



PENGEMBANGAN SENSOR KREATININ MELALUI MODIFIKASI MEMBRAN NYLON DENGAN MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER

Ahmad Amjad Muzani*, Karmanto

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
Jl. Marsda Adisucipto Yogyakarta 55281 Telp. +62-274-540971
Email: amzn3931@gmail.com*

Abstrak. Telah dilakukan penelitian tentang pengembangan sensor kreatinin melalui modifikasi membran nylon dengan molecularly imprinted polymer (MIP). Penelitian ini bertujuan untuk mempersiapkan membran nylon MIP-kreatinin dan mengkaji performa membran nylon MIP-kreatinin pada analisis kreatinin sampel latihan. Penelitian ini diawali dengan modifikasi membran nylon dengan polimerisasi MIP menggunakan monomer crosslinker MBAA, monomer fungsional AMPSA dan kreatinin sebagai template. Membran nylon MIP-kreatinin yang terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan instrumen Fourier Transform Infrared (FT-IR) dan Scanning Electron Microscopy (SEM). Membran nylon MIP-kreatinin tersebut diaplikasikan dalam sel sensor resistansi untuk analisis kreatinin. Performa membran MIP dikaji berdasarkan respon sensor terhadap berbagai variasi konsentrasi kreatinin dan keberadaan NaCl sebagai interferensi dalam larutan sampel. Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa preparasi membran nylon MIP kreatinin telah berhasil dilakukan dilihat dari munculnya spektra karakteristik untuk vibrasi C=O dari kreatinin (1692 cm^{-1}) pada membran nylon MIP sebelum diekstraksi dan kembali turun setelah diekstraksi, terbentuknya polimer terlihat dari hilangnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3038 cm^{-1} yang merupakan vibrasi stretching dari =C-H untuk monomer AMPSA. Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa proses pelapisan membran nylon dengan MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan. Uji performa sensor menunjukkan bahwa respon sensor terhadap berbagai variasi konsentrasi sampel latihan bersifat logaritmik dan memiliki rentang kerja (daerah linier) pada konsentrasi 0-5 ppm. Membran nylon MIP-kreatinin memiliki performa yang lebih baik daripada membran nylon tanpa modifikasi dengan nilai linieritas R^2 sebesar 0,9592; limit deteksi 1,2066 ppm dan limit kuantifikasi 4,0221 ppm untuk membran nylon MIP kreatinin sedangkan membran nylon tanpa modifikasi memiliki nilai linieritas R^2 0,8799; limit deteksi 2,1607 ppm dan limit kuantifikasi 7,2044 ppm.

Kata kunci: *Molecularly Imprinted Polymer, Polimerisasi, Resistansi.*

This publication is licensed under a



Pendahuluan

Berdasarkan data dari 8th Report Of Indonesian Renal Registry 2015, jumlah pasien dialisis baru terus meningkat dari tahun ke tahun. Penyakit gagal ginjal harus dideteksi lebih dini agar segera dapat ditangani sebelum benar-benar rusak. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menguji kinerja ginjal adalah dengan cara analisis urin atau urinalisis. Metode urinalisis yang umum digunakan saat ini adalah metode urinalisis secara kimiawi dan biologi. Kedua metode ini memiliki beberapa kekurangan, diantaranya adalah memerlukan alat maupun bahan yang kompleks dan rumit, dan disisi lain reagen sisa dari pengujian tersebut dapat mencemari lingkungan.

Kerusakan ginjal dapat diindikasikan dari meningkatnya kadar urea dan kadar kreatinin. Kreatinin merupakan indikator kerusakan ginjal yang efektif apabila dibandingkan dengan urea (Doloksaribu, 2008). Kadar kreatinin yang terdapat di dalam urin dapat memberikan indikasi kerusakan ginjal, laju filtrasi glomerular ginjal dan diabetic nephropathy (Khan & Wernet, 1997). Metode penentuan kadar kreatinin dalam urin dan serum yang saat ini sering digunakan adalah dengan reaksi Jaffe. Metode Jaffe memerlukan bermacam reagen, waktu analisis yang lama, membutuhkan instrumen spektrofotometer yang mahal dan memerlukan instalasi yang tidak fleksibel. Oleh

karena itu diperlukan metode lain yang lebih murah dan praktis dalam penentuan kreatinin dalam urin.

Metode yang lebih praktis dan murah diperlukan agar akses kesehatan dapat merata di seluruh daerah, karena pelayanan kesehatan merupakan salah satu hak dasar rakyat yang harus dipenuhi. Akses kesehatan yang merata merupakan hal yang penting untuk diwujudkan, sehingga diperlukan pengembangan instrumen ataupun metode analisis kesehatan yang murah dan sifatnya portable. Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan alat instrumen analisis yang dapat mendeteksi kreatinin berdasarkan sensor resistansi. Potensi pengembangan instrumen sensor resistansi tersebut dapat dilakukan dengan penambahan membran nylon MIP (Molecularly Imprinted Polymer) yang selektif terhadap kreatinin.

Kreatinin merupakan hasil akhir dari metabolisme kreatin. Kadar kreatinin yang terdapat di dalam urin dapat memberikan indikasi kerusakan ginjal, laju filtrasi glomerular ginjal dan diabetic nephropathy, serta penyakit ginjal lainnya (Khan & Wernet, 1997). Serum dengan kadar kreatinin yang tinggi bisa digunakan sebagai indikasi beberapa kerusakan pada ginjal seperti nekrosis tubulus (penyebab gagal ginjal akut), glomerulonefritis (kerusakan pada glomerulus), dan merupakan petunjuk rendahnya kemampuan filtrasi dari glomerulus (Baron, 1992; Levey dkk, 1999; Stevens dan Levey, 2004).

Molecularly Imprinted Polymers (MIP) merupakan polimer sintesis yang memiliki rongga khusus yang dirancang untuk

molekul target (template). MIP sering disebut sebagai antibodi buatan atau antibodi plastik karena fakta bahwa polimer ini dapat mengenali dan mengikat analit sasaran secara selektif, seperti yang dilakukan antibodi didalam tubuh. Keunggulan MIP dari antibodi adalah lebih stabil pada pH, suhu, pelarut organik, memiliki kekuatan mekanik yang tinggi, biaya rendah, mudah digunakan, dan cukup mudah untuk membuatnya. MIP telah banyak digunakan dalam pemisahan, sensor, katalis, dan berbagai pengujian karena sifatnya yang sangat kuat dan dapat beroperasi di bawah berbagai kondisi (Mattiasson dan Lei, 2015).

