

**PENGEMBANGAN SENSOR GLUKOSA BERBASIS MATERIAL $\text{SiO}_2\text{-CuO}$
MENGGUNAKAN SCREEN PRINTED CARBON ELECTRODE (SPCE)**
**(THE DEVELOPMENT OF GLUCOSE SENSOR BASED ON $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ MATERIALS
USING SCREEN PRINTED CARBON ELECTRODE (SPCE))**

Intan Frina Utamiyanti, Barlah Rumhayati dan Ani Mulyasuryani*

Jurusian Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya, Jl. Veteran, Malang 65145 telp. (0341)
575838

*email: mulyasuryani@ub.ac.id

DOI : 10.20961/alchemy.v12i1.942

Received 03 December 2015, Accepted 17 February 2016, Published 01 March 2016

ABSTRAK

Telah dilakukan pengembangan sensor glukosa berbasis material $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ menggunakan *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE). Terdapat tiga jenis material yang digunakan untuk mendeteksi glukosa, diantaranya yaitu *Multi Wall Carbon Nanotube* (MWCNT)- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$, $\text{SiO}_2\text{-CuO(A)}$ dan $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$. Perbedaan komposisi $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (A) dan $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B) terdapat pada penambahan NaOH dalam proses sintesis $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B). Analisis untuk masing-masing material ini dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), metode voltametri siklik dan kronoamperometri. Pada analisis dengan voltametri siklik, digunakan rentang potensial -1– 1,5 V dengan elektroda pembanding Ag/AgCl pada laju pindai 100 mV/detik dan pada metode kronoamperometri digunakan 3 potensial terapan yaitu (-0,6), (-0,5) and (-0,4) V dengan durasi analisis selama 5 detik. Dari hasil analisis dengan metode SEM, voltametri siklik dan kronoamperometri didapatkan $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$ sebagai material yang terbaik dan dapat digunakan sebagai pendekripsi glukosa.

Kata kunci : glukosa, kronoamperometri, material, SEM, voltametri Siklik

ABSTRACT

The development of material-based glucose sensor $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ using Screen Printed Carbon Electrode (SPCE) had been done. Three types of materials were used to detect glucose, i.e Multi Wall Carbon Nanotube (MWCNT)- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$, $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (A) and $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B). The differences composition of $\text{SiO}_2\text{-CuO(A)}$ and $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$ occurred during the addition of NaOH in synthesis process of $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B). The prepared materials were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), cyclic voltammetry method and chrono-amperometry. Cyclic voltammetry analysis was conducted at a potential range of -1.0 - 1.5 V with Ag/AgCl as reference electrode. The scan rate was 100 mV/sec and the potential was varied at (-0.6), (-0.5) and (-0.4) V, in which the duration of each analysis was 5 second. Based on the result of analysis, whether by SEM, cyclic voltammetry and chrono-amperometry, the $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B) was found to be the best material for detection of glucose.

Keywords: chronoamperometry, cyclic voltammetry, glucose, materials, SEM

PENDAHULUAN

Sensor non enzimatik telah banyak dikembangkan oleh para peneliti. Para peneliti menggunakan logam, paduan logam serta oksida logam tertentu sebagai material modifikasi untuk mendeteksi glukosa dengan berbasis sensor non enzymatik. Untuk sensor logam telah dilakukan dengan menggunakan Nikel (Ni) (Zhao *et al*, 2007) Emas (Au) (Chuet *al*, 2012) dan nanopartikel Platina (Pt) (Bo *et al*, 2010). Untuk paduan logam telah dilakukan oleh Hui (2011) dengan menggunakan campuran Paladiun-Nikel (Pd-Ni), Cui (2007) menggunakan campuran Platina-Timbal (Pt-Pb) dan Zhao (2010) menggunakan campuran Platina-Kobalt (Pt-Co). Peneliti yang menggunakan oksida logam untuk deteksi glukosa diantaranya yaitu Bai (2011) menggunakan tembaga oksida (CuO), Cao (2011) menggunakan nikel oksida (NiO) dan Ding (2010) menggunakan kobalt oksida (Co_3O_4). Metode sintesis sensor pada penelitian tersebut menggunakan metode elektrodepositi dan pengeringan pada suhu kamar.

