

Studi Struktur Mikro Lapisan Asam Stearat di atas Permukaan Sensor Quartz Crystal Microbalance (QCM)

Nurramdaniyah^{1,4)*}, Masdiana Padaga,³⁾ D. J. Djoko H. Santjojo^{2,4)}, Setyawan P. Sakti^{2,4)}, Masruroh^{2,4)}

¹⁾ Program Magister Ilmu Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

²⁾ Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

³⁾ Jurusan Peternakan, Fakultas Peternakan, Universitas Brawijaya

⁴⁾ Kelompok Penelitian Advanced System and Materials Technology (ASMAT) Universitas Brawijaya

Diterima 22 Agustus 2017, direvisi 23 Oktober 2017

ABSTRAK

Pengembangan pelapisan permukaan biosensor berbasis sensor QCM menggunakan bahan polimer akan menentukan bagaimana permukaan ketika berinteraksi dengan lingkungannya terutama pada saat proses immobilisasi terhadap biomolekul. Lapisan asam stearat digunakan sebagai lapisan matrik immobilisasi karena asam stearat mempunyai sifat polar dan non-polar sehingga mampu berinteraksi dengan biomolekul. Lapisan asam stearat dideposisi di atas permukaan polistiren dengan menggunakan metode Evaporasi vakum. Studi struktur mikro lapisan asam stearat dilakukan untuk menentukan kemungkinan lapisan asam stearat yang terdposisi digunakan sebagai lapisan matrik. Studi struktur mikro lapisan asam stearat pada penelitian ini dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk menentukan morfologi permukaan asam stearat. Struktur kristal asam stearat di tentukan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan gugus fungsi asam stearat yang terdposisi di tentukan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Hasil uji SEM menunjukkan serat berbentuk batang yang mengindikasikan lapisan asam stearat. Hasil uji XRD terdapat puncak spektrum pada sudut $2\theta = 26, 66^\circ$ yang mengindikasikan kristal asam stearat sedangkan hasil uji menggunakan FTIR muncul gugus fungsi C-H pada nilai bilangan gelombang $3600-2600\text{ cm}^{-1}$ yang mengidikasikan lapisan asam stearat.

Kata Kunci: lapisan asam stearat, Morfologi, Struktur kristal, dan Gugus C-H

ABSTRACT

In the development of QCM-based biosensor sensors, the sensor surface is a very important part because it determines how the surface interacting with its environment especially during the immobilization of biomolecules process. In the utilization of QCM as biomolecule detecting biosensor, it is necessary to coat the polymer material on the surface of QCM. A stearic acid layer is used as an immobilization matrix layer because stearic acid has both polar and non-polar properties so it can interact with biomolecules. The stearic acid layer is deposited on the polystyrene surface using a vacuum evaporation method. A study of the microstructure of the stearic acid coating was conducted to determine the possibility of the deposited stearic acid layer used as the matrix layer. In this research, microstructural study of layers of the stearic acid by using *Scanning Electron Microscope* (SEM) was carried out to find out the surface morphology of stearic acid. *X-Ray Diffraction* (XRD) measurements were conducted to identify the crystal structure of stearic acid while *Fourier Transform Infrared* (FTIR) measurements were used to determine the stearic acid functional group. The *Scanning Electron Microscope* (SEM) results show a rod-shaped fiber that indicates a stearic acid layer. Furthermore, the *X-Ray Diffraction* (XRD) results showing a spectrum peak at an angle of $2\theta = 26, 66^\circ$ indicates the existence of stearic acid crystals. Whereas, the measurement results of the *Fourier Transform Infrared* (FTIR) indicate the appearance of C-H functional groups at a wavelength value of $3600-2600\text{ cm}^{-1}$ which indicates the functionality of the stearic acid layer.

