

Fabrikasi Sensor Elektrokimia Berbasis Karbon dan Nanopartikel Perak (NPAg) Untuk Mendeteksi Acetaminophen

Nurafni Julianti^{*1}, Roberth Victoria Manurung², Arifin³

^{1,3}Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin, Indonesia

²Kampus LIPI, Bandung, Indonesia

e-mail: ^{*1}nurafnijulianti01@gmail.com, ^{**2}rvmanurung@gmail.com,

^{*3}arifinpide@gmail.com.

Abstrak

Acetaminophen (paracetamol) merupakan salah satu obat analgesik yang paling banyak digunakan terutama untuk penahan rasa sakit atau nyeri. Kelebihan acetaminophen bagi tubuh manusia akan berdampak buruk bagi kesehatan salah satunya kerusakan pada organ hati. Pada penelitian ini, nanopartikel perak (NPAg) disintesis menggunakan metode Turkevich untuk meningkatkan konduktivitas atau laju elektron transfer pada permukaan karbon. Sehingga sensitivitas dari sensor elektrokimia untuk acetaminophen dapat ditingkatkan. Dalam pengujian kestabilan dilakukan tiga buah sampel dari elektroda referensi Ag/AgCl masing-masing diperoleh dengan rentang tegangan 10 – 30 mV, 0,94 – 35 mV, dan 20 – 67 mV. Secara umum kinerja elektroda referensi Ag/AgCl dapat dikatakan cukup stabil dengan tegangan < 100 mV. Dari data uji sampel acetaminophen puncak oksidasi terjadi pada rentang tegangan 0,2 – 0,4 mV dan arus yang dihasilkan meningkat secara signifikan. Hasil karakterisasi menggunakan SEM morfologi permukaan NPAg mempunyai pori yang kecil disebabkan karena ukuran partikel yang besar. Sedangkan karakterisasi menggunakan FTIR menghasilkan empat macam gugus fungsi diantaranya gugus fungsi C-O, C-H, NO₂, dan N-H.

Kata kunci—Nanopartikel perak, Acetaminophen, Karbon.

Abstract

Acetaminophen (paracetamol) is one of the most heavily used analgesic drugs especially for pain or pain relief. The excess of acetaminophen for the human body produces a bad effects, one of them is a liver disease. In this study, silver nanoparticle (NPAg) is synthesized using Turkevich methods to increase the conductivity or the rate of transfer electron in the carbon's surface. So, the sensitivity from electrochemical sensors to acetaminophen can be enhanced. The stability test was done by three samples from Ag/AgCl reference electrodes, each of them is 10 – 30 mV, 0,94 – 35 mV, and 20 – 67 mV. Generally, the performing of Ag/AgCl reference electrodes can be concluded as fairly stable with voltage less than 100 mV. From the data acetaminophen sample test, the peak of oxidation happens on 0,2 – 0,4 mV session, and the current produced increased significantly. The results of characterization using SEM morphology in NPAg have a smaller pores because of the size of the partical is also big. While the characterization using FTIR produces four kinds of functional groups including C-O, C-H, NO₂, and N-H functional groups.

Keywords—Silver nanoparticles, Acetaminophen, Carbon.

1. PENDAHULUAN

Acetaminophen (paracetamol) merupakan obat analgesik yang paling banyak digunakan oleh manusia sebagai penghilang rasa sakit atau nyeri. Akan tetapi, kelebihan mengonsumsi *acetaminophen* berdampak buruk bagi kesehatan salah satunya kerusakan pada hati [1]. Nanopartikel perak merupakan produk yang berbasis nanoteknologi yang dapat diaplikasikan sebagai katalis dan detektor dengan rumus kimia NPAg. [2,3]. Perkembangan nanopartikel perak menjadi pusat perhatian para peneliti sampai saat ini, karena memiliki sifat fisika, biologi dan kimia yang unik yang dapat digunakan dalam bidang industri, kosmetik, serta kedokteran sebagai detektor [4,5]. Ukuran NPAg berpengaruh dalam penentuan sifat optik, listrik, magnet, dan anti bakterinya, semakin besar efek anti-bakterinya maka semakin kecil ukuran partikelnya [6,7]. Salah satu keunggulan pembuatan NPAg yaitu relatif mudah untuk diproduksi, dan harganya yang cukup murah serta ramah lingkungan [8].

Berbagai metode sintesa untuk memproduksi NPAg seperti yang dilakukan oleh Masakke, dkk (2015) yaitu metode fisika atau biasa dikenal dengan *top-down* dan metode kimia atau biasa dikenal dengan *bottom-up* [7]. Akan tetapi, metode tersebut menimbulkan berbagai masalah seperti penggunaan zat pelarut beracun, mengeluarkan limbah berbahaya dan konsumsi energi yang tinggi. Khairy, dkk (2018) meneliti tentang bagaimana cara mengetahui kadar *acetaminophen* dengan memanfaatkan *ceriumoxide* NP yang dimodifikasi [9]. Akan tetapi, membutuhkan waktu yang cukup lama untuk memperoleh hasil pengujian dan berbiaya mahal.

