

PENGARUH KONSENTRASI DAN VISKOSITAS LARUTAN POLISTIREN TERHADAP MORFOLOGI PERMUKAAN DAN KETEBALAN LAPISAN ZnPc PADA PERMUKAAN QCM

Antonius Prisma J. P.¹, D. J. Djoko H. S.¹, Masruroh¹

¹Jurusan Fisika FMIPA Univ. Brawijaya

Email: prizz_crizz@yahoo.com

Abstrak

QCM adalah sensor yang sensitive terhadap perubahan massa pada permukaannya. Pada penelitian sebelumnya, telah dilakukan modifikasi permukaan QCM menggunakan polistiren dengan pelarut chloroform (Sakti, et al., 2012). Hasil penelitian tersebut menggunakan metode *air brush* dan *spin coating*. Hasil dari penelitian menunjukkan dengan teknik *air brush* menghasilkan lapisan yang lebih tebal, permukaan yang lebih kasar, dan massa yang terdepositasi juga lebih besar. Tujuan dari penelitian ini untuk mengamati pengaruh konsentrasi larutan polistiren terhadap morfologi lapisan ZnPc serta pengaruh konsentrasi larutan polistiren terhadap ketebalan lapisan ZnPc. Hasil penelitian menunjukkan penambahan nilai konsentrasi dari larutan mempengaruhi ketebalan dari lapisan yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan nilai dari viskositas larutan meningkat sebanding dengan kenaikan nilai dari konsentrasi larutan. Di samping itu, morfologi permukaan yang menggunakan konsentrasi 5% memiliki morfologi lebih kasar daripada konsentrasi yang lebih rendah. Hal ini disebabkan karena pada konsentrasi rendah, nilai viskositas larutan juga berkurang. Morfologi ini mempengaruhi ketebalan dari lapisan ZnPc yang terdepositasi pada permukaan QCM. Semakin tinggi konsentrasi larutan mengakibatkan semakin kasar permukaan polistiren yang terbentuk sehingga semakin tebal lapisan ZnPc yang terdepositasi.

Kata kunci : Viskositas, polistiren, ZnPc, deposisi

Pendahuluan

QCM (Quartz Crystal Microbalance) adalah sensor piezoelektrik yang telah banyak diaplikasikan terutama pada bidang kesehatan. QCM yang dilapisi dengan bahan tertentu banyak digunakan sebagai bioimunosenor. QCM adalah sensor pada sistem kromatografi gas [1]. Maksudnya dengan adanya penambahan massa senyawa di permukaannya dapat mengakibatkan penurunan frekuensi resonansinya. Kemudian hal ini bisa dimanfaatkan juga untuk jenis sensor lain, namun perlu diadakan modifikasi pada permukaan untuk menangkap respon yang diinginkan.

Penelitian lainnya sudah dilakukan oleh Setyawan P. Sakti [2] dimana dilakukan modifikasi permukaan dari QCM untuk meningkatkan jumlah pengikatan biomolekul. Lapisan tipis yang digunakan di atas QCM adalah polistiren dengan pelarut chloroform yang digunakan untuk mengikat BSA. Metode pelapisan polistiren yang digunakan adalah metode *spin coating* dan *air brush*. Hasil dari penelitian ini adalah permukaan polistiren dengan metode *air brush* menghasilkan permukaan lebih kasar dan mengikat lebih banyak biomolekul dengan dilihat dari perbedaan frekuensi dibandingkan metode *spin coating* namun massa yang terlapisi juga lebih besar.

Pada penelitian ini, QCM sebagai imunosenor digunakan untuk mengikat biomolekul, sehingga perlu diberikan suatu lapisan tertentu untuk mengikat / immobile

protein pada QCM. Bahan yang akan digunakan untuk mengimmobilisasi biomolekul pada penelitian ini yaitu ZnPc. Sebelum pelapisan ZnPc di atas QCM dilakukan pelapisan polistiren untuk memodifikasi tingkat kekasaran (*roughness*) dari permukaan QCM dengan tujuan untuk meningkatkan jumlah pengikatan biomolekul seperti yang telah dilakukan oleh Setyawan P. Sakti [2] dan membuat agar biomolekul yang diteteskan terjadi ikatan fisika secara adsorpsi pada proses immobilisasi [3] namun menggunakan pelarut toluena.

