

Pengaruh ketebalan lapisan polistiren terhadap kestabilan sensor QCM sebagai bioimunosenor

Eka Rahmawati^{1*}, Masrurroh²

¹Program studi pendidikan Fisika STKIP Bima

²Jurusan Fisika Universitas Brawijaya Malang

*email : rahmawatieka89@gmail.com

Abstrak - QCM telah banyak digunakan sebagai biosensor dan sensor kimia. Tingkat sensitifitas yang dimilikinya terhadap perubahan massa dari mikro meter bahkan nano meter pada permukaannya merupakan hal menarik yang dimilikinya. Terdapat banyak aspek yang dapat mempengaruhi kerja QCM ketika memiliki kontak dengan larutan. Salah satunya adalah ketebalan lapisan matriks yang menjadi lapisan biologi yang akan diimobilisasikan di atasnya. Salah satu matriks biologi yang menjadi lapisan adalah polistiren. Metode pelapisan polistiren di atas QCM sensor yakni dengan menggunakan metode spin coating. Sebelumnya polistiren dilarutkan dengan pelarut non polar: xilen dan Tetrahidrofur (THF) yang memiliki properti kimia dan fisika yang berbeda yang berpengaruh pada proses pembentukan lapisan dari polimer terlarut menjadi lapisan polimer yang kaku. Penggunaan pelarut dan konsentrasi polistiren berbeda menghasilkan ketebalan lapisan yang beragam. Selain itu ditemukan pula, terdapat perbedaan tingkat kestabilan QCM ketika terjadi kontak dengan udara dan larutan PBS pada masing-masing variasi konsentrasi polistiren yang digunakan. Sensor QCM memiliki kestabilan yang baik pada lapisan polistiren $\leq 5\%$ untuk pelarut xilen dan $\leq 3\%$ untuk pelarut THF dengan nilai tegangan peak to peak ≥ 1 V. QCM-polistiren yang stabil dapat digunakan untuk melakukan immobilisasi sebagai biosensor.

Kata Kunci: QCM, polistiren, xilen, THF, kestabilan

PENDAHULUAN

Quartz Crystal Microbalance (QCM) dengan penambahan lapisan berbahan polimer di atas kuarsanya telah banyak digunakan sebagai sensor biomolekul. Teknik *spray coating* dan *spin coating* dipilih sebagai teknik pelapisan untuk menghaluskan permukaan kuarsa Kristal dan melindungi elektroda dari oksidasi [1]. Sensor QCM memiliki sensitifitas dan selektifitas yang tinggi serta *real time* dalam memonitoring perubahan massa yang terjadi di atasnya, sehingga sangat bagus untuk terus dikembangkan [1]. Komponen Kristal kuarsa pada QCM dapat menghasilkan frekuensi alami yang akan mengalami peredaman jika diberikan massa di atasnya, seperti halnya pada sistem pegas. Penambahan massa di atas QCM akan menyebabkan penurunan frekuensi yang sebanding dengan penambahan massa tersebut.

Pelapisan bahan polimer di atas QCM sebagai biosensor dilakukan untuk menghasilkan properties penting yang berkaitan dengan properties biokimia dan properties kelistrikan dan mekanik sensor QCM. Properties biokimia untuk mengontrol

imobilisasi molekul, sedangkan properties kelistrikan dan mekanik untuk mencegah efek yang tidak diinginkan seperti penambahan konduktivitas dan kapasitansi pada sensor. Kedua hal tersebut dapat menyebabkan perubahan frekuensi resonansi yang tidak diinginkan pada sensor yang tidak berhubungan dengan respon sensor terhadap molekul target. Sedangkan properties mekanik juga perlu dikontrol untuk mencegah pemuatan mekanik pada sensor [2].

Pemanfaatan QCM sebagai biosensor sebenarnya dapat dilakukan secara langsung dengan meneteskan biomolekul secara langsung di atas kuarsa kristal QCM, namun hasil pembacaan frekuensi secara keseluruhan tidak dapat terukur secara akurat. Sehingga perlu dilakukan pelapisan di atas elektroda QCM agar dapat meningkatkan sensitifitas pengukuran. Perlu diperhatikan pula penambahan polimer harus memiliki ketebalan yang sesuai [3]. Penelitian yang dilakukan [4] menggunakan nanokomposit polidopamin-nano kristal selulosa yang dilapiskan di atas QCM menghasilkan peningkatan sensing kelembapan yang lebih sensitif karena dapat menyediakan area

penyerapan aktif yang lebih banyak. Dalam penelitian lain yang dilakukan oleh [2,5] menggunakan variasi pelarut polistiren namun dengan konsentrasi yang sama sebagai lapisan tipis yang dilapiskan di atas permukaan QCM. Diperoleh bahwa tidak ada perbedaan signifikan dari perbedaan pemilihan pelarut terhadap nilai impedansi listrik QCM hanya berpengaruh pada morfologi dan kekasaran lapisan polistiren.