Keywords: stearic acid layer, morphology, crystal structure, C-H

*Corresponding author:

E-mail: nur.ramdaniyah@gmail.com

PENDAHULUAN

Biosensor didefinisikan sebagai sebuah instrumen yang menggunakan biomolekul seperti mikroba, jaringan, sel, protein, enzim, antibodi, dan DNA. Biosensor digunakan untuk melakukan pengenalan/deteksi/rekognisi pada suatu zat (bio) kimia tertentu sehingga dapat merepresentasikan informasi dan ditransduksikan menggunakan transduser fisis menjadi besaran elektronik agar dapat diolah selanjutnya. Salah satu biosensor yang dikembangkan di lingkungan Universitas Brawijaya adalah *Quartz Crystal Microbalance* (QCM). QCM adalah kristal kuarsa (SiO_2) yang mempunyai sudut potong 35° , 15° pada arah sumbu z atau *AT-cut*. Salah satu kelebihan yang dimiliki oleh sensor QCM adalah tingkat sensitivitas dan selektivitas yang tinggi secara *real time* dalam *monitoring* terjadinya perubahan massa [1]. Pemanfaatan QCM sebagai biosensor pendeteksi biomolekul dapat ditingkatkan dengan melakukan pelapisan bahan polimer di atas permukaan biosensor QCM. Pelapisan bahan polimer bertujuan untuk melindungi elektroda pada kristal kuarsa agar tidak teroksidasi [2]. Selain itu, pelapisan juga bertujuan untuk mempermudah immobilisasi antigen dan antibodi pada permukaan sensor QCM.

QCM merespon perubahan massa pada permukaannya tidak memerlukan penanda biokimia untuk deteksi reaksi. QCM dapat digunakan untuk mendeteksi adanya reaksi biokimia antara dua atau lebih molekul dengan menggunakan metode secara langsung maupun tidak langsung. QCM sebagai immunosensor, dapat digunakan untuk mengukur reaksi antara antigen dan antibodi melalui metode langsung, metode *sandwich* atau metode kompetitif dimana mekanisme yang paling sesuai dapat dipilih berdasarkan sifat reaksi antigen dan antibodi [3]. Prinsip dasar dari sensor QCM adalah pergeseran frekuensi kristal sebanding dengan penambahan massa pada kristal kuarsa [4]. Jika terdapat massa yang melekat atau menempel pada permukaan kristal kuarsa maka akan mengubah frekuensi dari kristal kuarsa. Selain penambahan polimer dapat dilapisi juga dengan bahan fungsional yang diharapkan dapat mengimobilisasi dan mengikat protein.

QCM juga digunakan sebagai immunosensor,

dimana analit dikenali oleh antibodi, yang diimobilisasi pada lapisan tipis yang dideposisi pada permukaan kristal. Perubahan massa yang diperoleh kemudian ditransformasikan menjadi kuantitas yang dapat diukur secara elektronik. QCM juga digunakan sebagai teknologi sensor yang dikembangkan menggunakan metode cepat untuk mengukur afinitas bio-molekuler reaksi, analisis mendalam tentang deposisi elektrokimia, adsorpsi dan mekanisme reaksi polimer yang dilapisi pada elektroda sebagai lapisan tipis [5,6]. Berdasarkan penelitian sebelumnya, lapisan polistiren pada permukaan QCM melalui lapisan *air brush* dan metode *spin coating* menunjukkan bahwa lapisan polistiren dengan metode *air brush* menghasilkan lapisan permukaan yang lebih kasar dan lebih berpori dibandingkan metode *spin coating* [7]. Selanjutnya, hasil imobilisasi BSA lebih tinggi di atas lapisan permukaan yang lebih kasar dan lebih berpori (hasil metode *air brush*) dan menghasilkan frekuensi yang lebih tinggi.

