

**Studi Sintesa Nanokapsul Dengan Teknik Pelapisan Bertahap
(*Layer-By-Layer*) Untuk Pengembangan Immunosensor**

Lumita Oktarin Ayu Puari

0305030336



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2009

**Studi Sintesa Nanokapsul Dengan Teknik Pelapisan Bertahap
(*Layer-By-Layer*) Untuk Pengembangan Immunosensor**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

Lumita Oktarin Ayu Puari

0305030336



DEPOK

2009

SKRIPSI : STUDI SINTESA NANOKAPSUL DENGAN TEKNIK
PELAPISAN BERTAHAP (*LAYER-BY-LAYER*) UNTUK
PENGEMBANGAN IMMUNOSENSOR

NAMA : LUMITA OKTARIN AYU PUARI

NPM : 0305030336

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JUNI 2009

Dr. IVANDINI TRIBIDASARI A
PEMBIMBING I

DRA. SRI HANDAYANI, M.BIOMED
PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

Skripsi ini kupersembahkan untuk keluargaku tercinta kepada mama dan papa, semoga diberi rahmat dan hidayah-Nya di dunia dan diakhirat, adik-adikku yang tercinta serta . sahabat-sahabat setiakku. Terima kasih ya Allah atas pemberianMu yang tak ternilai ini.



“Adakah orang yang sampai pada kedudukan terpuji, kecuali setelah ia melewati jembatan ujian. Demikianlah kedudukanmu jika engkau ingin mencapainya, naiklah kesana dengan melewati jembatan kelelahan” (ibnu Qoyyim)

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, Tuhan seru sekalian alam, yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis sehingga dapat bertahan atas segala cobaan yang datang dan dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Dan juga shalawat serta salam kepada Rasullulah Muhammad SAW, yang telah memberikan kabar gembira atas orang yang sabar dan tawakal.

Skripsi yang berjudul Studi Sintesa Nanokapsul Dengan Teknik Pelapisan Bertahap (*Layer-By-Layer*) Untuk Pengembangan Immunosensor, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program sarjana strata-1 di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Ucapan terima kasih yang tak terhingga ditujukan kepada mama dan papa yang telah memberikan doanya dengan setulus hati dan tanpa pamrih demi kelancaran penyusunan skripsi ini.

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A atas segala saran, masukan, kebaikan dan kesabarannya dalam membimbing penulis, meskipun penulis banyak melakukan kesalahan,
2. Ibu Dra. Sri Handayani atas segala saran, masukan, dan bimbingannya,