Pelarutan polistiren menggunakan pelarut toluena menggantikan chloroform dilakukan dengan alasan toluena memiliki nilai $\delta_{kelarutan}$ yang hampir sama dengan chloroform yaitu $\delta_{Toluena} = 18,2$ dan $\delta_{Chloroform} = 18,9$, memiliki titik didih lebih tinggi dari chloroform ($Tb_{Toluena} = 111^{\circ}C$ & $Tb_{Chloroform} = 61^{\circ}C$) juga memiliki massa jenis lebih ringan dari chloroform ($\rho_{Chloroform} = 1,498 \text{ g/ml}$ & $\rho_{Toluena} = 0,867 \text{ g/ml}$). Sehingga dari nilai $\delta_{kelarutan}$ disimpulkan bahwa polistiren lebih mudah larut dengan toluena daripada dengan chloroform, karena semakin dekat nilai $\delta_{kelarutan}$ dari pelarut & terlarut maka semakin mudah material tersebut untuk larut pada pelarut [4].

Metode

Pada pelapisan polistiren digunakan *vacuum spin coater* dan larutan polysterin dengan konsentrasi 1% hingga 5%. Toluena dipersiapkan

karena akan digunakan sebagai pelarut polistiren. Pada pembuatan larutan polistiren, digunakan perhitungan sebagai berikut:

$$1\% = \frac{1 \text{ gram Polistiren}}{100\text{ml Toluena}} = \frac{0,02 \text{ gram Polistiren}}{2\text{ml Toluena}}$$

Namun, untuk efisiensi penggunaan bahan maka jumlah toluena yang digunakan ditentukan sejumlah 2 ml dan massa polistiren menyesuaikan. Kemudian ZnPc dalam bentuk padatan (serbuk) yang akan digunakan untuk pelapisan di atas polistiren sejumlah 0,002 gram untuk satu kali evaporasi

Sebelum dilakukan pelapisan polistiren, QCM dibersihkan dengan *ultrasonic cleaner* pada chloroform lalu dipanaskan selama lima menit pada temperatur 100° C kemudian diukur frekuensinya dengan menggunakan *frekuensi counter*. Pada pengukuran dengan *frekuensi counter*, ditunggu hingga frekuensi stabil sekitar 2 – 3 menit lalu dicatat. Kemudian QCM dilapisi dengan larutan polistiren dengan kecepatan putar 3000 rpm dan konsentrasi 1% hingga 5% pada kedua sisi QCM.

Setelah dilapisi dengan polistiren, QCM dipanaskan selama satu jam pada temperatur 150° C kemudian diukur lagi frekuensinya dengan menggunakan *frekuensi counter* untuk mendapatkan nilai frekuensi yang baru. Hasil pengukuran frekuensi kemudian dilakukan perhitungan ketebalan lapisan polistiren menggunakan persamaan (5).

Hasil dari QCM yang sudah dilapisi dengan polistiren diamati permukaannya dengan mikroskop elektron. Setelah mendapatkan hasil pengamatan dari mikroskop elektron, dilakukan pengamatan dengan uji SEM untuk mengamati permukaan lapisan polistiren yang lebih jelas beserta pengukuran ketebalan lapisan polistiren. Di samping itu juga dilakukan EDX untuk mengetahui unsur-unsur apa saja yang ada pada lapisan tersebut.

QCM yang sudah dilapisi dengan polistiren, dilakukan pelapisan ZnPc di atas polistiren dengan menggunakan evaporator. Pada deposisi menggunakan evaporator, digunakan parameter tegangan 1 volt, proses vakum chamber satu jam, dan lama deposisi dua menit.

Hasil dari QCM yang sudah terlapis oleh polistiren dan ZnPc dipanaskan selama 5 jam pada temperatur 150° C kemudian diamati dengan uji SEM untuk melihat lapisan ZnPc yang terbentuk di atas polistiren. Kemudian dilanjutkan dengan EDX untuk mengetahui unsur yang terdapat pada lapisan tersebut.