Penambahan polimer yang dideposisi mengakibatkan penambahan massa pada sensor QCM, sehingga lapisan yang terdideposisi perlu dilakukan uji sifat viskoelastik untuk mengetahui efek pembebanan akibat penambahan massa. Sifat viskoelastik (tegar atau elastis) bahan pada permukaan dipengaruhi oleh modulus geser, frekuensi kerja sensor dan ketebalan bahan. Sifat viskoelastik pada lapisan asam stearat di atas lapisan PS/QCM diuji terhadap nilai impedansi [8]. Berdasarkan penelitian sebelumnya dengan menggunakan lapisan dari asam stearat, asam laurat dan *expanded perlite* (SA-LA/EP) PCMs (*phase change materials*) komposit yang disusun di atas permukaan papan *gypsum* dalam fraksi massa yang berbeda disiapkan dengan cara menyerap campuran autentik SA-LA ke dalam pori EP melalui *vakum impregnasi* mikrostruktur Selanjutnya hasil morfologi SEM dari EP dan SA-LA/EP menunjukkan bahwa SA-LA berhasil di serap kedalam pori-pori EP dengan interaksi fisik. Hasil XRD menunjukkan bahwa EP memiliki puncak difraksi yang luas di sekitar 2θ 23 dan memiliki struktur silika amorf. SA dan LA memiliki struktur kristal yang baik, membentuk puncak difraksi SA-LA/EP yang utama mirip dengan SA-LA dan tidak ada puncak difraksi baru yang muncul, sedang hasil FTIR menunjukkan puncak penyerapan sesuai dengan getaran peregangan C-H dari $-\text{CH}_2$ dan

CH₃[9].

Salah satu aplikasi spektroskopi infra merah yang paling umum adalah identifikasi senyawa organik. Kelas utama molekul organik dan sejumlah kumpulan informasi spektral yang berguna mengenai molekul organik itu dapat digunakan untuk referensi dan dikombinasikan dengan informasi yang diberikan pada referensi [10]. Tetapi studi tentang perilaku struktur mikro lapisan asam stearat di atas permukaan PS/QCM belum pernah dilakukan.

Studi struktur mikro lapisan pada penelitian ini, menggunakan asam stearat dengan rumus molekul C₁₈H₃₆O₂ digunakan sebagai lapisan matrik untuk immobilisasi biomolekul karena terdiri dari rantai hidrokarbon dengan gugus karboksil diujung struktur molekulnya. Hidrokarbon ini terdiri dari karbon dan hidrogen pada bagian ekornya yang bersifat hidrofobik/nonpolar, sedangkan gugus karboksil pada bagian kepalanya yang bersifat hidrofilik/polar sehingga asam stearat diprediksi mempunyai kemampuan berinteraksi dengan biomolekul. Asam stearat dideposisi di atas lapisan polistiren PS/QCM dengan metode evaporasi. Lapisan asam stearat yang dideposisi di atas PS/QCM harus mempunyai kualitas yang baik sebagai lapisan matrik immobilisasi. Oleh karena itu tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui struktur mikro dari lapisan asam stearat yang terdepositasi di atas permukaan sensor PS/QCM. Lapisan asam stearat yang terdepositasi di analisis dengan menggunakan SEM-EDX, XRD dan FTIR.

METODE PENELITIAN

Deposisi lapisan polistiren dan Asam Stearat (SA). Pada penelitian ini digunakan sensor QCM dengan frekuensi 10 MHz dengan elektroda dari perak produk dari *Greatmicro*. Sebelum deposisi lapisan asam stearat, lapisan polistiren dideposisi di atas permukaan QCM kedua sisi elektrodanya dengan menggunakan metode *spin coating*. Lapisan polistiren terbuat dari polistiren berbentuk *beads* (Berat molekul 192 KDa dari *Sigma-Aldrich*) yang dilarutkan dengan menggunakan pelarut toluena berbentuk *liquid* (*Analytical grade* dari PT. Smart Lab Indonesia) pada konsentrasi larutan 3%. Selanjutnya larutan polistiren di deposisi pada permukaan QCM sebanyak 50 µl dengan

menggunakan metode *spin coating*.

Tahapan selanjutnya yaitu lapisan asam stearat di deposisi di atas permukaan PS/QCM dengan menggunakan metode evaporasi. Bahan padatan yang digunakan adalah asam stearat (kemurnian $\geq 98,5\%$ dari *Sigma-Aldrich*) ditempatkan pada krusibel dengan jarak antara sampel dan target (QCM) sejauh 3 cm. Pengukuran nilai frekuensi sebelum dan setelah deposisi lapisan polistiren dan asam stearat dengan menggunakan *Frequency counter*.

