -siklodekstrin (sebagai pembanding)

Puncak penyerapan isopulegol paling signifikan pada $887,5 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan peregangan ikatan C-H dari alkena diamati untuk semua serat nano (kecuali untuk serat nano PVA murni) untuk menunjukkan adanya isopulegol dalam sampel PVA-isopulegol, PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1), PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) dan sampel serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2) (Kayaci *et al.*, 2013). Selain itu, puncak karakteristik isopulegol pada $887,5 \text{ cm}^{-1}$ bergeser ke $843,5 \text{ cm}^{-1}$ untuk PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1) dan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1), bergeser ke 846 cm^{-1} untuk PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2), bergeser ke 847 cm^{-1} untuk PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2), serta tidak ada pergeseran dalam serat nano PVA-isopulegol.

Berdasarkan data FTIR telah didapatkan bahwa interaksi tamu (*guest*) dengan rumah (*host*) terjadi antara molekul β -siklodekstrin dan isopulegol yang menunjukkan adanya kompleks inklusi. Hal ini sesuai dengan penelitian Kayaci *et al.*, (2013) dimana pergeseran puncak FTIR untuk molekul tamu (*guest*) umumnya terjadi pada sistem kompleks inklusi siklodekstrin karena adanya interaksi antara rongga siklodekstrin sebagai rumah (*host*) dan molekul tamu (*guest*). Pembentukan kompleks inklusi dapat dilihat pada Gambar 7.



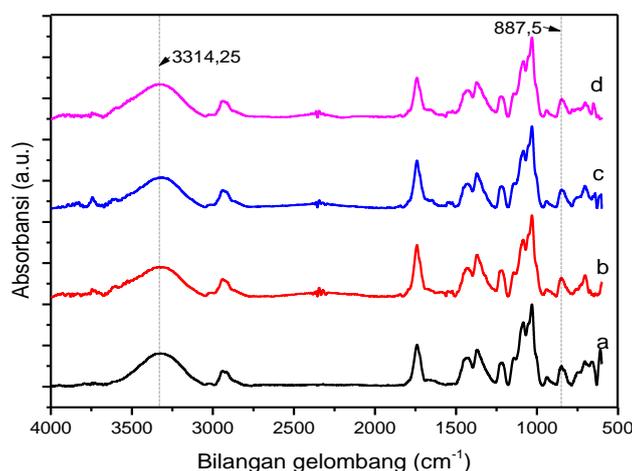
Gambar 7. Proses terjadinya kompleks inklusi β -siklodekstrin-isopulegol

Sedangkan pergeseran puncak FTIR untuk serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol disebabkan karena adanya pembentukan ikatan hidrogen antara molekul isopulegol dan maltodekstrin, begitu juga dengan pergeseran puncak serat nano PVA- β -siklodekstrin-isopulegol juga disebabkan karena adanya pembentukan ikatan hidrogen antara molekul isopulegol dan β -siklodekstrin (Menezes *et al.*, 2016).

Pengaruh Komposisi Matriks terhadap Serat Nano Isopulegol

Larutan dengan komposisi bahan aktif dengan matriks 1:1 terlihat kental sedangkan komposisi 1:2 terlihat lebih kental disebabkan karena semakin besar konsentrasi matriks maka konsentrasi larutan semakin besar pula. Larutan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) menghasilkan serat putih halus. Pada larutan PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:2) dihasilkan serat putih dan terdapat titik-titik berwarna putih pada serat tersebut. Dari kedua serat tersebut dipilih satu serat terbaik yaitu PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) untuk dilakukan analisis menggunakan SEM. Ketika dilihat dengan SEM menghasilkan serat yang