Pembuatan molecularly imprinted polymer pada intinya mencakup tiga langkah: (1) monomer fungsional disusun di sekitar molekul target (template) untuk membentuk kompleks di media yang tepat; (2) crosslinkers dan inisiator kemudian ditambahkan ke dalam sistem kompleks tersebut, sehingga interaksi antara monomer fungsional dan molekul target (template) diikat oleh polimerisasi yang terjadi dengan pengaruh panas atau cahaya; (3) molekul target (template) dihilangkan dari kompleks yang telah terpolimerisasi dengan menggunakan bahan kimia atau metode fisika, maka terbentuk rongga yang cocok persis dengan molekul target (template) dari segi bentuk, ukuran dan posisi gugus fungsi yang terkena. Setelah itu, lubang pada MIP ini dapat secara selektif mendeteksi molekul target dari suatu larutan substrat (Alexander dkk, 2006).

MIP disusun oleh ikatan silang dari monomer fungsional diantara molekul target (template). Penghilangan molekul target (template) dari polimer yang dibuat akan meninggalkan rongga yang memiliki ukuran, bentuk, dan fungsi kimia sesuai dengan molekul target(template). Selektivitas dari MIP hasil berasal dari adanya rongga khusus yang spesifik dirancang untuk sasaran analit/molekul target tertentu. MIP dapat dibuat dengan kovalen, non-kovalen dan semikovalen molecular imprinting. Pencetakan dengan cara non kovalen telah menjadi metode yang paling banyak digunakan untuk membuat MIP karena kesederhanaan dan akses yang mudah ke berbagai monomer fungsional yang tersedia secara komersial. Pembuatan dengan cara non kovalen menggunakan ligan yang selektif dan memiliki afinitas tinggi dilekatkan melalui interaksi gaya ikatan non-kovalen lemah-menengah (seperti ikatan hidrogen, interaksi elektrostatik, efek hidrofobik, koordinasi logam-ion, dan Van der Waals) antara template dan monomer fungsional (Mattiasson dan Lei, 2015).

Bahan dan Metode

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga Yogyakarta pada bulan Oktober 2016 hingga bulan Juli 2017. Karakterisasi nanoselulosa meliputi analisis gugus fungsi menggunakan FTIR dilakukan di Laboratorium FMIPA Universitas Gajah Mada Yogyakarta. Analisis menggunakan XRD digunakan untuk mengetahui kristalinitas dilakukan di Laboratorium FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta. Analisis morfologi meliputi bentuk dan ukuran nanoselulosa menggunakan SEM dilakukan di Laboratorium LIPI Wonosari, Gunung Kidul Yogyakarta.

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) (Sigma aldrich), benzoil peroksida (Sigma aldrich), dimethylformamide (DMF) (Merck), aseton (Jt beaker), methanol (Merck), N, N'-methylene bisacrylamide (MBAA) (Sigma aldrich), kreatinin (Analyticon fluitest), aquabides, kertas membran nylon mikrofiltrasi 0,45 mikrometer (Whatman), elektroda tembaga (Alfa kimia), dan NaCl (Merck).

Peralatan Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini ada-lah *UV Hand lamp* (Herolab tipe UV-4 SL), inkubator, satu set peralatan soxhlet, tabung reaksi, rak tabung reaksi, mikropipet, aluminium foil, gelas kimia, labu ukur, pipet tetes, neraca analitik, kaca arloji, kertas saring, instrumen sensor resistansi, laptop, botol semprot, instrumen FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS 10) dan instrumen SEM (Hitachi SU3500).

Metode Penelitian

Preparasi membran nylon MIP-kreatinin

Pembuatan Membran Nylon MIP-Kreatinin

Kertas membran nylon mikrofiltrasi dicuci dengan ekstraksi soxhlet menggunakan metanol selama 4 jam. Kemudian dikeringkan dan direndam dalam 0,15 M larutan benzoil peroksida dalam aseton selama 5 menit. Membran kemudian dikeringkan dan direndam selama 5 menit ke dalam larutan yang mengandung 10 mM kreatinin, 40 mM monomer fungsional 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA), 100 mM cross linker N, N'-Methylenebisacrylamide (MBAA) yang dilarutkan dalam Dimethylformamide (DMF). Setelah itu dilakukan iradiasi UV pada panjang gelombang 365 nm selama 60 menit. Molekul kreatinin (template) yang terikat pada jaringan polimer yang terbentuk kemudian dihilangkan dengan cara ekstraksi soxhlet menggunakan metanol panas selama 2 jam. Membran lalu dikeringkan dan ditimbang untuk dihitung selisih dengan berat awal sebelum dilakukan polimerisasi (Sergeyeva dkk, 2013). Karakterisasi dilakukan dengan instrumen FT-IR dan SEM untuk membran nylon tanpa modifikasi, membran nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi, dan membran nylon MIP-kreatinin setelah diekstraksi (nylon MIP).

Pembuatan MIP Tanpa Membran Nylon

Pembuatan polimer MIP tanpa membran nylon dilakukan dengan membuat larutan yang mengandung 10 mM kreatinin, 40 mM monomer fungsional 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA), 100 mM cross linker N, N'-Methylenebisacrylamide (MBAA) yang dilarutkan dalam Dimethylformamide (DMF). Larutan monomer tersebut ditambahkan 1 mL 0,15 M larutan benzoil peroksida dalam aseton dan digojog agar homogen. Setelah itu dilakukan iradiasi UV pada panjang gelombang 365 nm selama 60 menit. Larutan hasil iradiasi UV kemudian didiamkan sampai kering

dan terbentuk polimer MIP. Polimer tersebut lalu dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen FT-IR.

Kajian performa membran nylon MIP untuk analisis sampel latih

Kajian Pola Respon Sensor terhadap Larutan Kreatinin

Kajian pola respon sensor terhadap larutan kreatinin dilakukan dengan membuat suatu deret larutan standar kreatinin dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,7; 1; 1,5; 2; 5; 10; 20; 30; 40; dan 50 ppm. Pembuatan larutan standar dimulai dengan cara dilakukan penimbangan 0,0050 g kreatinin(pa) yang diencerkan dalam labu ukur 50 mL sehingga diperoleh kon-sentrasi 100 ppm. Larutan kreatinin 100 ppm kemudian digunakan untuk membuat variasi konsentrasi larutan standar dengan cara diambil sebanyak 0,025; 0,075; 0,175; 0,250; 0,375; 0,5; 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10, dan 12,5 mL. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan aquabides sampai tanda lalu digojok agar homogen. Kemudian dilakukan pengukuran resistensi masing-masing larutan tersebut dengan menggunakan alat sensor resistansi. Data hasil pengukuran tersebut kemudian dibuat grafik hubungan waktu dengan resistansi masing-masing larutan sampel dan grafik hubungan konsentrasi sam-pel dengan resistansi yang terukur.