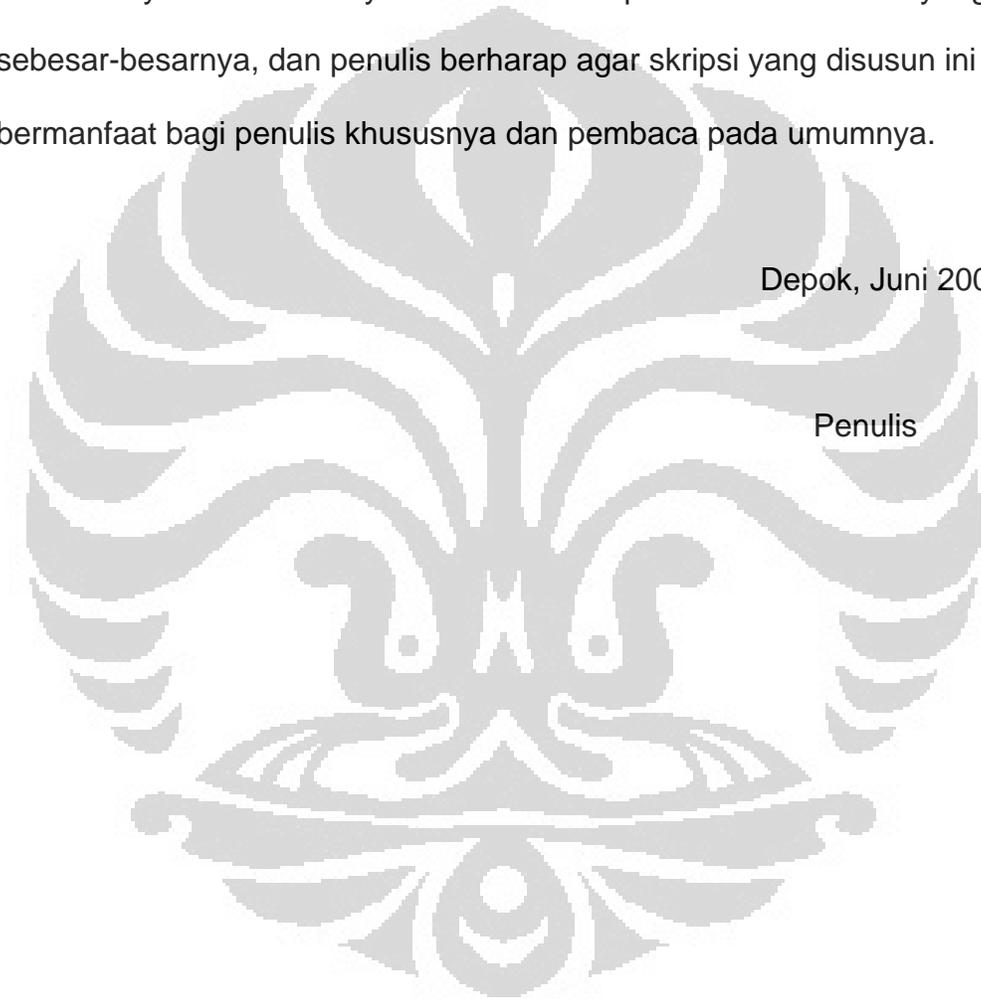
3. Bapak Dr. Ridla Bakri, selaku ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia,
4. Bapak Dr. Jarnuzi Gunlazuardi selaku pembimbing akademis yang telah sabar membimbing penulis selama menuntut ilmu di Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia,
5. Ibu Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian,
6. Bapak dan Ibu dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia yang telah memberikan ilmunya yang berguna,
7. Pak Mardji, Pak Hadi, Mas Pri, Mas Eddy, Pak Trisno, Pak Hedi, Mbak Ina, Mbak Cucu, Pak Kiri, Pak Bunyamin, Pak Soleh dan seluruh staf Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia,
8. Pak Rusdi di Lembaga Eijkman untuk karakterisasi TEM dan data-datanya
9. Pak Bambang dan Ibu Harini di Departemen Fisika UI untuk karakterisasi TEM dan data-datanya,
10. Keluarga besarku di Bekasi atas perhatian dan bimbingannya selama penulis menimba ilmu di negeri rantau,
11. Tambatan hatiku dan sahabat setiaku, Muhammad Rilian, atas kesabaran, perhatian, bantuan serta kesetiaan ketika penulis tak hanya berjaya namun juga terpuruk,
12. Teman-teman penghuni kosan Akasia 1 atas pengertiannya,
13. Teman-teman seperjuangan di lantai 3 dan 4 yang selalu berbaik hati memberikan bantuan dan meminjamkan keperluan penelitian,

