

PEMBUATAN ELEKTRODA KERJA KOMPOSIT GRAPHENE OXIDE ZEOLITE UNTUK ANALISIS ASPIRIN SECARA SIKLIK VOLTAMETRI

SYNTHESIS OF COMPOSITE GRAPHENE OXIDE ZEOLITE ELECTRODE FOR ASPIRIN ANALYSIS BY CYCLIC VOLTAMMETRY

*Firma Inggriani dan Pirim Setiarso**

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

State University of Surabaya

Jl. Ketintang Surabaya (60231), telp 031-8298761

**Corresponding author, email: pirimsetiarso@unesa.ac.id*

Abstrak. Elektroda kerja komposit Graphene oxide Zeolite digunakan untuk analisis aspirin secara siklik voltametri. Graphene oxide disintesis dengan metode improved hummer dan dipilih karena sifat konduktornya yang mudah menghantarkan listrik. Zeolite disintesis dengan metode mechanical ball milling dan dipilih karena sifat absorbennya yang dapat meningkatkan sensitivitas dari elektroda. Pengukuran aspirin dengan voltametri dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu komposisi elektroda kerja dan pH . Penentuan komposisi elektroda kerja menggunakan perbandingan GO:paraffin: zeolite dengan perbandingan yaitu 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2. Penentuan pH optimum dilakukan dengan variasi pH larutan buffer sitrat pada pH 2,3,4,5,6,7. Hasil penelitian elektroda kerja komposit Graphene oxide zeolite memiliki komposisi terbaik pada perbandingan 3:2:5 dengan pH optimum larutan 4. Persen perolehan data kembali didapatkan hasil sebesar 99,612 %. Elektroda komposit Graphene oxide zeolite menunjukkan sensitivitas dan selektivitas yang baik.

Kata kunci : Aspirin, Graphene Oxide, Zeolite, Voltametri

Abstract.. The Graphene oxide-nano zeolite composite work electrode is used for cyclic aspirin analysis. Graphene oxide is synthesized with the improved Hummer methode and its chosen to easy conductors that conduct electricity. Zeolite is synthesized with a mechanical ball milling method and is chosen due to its absorbency which can increase the sensitivity of the electrode. Measurement of aspirin by voltammetry is influenced by several factors, which include the composition of working electrode and pH. Determination of the working electrode composition using the comparison of GO: paraffin: Zeolite with a ratio of 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2. Optimum pH determination is carried out by a variation of the pH of a buffer citrate solution at a pH of 2.3, 4, 6, 7. The research results of the Graphene oxide zeolite composite work electrode has the best composition at a ratio of 3:2:5 with the optimum pH of solution 4. Percent of recovery data returned by 99.612%. The Graphene oxide zeolite composite electrode shows good sensitivity and selectivity.

Keyword : Aspirin, Graphene Oxide, Zeolite, Voltammetri

PENDAHULUAN

Konsumsi obat-obatan farmasi di dunia setiap tahunnya mencapai ribuan ton baik dalam bidang kedokteran hewan, pertanian , serta pengobatan [1]. Asam asetilsalisilat atau aspirin telah menjadi salah satu jenis obat *nonsteroidal anti-inflammatory drugs* (NSAIDs) yang paling sering digunakan dan dikonsumsi di dunia dalam lebih dari 100 tahun [2]. Aspirin termasuk produk farmasi yang digunakan dalam kebutuhan obat

mencapai 35.000 per tahun [3]. Keracunan aspirin dapat menyebabkan overdosis baik secara akut maupun kronik. Pada aplikasinya penentuan kadar aspirin dalam farmasi sangat penting untuk uji kualitas produk sebelum dan selama proses produksi maupun setelah menjadi produk akhir [4],karena hal tersebut maka diperlukan teknik dan peralatan yang sangat akurat untuk mendeteksi aspirin dalam obat agar dosis penggunaanya tepat.

Metode analisis aspirin yang telah ada sejauh ini diantaranya spetrofotometri UV-VIS [5], spekroskopi massa [6] dan HPLC [7]. Namun dalam penggunaannya metode-metode tersebut memiliki banyak kekurangan antara lain waktu yang dibutuhkan lama, mudah terjadi kontaminasi, dan kurang sensitive, sehingga dibutuhkan metode lain yang lebih akurat dalam hal ini voltametri.

Voltametri dipilih karena mudah untuk preparasi sampel dalam analisis, selektivitas yang tinggi, limit deteksi yang rendah pada skala ppb, serta penggunaanya yang mudah [8].