Kajian Pengaruh Keberadaan NaCl terhadap Respon Resistansi

Kajian pengaruh ion NaCl terhadap respon resistansi larutan sampel dilakukan dengan membuat suatu deret larutan standar NaCl dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; dan 5 ppm yang masing-masing mengandung kreati-nin 5 ppm. Pembuatan larutan standar dimulai dengan cara dilakukan penimbangan 0,0050 g NaCl yang diencerkan da-lam labu ukur 50 mL sehingga diperoleh konsentrasi 100 ppm. Larutan induk kreatinin 100 ppm dibuat dengan pen-imbangan 0,0050 g kreatinin kemudian diencerkan dalam labu ukur 50 mL dan digojok. Larutan NaCl 100 ppm kemudian digunakan untuk membuat variasi konsentrasi larutan standar dengan cara diambil sebanyak 0,025; 0,075; 0,125; 0,175; 0,250; 0,5; 0,75; 1 dan 1,25 mL. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan larutan kreatinin 100 ppm sebanyak 1,25 mL serta ditambahkan aquabides sampai tanda lalu di-go-jok. Kemudian dilakukan pengukuran resistensi masing-masing larutan tersebut dengan menggunakan sensor re-sistansi. Data hasil pengukuran tersebut kemudian dibuat grafik hubungan waktu dengan resistansi masing-masing konsentrasi sampel dan grafik hubungan konsentrasi dengan resistansi.

Uji Kinerja Membran Nylon MIP-kreatinin

Analisis kadar kreatinin sampel latih dilaku-kan dengan cara membuat suatu deret larutan standar kreatinin dengan konsentrasi 0; 0,3; 0,7; 1,5; 2; 3; 4; 5; 7; 10; 20 dan 30 ppm yang masing-masing mengandung NaCl 5 ppm. Pembuatan larutan standar dimulai dengan cara dilakukan penimbangan 0,0050 g kreatinin yang diencerkan dalam labu ukur 50 mL sehingga diperoleh konsentrasi 100 ppm. Laru-tan induk NaCl dibuat dengan penimbangan 0,0050 g NaCl kemudian diencerkan

dalam labu ukur 50 mL dan digojok. Larutan kreatinin 100 ppm kemudian digunakan untuk mem-buat variasi konsentrasi larutan standar dengan cara diambil sebanyak 0; 0,075; 0,175; 0,375; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,75; 2,5; 5 dan 7,5 mL. Masing-masing larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan larutan NaCl 100 ppm sebanyak 1,25 mL serta ditambahkan aquabides sampai tanda lalu digojok. Kemudian dilakukan pengukuran resistensi masing-masing larutan tersebut dengan menggunakan sensor resistansi.

Pengukuran dilakukan dengan dua jenis membran, yaitu membran nylon tanpa modifikasi dan membran nylon MIP-kreatinin yang dibuat. Data dari kedua pengukuran ter-sebut dibandingkan nilai linieritas R², batas deteksi dan batas kuantifikasi dari masing-masing pengukuran. Linieritas data pengukuran dihitung dengan membuat persamaan garis kur-va regresi antara konsentrasi sebagai sumbu x dan nilai re-sistansi sebagai sumbu y. Nilai R² diperoleh secara otomatis dari perhitungan pada microsoft excel. Batas deteksi dan kuantifikasi dihitung secara statistik berdasarkan persamaan regresi yang dimunculkan secara otomatis pada microsoft excel. Nilai simpangan baku blanko akan sama dengan sim-pangan baku residual (Sy/x). Nilai b merupakan arah garis linier (kepekaan arah) dari kurva antara respon terhadap kon-sentrasi. Nilai b merupakan slope pada persamaan garis $y = a+bx$ yang diperoleh dari persamaan kurva regresi hubungan konsentrasi dengan nilai resistansi (Harmita, 2004).

Hasil dan Pembahasan

Preparasi Membran Nylon MIP-kreatinin

Sintesis membran nylon MIP-kreatinin

Sintesis membran nylon MIP menggunakan N,N'-Methylene bisacrylamide (MBAA) sebagai agen pengikat silang (cross linker) dan 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) sebagai gugus fungsional merupakan jenis polimerisasi rantai radikal bebas. Metode yang digunakan adalah polimerisasi iradiasi dengan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 365 nm. Inisiator yang digunakan untuk sintesis adalah benzoil peroksida. Kertas membran nylon mikrofiltrasi digunakan sebagai media tempat polimer yang terbentuk.

Mekanisme polimerisasi radikal bebas terdiri dari tiga tahap yang berbeda yaitu tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi/penghentian (Cormack dan Elorza, 2004). Tahap inisiasi rantai radikal bebas terjadi dengan penambahan radikal bebas (R*) ke monomer. Radikal bebas terbentuk ketika benzoil peroksida terpapar iradiasi dari sinar ultravio-let dan terbentuk benzoil peroksida radikal. Radikal benzoil peroksida tersebut dapat menyerang monomer MBAA dan memicu reaksi berantai sehingga terbentuk polimer. Pada tahap ini disebut reaksi propagasi dan terus berlangsung hingga suatu reaksi terminasi mentidakaktifkan ujung rantai tersebut atau hingga monomer habis dikonsumsi. Tahap propagasi akan menghasilkan suatu rangkaian polimer yang tersusun dari monomer-monomer tersebut. Polimer yang terbentuk memiliki kemungkinan susunan monomer yang tidak teratur dan terbentuk ikatan

silang (crosslinking) oleh monomer MBAA karena memiliki ikatan rangkap di kedua ujung monomer.

Kreatinin yang terdapat dalam larutan dapat terjebak oleh gugus-gugus tertentu yang spesifik ketika terjadi proses polimerisasi. Sehingga ketika polimer tersebut dibersihkan dengan ekstraksi sokhlet menggunakan pelarut metanol, kreatinin tersebut dapat larut dan terbentuk celah-celah spesifik untuk molekul kreatinin. Pengamatan dilakukan terhadap perubahan massa pada membran nylon, membran nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi dan membran nylon MIP-kreatinin setelah diekstraksi. Data penimbangan tersebut terlihat pada Tabel 1.