Hasil dan Pembahasan

Pengukuran dan perhitungan ketebalan lapisan menggunakan metode perubahan frekuensi seperti yang dilakukan Bryan D. Vogt [5] menggunakan persamaan berikut yang kemudian diturunkan sebagai berikut.

$$\Delta f = \left[\frac{-2f_o^2}{A\sqrt{\rho_q G_q}} \right] \Delta m \quad (1)$$

di mana:

$$\Delta m = \rho \Delta V$$

$$\Delta m = \rho \cdot A \cdot \Delta h$$

sehingga dapat disubstitusikan menjadi:

$$\Delta f = \left[\frac{-2f_o^2}{A\sqrt{\rho_q G_q}} \right] \rho \cdot A \cdot \Delta h \quad (2)$$

$$\Delta f = \left[\frac{-2f_o^2}{\sqrt{\rho_q G_q}} \right] \rho \cdot \Delta h \quad (3)$$

$$\Delta h = \left[\frac{\sqrt{\rho_q G_q}}{-2f_o^2} \right] \rho \cdot \Delta f \quad (4)$$

Dalam persamaan ini nilai dari ρ_q , ρ dan G_q bernilai tetap, sehingga:

$$\Delta h = - \left[\frac{\Delta f}{2f_o^2} \right] \quad (5)$$

keterangan:

Δh = Penambahan Ketebalan (mm)

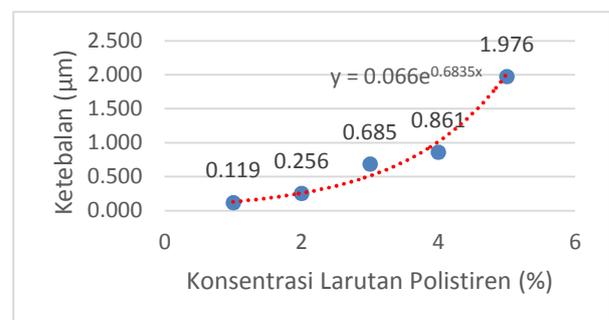
Δf = Perubahan Frekuensi (Hz)

f_o = Frekuensi Awal QCM (Hz)

Δm = Perubahan Massa (gram)

$\rho_q G_q$ = densitas dan modulus shear dari QCM

Data hasil pengukuran kemudian dihitung ketebalan lapisan polistiren dengan menggunakan persamaan (5) dan didapatkan hasil pada grafik 1:



Grafik 1: Grafik Hubungan Konsentrasi Larutan Terhadap Ketebalan Lapisan Polistiren

Peningkatan ketebalan lapisan disebabkan oleh viskositas larutan dimana konsentrasi larutan meningkat maka terjadi peningkatan nilai viskositas. Hubungan antara konsentrasi dan viskositas ini dapat dilihat pada persamaan (6) berikut [6]:

$$\mu = ke^{0,26c} \quad (6)$$

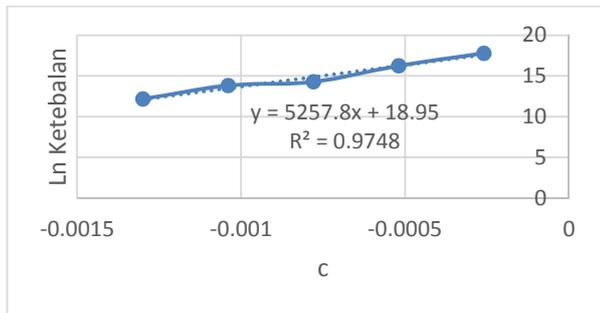
di mana: μ = viskositas Pa s
 c = konsentrasi (g/desiliter)

Persamaan di atas menunjukkan hubungan di mana viskositas larutan berbanding lurus secara eksponensial dengan konsentrasi larutan itu sendiri. Perbedaan konsentrasi mengakibatkan perbedaan viskositas dari larutan. konsentrasi. Kemudian, viskositas sendiri berbanding lurus terhadap ketebalan lapisan yang terbentuk. Hubungan ini seperti pada persamaan Emslie (7) yang digunakan Huang [7].