Instrumen voltametri dalam penggunaanya mempunyai 3 elektroda yakni elektroda pembantu, elektroda kerja, dan elektroda pembanding. Elektroda kerja merupakan tempat reaksi oksidasi-reduksi terjadi [9]. Salah satu elektroda kerja yang umum digunakan dalam proses voltametri adalah elektroda pasta karbon. Elektroda pasta karbon merupakan material yang mempunyai konduktivitas listrik yang baik. Sifat konduktivitas dari karbon masih dapat ditingkatkan dengan cara mengoksidasi turunan alotrop karbon yaitu grafit menjadi *graphene oxide*.

Graphene oxide merupakan salah satu turunan alotrop dari karbon. Menurut Balandin, *et al.*, (2008) konduktivitas termal dari *graphene oxide* sebesar 5000 W/mK dengan luas permukaan 2630 m²/g [10] sedangkan karbon memiliki konduktivitas termal 25 – 470 W/mK [11] dengan luas permukaan 1000-2000 m²/g [12]. *Graphene oxide* disintesis dengan metode *improved hummer*. *Graphene oxide* memiliki kelebihan yaitu mobilitas elektron yang baik, konduktivitas termal yang baik, stabilitas kimia dan sifat mekanik yang baik [13], dalam hal konduktifitas, stabilitas serta sensitivitas *graphene oxide* dapat ditingkatkan dengan suatu material komposit.

Zeolite dipilih sebagai komposit karena dapat meningkatkan kinerja elektroda dikarenakan sifat zeolit yang dapat digunakan sebagai adsorben [14]. Selain sebagai adsorben, zeolit juga mampu memisahkan molekul berdasarkan ukuran porinya. Menurut Yulianis *et al.*, (2014) untuk meningkatkan pori-pori dan memperbesar luas permukaan pada zeolite dilakukan pengecilan ukuran zeolite hingga menjadi nano yang dapat

meningkatkan transfer electron pada elektroda kerja dengan luas permukaan yang lebih luas.

Berdasarkan pada permasalahan diatas pada penelitian ini akan dilakukan analisis aspirin dengan menggunakan elektroda kerja Graphene oxide yang dikompositkan dengan nanozeolite untuk meningkatkan sensitivitas elektroda dengan metode siklik voltametri.

METODE PENELITIAN

a. Alat

Pada penelitian ini alat-alat yang digunakan yaitu instrumen voltametri, elektroda platina, elektroda Ag/AgCl(KCl jenuh) neraca analitik, peralatan gelas, spatula, penjepit, kabel tembaga silinder polimer, amplas.

b. Bahan

Pada penelitian ini bahan-bahan yang digunakan adalah kawat tembaga, *Graphene oxide* hasil sintesis menggunakan metode *improved Hummer*, minyak parafin, zeolite hasil sintesis dengan metode top down yaitu *ball milling*, larutan KCl 5000 ppm, serbuk C₆H₈O₇.2H₂O p.a, serbuk NaC₆H₈O₇.2H₂O p.a dan serbuk aspirin p.a

PROSEDUR PENELITIAN

a. Pembuatan Elektroda Pasta Karbon

Elektroda kerja komposit *Graphene Oxide* zeolite dibuat dengan perbandingan antara *graphene oxide*:paraffin:zeolite yaitu 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2. Komposisi dari masing-masing perbandingan dicampurkan hingga rata, homogen dan terbentuk pasta kemudian campuran ini dimasukkan ke dalam elektroda yang telah diiamplas sebelumnya.

b. Penentuan Komposisi Elektroda Terbaik

Elektroda dengan berbagai variasi komposisi diuji dengan siklik voltametri dengan memasukan 10 ml larutan aspirin 50 ppm, 10 larutan KCl 5000 ppm, dan 5 ml larutan buffer sitrat pH 3 ke dalam sel voltametri. Selanjutnya dilakukan pengukuran pada arus dengan rentang potensial -2 V sampai 1 V dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100mV/detik.

c. Penentuan pH Optimum

pH dengan berbagai variasi dari pH buffer sitrat yaitu 2,3,4,5,6,7 dilakukan uji

siklik voltametri masing-masing dengan ditambahkan 10 ml larutan aspirin 50 ppm dan 10 ml larutan KCl 5000 ppm ke dalam sel voltametri. Pengukuran arus dilakukan di rentang potensial -2 V sampai dengan 1 V dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik dan menggunakan elektroda kerja komposisi terbaik hasil uji sebelumnya.