Teknologi film tebal merupakan bagian dari proses fabrikasi elektroda dengan menggunakan metode Screen Printed Carbon Electrode (SPCE), dengan ketebalan 5 – 20 μm . Salah satu kelebihan dari teknologi film tebal yaitu mempunyai lapisan yang stabil pada tegangan yang lebih tinggi dibandingkan teknologi film tipis. Teknologi film tebal juga dapat dijadikan sebagai konduktor dari sensor [10].

Pada penelitian ini akan dilakukan fabrikasi elektroda sensor elektrokimia untuk mendeteksi *acetaminophen*. Adapun metode yang digunakan adalah teknologi film tebal yang merupakan salah satu teknik pengujian yang cukup efektif karena dapat memproduksi dengan waktu yang cukup cepat serta mudah untuk diproduksi. Dengan memanfaatkan NPAg dalam fabrikasi elektroda sensor elektrokimia diharapkan untuk meningkatkan konduktivitas pada permukaan elektroda kerja yaitu karbon.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini, yaitu *screen printing de haast*, *ultrasonic cleaner* DELTA 318H, *screen maker 300TT*, magnetik stirer, timbangan *analytical balance*, *Radiant Technology Corporation (RTC)*, *CorrTest Electrochemical Workstation*, *SEM* dan *FTIR*.

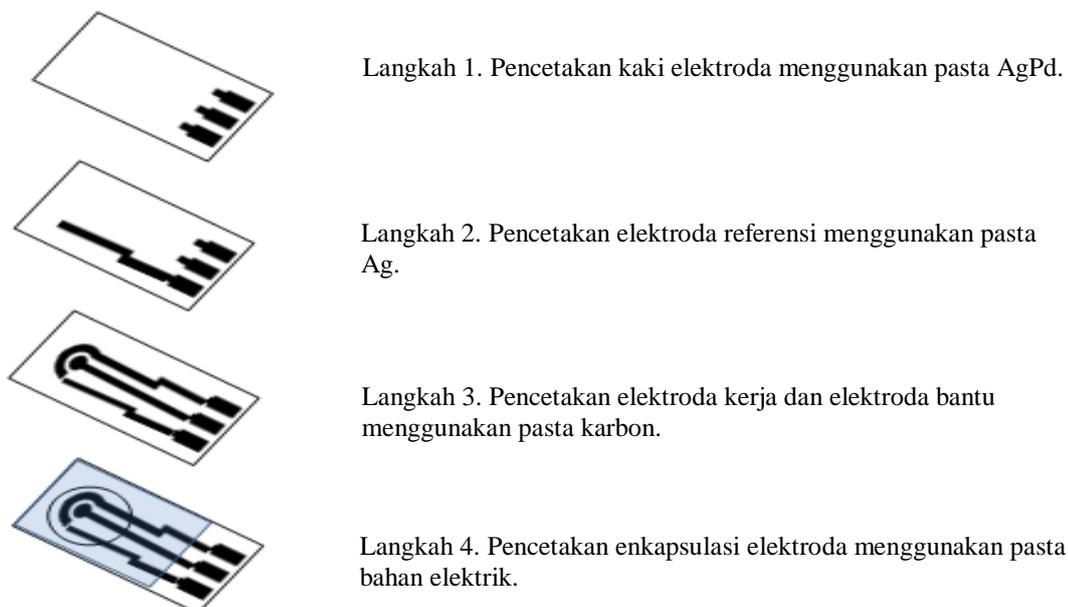
Bahan yang digunakan pada penelitian ini, yaitu AgPd, AgNO₃, *ulano 133*, Ag, C₆H₅O₇Na₃, karbon, pasta bahan elektrik, larutan KFeCN, Pt dan larutan nanopartikel perak (NPAg).

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Fabrikasi Elektroda

Proses fabrikasi elektroda sensor elektrokimia menggunakan metode teknologi film tebal terbagi atas 2 tahap yaitu tahap perencanaan dan tahap pembuatan. Pada tahap perencanaan yang dilakukan yaitu mendesain keramik, kaki elektroda, elektroda referensi, elektroda kerja, elektroda bantu, dan enkapsulasi elektroda. Adapun *software* yang digunakan

untuk mendesain adalah *CoredDraw X7*. Sedangkan untuk tahap pembuatan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema fabrikasi elektroda sensor elektrokimia.

Setelah proses tahap pencetakan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Selanjutnya dilakukan pembakaran atau *firing* elektroda sensor elektrokimia. Tujuan dari pembakaran yaitu membuat pasta yang telah dicetak pada keramik menjadi permanen sehingga ketika melakukan pembersihan pada elektroda sensor elektrokimia pasta tersebut tidak akan luntur. Setelah itu melakukan pemotongan atau *finalisasi* pada elektroda sensor elektrokimia yang telah dibuat.