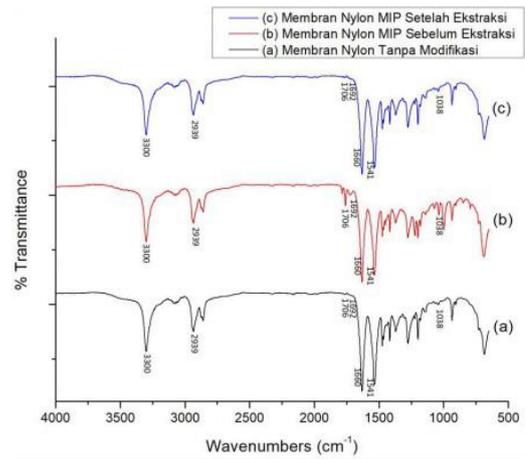
Karakteristik Membran Nylon MIP-kreatinin Analisis gugus fungsi dengan spektrofotometer inframerah

Spektra inframerah pada gambar 1 tersebut terlihat beberapa puncak-puncak yang tidak berubah pada membran nylon, nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi maupun nylon MIP-kreatinin setelah diekstraksi. Puncak yang tidak berubah diantaranya pada 3300 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi stretching N-H pada membran nylon (Xue, 1997). Spektra pada 1660 cm⁻¹ dan 1541 cm⁻¹ merupakan serapan dari gugus amida I dan II dari membran nylon (Farahmand dkk, 2015). Bilangan gelombang 2939 cm⁻¹ merupakan vibrasi stretching dari C-H (Choi dkk, 2002).

Spektra karakteristik kreatinin terlihat dari vibrasi C=O pada bilangan gelombang 1692 cm⁻¹ dan vibrasi C=N pada bilangan gelombang 1647 cm⁻¹ (Khadro dkk, 2010). Serapan pada 1692 cm⁻¹ sedikit meningkat pada spektra membran nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi, hal ini dimungkinkan karena konsentrasi kreatinin yang digunakan dalam proses polimerisasi hanya sedikit. Serapan pada bilangan gelombang 1692 cm⁻¹ kembali turun untuk spektra membran nylon MIP-kreatinin setelah diekstraksi, hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan jumlah kreatinin setelah dilakukan ekstraksi. Penurunan serapan kreatinin menunjukkan bahwa proses ekstraksi dapat melarutkan dan menghilangkan kreatinin pada polimer yang terbentuk.

Tabel 1. Pengukuran pertambahan massa membran nylon MIP-kreatinin.

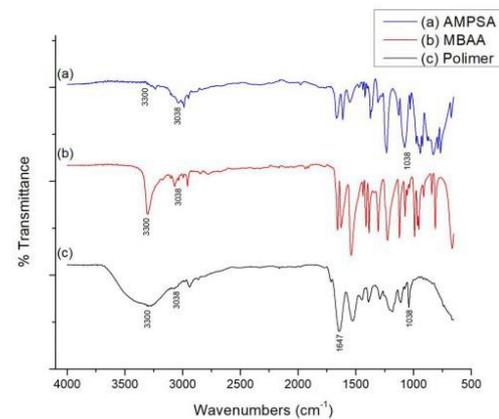
Sampel	Membran Nylon (g)	Membran Nylon MIP-Kreatinin (g)		Selisih Membran Nylon dengan Membran Nylon MIP-Kreatinin setelah Diekstraksi	
		Sebelum Diekstraksi	Setelah diekstraksi	(g)	(%)
A	0.1004	0.1172	0.1014	0.0010	1.00
B	0.0969	0.1138	0.098	0.0011	1.14
C	0.0937	0.1871	0.0959	0.0022	2.35
Rata-rata :				0.0014	1.4930



Gambar 1. Spektra FTIR membran nylon, nylon MIP sebelum ekstraksi dan Nylon MIP setelah ekstraksi.

Perubahan spektra serapan vibrasi C=N (1647 cm⁻¹) tidak terlihat dimungkinkan karena berdekatan dengan daerah serapan gugus amida dari membran nylon, yaitu pada 1660 cm⁻¹.

Pertumbuhan puncak-puncak serapan terlihat pada spektra nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi, diantaranya adalah pada bilangan gelombang 1038 cm⁻¹ yang merupakan karakteristik spektra dari vibrasi stretching S=O dari AMPSA (Pandey dkk, 2015). Spektra membran nylon MIP-kreatinin pada bilangan gelombang 1038 cm⁻¹ juga memiliki nilai serapan yang lebih tinggi daripada spektra membran nylon sebelum dipolimerisasi. Peningkatan serapan pada daerah vibrasi S=O menunjukkan bahwa pada membran nylon MIP-kreatinin yang terbentuk mengandung gugus S=O yang berasal dari perkursor AMPSA yang berfungsi sebagai monomer fungsional. Pertumbuhan puncak juga terlihat pada bilangan gelombang 1706 cm⁻¹ yang merupakan karakteristik spektra C=O untuk monomer MBAA (Wu dan Freeman, 2009).



Gambar 2. Spektra inframerah MBAA, AMPSA, dan polimer MIP.

Tabel 2. Data bilangan gelombang puncak spektra membran nylon, membran nylon MIP sebelum ekstraksi dan membran nylon MIP setelah ekstraksi.

Bilangan Gelombang			Gugus Fungsi
Membran Nylon	Membran Nylon MIP Sebelum Ekstraksi	Membran Nylon MIP Setelah Ekstraksi	
3300	3300	3300	<i>stretching</i> N-H pada membran nylon
2939	2939	2939	vibrasi <i>stretching</i> dari C-H
1706	1706	1706	spektra C=O untuk monomer MBAA
-	1692	-	vibrasi C=O kreatinin
1660	1660	1660	serapan gugus amida I membran nylon
1541	1541	1541	serapan gugus amida II membran nylon
1038	1038	1038	vibrasi <i>stretching</i> S=O dari AMPSA

Berdasarkan hasil analisis FTIR pada membran nylon MIP yang dibuat belum jelas terlihat apakah dengan metode iradiasi UV dapat membentuk polimer yang diinginkan. Hal ini dikarenakan spektra tersebut terbiaskan oleh spektra dari membran nylon, sehingga untuk mengamatinya dilakukan percobaan dengan membuat polimer MIP tanpa membran nylon. Hasil analisis FTIR dari MIP tanpa membran nylon tersebut terlihat pada gambar 2.