Pada penelitian ini akan digunakan oksida logam yaitu Tembaga Oksida (CuO) seperti yang telah dilakukan oleh Bai (2011). Namun pada penelitian ini, CuO disintesis dengan proses pengadukan dan dalam penelitian yang dilakukan oleh Bai (2011). CuO disintesis dengan proses pemanasan 120°C hingga 24 jam dengan *autoclave*. Dalam penelitian ini digunakan 3 jenis material yang akan digunakan untuk memodifikasi permukaan elektroda kerja *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE). Tiga jenis material yang disintesis diantaranya yaitu *Multi Wall Carbon Nanotube* (MWCNT)-Silikon Dioksida (SiO_2) dan Tembaga Oksida (CuO), SiO_2 -CuO(A) dan SiO_2 -CuO(B). Perbedaan komposisi pada SiO_2 -CuO(A) dan SiO_2 -CuO(B) yaitu terdapat pada penambahan NaOH dalam proses sintesis SiO_2 -CuO(B).

Multi Wall Carbon Nanotube (MWCNT) berperan sebagai material pendukung sedangkan SiO_2 selain berperan sebagai material pendukung juga berperan sebagai katalis oksidasi dalam proses deteksi glukosa. Penggunaan SiO_2 ini didasarkan pada luas permukaan yang besar dan memiliki daya adsorbsi yang tinggi (Zhang, 2010). CuO merupakan material aktif yang berperan sebagai redoks mediator untuk mengoksidasi glukosa. Selain itu, CuO juga mudah untuk disintesis, tidak beracun serta dapat disimpan. CuO memiliki sifat katalitik yang baik, sensitive dan stabil untuk mengidentifikasi glukosa (Luo, 2011).

Dalam penelitian-penelitian sebelumnya, sebagian besar elektroda kerja yang digunakan yaitu elektroda karbon kaca, tetapi dalam penelitian ini digunakan elektroda karbon *screen printed*. Penggunaan elektroda karbon kaca membutuhkan larutan analit yang sangat besar (mL), sedangkan elektroda karbon *screen printed* dapat digunakan untuk mengukur larutan analit dalam jumlah sangat kecil (μL). Ketiga jenis material ini dilapisi pada permukaan elektroda *screen printed* yang sudah diaktivasi sebelumnya dengan menggunakan NaOH. Pengujian ketiga jenis material ini dilakukan dengan menggunakan voltametri siklik, kronoamperometri dan pengamatan permukaan elektroda *screen printed* dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

METODE PENELITIAN

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE), *magnetic stirrer*, oven. Instrumen pengukuran yang digunakan adalah Potensistat/Galvanostat Uniscan PG581 yang terhubung dengan computer dan SEM. Bahan yang digunakan yaitu, *Multiwall Carbon Nanotubes* (MWCNT), Etanol (pa), *Tetraethylorthosilicate* (TEOS), ammonium pekat, akuades bebas ion, CuSO₄.5H₂O, NaOH (pa), Glukosa (pa).

Campuran yang terdiri dari 5 mL etanol, 0,125 mL *Tetraethylorthosilicate* (TEOS), 0,125 mL ammonium pekat dan 0,125 mL akuades bebas ion dalam wadah, kemudian diaduk menggunakan pengaduk *magnetic stirrer* selama 2 jam. Ditambahkan CuSO₄.5H₂O 1 M dan NaOH 0,1 M distirer kembali. Selanjutnya campuran tersebut disaring dan pellet yang didapat dicuci dengan akuades bebas ion kemudian disaring kembali dan dikeringkaan. Pellet yang sudah kering ditimbang sebanyak 5 mg dan dilarutkan dalam akuades bebas ion sebanyak 0,5 mL kemudian dihomogenkan selama 3 menit. Sehingga, didapatkan suspensi modifikasi yang siap diteteskan pada permukaan elektroda karbon *screen printed*.