Karakterisasi dengan SEM-EDX, XRD dan FTIR. Karakterisasi morfologi permukaan lapisan asam stearat yang terdepositasi di atas permukaan sensor PS/QCM diobservasi dengan SEM (FEI type Inspect S50), struktur kristal asam stearat di analisis dengan menggunakan XRD (PANALytical) tipe E'xpert Pro dengan menggunakan sumber CuK α di daerah sudut 2θ dengan rentang $15^\circ - 80^\circ$ dengan waktu *scan* tiap bagian sebesar satu menit. Sedangkan karakterisasi gugus fungsi asam stearat yang terdepositasi digunakan FTIR (SHIMADZU model: FTIR-8400S).

HASIL DAN PEMBAHASAN

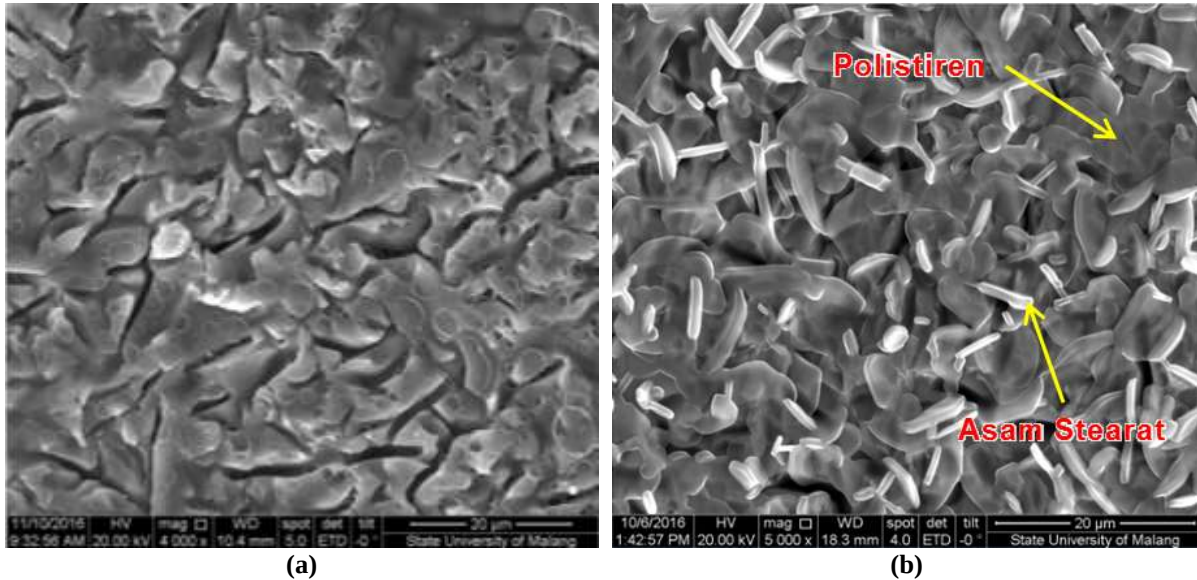
Morfologi lapisan asam stearat. Hasil analisis menggunakan SEM-EDX diperoleh perubahan morfologi lapisan berbeda antara lapisan polistiren dan lapisan asam stearat, seperti pada Gambar 1a dan 1b. Berdasarkan Gambar 1a dan 1b tampak perbedaan permukaan lapisan yang terbentuk antara lapisan polistiren dan lapisan asam stearat. Morfologi lapisan polistiren menghasilkan permukaan yang lebih halus dan membentuk rongga atau porositas, sedangkan pada permukaan lapisan asam stearat menunjukkan bahwa morfologi lapisan asam stearat yang dihasilkan membentuk batang seperti ditunjukkan oleh Gambar 1b.