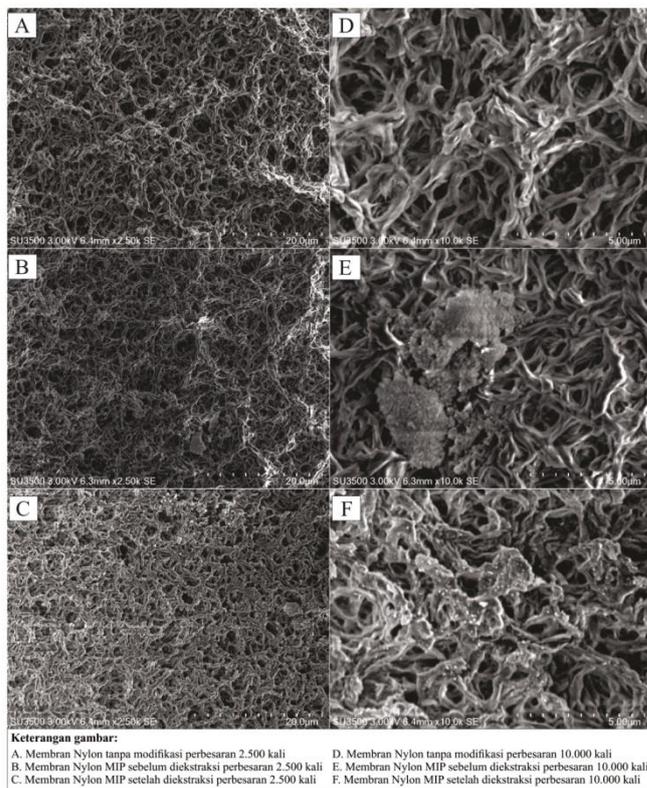
Spektra inframerah pada gambar 2 menunjukkan bahwa terdapat puncak yang muncul pada monomer namun berkurang intensitasnya atau bahkan tidak muncul pada polimer yang terbentuk. Puncak pada bilangan gelombang 3038 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* dari =C-H untuk monomer AMPSA (Shon dkk, 2001). Hilangnya puncak atau berkurangnya serapan vibrasi ikatan =C-H menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi. Proses penggabungan tersebut terjadi dengan cara iradiasi radikal bebas sehingga menyebabkan reaksi polimerisasi dengan jalan menyerang pada ikatan rangkap C=C untuk membentuk suatu rantai polimer. Polimer yang terbentuk juga ditandai dengan peleb-aran puncak daerah bilangan gelombang 2800-3500 cm^{-1} yang merupakan kombinasi dari berbagai tipe vibrasi *stretching* dari ikatan C-H (Farahmand dkk, 2015).

Data inframerah dari polimer yang terbentuk masih menunjukkan kemunculan puncak serapan karakteristik untuk vibrasi *stretching* simetrik dari S=O pada bilangan gelombang 1038 cm^{-1} (Pandey dkk, 2015). Gugus S=O dari monomer AMPSA dapat berfungsi sebagai gugus fungsional yang akan mengikat kreatinin (Sergeyeva dkk, 2013). Serapan karakteristik kreatinin terlihat pada bilangan gelombang 1647

cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi ikatan C=N untuk molekul kreatinin (Khadro dkk, 2010).

Analisis morfologi permukaan dengan scanning electron microscopy (SEM)

Hasil analisis SEM pada gambar 3 menunjukkan morfologi permukaan dari membran nylon (A dan D), membran nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi (B dan E) dan membran nylon MIP-kreatinin setelah diekstraksi (C dan F). Hasil dari analisis menggunakan SEM menunjukkan bahwa membran nylon sebelum dilakukan modifikasi masih terlihat jelas serat-seratnya dan pori-porinya masih terlihat jelas seperti yang terlihat pada gambar A. Gambar B untuk membran nylon MIP-kreatinin sebelum diekstraksi terlihat pori-porinya sudah terlapisi oleh polimer sehingga pori-porinya terlihat lebih tertutup. Gambar C untuk membran nylon MIP-kreatinin setelah dilakukan ekstraksi terlihat bahwa terdapat lapisan yang menempel pada serat nylon memiliki pola dan lubang-lubang yang lebih tertata.



Gambar 3. Hasil analisis morfologi permukaan dengan SEM.

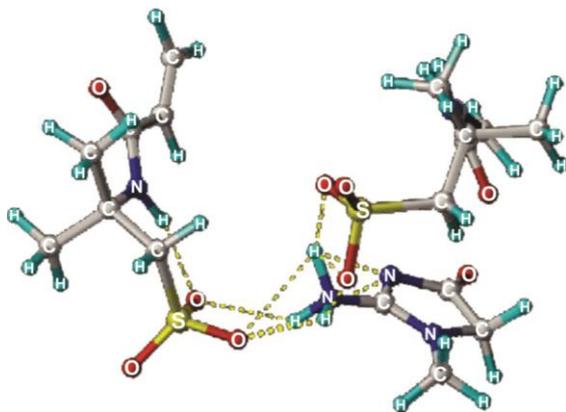
Gambar dengan perbesaran 10.000 kali pada gambar D-F menunjukkan bahwa terdapat perbedaan yang terlihat jelas. Berdasarkan pengamatan terlihat bahwa pada membran nylon (gambar D) memiliki serat-serat dan rongga-rongga yang terlihat jelas. Morfologi membran yang telah dipolimerisasi (gambar E) terlihat gumpalan yang kemungkinan merupakan hasil polimerisasi ataupun sisa-sisa perkursor yang menggumpal.

Pengamatan pada membran nylon MIP-kreatinin setelah dilakukan ekstraksi (gambar F) terlihat gumpalan yang ada memiliki sebaran dan pola yang lebih tertata, dimungkinkan kreatinin maupun sisa-sisa perkursor dapat larut setelah proses ekstraksi dengan sokhlet. Hasil uji SEM tersebut menunjukkan bahwa proses pelapisan membran nylon dengan MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan, selain itu terdapat perbedaan morfologi membran antara sebelum dan sesudah pencucian dengan cara ekstraksi sokhlet menggunakan metanol.

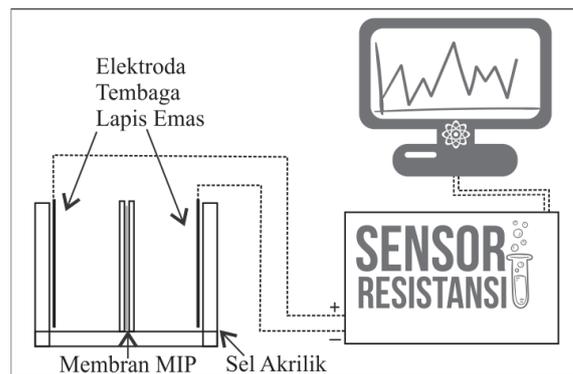
Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Sergeyeva dkk, (2013) diperoleh pemodelan interaksi kompleks monomer fungsional AMPSA dengan molekul kreatinin secara komputasi menggunakan metode dinamika molekuler. Perkiraan interaksi yang terjadi seperti pada gambar 4 di-mana gugus SO₃ pada AMPSA akan berinteraksi dengan gugus atom H pada kreatinin. Interaksi kreatinin dengan monomer fungsional ditentukan oleh interaksi ionik, hidro-gen, van der Waals, dipol-dipol dan bahkan faktor sterik (Sergeyeva dkk, 2013). Molekul kreatinin yang terikat pada gugus S=O dari AMPSA dapat terlepas kembali ketika dilakukan ekstraksi sokhlet dengan metanol sehingga terbentuk celah-celah pada polimer yang spesifik untuk kreatinin. Hasil pengamatan SEM menunjukkan perbedaan kondisi permukaan membran MIP sebelum dan sesudah ekstraksi sokhlet. Hal ini kemungkinan disebabkan karena molekul kreatinin yang sudah terlepas pada membran nylon MIP setelah proses ekstraksi sokhlet dengan metanol.