Aplikasi Penentuan Glukosa

Pengaruh Jumlah Siklus Aktivasi

Sebelum dimodifikasi, elektroda *screen printed* diaktivasi permukaannya dengan menggunakan larutan NaOH 0,1 M. Jumlah siklus yang digunakan dalam proses ini bervariasi yakni 10, 20, 30, 40, dan 50 siklus. Dalam proses pengukuran digunakan larutan

analit glukosa 200 mM dalam NaOH 0,1 M. Aktivasi permukaan elektroda ini menggunakan metode voltametri siklik dengan rentang potensial yang digunakan -0,5 – 1,5 V dan metode kronoamperometri pada potensial terapan (-0,6), (-0,5) dan (-0,4) V dengan durasi waktu analisis masing-masing 5 detik.

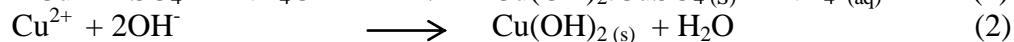
Pengaruh Jumlah Volume Suspensi Modifikasi

Setelah diaktivasi, elektroda *screen printed* diteteskan dengan material SiO₂-CuO sebanyak 5 µL, selanjutnya dikeringkan dengan oven. Variasi volume modifikasi yang digunakan yaitu 5 µL, 10 uL, 15 µL dan 20 µL. Dalam proses pengukuran, larutan yang digunakan yaitu larutan glukosa 200 mM dalam NaOH 0,1 M. Pengaruh jumlah volume suspensi modifikasi dilakukan dengan menggunakan metode voltametri siklik pada rentang potensial -0,5 – 1,5 V dan metode kronoamperometri pada potensial terapan (-0,6), (-0,5) and (-0,4) V dengan durasi waktu analisis masing-masing 5 detik.

PEMBAHASAN

Material

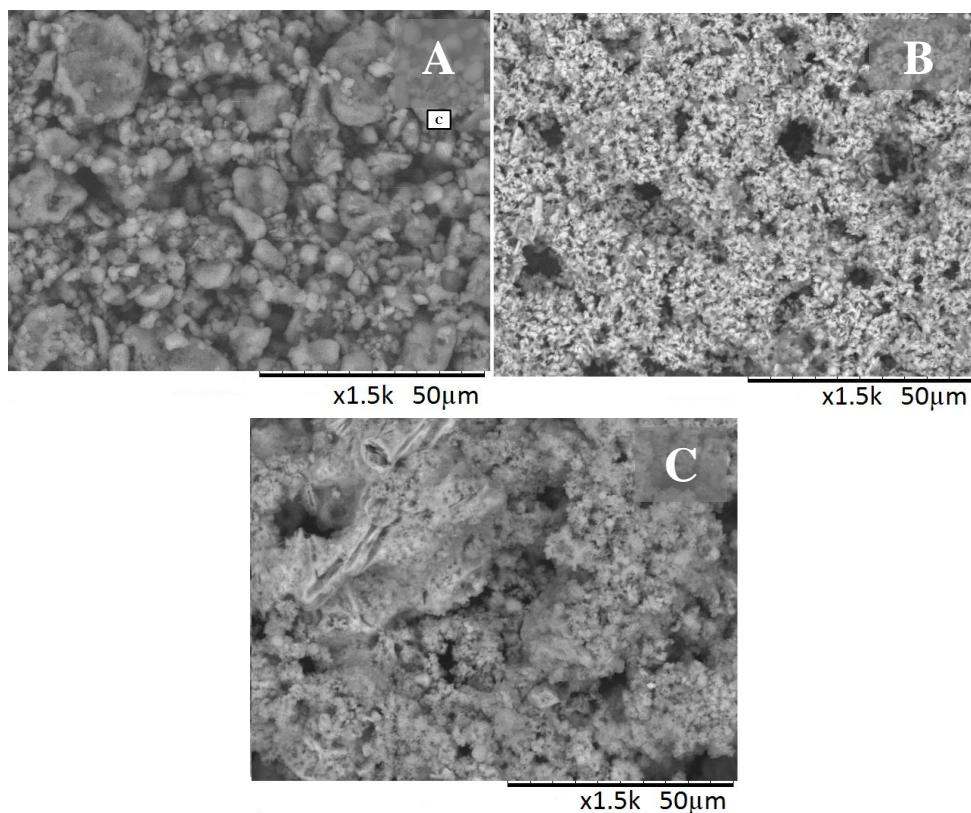
Pada penelitian ini disintesis 3 jenis material dengan perbedaan komposisi, diantaranya yaitu *Multi Wall Carbon Nanotube* (MWCNT)-Silikon Dioksida (SiO₂)-Tembaga Oksida (CuO); SiO₂-CuO(A); dan SiO₂-CuO(B). SiO₂-CuO(A) dan SiO₂-CuO(B) memiliki perbedaan komposisi dalam proses sintesis modifikasi. Dalam sintesis SiO₂-CuO(B) terdapat penambahan NaOH sedangkan dalam proses sintesis SiO₂-CuO(A) tidak dilakukan penambahan NaOH. Penambahan NaOH ini dimaksudkan untuk membentuk senyawa CuO dalam proses sintesisnya, sesuai dengan reaksi yang tercantum pada persamaan (1), (2) dan (3).