Dalam aplikasinya, performan dari divais berbasis lapisan tipis banyak ditentukan oleh ketebalan dari lapisan tersebut. Penelitian yang dilakukan oleh [6] dengan menggunakan ZnPc yang dideposisikan dengan ketebalan yang berbeda di atas QCM-polistiren dihasilkan efek peredaman pada osilasi QCM bersesuaian dengan bertambahnya ketebalan ZnPc tersebut.

Ketebalan sebagai salah satu faktor yang berpengaruh terhadap performa sensor QCM perlu mendapat perhatian khusus. Oleh sebab itu akan dilakukan penelitian terkait hubungan antara ketebalan lapisan polistiren terutama yang dilarutkan dengan pelarut xilen dan tetrahidrofur terhadap kestabilan osilasi QCM.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang dilakukan ini adalah metode eksperimental di laboratorium. Penelitian ini meliputi; penyiapan sampel lapisan tipis dengan melakukan pembuatan lapisan polistiren pada substrat QCM, pengukuran frekuensi, uji SEM dan pengujian kestabilan QCM.

Bahan dan Alat

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah QCM dengan frekuensi awal 10 MHz, pelarut xilen dan Tetrahidrofur (THF), polistiren, aquades, ultrasound bath branson 2510, SEM, frekuensi counter, osiloskop, mikroskop optik, timbangan digital, micrometer avendof dan unit computer.

Pembuatan larutan polistiren

Larutan polistiren dengan variasi konsentrasi 1-7 % dibuat dengan cara melarutkan padatan polistiren dalam larutan xilen dan THF. Penentuan konsentrasi (w/v) yang digunakan berdasarkan perumusan berikut:

$$Kons (\%) = \frac{\text{massa polistiren (gr)}}{\text{volume pelarut (ml)}} \quad (1)$$

Padatan polistiren selanjutnya dimasukkan ke dalam botol dan dilarutkan dengan cairan xilen dan THF dalam keadaan botol ditutup untuk menghindari terjadinya penguapan. Untuk mempercepat proses pelarutan, maka campuran polistiren dilarutkan dengan bantuan ultrasound bath branson 2510 hingga padatan polistiren benar-benar terlarut sempurna..

Pelapisan QCM- Polistiren Dengan Metode Spin Coating.

Sebelum dilakukan pelapisan polistiren, maka dilakukan pengukuran frekuensi dan tegangan awal pada sensor QCM. Sensor QCM yang digunakan dilapisi menggunakan polimer polistiren dengan metode spin coating. Pelapisan sensor QCM menggunakan larutan polistiren dengan variasi konsentrasi 1-7% sebanyak 50 μL . Alat spin coater yang digunakan dioperasikan dengan kecepatan putar $\omega_1 = 500$ rpm dan variasi ω_2 dari 1500 hingga 4000 rpm. Pelapisan dilakukan dengan cara meneteskan 50 μL larutan polistiren tepat di tengah permukaan QCM yang sedang berputar dengan kecepatan ω_2 pada spin coater. Waktu pelapisan hingga lapisan tipis terbentuk selama 60 detik. Pelapisan dilakukan pada dua sisi QCM. QCM yang sudah terlapisi polistiren selanjutnya dikeringkan dengan cara dimasukkan ke dalam oven selama 1 jam pada suhu 100°C untuk menghilangkan sisa pelarut. Pengukuran frekuensi kembali dilakukan pada QCM-polistiren. Selain pengukuran frekuensi, juga dilakukan pengukuran VPP QCM yang sudah terlapisi polistiren dengan menggunakan osiloskop untuk mengetahui perubahan tegangan setelah dilakukan pelapisan.