Kajian Performa Membran Nylon MIP-kreatinin

Pengembangan yang dilakukan dalam penelitian ini adalah dengan menambahkan membran nylon MIP-Kreatinin dan menggunakan elektroda tembaga yang dilapisi emas pada sel analisis. Proses pelapisan dengan emas dilakukan agar elektroda tersebut tidak bereaksi dengan larutan analit karena bersifat inert. Skema pengukuran sensor resistansi terlihat pada gambar 5.



Gambar 4. Interaksi kompleks kreatinin dengan AMPSA (Sergeyeva dkk, 2013).

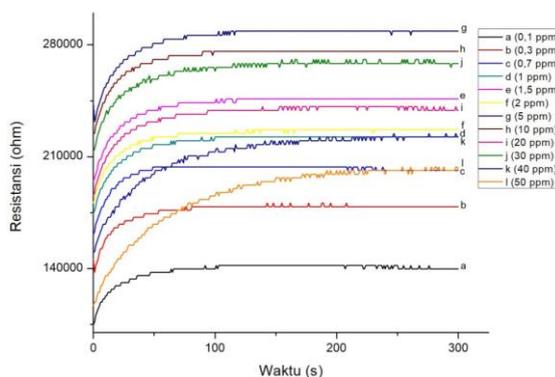


Gambar 5. Skema pengukuran sensor resistansi.

Kajian pola respon sensor terhadap larutan sampel latih

Hasil data yang diperoleh dari sensor berupa nilai resistansi larutan sampel selama 300 detik. Data resistansi muncul setiap detik, sehingga untuk setiap pengukuran sampel diperoleh 300 data resistansi sampel. Data tersebut dibuat grafik sehingga diperoleh pola resistansi yang terbaca untuk setiap sampel analit. Pola yang terlihat adalah pada detik-detik awal nilai resistansi terus meningkat dan semakin lama akan konsisten membaca pada nilai resistansi tertentu. Hasil pengukuran pola respon resistansi alat terhadap berbagai macam variasi konsentrasi terlihat pada gambar 6.

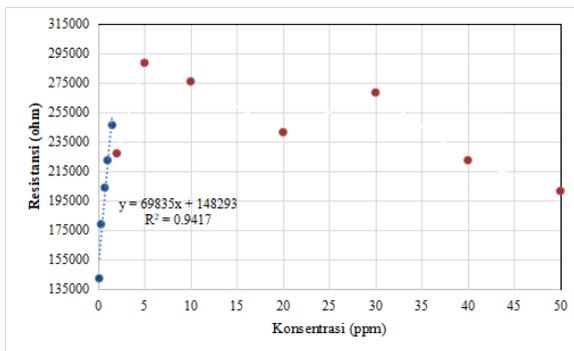
Berdasarkan grafik pada gambar 6 tersebut terlihat bahwa sensor memiliki karakteristik dinamis dan respon sensor cenderung mengikuti orde pertama (Fraden, 2004). Respon sensor terhadap resistansi kreatinin bersifat logaritmik dan cenderung stabil pada sekitar detik ke-100 dan relatif mempertahankan nilai resistansi tertentu. Grafik tersebut juga menunjukkan bahwa masing-masing konsentrasi memiliki nilai resistansi tertentu yang semakin lama nilainya tetap dan stabil. Nilai resistansi yang tetap dan stabil tersebut merupakan nilai resistansi larutan sampel.



Gambar 6. Grafik hubungan waktu dengan respon resistansi

Grafik hubungan antara konsentrasi dengan respon resistansi sensor menunjukkan bahwa pada rentang konsentrasi 0,1-1,5 ppm memiliki kelinieritas yang baik sekali. Sedangkan pada konsentrasi selanjutnya yang lebih tinggi relatif terjadi penurunan resistansi yang tidak teratur. Hal ini dikarenakan

respon sensor mengalami saturasi atau kejenuhan pada konsentrasi diatas 1,5 ppm. Hasil pengukuran tersebut menunjukkan bahwa alat sensor resistansi yang digunakan memiliki kapasitas analisis pada rentang kerja pada konsentrasi 0,1-1,5 ppm. Grafik yang diperoleh memiliki nilai linearitas R² sebesar 0,9417 seperti terlihat pada gambar 7.



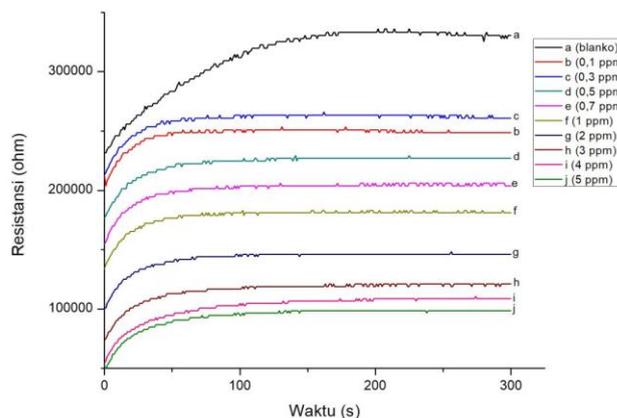
Gambar 7. Grafik hubungan konsentrasi kreatinin (0-50 ppm) dengan resistansi.