d. Penentuan Aspirin Pada Kondisi Optimum

Elektroda komposisi terbaik diuji dengan voltametri dengan dimasukan 5 ml larutan buffer sitrat pH optimum, 10 ml larutan KCl 5000 ppm, dan 10 ml larutan standar aspirin 10, 20, 30, 40, 50 ppm masing-masing ke dalam sel voltametri. Pengukuran arus dilakukan di rentang -2 V sampai dengan 1 V dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Pembuatan Elektroda Kerja Komposit Graphene Oxide-Nanozeolite

Voltametri memiliki 3 elektroda yaitu elektroda pembantu, elektroda pembanding, dan elektroda kerja. Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi. Dalam penelitian ini elektroda kerja yang digunakan yaitu elektroda komposit *graphene oxide*-nanozeolite.

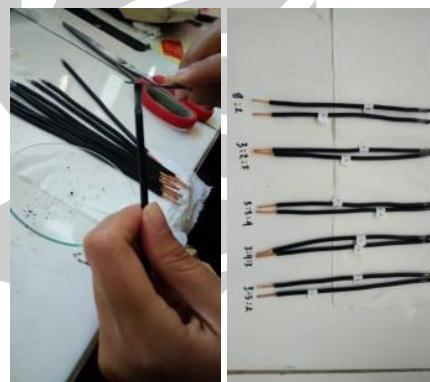
Graphene oxide dibuat dengan metode *improved hummer*, metode ini dilakukan dengan cara mengoksidasi grafit menjadi *graphene oxide* dengan bantuan larutan campuran KmNO_4 , asam sulfat, asam fosfat dan kalium permanganate.

Zeolite dibuat dengan metode *top down* yaitu mengubah ukuran material dari ukuran mikro menjadi nano. Dalam penelitian ini metode *top down* yang digunakan yaitu *mechanical ball milling* yaitu zeolite dibuat dengan cara mengaktifasi zeolite dengan asam yaitu HCl dan basa yaitu NaOH yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi dan terakhir di *milling* dengan bantuan alat *mechanical ball miliing* PM 400.

Graphene oxide merupakan konduktor yang menghasilkan listrik, paraffin digunakan sebagai perekat dalam campuran, dan zeolite digunakan sebagai

komposit yang dapat meningkatkan sensitivitas dan selektivitas elektroda kerja dengan sifatnya sebagai absorben.

Komposisi campuran dari *graphene oxide*: paraffin: zeolite yaitu 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2, masing-masing dimasukan ke dalam cawan petri diaduk secara rata, homogen, dan membentuk pasta. Campuran yang telah dihomogenkan dimasukan ke dalam badan elektroda secara manual dan ditekan hingga padat. Elektroda terbuat dari kabel tembaga dengan panjang 15 cm yang selanjutnya pada ujung bawah dikupas dengan panjang 0,5 cm sedangkan pada ujung lainnya dikupas dengan panjang 1,5 cm. Kabel tembaga tersebut permukaannya digosok sampai halus,rata, dan mengkilap. Pada bagian bawah konduktor yang telah diampelas diberi penutup ipa isolator dengan ukuran 1,7 cm. Pipa isolator berfungsi sebagai wadah pasta komposit *graphene oxide*-nanozeolite agar pasta ini tidak mudah *release*.

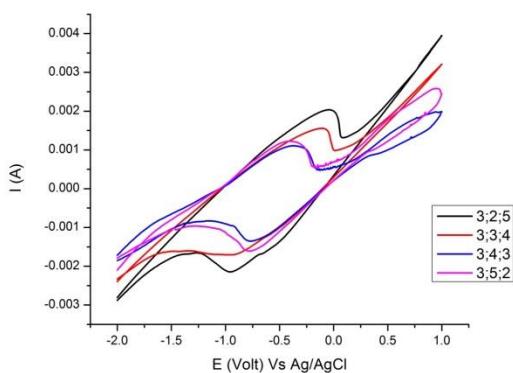


Gambar 1. A. Proses memasukan campuran *Graphene oxide*: paraffin: zeolite. B. Elektroda kerja komposit *graphene oxide* zeolite berbagai variasi

b. Penentuan Elektroda Kerja Komposisi Terbaik

Elektroda kerja komposisi terbaik ditentukan pada penelitian ini untuk memberikan informasi mengenai elektroda yang memberikan respon terbaik dalam analisis aspirin secara siklik voltametri. Penentuan elektroda terbaik ini dilihat dari puncak arus yang tertinggi dibandingkan dari berbagai variasi komposisi lainnya.