tidak seragam dengan diameter rata-rata 94,02 nm. Selain itu dalam serat tersebut terdapat semprotan larutan yang gagal membentuk serat. Pada larutan PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:1) menghasilkan serat putih dengan banyak titik-titik putih. Sedangkan pada PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) menghasilkan serat putih dengan titik-titik yang lebih sedikit. Berdasarkan hasil tersebut dipilih satu serat terbaik yaitu PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) untuk dilakukan analisis menggunakan SEM. Ketika dilihat dengan SEM menghasilkan serat yang tidak seragam dengan diameter rata-rata 100,242 nm. Jika dibandingkan hasil kedua SEM serat nano di atas dengan hasil SEM PVA, serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) dan PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) lebih bagus, terdapat lebih sedikit *beads*, namun mempunyai diameter serat yang lebih besar. Jika diurutkan berdasarkan diameter serat yang diperoleh yaitu PVA < PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) < PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2). Hal ini sesuai dengan Haider *et al.*, (2015) dan Aytac *et al.*, (2018) bahwa ketika konsentrasi larutan polimer rendah, adanya medan listrik dan tegangan permukaan menyebabkan rantai polimer pecah menjadi fragmen sebelum mencapai kolektor. Fragmen ini menyebabkan pembentukan *beads* atau serat nano dengan *beads*. Peningkatan konsentrasi larutan polimer akan menyebabkan peningkatan viskositas, yang kemudian meningkatkan keterikatan rantai antar rantai polimer. Keterikatan rantai ini mengatasi tegangan permukaan dan pada akhirnya menghasilkan serat nano tanpa *beads* yang seragam. Selanjutnya, meningkatkan konsentrasi melebihi nilai kritis (konsentrasi di mana serat nano seragam tanpa *beads* terbentuk) menghambat aliran larutan melalui ujung jarum yang pada akhirnya menghasilkan serat nano dengan *beads*. Sedangkan larutan yang memiliki viskositas rendah (konduktivitas tinggi) menghasilkan serat yang lebih tipis karena peregangan polimer yang meningkat pada saat proses *electrospinning*.

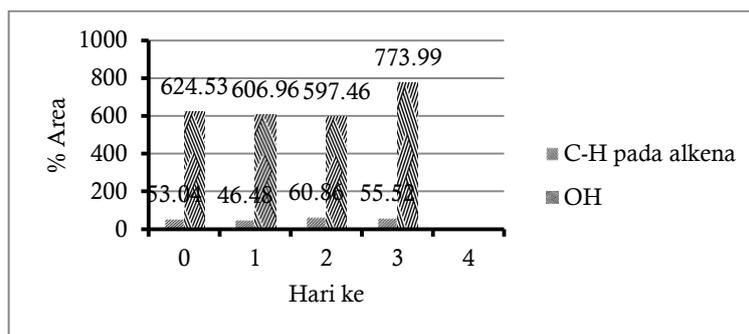


Gambar 8. Spektrum FTIR dari PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) : a. hari ke 0, b. hari ke 1, c. hari ke 2, dan d. hari ke 3

Perbandingan Luas Area *Peak* Isopulegol dalam Serat Nano Isopulegol Menggunakan FTIR-ATR

Metode FTIR-ATR dapat digunakan untuk mengetahui pelepasan senyawa aroma terpilih dari minyak atsiri yang terperangkap dalam matriks organik (Rodriguez *et al.*, 2018). Serat nano PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) dipilih karena mempunyai karakteristik morfologi terbaik diantara serat yang lainnya. Hasil analisis menggunakan FTIR-ATR dapat dilihat pada Gambar 9 yang menunjukkan persentase sisa komponen isopulegol dalam serat nano PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) selama 4 hari pengukuran.

Pertama, pita spektra FTIR isopulegol dibandingkan dengan spektrum matriks tak bermuatan. Karena tidak ada tumpang tindih dengan spektrum matriks murni yang diamati untuk rentang spektrum dari bilangan gelombang 675 hingga 995 cm^{-1} , pita dipilih di wilayah ini yang memungkinkan sensitivitas analisis yang baik. Untuk penghitungan, ikatan C-H pada alkena dipilih yaitu pada puncak serapan 887,5 cm^{-1} (Menezes *et al.*, 2016; Rodriguez *et al.*, 2018). Luas area pada puncak serapan 887,5 cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari isopulegol (ikatan C-H pada alkena) dibandingkan dari hari ke 0 sampai hari ke 3.