Kajian pengaruh keberadaan NaCl terhadap respon resistansi alat

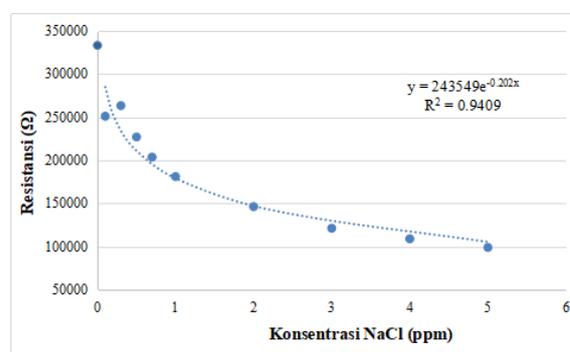
Sampel urin mengandung berbagai macam zat yang dimungkinkan dapat mengganggu respon sensor, diantaranya adalah ion Na⁺ dan ion Cl⁻. Penambahan NaCl dalam hal ini berfungsi sebagai senyawa pengganggu buatan yang kemungkinan berada dalam urin. Keberadaan ion-ion tersebut dalam urin (real sample) kemungkinan dapat mengganggu selektivitas dari membran nylon-MIP yang dibuat, sehingga perlu dilakukan kajian terhadap pengaruh keberadaan NaCl terhadap hasil pengukuran resistansi dari larutan kreatinin. Hasil dari pengukuran yang telah dilakukan terlihat pada gambar 8.

Ion Na⁺ maupun Cl⁻ bersifat elektrolit dan menghantarkan listrik, sehingga dapat menurunkan nilai resistansi yang terbaca. Berdasarkan data yang diperoleh dapat dibuat hubungan antara penambahan NaCl terhadap resistansi. Sehingga dapat dibuat grafik hubungan antara konsentrasi dengan nilai resistansi seperti terlihat pada gambar 9.

Berdasarkan gambar 9 terlihat bahwa keberadaan ion NaCl sangat mempengaruhi hasil dari pengukuran resistansi. Hubungan konsentrasi dengan resistansi bersifat eksponensial yang terlihat dari persamaan garis pada grafik. Semakin tinggi konsentrasi NaCl maka nilai resistansi yang terbaca turun secara eksponensial. Hal ini dikarenakan NaCl merupakan elektrolit yang dapat menghantarkan listrik, sehingga dapat menurunkan nilai resistansi. Sampel nyata (urin) tidak hanya terdapat zat pengganggu NaCl, namun masih banyak zat lain yang dapat memberikan gangguan terhadap respon resistansi.



Gambar 8. Grafik hubungan waktu pengukuran dengan respon resistansi pada berbagai variasi konsentrasi NaCl.



Gambar 9. Grafik pengaruh penambahan konsentrasi NaCl terhadap nilai respon resistansi

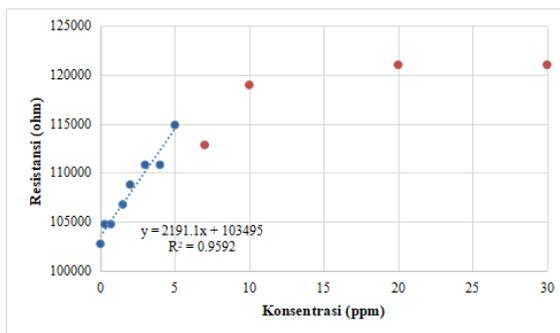
Aplikasi teknik analisis dengan sensor resistansi ini paling sesuai jika dilakukan dengan metode adisi standar, yaitu dengan menambahkan sampel urin pada setiap larutan standar yang dibuat. Penambahan sampel urin yang sama pada setiap larutan standar yang dibuat akan memberikan kandungan zat yang sama pada setiap variasi konsentrasi larutan standar. Masing-masing larutan standar analit akan memiliki matriks pengganggu yang sama sehingga tidak terjadi interferensi atau gangguan analisis pada respon instrumen.

Perbedaannya dengan metode kurva kalibrasi adalah larutan sampel urin memiliki zat pengganggu yang bervariasi sedangkan larutan standar kreatinin yang digunakan tidak terdapat pengganggu. Hal ini akan menyebabkan perbedaan respon resistansi yang cukup jauh sehingga nilai resistansi sampel urin tidak masuk pada daerah kerja kurva standar. Penyebabnya antara lain dikarenakan keberadaan ion-ion dalam urin yang dapat menurunkan resistansi, sedangkan dalam larutan standar kreatinin metode kurva standar tidak terdapat zat pengganggu.

Uji kinerja membran nylon MIP-kreatinin

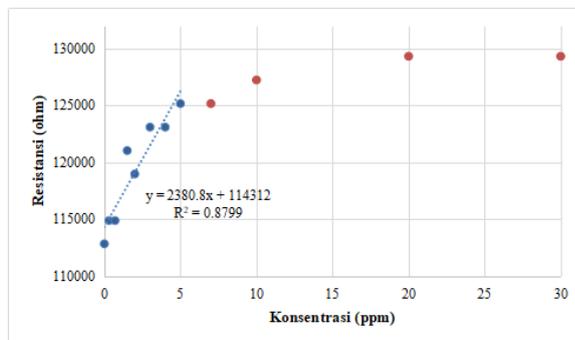
Uji kinerja membran nylon MIP dilakukan untuk menguji kemampuan membran dalam memberikan respon resistansi

terhadap suatu sampel latihan yang mengandung NaCl. Hasil pengukuran larutan sampel latihan dengan membran nylon MIP maupun nylon tanpa modifikasi terlihat pada gambar 10 dan gambar 11. Berdasarkan kedua grafik terlihat bahwa kondisi linear berada pada rentang konsentrasi 0-5 ppm. Hal ini dikarenakan respon sensor mengalami saturasi atau kejenuhan diatas konsentrasi 5 ppm. Artinya penam-bahan senyawa NaCl sebagai interferensi justru meningkatkan rentang kerja sensor, sebelumnya pada sampel larutan tanpa NaCl memiliki rentang 0,1-1,5 ppm sedangkan pada sampel larutan dengan NaCl memiliki rentang 0-5 ppm.



Gambar 10. Grafik Hubungan Konsentrasi terhadap Resistansi membran nylon MIP-kreatinin

Membran nylon MIP-kreatinin memiliki linearitas respon sensor yang lebih baik daripada membran nylon pada rentang konsentrasi 0-5 ppm. Nilai R^2 membran nylon MIP sebesar 0,9592 dan untuk membran nylon sebesar 0,8799. Data pada rentang konsentrasi 0-5 ppm dianalisis nilai limit deteksi dan limit kuantifikasinya seperti terlihat pada tabel 3.



Gambar 11. Grafik hubungan konsentrasi terhadap resistansi membran nylon tanpa modifikasi.

Kinerja dari membran nylon MIP-kreatinin memiliki limit deteksi 1,2066 yang artinya metode ini mampu mendeteksi konsentrasi terkecil hingga 1,2066 ppm lebih baik dari membran nylon tanpa modifikasi yang hanya mampu mendeteksi konsentrasi kreatinin terkecil hingga 2.1607 ppm. Limit kuantifikasi dari membran nylon MIP-kreatinin adalah 4,0221 yang artinya metode ini mampu mendeteksi konsentrasi kreatinin hingga 4,0221 ppm dengan presisi dan akurat. Limit kuantifikasi untuk membran nylon tanpa modifikasi lebih besar

yaitu 7.2044 ppm. Modifikasi membran nylon dengan MIP mampu memberikan performa sensor yang lebih baik dibandingkan dengan membran nylon tanpa modifikasi.