Terdapat endapan biru tembaga (II) hidroksida, dan bila dipanaskan berubah menjadi tembaga (II) oksida yang berwarna hitam karena dehidratisasi (Vogel, 1990).

Ketiga jenis material ini digunakan untuk memodifikasi elektroda kerja permukaan SPCE dengan cara melapisi permukaan elektroda kerja. MWCNT dan SiO₂ bertindak sebagai material yang digabungkan dengan material aktif CuO dalam mengidentifikasi

glukosa. Dalam penelitian ini dilakukan analisis dengan menggunakan *Scanning Electron Microcopy* (SEM) yang bertujuan untuk mengetahui permukaan dari masing-masing material. Berikut disajikan hasil SEM yang telah dilakukan pada Gambar 1.

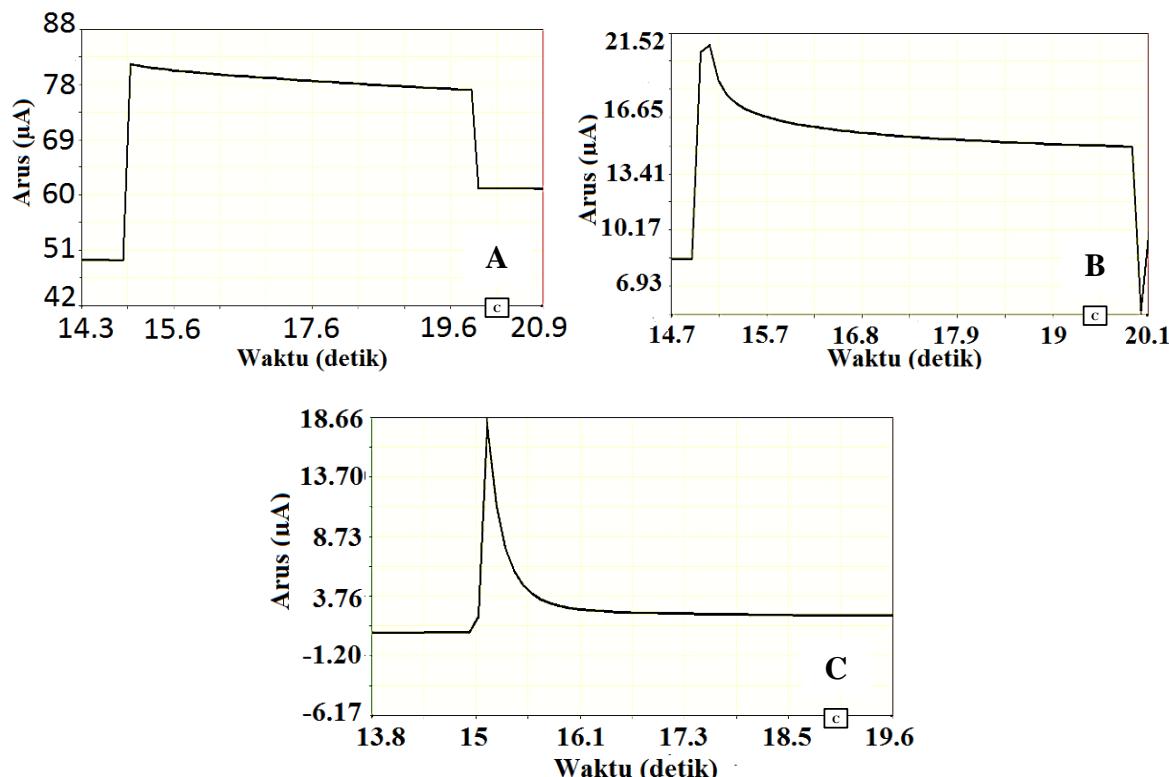


Gambar 1. Hasil analisis SEM pada material (A) MWCNT-SiO₂-CuO, (B) SiO₂-CuO(A) dan (C) SiO₂-CuO(B).

Dari hasil SEM, untuk MWCNT-SiO₂-CuO, partikel pada permukaan masih menggumpal. Hal ini dapat terjadi dimungkinkan karena kurangnya waktu pengadukan saat proses sintesis. Untuk nanopartikel SiO₂-CuO (A) partikel tidak menggumpal, dengan ukuran kecil namun permukaan kurang halus, sehingga pada permukaan elektroda pelapisannya tidak merata. Pada nanopartikel yang ketiga yaitu SiO₂-CuO (B) permukaannya sudah halus sehingga dalam proses pelapisan dapat merata pada permukaan elektroda. Selain itu, pada material SiO₂-CuO (B) menunjukkan keberadaan CuO dengan morfologi yang menyerupai bentuk jarum (ditunjukkan anak panah pada Gambar 1 C).