2.2.2 Sintesis NPAg

Proses sintesis nanopartikel perak dilakukan dengan metode *Turkevich*. Menyiapkan 3,6 mg padatan AgNO_3 , kemudian tambahkan air suling sebanyak 20 mL ke dalam gelas beker 100 mL, kemudian stirer selama 10 menit dengan suhu 75°C dan putaran 6 rpm. Sementara distirer siapkan padatan *sodium citrate* sebanyak 50 mg, kemudian tambahkan air suling sebanyak 5 mL, gunakan alat *cleaner delta 318H* untuk melarutkan *sodium citrate* dengan air suling. Setelah larut tambahkan *sodium citrate* ke dalam larutan AgNO_3 setiap 1 menit sebanyak 1 mL. Setelah itu stirer kembali larutan dengan waktu 10 menit. Setelah distirer diamkan pada suhu ruang selama 1 jam, setelah dingin simpan di lemari pendingin dan larutan siap untuk digunakan.

2.2.3 Uji Stabilitas Elektroda Referensi Ag/AgCl

Ditambahkan 10 mL KCl dengan konsentrasi 2 M ke dalam gelas beker 50 mL dihubungkan elektroda referensi Ag/AgCl dengan elektroda pabrikan pada multimeter. Masukkan ke dalam gelas beker yang berisi larutan KCl dengan konsentrasi 2 M, elektroda referensi Ag/AgCl dan elektroda pabrikan, kemudian amati grafik yang muncul pada komputer.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Fabrikasi Elektroda

Fabrikasi elektroda sensor elektrokimia dilakukan dengan menggunakan metode teknologi film tebal. Dengan konfigurasi tiga elektroda yaitu *working electrode* (elektroda kerja), *reference electrode* (elektroda referensi) dan *counter electrode* (elektroda bantu).

Software yang digunakan untuk mendesain elektroda sensor elektrokimia adalah *CorelDRAW X7*. Gambar 2 menunjukkan hasil dari fabrikasi elektroda sensor elektrokimia.



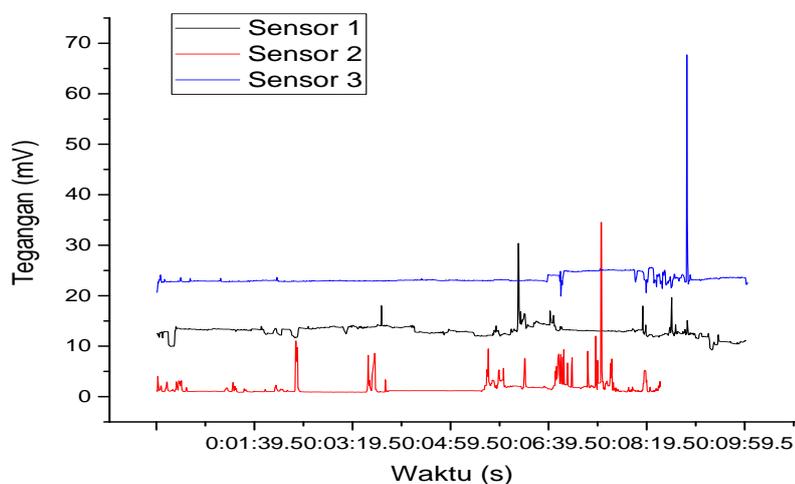
Gambar 2. Hasil fabrikasi elektroda sensor elektrokimia.

Pada proses fabrikasi elektroda sensor elektrokimia menghasilkan 10 buah elektroda sensor elektrokimia dengan perlakuan yang sama. Adapun pasta yang digunakan pada elektroda kerja dan elektroda bantu adalah pasta karbon, karena karbon bersifat *inert* dan tidak mengalami reaksi yang dapat mengganggu ketika melakukan pengukuran. Sedangkan, pasta yang digunakan untuk elektroda referensi adalah perak (Ag), karena Ag bersifat stabil dan mempunyai konduktivitas yang tinggi diantara seluruh logam [11].

3.2 Hasil Pengujian dan Karakterisasi

3.2.1 Kestabilan Elektroda Referensi

Pengujian kestabilan elektroda referensi Ag/AgCl dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui tegangan yang dihasilkan oleh elektroda referensi stabil atau tidak. Gambar 3 menunjukkan grafik kestabilan dari tiga elektroda sensor elektrokimia. Faktor kestabilan sangatlah berpengaruh terhadap pengujian yang menggunakan siklik voltametri dengan konfigurasi tiga elektroda. Adapun pengujian yang dilakukan yaitu membandingkan tegangan elektroda pabrikan terhadap tegangan yang dihasilkan oleh elektroda referensi Ag/AgCl melalui proses potensiometri menggunakan larutan elektrolit berupa KCl dengan konsentrasi 2 M.