Tabel 3. Nilai limit deteksi dan limit kuantifikasi.

Jenis Membran	R ²	Limit Deteksi	Limit Kuantifikasi
Membran Nylon MIP-kreatinin	0,9592	1,2066	4,0221
Membran Nylon	0,8799	2,1607	7,2044

Kesimpulan

Preparasi membran nylon MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan dilihat dari munculnya spektra karakteristik untuk vibrasi C=O dari kreatinin (1692 cm^{-1}) pada membran nylon MIP sebelum diekstraksi dan kembali turun setelah diekstraksi, terbentuknya polimer terlihat dari hilangnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3038 cm^{-1} yang merupakan vibrasi stretching dari =C-H untuk monomer AMPSA serta hasil uji SEM yang menunjukkan bahwa proses pelapisan membran nylon dengan MIP-kreatinin telah berhasil dilakukan.

Uji performa sensor menunjukkan bahwa respon sensor terhadap berbagai variasi konsentrasi sampel latihan bersifat logaritmik dan memiliki rentang kerja (daerah linier) pada konsentrasi 0-5 ppm. Membran nylon MIP kreatinin memiliki performa yang lebih baik daripada membran nylon tanpa modifikasi dengan nilai linieritas R^2 sebesar 0,9592; limit deteksi 1,2066 ppm dan limit kuantifikasi 4,0221 ppm untuk membran nylon MIP kreatinin sedangkan membran nylon tanpa modifikasi memiliki nilai linieritas R^2 0,8799; limit deteksi 2,1607 ppm dan limit kuantifikasi 7,2044 ppm.

Saran

Perlu dilakukan penambahan nanokristal selulosa pelepah salak ini dengan konsentrasi yang lebih rendah sehingga dapat mencegah terjadinya agregasi dan aglomerasi pada film komposit PVA, serta mengetahui konsentrasi maksimal nanokristal selulosa yang dapat digunakan dalam pencampuran film komposit sehingga diperoleh nilai sifat mekanis terbaik.

Ucapan Terima Kasih

Dalam penyusunan dan proses penelitian ini tidak lepas dari bantuan beberapa pihak oleh karena itu penulis menyampaikan ucapan terimakasih kepada LPPM UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta, bapak Didik Krisdiyanto, M.Sc selaku dosen kimia fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta sekaligus sebagai dosen pembimbing yang telah membantu dalam proses penyusunan karya ini.

Daftar Pustaka

- Alexander C., Andersson H.S., Andersson L.I., Ansell R.J., Kirsch N., O'Mahony I.A.N., Whitcombe M.J. 2006. *Molecular Imprinting Science and Technology: A Survey of The Literature for The Years Up to and Including 2003*. J. Mol. Recognit. 19:106-180.
- Baron, D.N. 1992. *Patologi Klinik* (diterjemahkan oleh Jo-hannes Gunawan). Jakarta: Penerbit buku kedokteran EGC.
- Choi, Y.S., Wang, K.H., Xu, M., dan Chung I.J. 2002. *Synthesis of Exfoliated Polyacrylonitrile/Na-MMT Nano-composites via Emulsion Polymerization*. Chem. Mater. 14: 2936-2939.
- Cormack, P.A.G. dan Elorza A.Z. 2004. *Review Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation*. J. Chromatogr. B 804 (2004) 173–182.
- Doloksaribu, B. 2008. *Pengaruh Proteksi Vitamin C terhadap Kadar Ureum, Kreatinin dan Gambaran Histopatologis Ginjal Mencit yang Dipapar Plumbum*. (Skripsi). Medan: Universitas Sumatra Utara.
- Farahmand, E., Ibrahim F., Hosseini S., Rothan H.A., Yusof R., Koole L.H., Djordjevic I. 2015. *A Novel Approach for Application of Nylon Membranes in The Biosensing Domain*. Applied Surface Science. 353: 1310–1319.
- Fraden, Jacob. 2004. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications 3rd Edition*. New York: Springer-Verlag, Inc.
- Harmita. 2004. *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya*. Majalah Ilmu Kefarmasian. Vol. I, No.3, 117 - 135.
- Indonesian Renal Registry. 2015. *8th Report of Indonesian Renal Registry*. www.indonesianrenalregistry.org. Di-akses pada 1 Januari 2018.
- Khadro, B., Sanglar C., Bonhomme A., Errachid A., Jaf-frezi- Renault N. 2010. *Molecularly Imprinted Poly-mers (MIP) Based Electrochemical Sensor for Detec-tion of Urea and Creatinine*. Procedia Engineering. 5: 371–374.
- Khan, G.F. dan Wernet W. 1997. *A Highly Sensitive Am-perometric Creatinine Sensor*. Anal Chim Acta. 351: 151-158.
- Mattiasson, B. dan Lei Y. 2015. *Molecularly Imprinted Poly-mers in Biotechnology*. Switzerland: Springer Interna-tional Publishing.
- Pandey, R.P., Das A.K., Shahi V.K. 2015. *2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic Acid Grafted Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-Based Acid-/ Oxida-tive-Resistant Cation Exchange for Membrane Electrol-ysis*. ACS Appl. Mater. Interface. 7: 28524–28533.
- Sergeyeva, T.A., Gorbachb L.A., Piletska E.V., Piletskyc S.A., Brovkob O.O., Honcharovab L.A., Lutsykb O.D., Sergeevab L.M., Zinchenkoa O.A., El'skayaa A.V. 2013. *Colorimetric Test-Systems for Creatinine Detec-tion Based on Composite Molecularly Imprinted Poly-mer Membranes*. Analytica Chimica Acta. 770: 161– 168.
- Shon, Y-S., Wuelfing W.P., Murray R.W. 2001. *Water-Soluble, Sulfonic Acid-Functionalized, Monolayer-Protected Nanoparticles and an IonicallyConductive Molten Salt Containing Them*. Langmuir. 17: 1255-1261.
- Wu, YH., dan Freeman B.D. 2009. *Structure, Water Sorp-tion, and Transport Properties of Crosslinked N-vinyl-2-pyrrolidone/ N,N-methylene bisacrylamide Films*. Journal of Membrane Science. 344: 182–189.
- Xue G. 1997. *Fourier Transform Raman Spectroscopy and Its Application for The Analysis of Polymeric Materi-als*. Prog. Polym. Sci. Vol. 22: 313-406.