

Pengaruh Perbedaan Pelarut Polistiren Terhadap Morfologi Lapisan Polistiren dan Sifat Viskoelastik QCM Biosensor

Susi Rahayu^{1,3)*}, Masruroh^{2,3)}, Djoko H. Santjojo^{2,3)}, Eka Rahmawati^{1,3)}, Lalu A. Didik^{1,3)}, Fadli Robiandi^{1,3)}, Setyawan P. Sakti^{2,3)}

¹⁾ Program Studi Magister Ilmu Fisika, Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya

²⁾ Jurusan Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya

³⁾ Kelompok Penelitian ASMAT

Diterima 22 Juli 2014, direvisi 29 September 2014

ABSTRAK

Penelitian ini, melakukan modifikasi permukaan QCM dengan tujuan untuk meningkatkan kinerja QCM biosensor. QCM 10 MHz dimodifikasi dengan menambahkan lapisan polistiren (Ps) pada permukaan QCM menggunakan pelarut toluena dan kloroform. Pelapisan Ps dilakukan dengan teknik *spin coating*, pengukuran nilai kekasaran dengan TMS 1200, dan uji sifat viskoelastik dengan *impedance analyzer*. Hasil uji TMS 1200 menunjukkan bahwa lapisan Ps dengan pelarut kloroform menghasilkan morfologi yang lebih kasar dan massa Ps yang terdeposisi lebih banyak dibandingkan pelarut toluena. Nilai kekasaran permukaan lapisan Ps pelarut kloroform sekitar 616,52 nm dan dengan pelarut toluena sekitar 578,9 nm. Perbedaan kekasaran permukaan lapisan Ps antara kedua pelarut dikarenakan perbedaan tekanan uap. Nilai tekanan uap pelarut kloroform adalah 0,26 atm dan toluena 0,037 atm. Hasil perhitungan dengan persamaan Sauerbrey didapatkan massa Ps yang terdeposisi dengan pelarut kloroform sekitar $2,23 \times 10^{-5} \pm 7,59 \times 10^{-7}$ gr dan dengan pelarut toluena sekitar $1,16 \times 10^{-5} \pm 9,23 \times 10^{-8}$ gr. Hasil uji sifat viskoelastik kedua lapisan menghasilkan sifat yang rigid dengan nilai impedansi 12,23 Ω , sehingga perbedaan jenis pelarut ini hanya mempengaruhi morfologi lapisan polistiren.

Kata kunci : QCM biosensor, polistiren, pelarut, morfologi, viskoelastik

ABSTRACT

In this research, a modified QCM surface was done to improve the performance of QCM biosensors. This modification is done by coating polystyrene (Ps) on a QCM with toluena and chloroform solvents. The polystyrene coating was performed using spin coating technique, the measurement of surface roughness values using non-contact topography measurement system TMS 1200, and the viscoelastic properties was analyzed by using an electrical impedance. The analysis result using TMS 1200 shows morphologies of polystyrene produced with chloroform solvent have groovier and more porous compared to the toluena solvent. The roughness values of Ps surface with chloroform and toluena is about 616.52 nm and 578.9 nm, respectively. The different surface roughness both of the solvent is caused by vapor pressure of each solvent. The vapor pressure value of chloroform solvent is 0.26 atm and toluena solvent of 0.037 atm. Moreover, using Sauerbrey equation is found mass of deposited ps produced with chloroform solvent is more than the toluena solvent. The mass of the polystyrene deposited on the surface of QCM with chloroform resulted about $2.23 \times 10^{-5} \pm 7.59 \times 10^{-7}$ g and with toluena of $1.16 \times 10^{-5} \pm 9.23 \times 10^{-8}$ g. Furthermore, viscoelastic test show both polystyrene layer are still rigid and have approximately 12.23 Ω impedance value. Therefore, the different solvents affect the surface morphologies of Ps.