Dari Gambar 2, amperogram ketiga jenis material menunjukkan puncak yang dihasilkan. Untuk material MWCNT-SiO₂-CuO tidak terdapat puncak arus glukosa yang dihasilkan. Pada material SiO₂-CuO (A) terdapat arus yang terukur, tetapi intensitas arus

pada $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B) lebih tinggi. Hal ini disebabkan oleh kandungan CuO yang lebih banyak pada material $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B). Dari hasil analisis dengan menggunakan metode kronoamperometri dan SEM diketahui material yang sesuai untuk melapisi elektroda *screen printed* dalam proses deteksi glukosa adalah $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B).



Gambar 2. Amperogram pada 3 jenis material (A) MWCNT- $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B) $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (A) (C) $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B) dalam Glukosa 100 mM dalam NaOH 0,1 M.

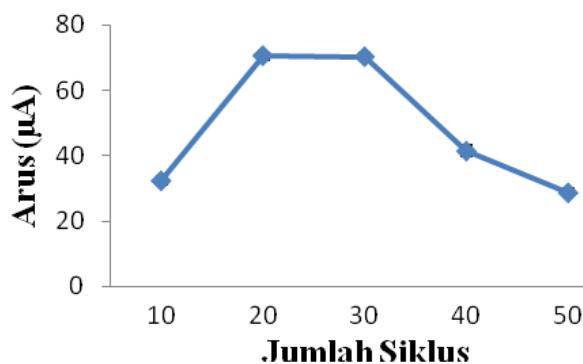
Aplikasi Dalam Penentuan Glukosa

Jumlah Siklus Aktivasi

Proses aktivasi ini dilakukan sebelum elektroda *screen printed* dilapisi material $\text{SiO}_2\text{-CuO}$ (B). Analisis jumlah siklus aktvasi ini dilakukan untuk meningkatkan arus dalam proses pendekripsi glukosa. Analisis jumlah siklus aktivasi dilakukan dengan metode voltametri siklik dan kronoamperometri. Grafik hasil pengaruh jumlah siklus aktivasi dapat dilihat pada Gambar 3.