Gambar 9. Perbandingan % area ikatan C-H pada alkena dan O-H pada serat nano PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) pada hari ke 0, 1, 2, dan 3

Menurut Rodriguez *et al.*, (2018) peningkatan pita spektroskopi terpilih sebanding dengan konsentrasi. Hasil yang didapatkan yaitu isopulegol mengalami penurunan konsentrasi sebesar 6,65% yaitu dari 53,04% menjadi 46,48%. Sedangkan pada hari ke 2 mengalami kenaikan yang cukup besar yaitu 7,85% dari 53,04% menjadi 60,86%. Pada hari ke 3 mengalami penurunan lagi yaitu 5,34% dari 60,86% menjadi 55,52%. Berdasarkan ketiga variasi tersebut, hari ke 3 menunjukkan penguapan isopulegol dalam serat nano yang paling rendah bila dibandingkan dengan hari sebelumnya. Penguapan isopulegol yang rendah disebabkan karena β -siklodekstrin mampu menyalut dan mengikat dengan baik senyawa isopulegol yang masuk ke dalam β -siklodekstrin. Pada hari ke 1 penguapan isopulegol dalam serat nano lebih cepat karena masih ada isopulegol yang tidak berikatan dengan β -siklodekstrin, sehingga lebih mudah menguap. Luas area pada puncak serapan $3314,25\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan ikatan O-H dari isopulegol juga dihitung menggunakan aplikasi origin dan dibandingkan luas area yang didapat dari hari ke 0 sampai hari ke 3. Hasil yang didapatkan yaitu isopulegol mengalami penurunan konsentrasi sebesar 17,57% dari 624,53% menjadi 606,96%. Sedangkan pada hari ke 2 mengalami penurunan sebesar 9,5 % dari 606,96% menjadi 597,46%. Pada hari ke 3 mengalami kenaikan sebesar 176,53% dari 597,46% menjadi 773,99%. Berdasarkan luas area pada hari ke 0 sampai hari ke 3 di atas didapatkan hasil yang tidak stabil. Menurut Verma *et al.*, (2005) semakin bertambah hari kandungan bahan aktif semakin berkurang. Hasil yang didapat tidak sesuai disebabkan karena pengambilan sampel tidak pada satu titik.

Simpulan

Komposisi maltodekstrin (1:1) pada serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol menghasilkan serat yang lebih bagus daripada maltodekstrin (1:2). Penambahan maltodekstrin dapat memperkecil jumlah *beads* namun memperbesar diameter serat dan membentuk semprotan larutan yang gagal membentuk serat. Komposisi β -siklodekstrin (1:2) pada serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol menghasilkan serat yang lebih bagus daripada β -siklodekstrin (1:1). Penambahan β -siklodekstrin dapat membentuk kompleks inklusi dengan isopulegol sehingga dapat meningkatkan daya simpan isopulegol, memperkecil jumlah *beads*, namun memperbesar diameter serat. Diameter yang dihasilkan dari serat nano PVA yaitu 92,891 nm. Diameter yang dihasilkan dari serat nano PVA-maltodekstrin-isopulegol (1:1) yaitu 94,02 nm. Diameter yang dihasilkan dari serat nano PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2) yaitu 100,242 nm. Hasil dari perbandingan luas area *peak* isopulegol dalam serat nano terbaik (PVA- β -siklodekstrin-isopulegol (1:2)) tidak stabil karena dalam pengambilan sampel tidak pada satu titik.