Keywords : QCM biosensor, polystyrene, solvent, morphology, viscoelastic

PENDAHULUAN

*Corresponding author:
E-mail: susirahayu90@gmail.com

Biosensor merupakan perangkat analisis untuk mengenali target molekul biologi,

makromolekul dan atom yang disebut sebagai analit. Biosensor memiliki tiga komponen utama yaitu reseptor, transduser, dan sistem output [1]. Salah satu biosensor yang sering digunakan yaitu QCM. QCM (*Quartz Crystal Microbalance*) merupakan biosensor yang sensitif terhadap perubahan massa pada permukaannya. Menurut Suerbrey tahun 1957, perubahan massa yang terdeposisi berpengaruh terhadap perubahan frekuensi pada kristal. Pengaruh pembebanan massa pada QCM biosensor ini oleh Suerbrey secara matematis dituliskan sebagai berikut [2] :

$$\Delta m = -\frac{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_0^2} \cdot \Delta f \quad (1)$$

dengan Δf merupakan perubahan frekuensi (Hz), f_0 adalah resonan frekuensi dasar dari kristal (Hz), A merupakan daerah kristal yang terdeposisi (m^2), ρ_q densitas dari kristal ($2,684 \text{ g/cm}^3$), dan μ_q modulus dari kuarsa ($2,947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$). Berdasarkan penelitian yang dilakukan Kanazawa dan Gordon (1985) diperoleh fakta bahwa perubahan frekuensi pada QCM yang permukaannya kontak dengan zat cair bergantung pada densitas dan viskositas zat cair [3].

Dalam perkembangannya, QCM biosensor dapat ditingkatkan performanya dengan memodifikasi permukaan sensor. Modifikasi permukaan QCM dapat dilakukan dengan deposisi lapisan tipis pada permukaannya. Salah satu deposisi lapisan tipis yang sudah mulai dikembangkan pada QCM biosensor yaitu deposisi lapisan polistiren [2, 4]. Di dalam penelitian ini, polistiren yang dideposisi pada permukaan QCM dilarutkan menggunakan dua jenis pelarut yang berbeda. Perbedaan jenis pelarut ini akan memberikan morfologi permukaan yang berbeda.

Morfologi permukaan lapisan dapat dilihat dari kekasaran atau kehalusan permukaan yang terbentuk. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, morfologi yang lebih kasar akan memberikan kemampuan immobilisasi yang lebih baik dibandingkan yang lebih halus [2]. Morfologi yang terbentuk dapat dipengaruhi oleh jenis pelarut dan metode deposisi yang digunakan. Dalam penelitian ini menggunakan pelarut toluena dan kloroform. Kedua jenis pelarut ini memiliki parameter kelarutan dan tekanan uap yang berbeda. Perbedaan ini akan memberikan perbedaan morfologi lapisan yang

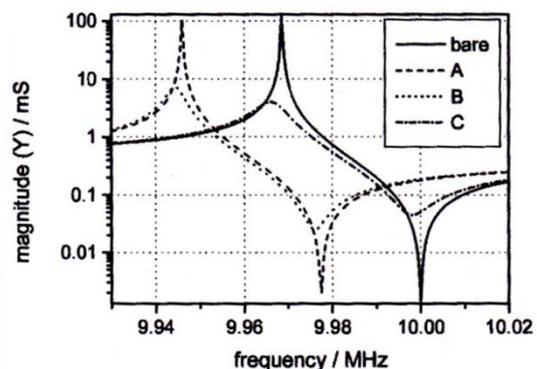
terdeposisi.

QCM yang dideposisi polistiren dapat digunakan sebagai biosensor apabila massa lapisan yang terdeposisi tidak memberikan efek viskoelastik namun harus memberikan sifat rigid pada QCM biosensor sehingga persamaan Suerbrey dapat digunakan. Dimana ketika lapisan yang terdeposisi memberikan efek viskoelastik maka getaran yang terjadi pada QCM akan teredam. Hal ini karena sifat material viskoelastik akan berusaha kembali ke bentuk semula ketika diberi tekanan atau gaya yang merubah deformasi fisinya. Sifat viskoelastik QCM muncul dari impedansi mekanik pada BVD (*Butterworth Van Dyke equivalent circuit*). Secara matematis, Granstaff dan Martin menjelaskan impedansi mekanik pada resonator dirumuskan [5] :

$$Z_m = \sqrt{(\rho_i G_i) \tanh(k_i d_i)} \quad (2)$$

$$G_i = G_i' + jG_i'' \quad (3)$$

Dimana d_i ketebalan, ρ_i densitas, k_i konstanta perambatan gelombang, G_i adalah modulus shear [3]. Sehingga besar kecilnya nilai modulus geser dari lapisan akan berpengaruh terhadap sifat viskoelastiknya. Hal ini dimodelkan oleh Behling [6] pada Gambar 1. Berdasarkan grafik pada Gambar 1 ini dapat diperoleh informasi bentuk fasa dari tiga tipe polimer seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.