Grafik pada Gambar 3 menunjukkan adanya pengaruh jumlah siklus aktivasi, yaitu arus meningkat seiring bertambahnya dengan jumlah siklus aktvansi elektroda *screen printed*. Arus meningkat dimulai pada jumlah siklus aktvansi 10, 20 dan 30 siklus. Proses

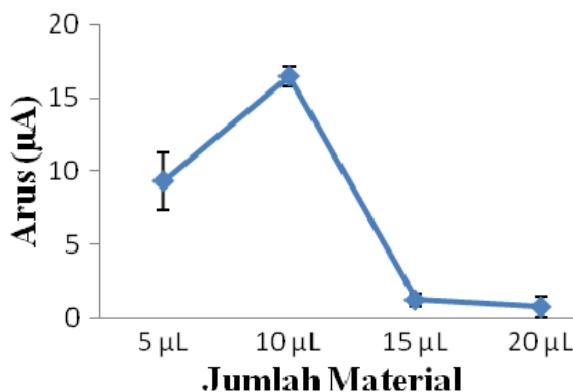
aktivasi ini dapat memperbesar pori-pori dan memperluas permukaan elektroda serta meningkatkan arus dalam proses pengukuran. Namun pada jumlah aktivasi 40 dan 50 siklus arus yang dihasilkan menurun. Hal ini dapat terjadi dimungkinkan karena adanya kerusakan yang terjadi pada permukaan elektroda *screen printed* sehingga elektroda tidak berfungsi dengan baik dalam menghasilkan arus pada proses deteksi glukosa. Sehingga jumlah siklus yang terbaik yang dapat digunakan untuk mengaktifasi permukaan elektroda *screen printed* yaitu sebanyak 20 siklus.



Gambar 3. Pengaruh jumlah siklus aktivasi dengan arus yang dihasilkan.

Jumlah Volume Modifikasi

Puncak reduksi atau puncak oksidasi dapat dipengaruhi oleh volume modifikasi yang digunakan untuk melapisi permukaan elektroda kerja. Transfer massa dalam proses elektrokimia ditentukan oleh ketebalan permukaan elektroda yang mengalami difusi terhadap analit. Sehingga, ketebalan modifikasi pada permukaan elektroda berpengaruh pada potensial dan arus yang dihasilkan saat proses pengukuran berlangsung.



Gambar 4. Grafik pengaruh jumlah volume modifikasi dengan arus yang dihasilkan.

Dalam penelitian ini digunakan 4 variasi volume modifikasi yang digunakan, diantaranya yaitu 5, 10, 15 dan 20 μL . Metode yang digunakan untuk mengukur potensial dan arus puncak reduksi pada pengaruh jumlah volume nanomaterial ini yaitu dengan menggunakan metode voltametri siklik dan kronoamperometri. Grafik hasil pengaruh jumlah volume modifikasi terhadap arus ditampilkan pada Gambar 4.

Dari Gambar 4, terdapat satu volume modifikasi yang menghasilkan arus yang paling tinggi yakni pada volume 10 μL . Arus yang dihasilkan pada volume modifikasi sebesar 5 μL yaitu 9,3 μA dan pada volume 10 μL meningkat menjadi 16,48 μA . Namun, untuk volume 10 μL dan 15 μL arus yang dihasilkan menurun. Hal ini dimungkinkan dapat terjadi karena ketebalan modifikasi yang berlebih sehingga menghambat proses terjadinya transfer elektron. Selain itu, menghambat katalis pada permukaan elektroda yang tidak dapat bekerja secara efektif dan substrat katalitik yang juga terhambat untuk menyebar menuju permukaan elektroda (Ma dan Chen, 2015).