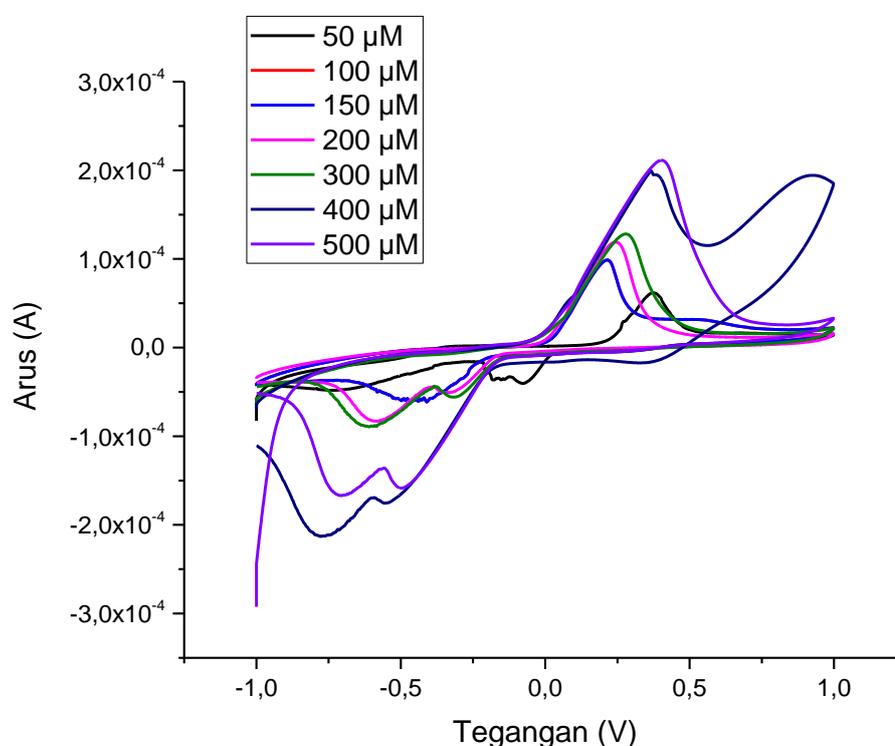


Gambar 3. Hasil uji kestabilan elektroda referensi Ag/AgCl dengan KCl 2M.

Dalam proses ini telah dilakukan pengujian tiga buah sampel dari elektroda referensi dengan beda potensial yang diperoleh. Rentang tegangan yang dihasilkan masing-masing sensor secara berurut yaitu pada rentang 10 – 30 mV, 0,94 – 35 mV dan 20 – 67 mV. Rentang waktu pengujian yang dilakukan selama ± 10 menit. Berikut merupakan grafik yang menunjukkan kestabilan dari elektroda referensi Ag/AgCl. Dari data tersebut memperlihatkan bahwa elektroda referensi Ag/AgCl yang telah dibuat memiliki tingkat kestabilan yang cukup baik dengan tegangan < 100 mV [12]. Apabila tegangan yang dihasilkan > 100 mV maka sensor tersebut tidak layak digunakan karena, pada saat pengujian sampel sensor tidak dapat bekerja dengan baik atau memunculkan banyak *noise*.