Gambar 1. Pemodelan grafik hubungan antara frekuensi dengan suatu besaran untuk fasa polimer yang berbeda [6].

Tabel 1. Keterangan tiga jenis polimer terdeposisi pada QCM dengan $f=10 \text{ MHz}$ dan $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$

Sample	A	B	C
Ketetapan	Fasa glass	Rentang transisi	Fasa elastik
Modulus geser (Pa)	$10^9 + j 10^8$	$10^7 + j 10^7$	$3 \cdot 10^5 + j 10^5$

Berdasarkan pemodelan (Gambar 1) yang dijabarkan oleh Behling [6], titik A merupakan material polimer dengan fasa tegar (*glassy material/rigid*). Pada contoh polimer A ditunjukkan bahwa nilai $G_i'' < G_i'$ dan nilai G nya berkorelasi dengan nilai Z_m yang kecil. Pada Sampel C, polimer pada fasa elastik dengan nilai $G_i' \approx 10^6$ Pa dan G_i'' sebanding dengan atau kurang dari G_i' dan nilai Z_m pada fasa elastik relatif lebih besar daripada fasa *rigid*.

METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini digunakan QCM 10 MHz dengan elektroda perak. QCM di deposisi dengan lapisan polistiren pada kedua sisi elektrodanya. Lapisan polistiren terbuat dari polistiren yang dilarutkan pada pelarut. Pelarut yang digunakan yaitu toluena dan kloroform dengan konsentrasi larutan adalah 3%. Larutan polistiren dilarutkan dengan bantuan alat *ultrasonic cleanser*.

Metode yang digunakan untuk melapisi polistiren pada permukaan QCM yaitu metode *spin coating*. Sebelum dan setelah dilapisi polistiren, QCM di analisis menggunakan *impedance analyzer* dan *frekuensi counter*. *Impedance analyzer* digunakan untuk menganalisis sifat viskoelastik dari lapisan polistiren. *Frekuensi Counter* digunakan untuk mengukur frekuensi QCM sebelum dan setelah dilapisi. Morfologi dan kekasaran lapisan polistiren yang terdeposisi dianalisis menggunakan SEM dan TMS 1200 Polytec.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis morfologi lapisan polistiren dilakukan menggunakan SEM. Hasil dari analisis SEM lapisan polistiren dengan perbedaan pelarut dapat dilihat pada referensi [4]. Dimana morfologi permukaan polistiren dengan pelarut kloroform menghasilkan morfologi yang lebih kasar dibandingkan permukaan polistiren dengan pelarut toluena. Hasil analisis menggunakan SEM ini didukung dengan hasil uji kekasaran menggunakan TMS 1200 Polytec diperoleh nilai kekasaran lapisan masing-masing pelarut yaitu pada permukaan polistiren dengan pelarut kloroform 616,52 nm

dan pelarut toluena 578,9 nm. Perbedaan morfologi ini terjadi karena perbedaan kemampuan pelarut dalam melarutkan polimer dan tekanan uap pelarut [4, 7].

Kemampuan pelarut melarutkan polimer dipengaruhi oleh parameter kelarutan masing-masing pelarut. Salah satu jenis parameter kelarutan yang mempengaruhi kemampuan melarutkan yaitu parameter kelarutan karena gaya penyebaran [8]. Parameter kelarutan dari dua jenis pelarut yang digunakan adalah pelarut toluena $18,3 \text{ MPA}^{1/2}$ dan pelarut kloroform $19,0 \text{ MPA}^{1/2}$ [7]. Hal ini mengakibatkan polimer yang dilarutkan pada pelarut kloroform akan lebih cepat melarut daripada pelarut toluena.