Penentuan elektroda kerja komposit *Graphene oxide* zeolite terbaik dilakukan dengan memasukan 10 ml larutan aspirin 50 ppm, 10 ml larutan KCl 5000 ppm, dan 5 larutan buffer sitrat pH 3 ke dalam sel voltametri. Selanjutnya elektroda dengan variasi komposisi *graphene oxide*:paraffin:zeolite yaitu 3:2:5; 3:3:4; 3:4:3; 3:5:2 digunakan masing-masing dengan pengukuran arus pada rentang -2 V sampai dengan 1V dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100m/detik. Pada penelitian ini dihasilkan voltamogram dengan puncak arus katodik (Ipc) paling tinggi (tanda negative menunjukan arah arus) pada variasi 3:2:5, hal ini terjadi karena semakin besar jumlah penambahan zeolite maka semakin cepat transfer elektronnya. Voltamogram variasi komposisi elektroda kerja komposit *Graphene oxide* zeolite ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2.Voltamogram variasi komposisi elektroda kerja komposit *Graphene oxide* zeolite

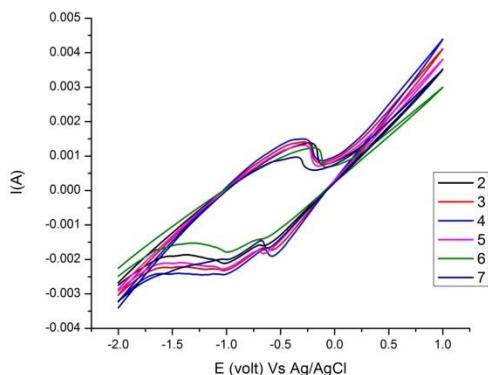
Tabel 1. Nilai Ipa dan Ipc dari variasi perbandingan elektroda kerja komposit *Graphene oxide* zeolite

Perbandingan <i>Graphene</i> <i>oxide</i> : paraffin : zeolite	Ipa	Ipc
3:5:2	0,00112962085	-0,0013605151
3:4:3	0,00123317154	-0,0016243505
3:3:4	0,00158588867	-0,0017294724
3:2:5	0,00208243978	-0,0021386233

c. Penentuan pH optimum

Penentuan pH optimum dilakukan untuk menstabilkan larutan sampel pada saat dilakukan uji siklik voltametri. Pada pH yang tidak tepat dengan larutan sampel akan mempengaruhi proses penyerapan sampel, kondisi pH yang sesuai diharapkan mampu membuat semakin banyak sampel yang terserap pada permukaan elektroda sehingga dapat voltamogram dengan puncak arus anodic dan katodik yang tinggi.

Penentuan pH optimum dilakukan dengan menggunakan elektroda komposit *Graphene oxide* zeolite komposisi terbaik yaitu 3:2:5, kemudian dimasukan 10 ml larutan aspirin 50 ppm, larutan KCl 5000 ppm, dan larutan buffer sitrat berturut-turut dengan variasi pH buffer sitrat 2,3,4,5,6,7 ke dalam sel voltametri. Pengukuran arsus dilakukan pada rentang 2 V sampai dengan 1V dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik. Pada penelitian ini dihasilkan voltamogram yang memiliki puncak arus katodik (Ipc) paling tinggi (tanda negative menunjukan arah arus) pada variasi buffer sitrat pH 4, dengan pH 2 sampai dengan pH 4 mengalami peningkatan dan pada pH 5-7 mengalami penurunan puncak arus hal ini terjadi karena ketika larutan sampel aspirin telah melewati kondisi optimum pH maka akan mengalami penurunan, sehingga kondisi optimum pH larutan terjadi pada pH 4, diperoleh hasil voltamogram pada gambar 3..