Analisis dengan menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui struktur kristal asam stearat. Berdasarkan Gambar 2, pada lapisan QCM/PS/SA muncul puncak pada sudut $2\theta = 26,66^\circ$ yang menunjukkan struktur kristal asam stearat order tinggi. Berdasarkan hasil XRD ternyata asam stearat membentuk struktur kristal order tinggi dikelilingi oleh struktur polistiren. Asam stearat yang terbentuk tersebar secara merata namun belum membentuk lapisan

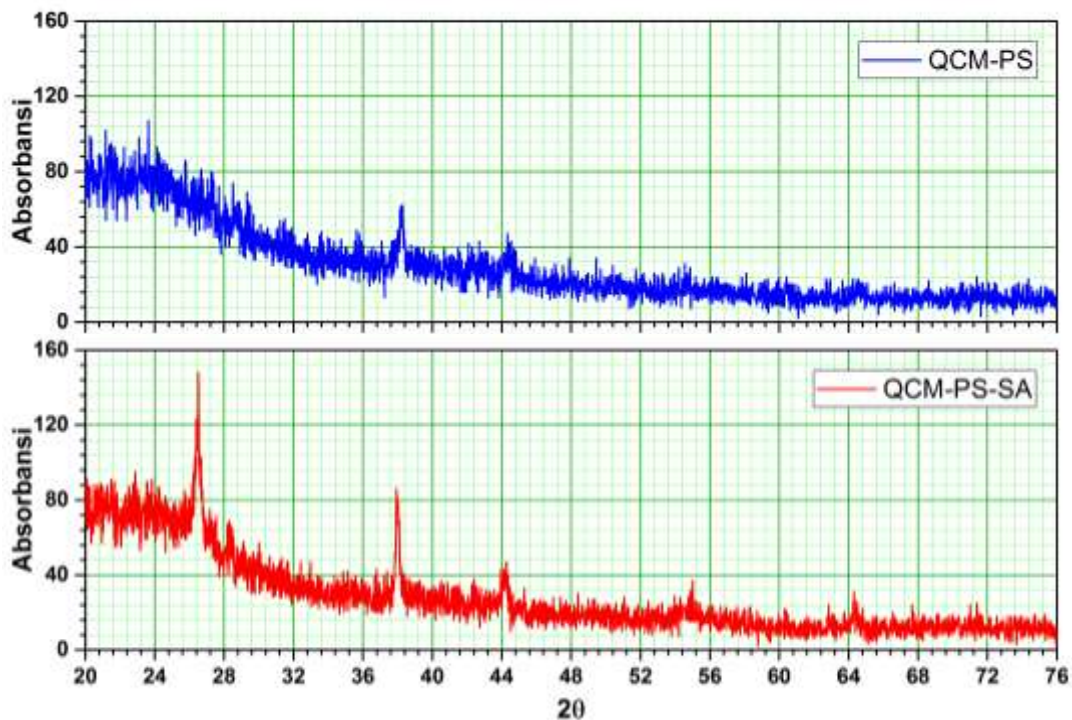
yang utuh. Walaupun belum terbentuk lapisan utuh tetapi pada permukaan lapisan asam stearat yang terdeposisi memungkinkan untuk terjadi proses immobilisasi karena permukaan struktur batang cukup besar.

Penelitian sebelumnya yang menjelaskan tentang perbandingan antara pola asam palmitat dan asam stearat yang membentuk pola sama, menunjukkan lima atau enam puncak