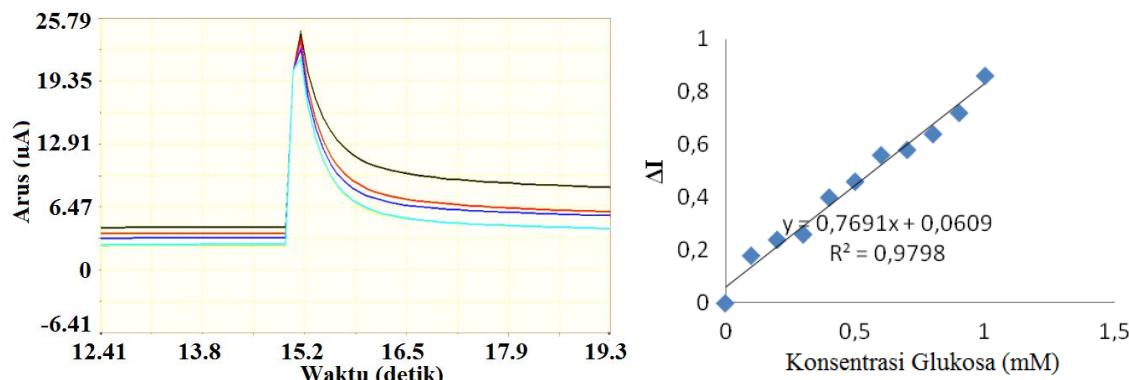
Penentuan Glukosa

Penentuan kinerja nanomaterial $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$ dilakukan dengan menggunakan metode kronoamperometri meliputi kisaran konsentrasi linier, linearitas, kepekaan dan batas deteksi. Elektroda yang telah dilapisi material $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$ digunakan untuk membuat kurva baku pada pengukuran glukosa dalam NaOH yang terdiri dari berbagai konsentrasi glukosa. Pengukuran ini dilakukan pada kondisi optimum dari jumlah siklus 20 siklus dan volume material yang digunakan untuk melapisi permukaan elektroda kerja *screen printed* yakni sebanyak 10 μL . Rentang konsentrasi yang digunakan untuk penentuan kurva baku ini yaitu 0 – 1 mM glukosa dalam 0,1 M NaOH. Berikut amperogram kurva baku dari nanomaterial $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$.

Berdasarkan amperogram pada Gambar 5 diatas, dapat dibentuk grafik kurva baku hubungan konsentrasi glukosa dalam NaOH dan selisih arus dengan blangko. Digunakan selisih arus dan blangko untuk pembuatan kurva baku ini dengan alasan agar potensial dari Cu dapat terlihat, karena dengan adanya glukosa dalam analit menyebabkan potensial Cu menjadi berkurang (terjadinya reaksi reduksi Cu). Berikut grafik kurva baku kalibrasi dari nanomaterial $\text{SiO}_2\text{-CuO(B)}$ pada analit glukosa dalam NaOH.

Dalam grafik kurva baku (Gambar 5), didapatkan hasil pembuatan kurva kalibrasi memberikan persamaan linier $y = 0,7691x + 0,0609$ dengan regresi sebesar 0,9798 mM.

Penentuan kelinieran ini menggunakan larutan analit glukosa dalam NaOH dengan variasi konsentrasi glukosa yang dimulai dari konsentrasi 0 – 1 mM dalam NaOH 0,1 M. Selain mengetahui nilai liniearitas, dalam penelitian ini juga diketahui nilai kepekaan atau sensitivitas. Nilai kepekaan dalam penelitian ini yaitu 0,7691 $\mu\text{A}/\text{mM}$ dan batas deteksi yang dihasilkan dari material SiO₂-CuO (B) sebesar 0,1607 mM.