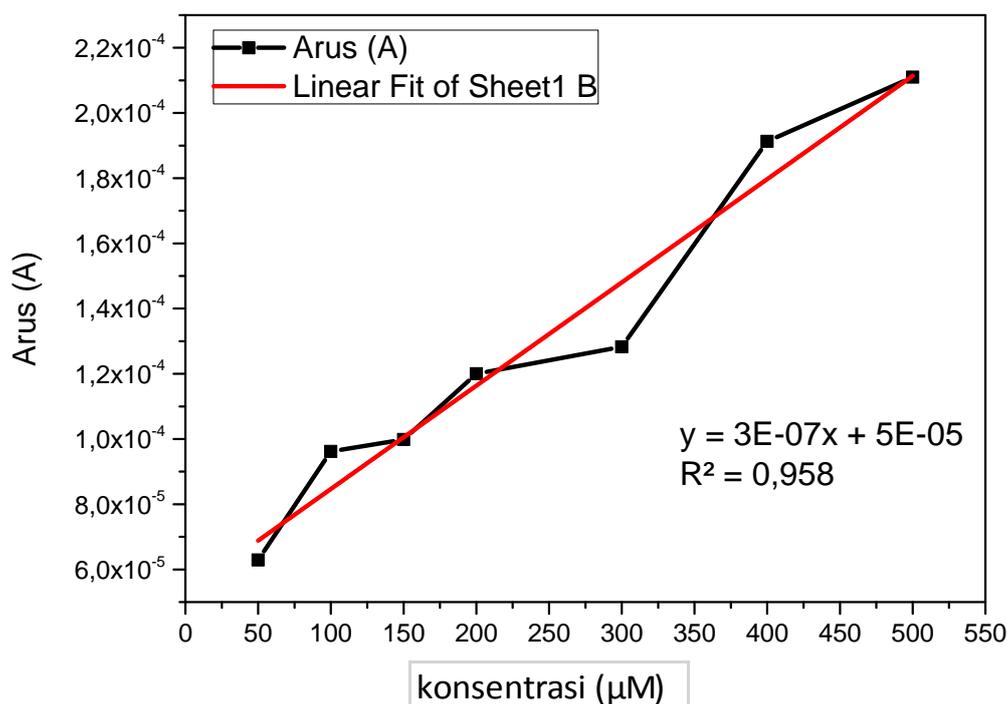
3.2.2 Hasil Uji Sampel Acetaminophen

Pengujian sampel *acetaminophen* dengan berbagai variasi konsentrasi dilakukan dengan menggunakan siklik voltametri dalam larutan KCl 0,1 M dan KFeCN 2 mM. Pada Gambar 4 menunjukkan hasil uji sampel *acetaminophen* dengan berbagai konsentrasi.



Gambar 4. Siklik voltametri *acetaminophen* dalam larutan KCL 0,1 M dan KFeCN 2 mM.

Pengujian *acetaminophen* dengan variasi konsentrasi menggunakan NPAg dilakukan pada rentang tegangan -1 hingga 1 V dengan laju pindai 100 mV/s. Dapat dilihat pada Gambar 4. peak reaksi oksidasi muncul dengan konsentrasi 50 μM pada tegangan 0,3 V dengan arus yang dihasilkan sebesar $0,05 \times 10^{-4}$ A. Pada konsentrasi 100 μM peak reaksi oksidasi muncul pada tegangan 0,25 V dengan arus yang dihasilkan sebesar $1,0 \times 10^{-4}$ A. Sehingga dapat diperhatikan penambahan larutan NPAg pada elektroda kerja sensor elektrokimia berpengaruh terhadap peningkatan arus yang dihasilkan [11, 13]. Gambar 5 menunjukkan hubungan antara konsentrasi sampel dan arus yang dihasilkan.



Gambar 5. Hubungan konsentrasi sampel dan arus yang dihasilkan dengan sensor NPAg.

Pada Gambar 5 merupakan grafik hubungan linieritas antara konsentrasi *acetaminophen* terhadap arus yang dihasilkan menggunakan sensor NPAg. Adapun persamaannya yaitu $Y = ax + b$, dimana Y = absorbansi; x = konsentrasi; a = koefisien regresi (slope); dan b = intercept [14]. Pada konsentrasi 50 μM , arus yang dihasilkan sekitar $1,09 \times 10^{-4}$ A. Pada konsentrasi 100 μM arus yang dihasilkan menurun yaitu sekitar $1,08 \times 10^{-4}$ A. Pada konsentrasi 150 μM arus yang dihasilkan meningkat sebesar $1,23 \times 10^{-4}$ A. Dapat diperhatikan bahwa konsentrasi sampel dan arus yang dihasilkan menunjukkan garis lurus atau linier. Setiap penambahan konsentrasi sampel maka arus yang dihasilkan meningkat pula. Dari grafik linieritas dapat pula diketahui sensitivitas dari sensor tersebut. Adapun persamaan dari sensitivitas yaitu [15]:

$$\text{Sensitivitas} = \frac{\text{slope}}{A} \quad (1)$$

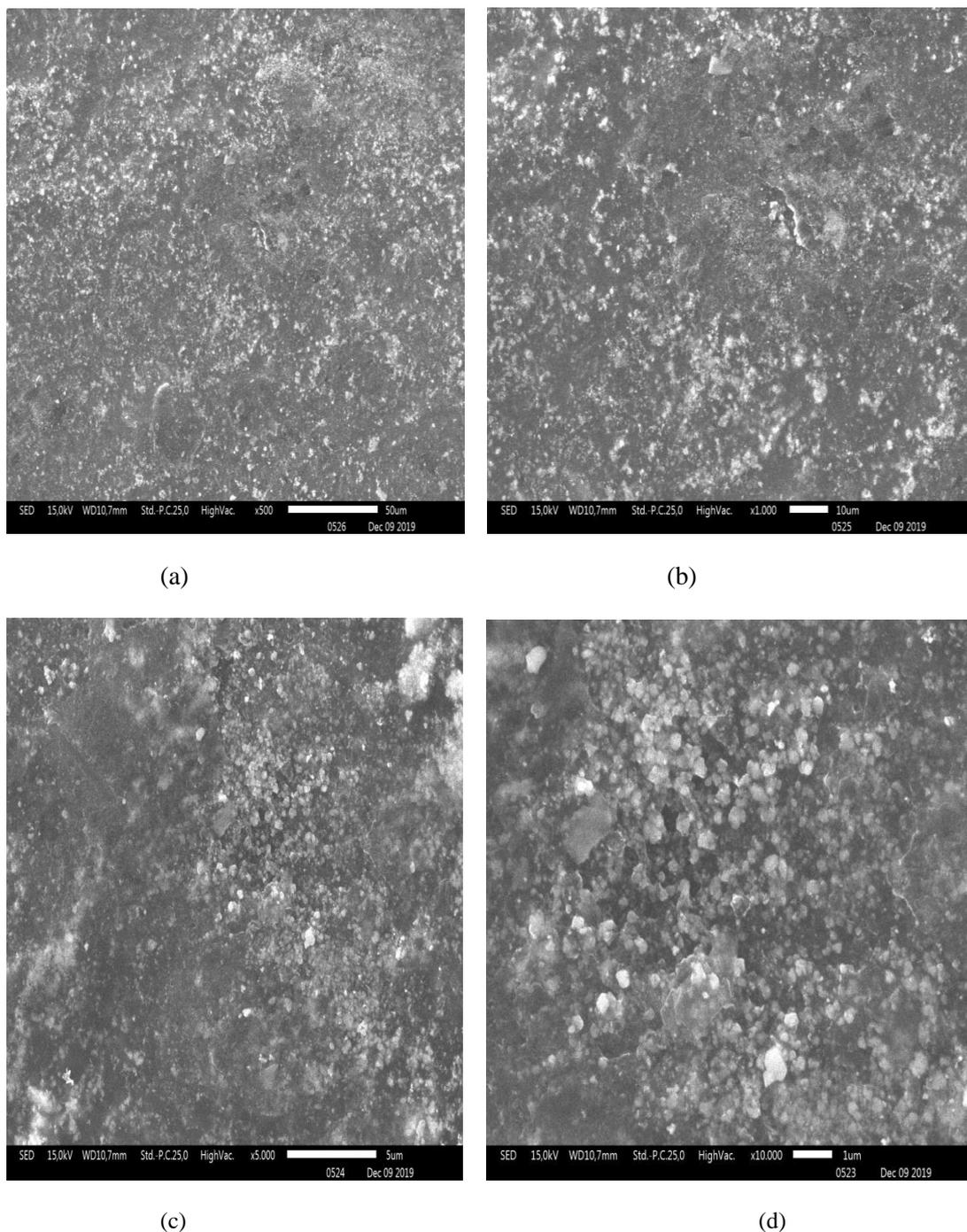
Keterangan:

Slope = kemiringan kurva standar

A = luas permukaan elektroda (cm^2)

3.2.3 Analisis Bentuk Morfologi Karbon dan NPAg

Analisis bentuk morfologi NPAg menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Karakterisasi menggunakan SEM juga dapat memberikan informasi mengenai ukuran partikel dari NPAg itu sendiri. Hasil yang diperoleh menunjukkan bentuk morfologi NPAg ditunjukkan pada Gambar 6.