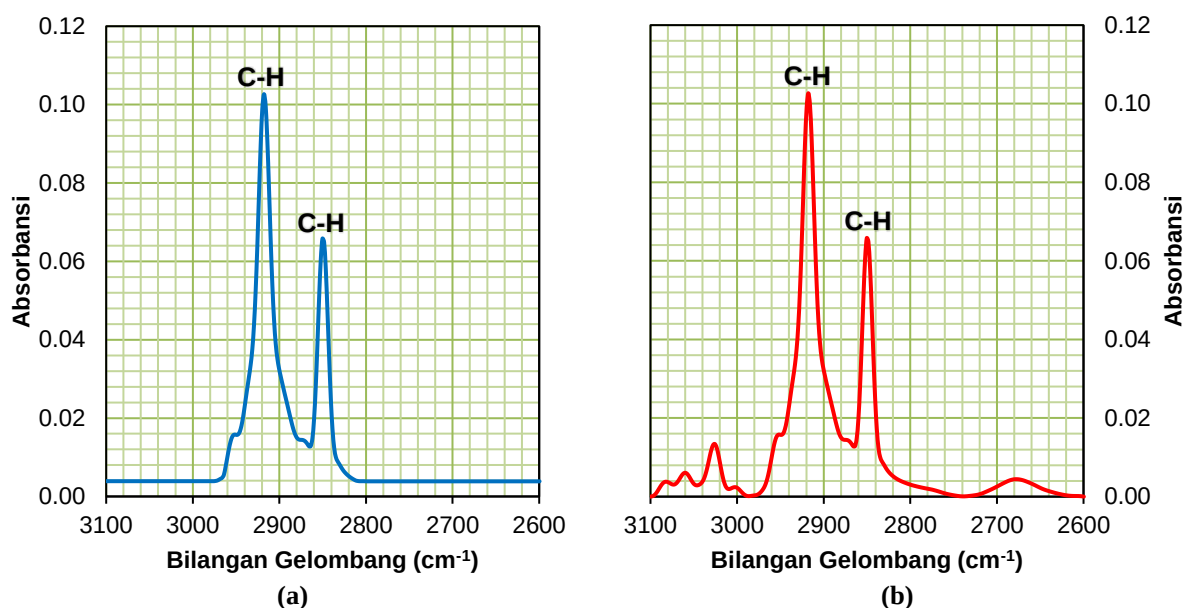
tajam yang terdiri dari beberapa puncak antara $2\theta = 20^\circ$ dan 30° . Sedangkan ujung asam stearat yang digeser ke sudut yang lebih rendah dibandingkan dengan asam palmitat mempunyai senyawa dengan rantai karbon yang lebih panjang dan memiliki perbedaan intensitas puncak relatif utama di bawah 20° dan sudut antara 20° dan 30° pada kasus asam palmitat [11,12].



Gambar 1. Uji morfologi permukaan (a) lapisan polistiren dengan pelarut toluena di atas sensor QCM menggunakan SEM dengan perbesaran 4000 $\times$ dan (b) lapisan asam stearat pada sensor QCM menggunakan SEM dengan perbesaran 5000 $\times$.



Gambar 2. Pola XRD kristal lapisan polistiren (biru) dan asam stearat (merah) yang terjadi pada QCM.



Gambar 3. Grafik spektrum lapisan asam stearat hasil FTIR (a) referensi [13] dan (b) hasil pelapisan di atas lapisan QCM/PS

Analisis dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk menganalisa senyawa organik dan anorganik serta analisa kualitatif dan analisa kuantitatif dengan melihat kekuatan absorpsi senyawa pada bilangan gelombang tertentu, dari analisis tersebut diperoleh hasil seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3a dan 3b, dapat diketahui bahwa pada nilai bilangan gelombang 3100-2600 cm^{-1} merupakan gugus fungsi C-H yang menunjukkan komposisi dari gugus fungsi asam stearat. Gambar 3a menunjukkan lapisan asam stearat [13], sedangkan Gambar 3b menunjukkan lapisan asam stearat yang terdepositasi di atas permukaan sensor QCM/PS. Berdasarkan analisis struktur mikro dengan SEM-EDX, XRD dan FTIR menunjukkan bahwa lapisan asam stearat sudah terdepositasi di atas lapisan PS/QCM.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil FTIR diperoleh bahwa permukaan polistiran yang ditumbuhi asam stearat ditunjukkan oleh gugus fungsi C-H pada nilai bilangan gelombang 3100-2600 cm^{-1} . Asam stearat berbentuk batang dan tersebar merata di atas permukaan polistiren yang ditunjukkan dari hasil uji morfologi menggunakan SEM-EDX. Struktur kristal asam stearat berorder tinggi yang ditunjukkan dari