Daftar Pustaka

- Aytac, Z., Celebioglu, A., Yildiz, Z. I., & Uyar, T. 2018. Efficient Encapsulation of Citral in Fast-Dissolving Polymer-Free Electrospun Nanofibers of Cyclodextrin Inclusion Complexes: High Thermal Stability, Longer Shelf-Life, and Enhanced Water Solubility of Citral. *Nanomaterials*, 8: 1–15.
- Collins, T. J. 2007. ImageJ for Microscopy. *BioTechniques*, 43(1): S25–S30.
- Galmarini, M. V, Schebor, C., Zamora, M. C., & Chirife, J. 2009. The Effect of Trehalose, Sucrose, and Maltodextrin Addition on Physicochemical and Sensory Aspects of Freeze-Dried Strawberry Puree. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(10): 1869–1876.

- Haider, A., Haider, S., & Kang, I. 2015. Review A Comprehensive Review Summarizing The Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 1165–1188.
- Jayaraman, K., Kotaki, M., Zhang, Y., Mo, X., & Ramakrishna, S. 2004. Recent Advances in Polymer Nanofibers REVIEW. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(1): 52–65.
- Kayaci, F., Ertas, Y., & Uyar, T. 2013. Enhanced Thermal Stability of Eugenol by Cyclodextrin Inclusion Complex Encapsulated in Electrospun Polymeric Nanofibers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 8156–8165.
- Kayaci, F., & Uyar, T. 2012. Encapsulation of Vanillin / Cyclodextrin Inclusion Complex in Electrospun Polyvinyl Alcohol (PVA) Nanowebs : Prolonged Shelf-Life and High-Temperature Stability of Vanillin. *Food Chemistry*, 133(3): 641–649.
- Kikionis, S., Ioannou, E., Konstantopoulou, M., & Roussis, V. 2017. Electrospun Micro/Nanofibers as Controlled Release Systems for Pheromones of *Bactrocera oleae* and *Prays oleae*. *Journal of Chemical Ecology*, 43(3): 254–262.
- Koski, A., Yim, K., & Shivkumar, S. 2004. Effect of Molecular Weight on Fibrous PVA Produced by Electrospinning. *Materials Letters*, 58(3–4): 493–497.
- Kutzli, I., Gibis, M., Baier, S. K., & Weiss, J. 2019. Food Hydrocolloids Electrospinning of Whey and Soy Protein Mixed with Maltodextrin – Influence of Protein Type and Ratio on the Production and Morphology of Fibers. *Food Hydrocolloids*, 93: 206–214.
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S. 2006. Flavour Encapsulation and Controlled Release - A review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41(1): 1–21.
- Menezes, P. dos P., Dória, G. A. A., Araújo, A. A. de S., Sousa, B. M. H., Junior, L. J. Q., Lima, R. N., Serafini, M. R. 2016. Docking and Physico-Chemical Properties of α - and β -Cyclodextrin Complex Containing Isopulegol: A Comparative Study. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 85(3–4): 341–354.
- Reineccius, G. A. 2004. The Spray Drying of Food Flavors. *Drying Technology*, 22(6): 1289–1324.
- Rodriguez, J., Gastaldi, E., Ruiz, T., Rigou, P., Peyron, S., & Chalier, P. 2018. Rapid ATR-FTIR Method for Monitoring the Release of Major Components of Clove Essential Oil Encapsulated Into a Complex Organic Matrix. *In Flavour Science*. Verlag der Technischen Universität Graz.
- Uyar, T., & Besenbacher, F. 2008. Electrospinning of Uniform Polystyrene Fibers : The Effect of Solvent Conductivity. *Polymer*, 49(24): 5336–5343.
- Verma, M.B, B. Borse, G. Sulochanamma & B. Raghavan. 2005. Retention of Benchmark Flavour Impact Components in Encapsulated Rose Oil. *Flavour and Fragrance Journal*, 20(2):122-126.
- Wang, T., Turhan, M., & Gunasekaran, S. (2004). Selected Properties of pH-Sensitive, Biodegradable Chitosan – Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel. *Polymer International*, 918: 911–918.
- Warsito, Utomo, E. P., & Ulfa, S. M. (2016). Effect of Hydration and Oxidation Reactions of The Chemical Composition of Kaffir Lime (*Citrus hystrix DC.*) Oil. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 5: 55–60.