Ketebalan lapisan polistiren dihitung dengan menggunakan rumus Saurbrey berikut ini :

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

Uji Kestabilan QCM

Pengujian tingkat kestabilan kristal diperlukan beberapa tahap yaitu pengukuran frekuensi dan tegangan peak to peak awal sebelum dilakukan pelapisan polistiren dan pengukuran frekuensi dan tegangan peak to peak setelah dilakukan pelapisan dan ditetesi dengan larutan PBS

(bovine serum albumine) sebanyak 70 μL di atas permukaan kristal QCM.

Uji SEM

Karakterisasi menggunakan SEM dimaksudkan untuk melihat morfologi permukaan dan ketebalan dari lapisan polistiren pada permukaan QCM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

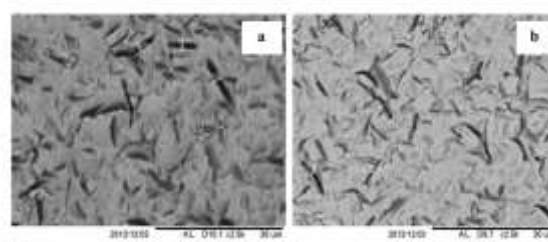
Dengan menggunakan persamaan (2) diperoleh ketebalan polistiren dengan pelarut yang berbeda adalah sebagai berikut.

Tabel 1. Pengaruh variasi konsentrasi polistiren terhadap ketebalan lapisan

kons (%)	ketebalan (μm)	
	Xilen	THF
3	0,474	0,817
4	0,605	1,42
5	0,87	3,054
6	1,046	3,163
7	1,368	3,364

Pembuatan lapisan tipis dengan metode spin coating dapat menghasilkan lapisan yang cukup rata di atas permukaan QCM. Variasi konsentrasi yang digunakan menghasilkan ketebalan lapisan polistiren di atas permukaan QCM yang berbeda. Pada tabel 1 dapat dilihat semakin besar konsentrasi maka semakin tebal lapisan polistiren yang terbentuk. Konsentrasi polistiren yang digunakan dapat mempengaruhi tingkat kehomogenan lapisan. Pada studi pendahuluan lapisan polistiren yang dihasilkan terbuat dari berbagai konsentrasi termasuk penggunaan polistiren dengan konsentrasi 1% dan 2%. Dari kedua konsentrasi tersebut dihasilkan ketebalan lapisan berturut-turut sebesar 0,104 μm dan 0,28 μm untuk pelarut xilen dan 0,151 μm dan 0,411 μm untuk pelarut THF. Namun pada pengambilan data selanjutnya lapisan polistiren yang terbuat dari konsentrasi 1% dan 2% tersebut tidak digunakan karena menghasilkan lapisan yang terlalu tipis dan kurang homogen. Selain itu, penggunaan konsentrasi yang rendah

dikhawatirkan dapat menghasilkan sedikit situs aktif sebagai tempat interaksi biomolekul pada QCM biosensor. Beberapa hal yang dapat mempengaruhi kualitas lapisan dipengaruhi oleh laju evaporasi pelarut, viskositas larutan, konsentrasi larutan, kecepatan dan waktu putar [4]. Selain itu penggunaan jenis pelarut dapat mempengaruhi ketebalan lapisan. Tekanan uap pelarut dapat mempengaruhi cepat lambatnya kecepatan menguap pelarut tersebut. Dibandingkan dengan pelarut xilen, pelarut THF dengan nilai tekanan uap lebih besar menghasilkan lapisan polistiren yang lebih tebal [4,5,7, 8].



Gambar 1: Morfologi lapisan polistiren konsentrasi 3% di atas QCM berdasarkan hasil SEM : (a) pelarut THF, (b) pelarut xilen

Pada dasarnya, polistiren merupakan bahan yang memiliki struktur yang amorf sehingga mudah dilarutkan dan mudah dalam pembentukan lapisan pada proses *spin coating*. Berdasarkan gambar 1 yang diambil dari hasil SEM lapisan polistiren dengan konsentrasi 3% dapat dilihat bahwa lapisan polistiren yang dihasilkan dengan menggunakan pelarut THF terlihat lebih kasar dengan ukuran pori yang lebih besar bila dibandingkan dengan lapisan polistiren pelarut xilen. Sehingga dapat mempengaruhi ketebalan lapisan polistiren

Hal utama yang menjadi fokus dalam penelitian ini adalah menghasilkan lapisan yang dapat meningkatkan immobilisasi dengan permukaan aktif yang lebih banyak dengan memanfaatkan polimer yaitu polistiren sebagai tempat terjadinya interaksi biomolekul dengan tetap menjaga kestabilan osilasi QCM agar tidak terjadi efek *loading* yang menyebabkan peredaman (*damping*).