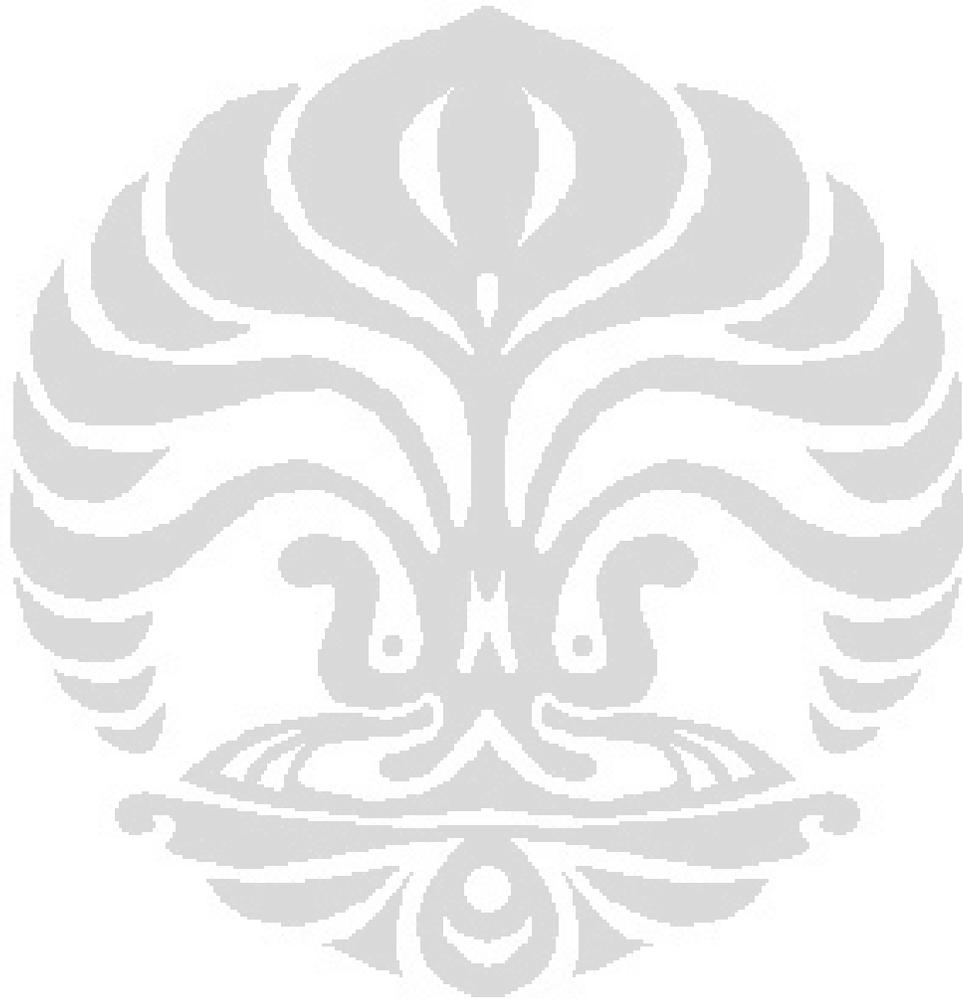
14. Teman-teman angkatan 2005, 2004 dan semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu atas bantuan semangatnya.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, dan masih banyak kesalahannya oleh karena itu penulis mohon maaf yang sebesar-besarnya, dan penulis berharap agar skripsi yang disusun ini dapat bermanfaat bagi penulis khususnya dan pembaca pada umumnya.