Kemampuan suatu pelarut melarutkan polimer berkontribusi pada energi penguapan larutan, seperti yang oleh Hildebrand [9] dengan persamaan:

$$\delta = \left[\frac{\Delta E_{vap}}{V_m} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Parameter kelarutan (δ) berbanding lurus dengan energi penguapan pelarut (ΔE_{vap}) dan berbanding terbalik dengan volume molar rata-rata dalam fraksi mole (V_m). Dari hubungan persamaan diatas maka semakin besar energi penguapan pelarut maka semakin besar parameter kelarutannya begitu juga sebaliknya. Berdasarkan teori kinetik gas ideal, besarnya tekanan pada gas sebanding dengan energinya. Sehingga energi penguapan yang besar akan berkorelasi dengan tekanan uap yang besar. Oleh karena itu, besarnya energi penguapan berkorelasi dengan cepatnya pelarut tersebut menguap.

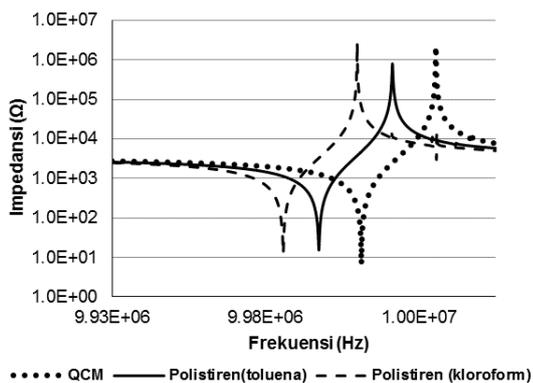
Tekanan uap pelarut mempengaruhi morfologi lapisan yang terdeposisi di permukaan QCM. Pada suhu kamar 25°C , tekanan uap toluena $0,037 \text{ atm}$ dan kloroform $0,26 \text{ atm}$. Hal ini menunjukkan kloroform tujuh kali lebih cepat menguap dibandingkan toluena [10]. Sehingga semakin cepat pelarut menguap maka semakin cepat juga polistiren mengeras yang diikuti dengan meningkatnya massa lapisan yang terdeposisi. Massa polistiren yang terdeposisi lebih banyak pada pelarut kloroform daripada toluena. Hubungan ini dapat dilihat pada tabel 2, dimana data pengukuran frekuensi dengan *frekuensi counter*.

Dari penelitian, jumlah massa polistiren yang terdeposisi pada permukaan QCM (Tabel 2) ini tidak memberikan efek viskoelastik pada QCM.

Hal ini ditunjukkan dari hasil analisis menggunakan *impedance analyzer* (Gambar 2).

Tabel 2. Hubungan antara tekanan uap pelarut dengan jumlah massa yang terdeposisi

Jenis Pelarut	Tekanan Uap (atm)	Perubahan Frekuensi (Hz)	Massa Polistiren Terdeposisi (gram)
Toluena	0.037	13381,75 ± 106,65	1.16 × 10 ⁻⁵ ± 7,96 × 10 ⁻⁸
Kloroform	0.26	25820,25 ± 909,64	2,23 × 10 ⁻⁵ ± 7,90 × 10 ⁻⁷

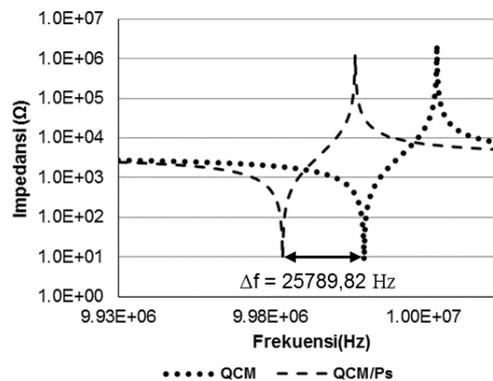


Gambar 2. Grafik viskoelastik permukaan QCM yang terdeposisi polistiren dengan perbedaan pelarut