Tabel 2. Nilai Tegangan Peak to Peak QCM-Polistiren pada uji kestabilan QCM

Pelarut	kons (%)	f0 (Hz)	Vpp 0 (V)	f1 (Hz)	Vpp 1 (V)	Δf (KHz)	f3 (Hz)	Vpp 2 (Hz)	Δf (KHz)
Xilen	3	10005257	7,52	9993986	7,50	11, 271	9987027	3,92	18,230
	4	10009297	7,60	9994897	7,57	14, 400	9990344	3,20	18,593
	5	10004407	7,60	9983699	7,52	20, 708	9980104	1,84	24,303
	6	10006933	7,68	9982014	7,48	24,919	9979652	0,16	27,281
	7	10005598	7,26	9973020	6,98	32,578	9971017	0,16	34,581
THF	3	10005881	7,60	9986426	7,56	19, 455	9981331	1,02	24,550
	4	10004956	7,20	9971155	7,12	33, 801	9965653	0,16	39,303
	5	10004039	7,20	9931380	7,04	72, 659	9895002	0	109,037
	6	10000003	7,60	9979803	7,3	75,200	9825611	0	174,392
	7	10010074	7,08	9988837	6,59	80,137	9610128	0	399,946

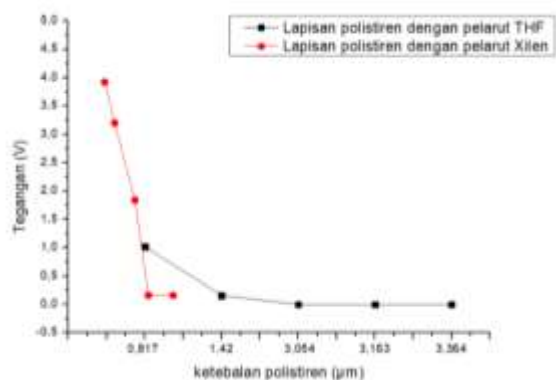
Keterangan

Vpp 0 : tegangan QCM sebelum dilapisi polistiren

Vpp 1 : tegangan QCM setelah dilapisi polistiren

Vpp 2 : tegangan QCM ketika ditetesi PBS

Dari tabel 2 dapat dilihat bahwa nilai tegangan *peak to peak* QCM menunjukkan perbedaan yang tidak signifikan baik sebelum (Vpp 0) maupun setelah dilakukan pelapisan polistiren (Vpp 1) dengan menggunakan pelarut xilen maupun THF. Namun nilai tegangan QCM (Vpp 2) menunjukkan penurunan ketika dilakukan uji kestabilan dengan meneteskan larutan PBS di atas permukaan QCM-polistiren selama ± 3000 detik. Larutan PBS merupakan larutan buffer untuk immobilisasi protein.

**Gambar 2.** Grafik perbandingan pengaruh ketebalan terhadap nilai tegangan peak to peak QCM-polistiren pada uji kestabilan QCM

Pada gambar 2 yang merupakan grafik hubungan ketebalan dan tegangan dapat dilihat bahwa QCM-polistiren yang dilarutkan dengan pelarut xilen menghasilkan osilasi yang relatif stabil walaupun konsentrasi polistiren mencapai 7%. Hal ini ditandai dengan nilai tegangan *peak to peak* > 0 V. Hal ini bisa jadi disebabkan karena lapisan yang terbentuk sangat tipis dan lebih merata. Namun tetap perlu diperhatikan bahwa QCM dengan osilasi yang baik harus memiliki tegangan *peak to peak* ≥ 1 V. Hasil yang berbeda ditunjukkan pada nilai tegangan *peak to peak* pada QCM-polistiren dengan pelarut THF, pada konsentrasi larutan 3% dan 4% masih menghasilkan tegangan *peak to peak* di atas 0 V. Namun tegangan QCM-polistiren berangsur menurun hingga bernilai 0 V ketika lapisan yang digunakan mencapai konsentrasi 5% hingga 7% dengan Δf di atas 100 KHz. Nilai tegangan *peak to peak* pada angka 0 menunjukkan bahwa QCM tidak lagi berosilasi.