$$h^2 = \frac{h_0^2}{(1 + \frac{4\omega^2 h_0^2 t}{3\eta})} \quad (7)$$

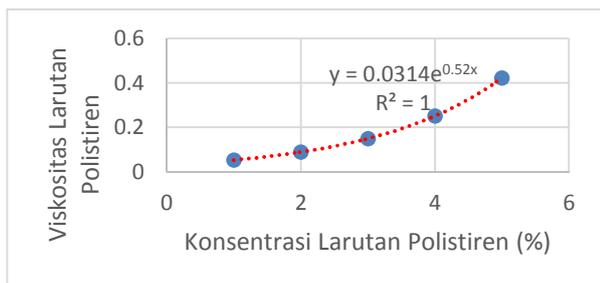
Kemudian pada persamaan (6) terdapat nilai konstanta k dan untuk mendapatkan nilai tersebut dapat dilakukan dengan menurunkan persamaan (7) dan didapatkan hasil pada persamaan (8).

$$\ln\left(\frac{h_0^2}{h^2} - 1\right) = \ln\left(\frac{4}{3} \frac{\omega^2 h_0^2 t}{k}\right) - 0,026c \quad (8)$$



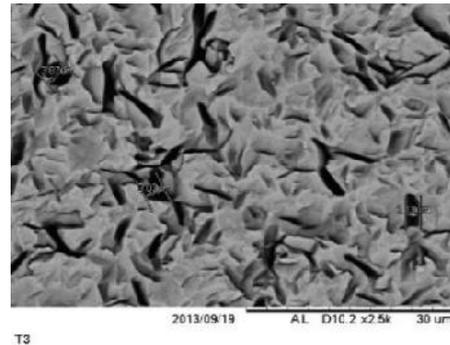
Grafik 2: Hubungan Antara ln c Terhadap ln Ketebalan

Dari grafik di atas dapat ditentukan nilai k sebesar $3,136 \times 10^{-5}$.



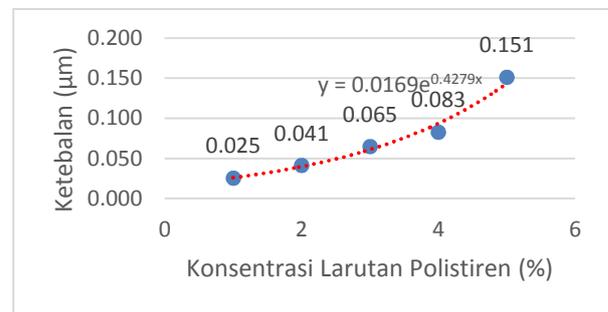
Grafik 3: Hubungan Konsentrasi Larutan Polistiren Terhadap Viskositas Larutan Polistiren

Viskositas adalah kestabilan suatu larutan atau fluida untuk mempertahankan keadaannya akibat adanya gesekan internal pada fluida [8]. Sehingga akibat kestabilan ini, saat larutan diputar pada *spin coater*, maka lapisan yang dibentuk dengan menggunakan konsentrasi rendah lebih tipis dan rongga yang terbentuk lebih besar diameternya, sedangkan pada konsentrasi yang lebih tinggi terbentuk lapisan yang lebih tebal dan rongga yang terbentuk lebih kecil diameternya. Morfologi lapisan polistiren dapat dilihat pada gambar 1:



Gambar 1: Foto SEM Morfologi Lapisan Polistiren dengan Konsentrasi Larutan 3%

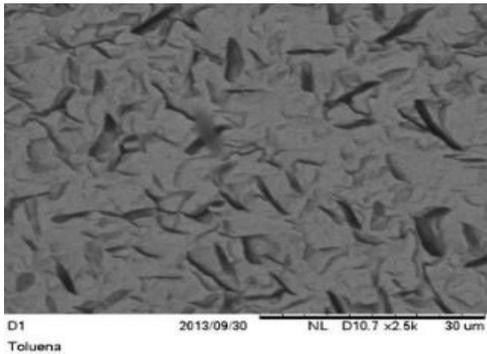
Setelah dilakukan pelapisan polistiren di atas QCM, kemudian dilakukan pelapisan ZnPc di atas polistiren. Pelapisan ZnPc menggunakan evaporator dengan parameter waktu vakum 60 menit, tegangan 1 volt, dan waktu deposisi 120 detik. Setelah dideposisi dilakukan *annealing* selama lima jam dan dilakukan pengukuran frekuensi. Kemudian dari hasil pengukuran frekuensi dapat dilakukan perhitungan ketebalan lapisan ZnPc menggunakan persamaan (5). Hasil perhitungan ketebalan lapisan ZnPc dapat dilihat pada grafik 3:



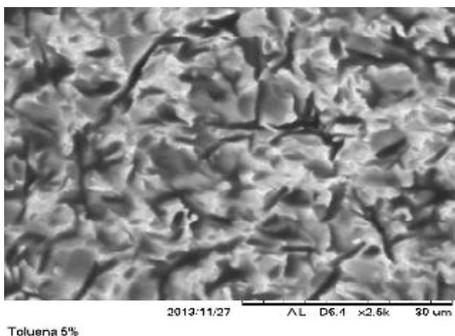
Grafik 4: Grafik Hubungan Konsentrasi Larutan Polistiren terhadap Ketebalan Lapisan ZnPc

Meningkatnya ketebalan lapisan ZnPc ini dipengaruhi oleh ketidakrataannya lapisan polistiren yang terbentuk, sehingga ZnPc yang terbentuk semakin tebal akibat ZnPc yang mengisi celah

semakin bertambah jumlahnya. Kesimpulan ini sebanding dengan hasil uji SEM.



Gambar 2: Foto Uji SEM Morfologi Lapisan Polistiren dengan Konsentrasi 3% yang sudah dilapisi ZnPc



Gambar 3: Foto Uji SEM Morfologi Lapisan Polistiren dengan Konsentrasi 5% yang sudah dilapisi ZnPc

Dengan membandingkan kedua foto tersebut dapat menjelaskan bahwa ZnPc yang dilapiskan di atas polistiren mengisi rongga yang terdapat pada lapisan polistiren terlebih dahulu setelah itu baru mengisi bagian yang lainnya. Hal ini bisa dilihat pada gambar bahwa daerah yang gelap lebih terfokus pada sekitar rongga dibandingkan pada daerah lainnya.

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian, diambil kesimpulan bahwa perubahan konsentrasi larutan berbanding lurus dengan perubahan ketebalan lapisan polistiren yang terbentuk. Hal ini disebabkan karena konsentrasi larutan mempengaruhi nilai viskositas dari larutan polistiren. Semakin tinggi konsentrasi dari larutan maka viskositas dari larutan tersebut meningkat juga. Hal ini bisa dilihat pada grafik 1.

Viskositas dari masing-masing konsentrasi larutan juga mempengaruhi ketebalan dari lapisan ZnPc. Semakin tinggi viskositas larutan maka rongga yang terbentuk pada lapisan polistiren juga bertambah dimana ZnPc yang dideposisikan di atasnya mengisi rongga-rongga tersebut sehingga lapisan ZnPc yang terbentuk semakin tebal seperti pada grafik 4 dan hasil uji SEM gambar 2 dan gambar 3.

Daftar Pustaka

- [1] Rivai, M. (2009). Implementasi Sensor Quartz Crystal Microbalance pada Sistem Kromatografi Gas.
- [2] Sakti, S. P., Santjojo, D. D., Saputri, S. N., & Aulanni'am. (2012). Improvement of Biomolecule Immobilization on Polystyrene Surface by Increasing Surface Roughness. *Biosensors & Bioelectronics*, 1-5.
- [3] Sakti, S. P., Hauptmann, P., Zimmermann, B., Buhling, F., & Ansorge, S. (2001). Disposable HSA QCM-immunosensor for Practical Measurement in Liquid. *Sensors and Actuators*, 257 - 262.
- [4] Brandrup, J. (1999). *Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [5] Vogt, B. D., Wen-li, W., White, C. C., & Lin, E. K. (2004). Effect of Film Thickness on the Validity of the Sauerbrey Equation for Hydrated Polyelectrolyte Films. *J. Phys. Chem B*, 12685-12690.
- [6] G., L. G., & P., F. G. (1978). Viscosity Increase in Concentrated Sugar Solutions And Molasses Due To Dextrans. *Forty-Fifth Conference*, 119-126.
- [7] Huang, Y.-y., & Chou, K.-S. (2003). Studies on the spin coating process of silica films. *Ceramics International*, 485-493.
- [8] Giancoli, D. C. (2001). *Fisika: Edisi Kelima*. Jakarta: Erlangga.