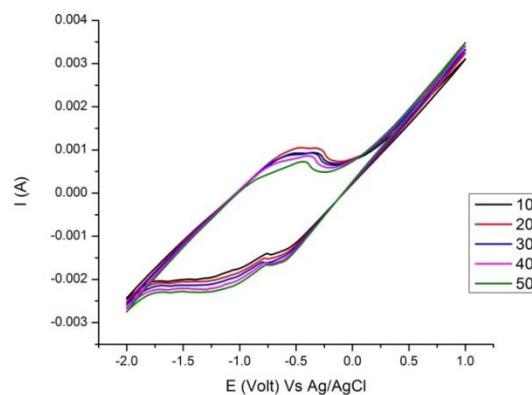
Gambar 3. Voltamogram variasi pH buffer sitrat pada pH 2,3,4,5,6,7

Tabel 2. Nilai Ipa dan Ipc dari voltamogram variasi pH buffer sitrat pada pH 2,3,4,5,6,7

pH	Ipa	Ipc
2	0,00138096192	-0,0019848455
3	0,00140589839	-0,0023305731
4	0,00150057907	-0,0024377394
5	0,00131628294	-0,0022830427
6	0,00124614911	-0,0021162406
7	9,71847905 x 10 ⁻⁴	-0,0017698151

d. Penentuan Aspirin dalam Kondisi pH Optimum

Penentuan kosentrasi aspirin dilakukan untuk mengetahui sensitivitas dari elektroda kerja komposit Graphene oxide zeolite dengan variasi 3:2:5. Penentuan kosentrasi aspirin ini dilakukan dengan memasukan 10 ml larutan standar aspirin berturut-turut dengan kosentrasi 10,20,30,40,50 ppm, 10 ml larutan KCl 5000 ppm, dan 5 ml larutan buffer sitrat pH optimum yaitu pH 4. Pengukuran arus dilakukan pada rentang beda potensial 2 V sampai dengan 1 V dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik, diperoleh hasil voltamogram pada gambar 4.

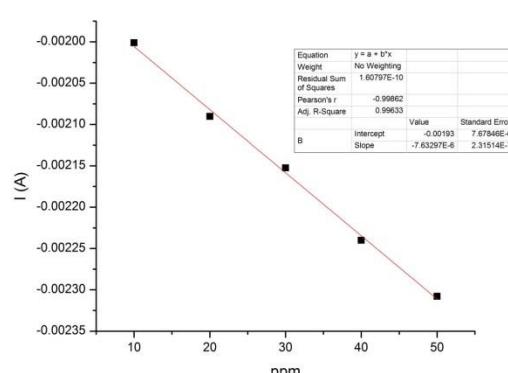


Gambar 4. Voltamogram larutan aspirin standar 10,20,30,40,50 ppm

Tabel 3. Nilai Ipa dan Ipc dari larutan standar aspirin 10,20,30,40,50 ppm

Kosentrasi (ppm)	Ipa	Ipc
10	9,36438328 x 10 ⁻⁴	-0,00200184072
20	0,00104020043	-0,00209018222
30	9,26821353 x 10 ⁻⁴	-0,00215254667
40	8,65323329 x 10 ⁻⁴	-0,00224070265
50	7,32457288 x 10 ⁻⁴	-0,00230788713

Dari gambar 4 dan tabel 3 dapat diketahui bahwa terjadi peningkatan puncak arus katodik (Ipc) yang berbanding lurus dengan bertambahnya kosentrasi larutan, sehingga dapat dibuat kurva linieritas antara nilai Ipc dibandingkan dengan kosentrasi yang ditunjukkan pada gambar 5.



Gambar 5. Kurva linieritas kosentrasi aspirin Vs Puncak arus katodik (Ipc)

Dari kurva linieritas pada gambar 5 dihasilkan regresi $R^2 = 0,99633$, dengan persamaan garis :

$y = -7,63297 \times 10^{-6} - 0,00193$. Berdasarkan persamaan garis dapat ditentukan sensitivitas elektroda melalui persen perolehan data kembali dengan memasukan nilai I_{pc} dari standar 10,20,30,40, dan 50 ppm, sehingga dihasilkan persen perolehan data kembali sebesar 99,612 % yang ditunjukan pada tabel 4.

Tabel 4. Persen perolehan data kembali standar aspirin

Konsentrasi (ppm)	I_{pc}	Konsentrasi terukur (ppm)	Recovery (%)
10	-0,00200184072	9,411	94,11
20	-0,00209182221	21,200	106
30	-0,00215254667	29,155	97,18
40	-0,00224070265	40,705	101,76
50	-0,00230788713	49,507	99,01
Rata-rata			99,612

Hasil persen perolehan data kembali yang diperoleh baik karena mendekati 100 % dan sesuai dengan penelitian Chemalaapati pada tahun 2013 tentang elektroda *Graphene oxide* yang memiliki hasil persen perolehan data kembali sebesar (96 % - 110 %).

SIMPULAN

Pada hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa

1. Elektroda kerja komposit Graphene oxide zeolite memiliki kondisi optimum pada variasi elektroda kerja 3:2:5 dengan pH optimum 4.
2. Hasil persen perolehan data kembali rata-rata dari analisis aspirin secara siklik voltametri sebesar 99,612 %.