Gambar 5. Amperogram dan Grafik Kurva Baku Material SiO₂-CuO.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan bahwa material yang dapat digunakan untuk mendeteksi glukosa yaitu material SiO₂-CuO(B). Nilai kepekaan dan batas deteksi yang dihasilkan dari material SiO₂-CuO (B) yaitu sebesar 0,7691 $\mu\text{A}/\text{mM}$ dan 0,1607 mM.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih penulis ucapan kepada Universitas Teknologi Thonburi King Mongkut, Bangkok, Thailand yang telah memberikan Internship kepada penulis, melalui Laboratorium Teknologi Sensor, Pilot Plant Development and Training Institute, Ass. Prof. Werasak Surareungchai dan Porntip Khownarumit yang telah membantu dalam penelitian ini serta Ibu Dr. Ani Mulyasuryani, MS dan Ibu Barlah Rumhayati, M.Si., Ph.D. selaku pembimbing dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bai, J., Bo, X., Luhana, C., and Guo, L., 2011, A Novel Material Based on Cupric (II) oxide/Macroporous Carbon and Its Enhanced Electrochemical Property. *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 7377-7384.
- Bo, X., Ndamanisha, J. C., Bai, J., and Guo L., 2010, Nonenzymatic Amperometric Sensor of Hydrogen Peroxide and Glucose Based on Pt Nanoparticles/ordered Mesoporous Carbon Nanocomposite, *Talanta*, vol. 82, pp. 85-91.
- Cao, F., Guo, S., Ma, H., Shan, D., Yang, S., and Gong, J., 2011, Nickel Oxide Microfibers Immobilized Onto Electrode by Electrospinning and Calcination for Nonenzymatic Glucose Sensor and Effect of Calcination Temperature on The Performance, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 2756-2760.
- Cui, H., Ye, J., Zhang, W., Li, C., Luong, J. H. T., and Sheu, F., 2007, Selective and Sensitive Electrochemical Detection of Glucose in Neutral Solution Using Platinum-Lead Alloy Nanoparticle/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Analytica Chimica Acta*, vol. 594, pp. 175-183.
- Chu, Z., Shi, L., Liu, L., Liu, Y., and Jin, W., 2012, Highly Enhanced Performance of Glucose Biosensor via in Situ Growth of Oriented Au Micro-Cypress. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 21917-21922.
- Ding, Y., Wang, Y., Su, L., Bellagamba, M., Zhang, H., and Lei, Y., Electrosyn Co₃O₄ Nanofibers for Sensitive and Selective Glucose Detection, 2010, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 542-548.
- Hui, S., Zhang, J., Chen, X., Xu, H., Ma, D., Liu, Y., and Tao, B., 2011, Study of an Amperometric Glucose Sensor Based on Pd Ni/SiNW Electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 155, pp. 592-597.
- Luo, S., Su, F., Liu, C., Li, J., Liu, R., Xiao, Y., Li, Y., Liu, X., and Cai, Q., 2011, A New Method for Fabricating a CuO/TiO₂ Nanotube Arrays Electrode and Its Application as a Sensitve Nonenzymatic Glucose Sensor, *Talanta*, vol. 86, pp. 157-163.
- Ma, X., and Chen, M., 2015, Electrochemical Sensor Based on Graphene Doped Gold Nanoparticles Modified Electrode for Detection of Diethylstilbestrol. *Sensors and Actuators B*, vol. 215, pp. 445-450.
- Vogel. 1990. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. Jakarta : PT. Kalman Media Pustaka.
- Zhang, M., Wu, Y., Feng, X., He, X., Chen L., and Zhang, Y., 2010, Fabrication of Mesoporous Silica-coated CNTs and Application in Size-Selective Protein Separation, *Journal Material Chemistry*, vol. 20, pp. 5835-5842.
- Zhao, C., Shao, C., Li, M., and Jiao, K., 2007, Flow-Injection Analysis of Glucose Without Enzyme Based on Electrocatalytic Oxidation of Glucose at a Nickel Electrode, *Talanta*, vol. 71, pp. 1769-1773.
- Zhao, F., Xiao, F., and Zeng, B., 2010, Electrodeposition of PtCo Alloy Nanoparticles on Inclusion Complex Film of Functionalized Cyclodextrin-Ionic Liquid and Their

Application in Glucose Sensing, *Electrochemistry Communications*, vol. 12, pp. 168-171.