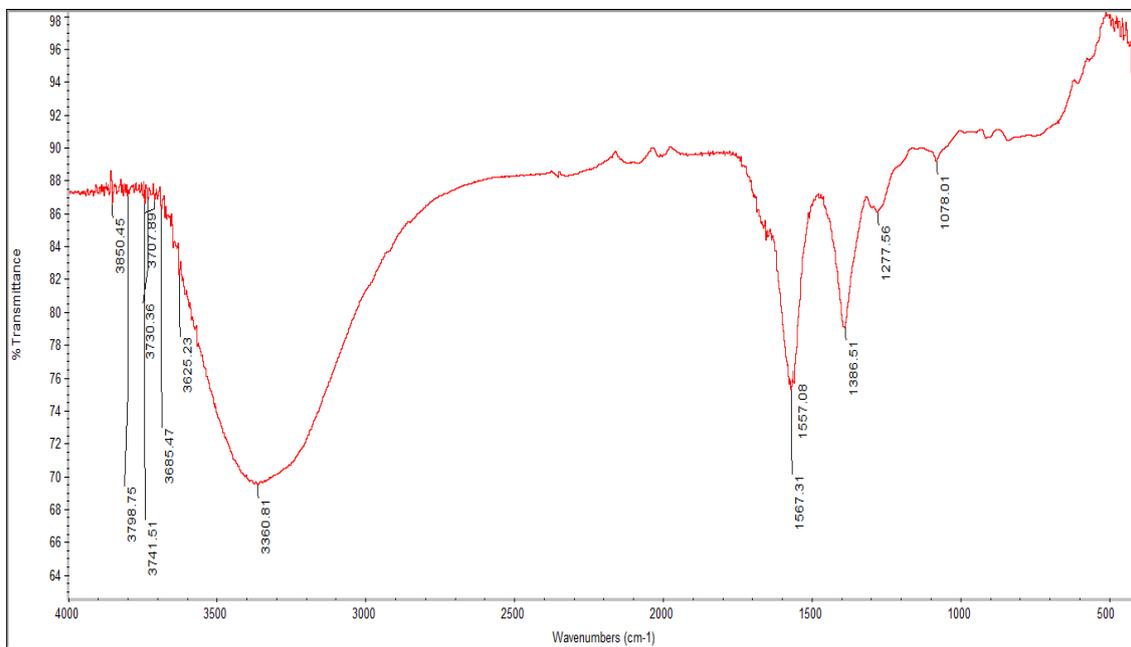


Gambar 6. Hasil data SEM NPAg (a) perbesaran 500, (b) perbesaran 1000, (c) perbesaran 1000, dan (d) perbesaran 10000.

Dapat dilihat pada Gambar 6 (a) dan (b) morfologi permukaan NPAg memiliki pori yang besar karena ukuran partikel kecil, semakin kecil ukuran partikel maka semakin besar pori yang terlihat begitupun sebaliknya, pada Gambar 6 (c) dan (d) morfologi permukaannya memiliki pori yang kecil karena ukuran partikelnya besar [16]. Permukaan yang memiliki pori yang banyak dapat menjadi tempat aseptor dengan baik dan proses transfer elektronnya dapat terjadi dengan baik [17].

3.2.4 Karakterisasi NPAg dengan FTIR

Karakterisasi NPAg dengan FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang teridentifikasi dalam NPAg. Gambar 7 menunjukkan spektrum transmitansi IR NPAg.



Gambar 7. Karakterisasi FTIR dengan NPAg

Terdapat empat gugus fungsi yang teridentifikasi pada karakterisasi FTIR dengan NPAg diantaranya gugus fungsi C-O terjadi pada bilangan gelombang 1078,01 cm^{-1} sampai 1277,56 cm^{-1} . Gugus fungsi NO_2 yang mempunyai intensitas kuat dan tipe senyawa nitro terjadi pada bilangan gelombang 1557,08 cm^{-1} sampai 1567,31 cm^{-1} . Gugus fungsi N-H yang mempunyai intensitas sedang dan tipe senyawa amina terjadi pada bilangan gelombang 3360,81 cm^{-1} . Gugus fungsi C-H terjadi pada bilangan gelombang 1386,51 cm^{-1} [18].

4. KESIMPULAN

Fabrikasi elektroda sensor elektrokimia telah berhasil dilakukan. Pengujian kinerja kestabilan elektroda referensi Ag/AgCl dengan perbandingan elektroda pabrikan, memperlihatkan bahwa elektroda referensi Ag/AgCl yang telah dibuat memiliki tingkat kestabilan yang cukup baik dengan tegangan < 100 mV. Nanopartikel perak yang disintesis dapat meningkatkan konduktivitas atau laju elektron transfer pada permukaan karbon atau elektroda kerja dengan pengujian siklik voltametri yang ditandai dengan munculnya peak oksidasi *acetaminophen* dengan rentang tegangan 0,2 hingga 0,4 mV dan arus yang dihasilkan pada setiap penambahan konsentrasi akan meningkat pula yang artinya penambahan konsentrasi berbanding lurus terhadap arus yang dihasilkan. Karakterisasi SEM menunjukkan morfologi permukaan NPAg memiliki pori yang kecil karena ukuran partikelnya yang besar sehingga porinya terlihat kecil. Sedangkan pada karakterisasi menggunakan FTIR menghasilkan empat macam gugus fungsi diantaranya gugus fungsi C-O yang mempunyai intensitas kuat, gugus fungsi C-H, gugus fungsi NO_2 , dan gugus fungsi N-H.