Saran

Penelitian elektroda kerja komposit Graphene oxide zeolite dapat dilakukan penelitian lebih lanjut dengan menggunakan senyawa yang lain serta dapat dilakukan dengan komposit berbeda seperti bentonit dan kittosan.

DAFTAR PUSTAKA

1. He, Y., Weimin, H., Rogling , C., Wenli, Z., Haibon, L., & Hongdong, L. 2015. "Anodic Oxidation Of Aspirin On PbO₂, BDD And Porous Ti/BDD Electrodes: Mechanism, Kinetics And Utilization Rate". *Journal of Separation and Purification Technology*.
2. Park, J., & Eun, C. 2016. "Electrochemical Behavior and Determination of Salicylic Acid at Carbon-fiber Electrodes". *Electrochemical Acta*, 346-56.
3. Ritu, N., Singh, A., & Bajpai, D. 2012. "Aspirin: An Overview of Randomized Controlled Trials". *International Journal of Pharmacy and Science*, 2:53-67.
4. Kuntari, T., R, A., Hadiyati, N., & Baruji. 2017. "Verifikasi Metode Penentuan Asetosal dalam Obat Sakit Kepala dengan Metode Spektrofotometri UV". *Jurnal Sains dan Teknologi*, 31-40.
5. Ambadekar, S., & Barabde, G. 2014. "Comparative Study of Estimation of Asprine from Commercial Sample by UV – Visible Spectrophotometer and HPLC Method". *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 7:57-61.
6. Lacey, D., XK, Hu., A.V, Loboda, N.J, Mosey., & R.H, Lipson. 2007. "Aspirin Revealed: A Cationization Strategy For Detecting Acetylsalicylic Acid By MALDI Mass Spectrometry". *International Journal of Mass Spectrometry*, 192-198.
7. Manjunatha, P., C.C, Vidyasagar., & Y, Arthoba Nayaka. 2017. "Voltammetric Studies of Aspirin in Pharmaceutical Sample Using Ctab - Pencil Graphite Electrode". *International Journal Organic and Medicinal Chemistry*.
8. Rofiansyah, A., & Setiarso, P. 2016. "Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Zeolit untuk Analisis Cd (II) Secara Cyclic Stripping Voltammetry". *UNESA Journal of Chemistry*, 5:64-75.
9. Suprasetyo, A., & Setiarso, P. 2016. "Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Zeolit untuk Analisis Fenol Secara Cyclic Stripping Voltammetry". *UNESA Journal of Chemistry*, 5:86-93.
10. Stolerr, M., S.J, Park., Y.W, Zhu., J.H, An., & R.S, Ruoff..2008. "Graphene-Based Ultracapacitors". *Nano. Lett.* 8 page 3498-3502.
11. Azonetwork. 2002. "Graphite (C)–Classification, Properties and Applications of Graphite." (Online) <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>. Diakses pada 12 February 2019.
12. Jianchang, L., Xiangqiong, Z., Tianhui, R., & Emile, V. 2014. "The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and

- Their Application in Bio-Tribological Systems". *Lubricants*. 2:137-161.
13. Agusu, I., Mitsudo, S., Ahmad, I. O., Herianto, Fujii, Y., Ishikawa, Y., Furuya,T., & Ramdahan, L. 2017. "Transmission Characteristic of Graphene/TiO₂ Paper Measured at Ka-Band".
14. Saryati, Sutisna, Rukihati, Z, W., Wahyudianingsih, Suprapti, S., Sumarjo., Istanto., & Handayani, A. 2004. "Pembuatan Komposit Arang Aktif-Zeolit-CMC Sebagai Bahan Penyaring pada Sistem Penyediaan Air Minum". *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 15-20.
15. Balandin, A., S, Gosh., W.Z, Bao., I, Calizo., D, Teweldebrhan., F, Miaou., & C.N Lau., 2008. "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene". *Nano. Lett.* 902-907.
16. Julianis, Mahidin, & Syaifulah, M. 2017. "Adsorpsi Ion Logam Tembaga Menggunakan Nano Zeolit Alam yang Diaktivasi". *Jurnal Litbang Industri*, 61-69.
17. Cheemalapati, S., Palanisamy, S., Mani, V., & Chen, S.-M. 2013. "Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanocomposite-modified glassy carbon electrode". *Talanta*, 297-304.