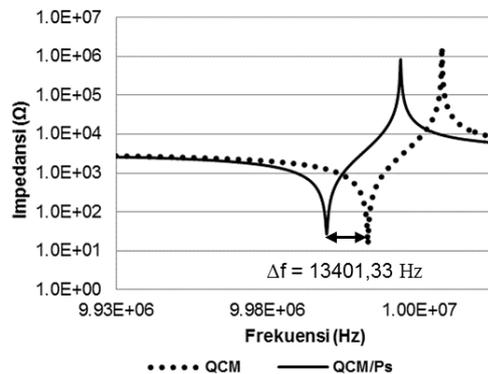
Grafik pada Gambar 2 menunjukkan bahwa puncak yang mengarah ke bawah atau menunjukkan nilai impedansi minimum disebut sebagai frekuensi *series-resonant* dan puncak mengarah keatas atau menunjukkan impedansi maksimum adalah frekuensi *parallel-resonant* (*antiresonant*). Impedansi terdiri dari impedansi real dan imajiner. Komponen real (R) berpengaruh terhadap sifat viskoelastik. Sedangkan komponen imajiner (L) berpengaruh terhadap perubahan frekuensi pada QCM.

Sifat rigid dari QCM biosensor ini diperlihatkan dari grafik (gambar 2). Dari grafik ditunjukkan bahwa pada frekuensi *series-resonant* bergeser sedikit keatas yang menunjukkan pergeseran nilai impedansi. Namun pergeseran tidak terjadi secara signifikan dan nilai impedansi pada *series-resonant* tetap relatif kecil. Dimana nilai impedansi yang kecil ini berkontribusi pada sifat polimer pada fasa rigid (persamaan 2). Dari hasil analisis, pada QCM yang terlapis polistiren pelarut kloroform nilai impedansinya 12,23 Ω dan dengan pelarut toluena

impedansinya 15,45 Ω. Bentuk grafik seperti gambar 2 dan nilai impedansi yang relatif kecil menunjukkan QCM bersifat rigid. Hal ini sesuai dengan pemodelan yang dilakukan oleh Behling (Gambar 1) [6]. Di sisi lain frekuensi *series-resonant* mengalami pergeseran ke kiri yang menjelaskan terjadinya perubahan frekuensi setelah QCM dilapisi polistiren (Gambar 3). Perubahan frekuensi ini menunjukkan terjadinya pembebanan massa pada QCM. Sehingga pergeseran yang terjadi setelah dilapisi polistiren dengan perbedaan pelarut murni pergeseran akibat pembebanan massa yang diperlihatkan pada Gambar 3(a) dan 3(b) sebagai berikut,



(a)



(b)

Gambar 3. Grafik viskoelastik permukaan QCM yang terdeposisi polistiren yang menunjukkan perubahan frekuensi dari sebelum dilapisi dan setelah dilapisi (a) Pelarut kloroform (b) Pelarut toluena

Perubahan frekuensi ini berkorelasi dengan perubahan massa polistiren yang terdeposisi. Sehingga melalui grafik viskoelastik ini juga dapat diperhitungkan massa polistiren yang terdeposisi seperti dijelaskan dalam Tabel 3. Hasil perhitungan perubahan frekuensi melalui

pengukuran menggunakan *frekuensi counter* pada Tabel 2 dan *impedance analyzer* pada Tabel 3 memberikan hasil yang tidak jauh berbeda.

Tabel 3. Perubahan frekuensi QCM setelah dilapisi polistiren berdasarkan pengujian dengan *impedance analyzer*

Jenis Pelarut	Perubahan Frekuensi (Hz)	Perubahan Massa (gram)
Toluena	13401,33 ± 92,15	$1,16 \times 10^{-5} \pm 9,23 \times 10^{-8}$
Kloroform	25789,82 ± 909,49	$2,23 \times 10^{-5} \pm 7,59 \times 10^{-7}$

Dari Gambar 3(a) dan 3(b) ditunjukkan perubahan frekuensi pada saat dilapisi polistiren dengan pelarut kloroform sekitar 25789,82 ± 909,49 Hz dan dengan pelarut toluena sekitar 13401,33 ± 92,15 Hz. Dari hasil uji sifat viskoelastik ini perubahan frekuensi berkorelasi dengan massa polistiren yang terdeposisi dengan pelarut toluena $1,16 \times 10^{-5} \pm 9,23 \times 10^{-8}$ gram dan massa polistiren yang terdeposisi dengan pelarut kloroform $2,23 \times 10^{-5} \pm 7,59 \times 10^{-7}$ gram. Dengan jumlah massa polistiren yang terdeposisi ini, QCM biosensor masih bersifat rigid. Sifat rigid ini menunjukkan tidak adanya efek viskoelastik pada QCM biosensor. Sehingga lapisan polistiren ini dapat digunakan sebagai material sensitif massa untuk QCM biosensor.