5. SARAN

Dari hasil penelitian ini penulis berharap akan berlanjut, dengan memanfaatkan tegangan yang sudah ada pada penelitian ini yaitu dengan cara merancang alat sensor elektrokimia berbasis mikrokontroler untuk mendeteksi *acetaminophen* atau pembuatan sensor untuk mendeteksi *acetaminophen*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PPET-LIPI yang telah menyediakan laboratorium serta alat dan bahan sehingga kegiatan penelitian ini dapat dilakukan, dan laboratorium Advanced Functional Materials (AFM) Departemen Teknik Fisika ITB yang telah menyediakan laboratorium dalam pengujian siklik voltametri.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] I. Seikhshoaie, F. Garkani dan H. Beitollahi. "An Electrochemical Acetaminophen Sensor Based on $\text{La}^{3+}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoflowers Modified Graphite Screen Printed Electrode Architecture". *Original Article*, vol. 10, no. 2, pp. 154-162, 2019.
- [2] D. Apriandanu, S. Wahyuni, S. Hadisaputro dan Harjono. "Sintesis Nanopartikel Perak Menggunakan Metode Poliol Dengan Agen Stabilisator Polivinilalkohol (PVA)". *Jurnal MIPA*, vol. 36, no. 2, pp.157-168, 2013.
- [3] A. Mazzonello, V. V. Valdramidis, C. Farrugia, J. N. Grima dan R. Gatt. "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles". *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, vol. 7, no. 3, pp. 41-49, 2017.
- [4] S. Ahmad, M. Ahmad, B. L. Swami dan S. Ikram. "A Review on Plants Extract Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles for Antimicrobial Applications: A Green Expertise". *Journal of Advanced Research*, no. 7, pp. 17-28, 2016.
- [5] S. L. A. Paluri, M. L. Edwards, N. H. Lam, E. M. Williams, A. Meyerhoefer dan I. E. P. Sizemore. "Introduction "Green" and "Nongreen" Aspects of Noble Metal Nanoparticles Synthesis: An Inquiry-Based Laboratory Experiment for Chemistry and Engineering Students". *Journal Chemical Education*, no. 92, pp.350-354, 2015.
- [6] S. Yesilot dan C. Aydin. "Silver Nanoparticles; A New Hope In Cancer Therapy?". *Eastern Journal of Medicane*, vol. 24, no. 1, pp. 111-116, 2019.
- [7] I. Ristian, S. Wahyuni dan K. I. Supardi. "Kajian Pengaruh Konsentrasi Perak Nitrat Terhadap Ukuran Partikel Pada Sintesis Nanopartikel Perak". *Indonesian Journal of Chemical Science*, vol. 3, no. 1, pp. 7-11, 2014.
- [8] M. Akter, et. al. "A Systematic Review on Silver Nanoparticles-Induced Cytotoxicity: Physicochemical Properties and Perspectives". *Journal of Advanced Research*, no. 9, pp. 1-16, 2018.
- [9] M. Khairy, B. C. Mahmoud dan C. E. Banks. "Simultaneous Determination of Codeineanditsco-Formulated Drugs Acetaminophen and Caffeine by Utilising Cerium Oxide Nanoparticles Modified Screen Printed Electrodes". *Sensors and Actuators B: Chemical*, no. 259, pp. 142-254, 2018.
- [10] N. K. Isvani, A. Mulyasuryani dan S. Prasetyawan. "Jurnal Kimia Valensi: Jurnal Penelitian dan Pengembangan Ilmu Kimia". Kinerja Biosensor Konduktometri Berbasis (Screen Printed Carbon Electrode) SPCE-Kitosan Untuk Deteksi Diazinon, Malatinon, Klorpirifos dan Profenofos, vol. 1, no. 2, pp. 83-90, 2015.
- [11] I. Seikhshoaie, F. Garkani dan H. Beitollahi. "Original Article". An Electrochemical Acetaminophen Sensor Based on $\text{La}^{3+}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoflowers Modified Graphite Screen Printed Electrode Architecture, vol. 10, no. 2. pp. 154-162, 2019.

- [12] A. Debatara, Hiskia dan R. V. Manurung. “Fabrikasi Biotransduser Dengan Metode Amperometrik Studi Awal Sensor Unsur Hara Tanah”. *Prosiding Conference on Smart-Green Technology in Electrical and Information Systems*, pp. 121-124, 2013.
- [13] K. Khaira. “Analisis Kadar Tembaga (Cu) dan Zeng (Zn) dalam Air Minum Isi Ulang Kemasan Galon di Kecamatan Lima Kaum Kabupaten Tanah Datar”. *Jurnal Saintek*, vol. VI, no. 2. pp. 116-123, 2014
- [14] A. Mulyasuryani, R. T. Tjahhanto dan R. Andawiyah. “Simultaneous Voltammetric Detection of Acetaminophen and Caffeine Base on Cassava Starch-Fe₃O₄ Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrodes”. *Journal Chemosensors*, vol. 7, no. 49, pp. 1-11, 2019.
- [15] J. C. Miller, dan J. N. Miller, 1991, *Statistic and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Six Edition. Ashford Colour Press. UK.
- [16] T. Rahman, M. A. Fadhlulloh, A. B. D. Nandiyanto dan A. Mudzakir. “Review: Sintesis Karbon Nanopartikel”. *Integr. Proses*, vol. 5, pp. 120-131, 2015.
- [17] E. Y. Lembang, dan M. M. Zakir. Sintesis Nanopartikel Perak dengan Metode Reduksi Menggunakan Bioreduktor Ekstrak Daun Ketapang, pp. 1-11, 2016.
- [18] P. Harry, dan S. T. Limbong. “Identifikasi Gugus Fungsi Senyawa Kimia Pulp Batang Pisang Berdasarkan Spektrum FTIR”. *Jurnal Teknik dan Teknologi*, vol. 12, no. 23, 2017.