Nilai tegangan *peak to peak* akhir dari QCM dapat dijadikan acuan dalam pemilihan QCM pada proses immobilisasi karena dapat menunjukkan osilasi dan kestabilan frekuensi walaupun terdapat sedikit gangguan [3]. Besarnya konsentrasi polistiren berpengaruh pada pembebanan massa di atas permukaan QCM sehingga memberikan efek dumping pada QCM itu sendiri. *Properties* mekanik pada lapisan permukaan dapat dikontrol dengan

modulus geser material, ketebalan lapisan, dan kekasaran lapisan. Modulus geser dan ketebalan lapisan harus benar-benar diperhatikan untuk menghasilkan impedansi akustik yang rendah. Semakin tebal lapisan menghasilkan peningkatan beban akustik yang menyebabkan peningkatan impedansi listrik [2].

Dari hasil penelitian ini dapat dilihat bahwa konsentrasi yang ideal untuk menghasilkan lapisan polistiren di atas QCM yang tidak menimbulkan peredaman adalah konsentrasi $\leq 5\%$ untuk pelarut xilen dan $\leq 3\%$ untuk pelarut THF dengan nilai tegangan *peak to peak* ≥ 1 V. Nilai tegangan *peak to peak* yang kecil dikhawatirkan akan menimbulkan ketidakstabilan osilasi QCM apabila dilakukan penambahan massa berupa protein ketika dilakukan proses immobilisasi berikutnya karena terjadi efek peredaman yang dapat menghambat osilasi kristal.

KESIMPULAN

Ketebalan lapisan polistiren di atas permukaan QCM dapat mempengaruhi properties listrik dan mekanik QCM. Untuk penggunaan QCM sebagai biosensor sebaiknya menggunakan konsentrasi polistiren $\leq 5\%$ untuk pelarut xilen dan $\leq 3\%$ untuk pelarut THF dengan nilai tegangan *peak to peak* ≥ 1 V. Pada penggunaan QCM-polistiren sebagai biosensor sebaiknya menggunakan konsentrasi larutan sebesar 3% agar dapat dihasilkan situs aktif sebagai matriks protein sekaligus tidak memberikan efek redaman pada QCM.

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] Jie, H., "Technical background, applications and implementation of quartz crystal microbalance systems" 65 (2006)..

- [2] Setyawan P. Sakti, Eka Rahmawati, and Fadli Robiandi, "Solvent effect on polystyrene surface roughness on top of QCM sensor", AIP Conference Proceedings 1719, 030017 (2016) <https://doi.org/10.1063/1.4943712>
- [3] Hudha, L. S., Sakti, S., & Masruroh, M. *Rancang Bangun Mini System Spin Coating Untuk Pelapisan Sensor Qcm (Quartz Crystal Microbalance)* (Doctoral dissertation, Brawijaya University), 2013.
- [4] Yao, Y., Huang, X., Chen, Q., Zhang, Z., & Ling, W., "High sensitivity and high stability QCM humidity sensors based on polydopamine coated cellulose nanocrystals/graphene oxide nanocomposite", *Nanomaterials* 10(11) (2020) 2210.
- [5] Susi rahayu, dkk., "Pengaruh Perbedaan Pelarut Polistiren Terhadap Morfologi Lapisan Polistiren dan Sifat Viskoelastik QCM Biosensor", *Natural B*, 2(4) (2014) 349-354.
- [6] Fitriani, S. W., Masruroh, M., & Sakti, S. P. *Pengaruh Ketebalan Lapisan Zinc Phthalocynnine (Znpc) Di Atas Permukaan Polistiren/qcm Terhadap Sifat Viskoelastis Berdasarkan Nilai Impedansi* (Doctoral dissertation, Brawijaya University), 2014.
- [7] Rahmawati, E., Robiandi, F., Didik, L. A., Rahayu, S., & Santjojo, D. D. H., "Pengaruh Jenis Pelarut Xilen dan Tetrahidrofuran Terhadap Ketebalan Lapisan Polistiren dengan Metode Spin Coating", *Natural B*, 2(4) (2014) 349-354.
- [8] Djoko, D. J. D. H., Didik, L. A., Rahmawati, E., Pagaga, M., Masruroh, M., & Sakti, S. P., "Solvent effect on morphology of polystyrene coating and their role to improvement for biomolecule Immobilization in application of QCM based biosensor". In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 530, pp. 54-57). Trans Tech Publications Ltd, 2014.