KESIMPULAN

Perbedaan pelarut mempengaruhi morfologi dan kekasaran permukaan polistiren. Morfologi lapisan polistiren dengan pelarut kloroform menghasilkan permukaan yang lebih kasar dibandingkan lapisan polistiren dengan pelarut toluena. Hasil pengukuran nilai kekasaran permukaan lapisan polistiren dengan pelarut kloroform 616.52 nm dan kekasaran permukaan polistiren dengan pelarut toluena 578,9 nm. Perbedaan morfologi dan kekasaran permukaan lapisan ini dipengaruhi oleh parameter kelarutan pelarut dan tekanan uap pelarut. Pelarut yang memiliki parameter kelarutan dan tekanan uap yang tinggi akan menghasilkan massa polistiren yang terdeposisi lebih banyak. Dimana massa polistiren dengan pelarut kloroform yang terdeposisi lebih banyak dibandingkan dengan pelarut toluena.

Pengujian sifat viskoelastik pada lapisan polistiren dengan dua jenis pelarut menghasilkan sifat rigid. Sehingga pengaruh perbedaan pelarut ini lebih terlihat pada morfologi dan kekasaran permukaan lapisan yang terbentuk serta lapisan yang terdeposisi pada QCM biosensor tidak memberi efek elastis pada massa polistiren yang terdeposisi sekitar $1,16 \times 10^{-5} \pm 9,23 \times 10^{-8}$ gram pada pelarut toluena dan $2,23 \times 10^{-5} \pm 7,59 \times 10^{-7}$ gram pada pelarut kloroform.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada DIKTI melalui DIPA No. 023.04.2.414989/2013 dan ASMAT (*Advanced System and Material Technology*) melalui DIPA Universitas Brawijaya (PHK Tema C) SK UB No: 295/SK/2013 atas bantuan dana yang diberikan untuk penelitian QCM berbasis biosensor ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. Garipcan, Caglayan, M.O dan Demirel, G. (2010). *New Generation Biosensors Based on Ellipsometry. New Perspective in Biosensors Technology and Applications*, Intech Publisher, Croatia: 197.
- [2] Sakti S.P., dkk. (2012). *Improvement of Biomolecule Immobilization on Polystyrene Surface By Increasing Surface Roughness*. Elsevier, *Biosensors & Bioelectronics* **3** : 3.
- [3] K. Kanazawa, J.G. Gordon. (1985). *Frequency of a Quartz Crystal Microbalance In Contact With Liquid*. *Anal. Chem* **57** : 1770-1771.
- [4] Masruroh, dkk. (2014.) *Solvent Effect on Morphology of Polystyrene Coating and Their Role to Improvement for Biomolecule Immobilization in Application of QCM Based Biosensor*. *Appl Mechanics and Materials*, Vols. 530-531: 54-57.
- [5] E.J. Calvo. (1997). *Quartz Crystal Impedance Studies at 10 MHz of Viscoelastic Liquids and Film*. *Faraday discuss*, 1997, **107**: 141-145.
- [6] Behling, Carsten. (1999). *The non-gravimetric Response of Thickness Shear*

Mode Resonators for Sensor Applications.
Disertasi : University of Magdeburg.

- [7] Jarusuwannapoom, Teeradech, dkk. (2005). Effect of Solvents on Electro-Spinnability of Polystyrene Solutions and Morphological Appearance of Resulting Electrospun Polystyrene Fibers. *European Polymer Journal* 41: 409-421.
- [8] D.M. Koenhen and C.A. Smolders. (1975). The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polimers by Means of Correlations with Others Physical Quantities. *Jurnal of Applied Polymer Science* 19: 1163-1179.
- [9] J.H. Hildebrand, and R.L. Scott. (1949). *Physical Properties of Polimers*. Dover 3rd : New york.
- [10] C.B. Walsh and Elias I. Franses. (2003). Ultrathin PMMA Film Spin-Coated From Toluena Solutions. *Elsevier* 423(1-2): 71-76.