hasil XRD. Pengamatan tersebut menunjukkan bahwa asam stearat yang terbentuk di atas lapisan polistiren bisa diaplikasikan sebagai lapisan matrik immobilisasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi (RISTEK DIKTI) melalui Hibah Kompetensi (HIKOM) dengan Nomor kontak penelitian: 063/SP2H/LT/DRPM/IV/2017 yang telah mendanai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Jie, H. (2006) Technical background , applications and implementation of quartz crystal microbalance systems. University of Jyväskylä.
- [2] Kröger, D., Katerkamp, A., Renneberg, R. and Cammann, K. (1998) Surface investigations on the development of a direct optical immunosensor. *Biosensors & Bioelectronics*, **13**, 1141–7.
- [3] Masruroh, Djoko, D.J.D., Didik, L.A., Rahmawati, E., Pagaga, M., Abdurrouf et

- al. (2014) Solvent Effect on Morphology of Polystyrene Coating and their Role to Improvement for Biomolecule Immobilization in Application of QCM Based Biosensor. *Applied Mechanics and Materials*, **530–531**, 54–7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.530-531.54>
- [4] Lin, Y.-C., Chen, Y.-C. and Chen, L.-Y. (2013) Effect of Electrode Surface Modification by Sulfide on QCM Based Protein Biosensor. *Optics and Photonics Journal*, **3**, 305–7. <https://doi.org/10.4236/opj.2013.32B071>
- [5] Prasad, B.B. and Pandey, I. (2013) Molecularly imprinted polymer-based piezoelectric sensor for enantio-selective analysis of malic acid isomers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier B.V. **181**, 596–604. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.060>
- [6] Reddy, S.M., Phan, Q.T., El-Sharif, H., Govada, L., Stevenson, D. and Chayen, N.E. (2012) Protein Crystallization and Biosensor Applications of Hydrogel-Based Molecularly Imprinted Polymers. *Biomacromolecules*, **13**, 3959–65. <https://doi.org/10.1021/bm301189f>
- [7] Sakti, S.P. and Santjojo, D.J.D.H. (2012) Improvement of Biomolecule Immobilization on Polystyrene Surface by Increasing Surface Roughness. *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, **3**, 3–7. <https://doi.org/10.4172/2155-6210.1000119>
- [8] Masruroh, Djoko, D.J.D.H., Rahayu, S. and Sakti, S.P. (2016) Viscoelastic and Morphological Behavior of Stearic Acid Layer on Top of Polystyrene as Immobilisation Matrix for QCM Sensor. *Materials Science Forum*, **848**, 757–62. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.848.757>
- [9] Peng, K., Zhang, J., Yang, H. and Ouyang, J. (2015) Acid-hybridized expanded perlite as a composite phase-change material in wallboards. *RSC Adv*, Royal Society of Chemistry. **5**, 66134–40. <https://doi.org/10.1039/C5RA10173E>
- [10] Sugawara, E. and Nikaido, H. (2014) Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of *Acinetobacter baumannii* compared with those of the AcrAB-TolC system of *Escherichia coli*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. **58**, 7250–7. <https://doi.org/10.1128/AAC.03728-14>
- [11] Robinet, L. and Corbeil, M. (2003) The Characterization of Metal Soaps. *Studies in Conservation*, **48**, 23–40.
- [12] Andriamitantsoa, R.S., Dong, W., Gao, H. and Wang, G. (2017) Porous organic–inorganic hybrid xerogels for stearic acid shape-stabilized phase change materials. *New J Chem*, **41**, 1790–7. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03034C>
- [13] Lee, S.J. and Kim, K. (1998) Diffuse reflectance infrared spectra of stearic acid self-assembled on fine silver particles. *Vibrational Spectroscopy*, **18**, 187–201. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(98\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(98)00086-1)