Depok, Juni 2009

Penulis

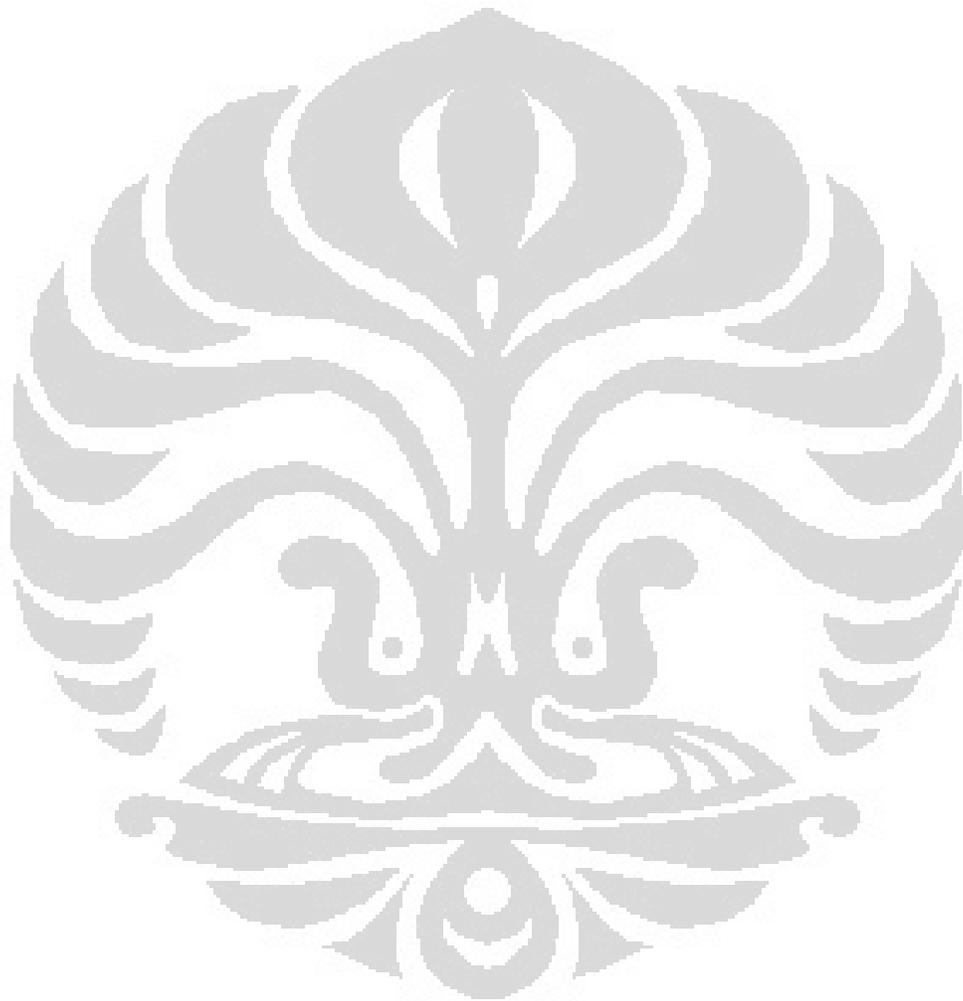




ABSTRAK

Studi pembuatan nanokapsul sebagai material novel telah dilakukan untuk aplikasi sebagai immunosensor. Nanokapsul telah dibuat dengan cara mengisolasi nanopartikel emas dalam bungkus 4 lapisan ultratipis polielektrolit (polidialildimetilamin hidroklorida dan polistirene sulfonat) dengan teknik pelapisan bertahap (*layer-by-layer*). Teknik pelapisan bertahap (*layer-by-layer*) digunakan untuk melapisi molekul penghasil signal sebagai suatu kapsul berukuran nano dan mikro dengan suatu polimer elektrolit, yang nantinya merupakan tempat melekatnya protein untuk membentuk suatu sistem immunosensor. Partikel penghasil signal dibuat sekecil mungkin (dalam dimensi nanometer) dengan harapan jumlah molekul protein yang akan dilekatkan lebih homogen. Dengan melapisi nanopartikel emas menggunakan teknik pelapisan bertahap menggunakan polielektrolit diperoleh kapsul yang berukuran nanometer. Deteksi kuantitatif analit kemudian dilakukan dengan cara melarutkan nanokapsul pada larutan KCN yang kemudian dianalisa secara elektrokimia menggunakan teknik stripping voltametri pada kondisi waktu deposisi 330 detik, potensial deposisi -600 mV dan *scan rate* 250 mV/s. Diperoleh kadar Au dalam nanokapsul yang terbentuk sebesar 0.25 % (w/w).

Kata kunci : *nanogold* , *nanocapsule* , *layer-by-layer technique* , stripping voltametri



DAFTAR ISI

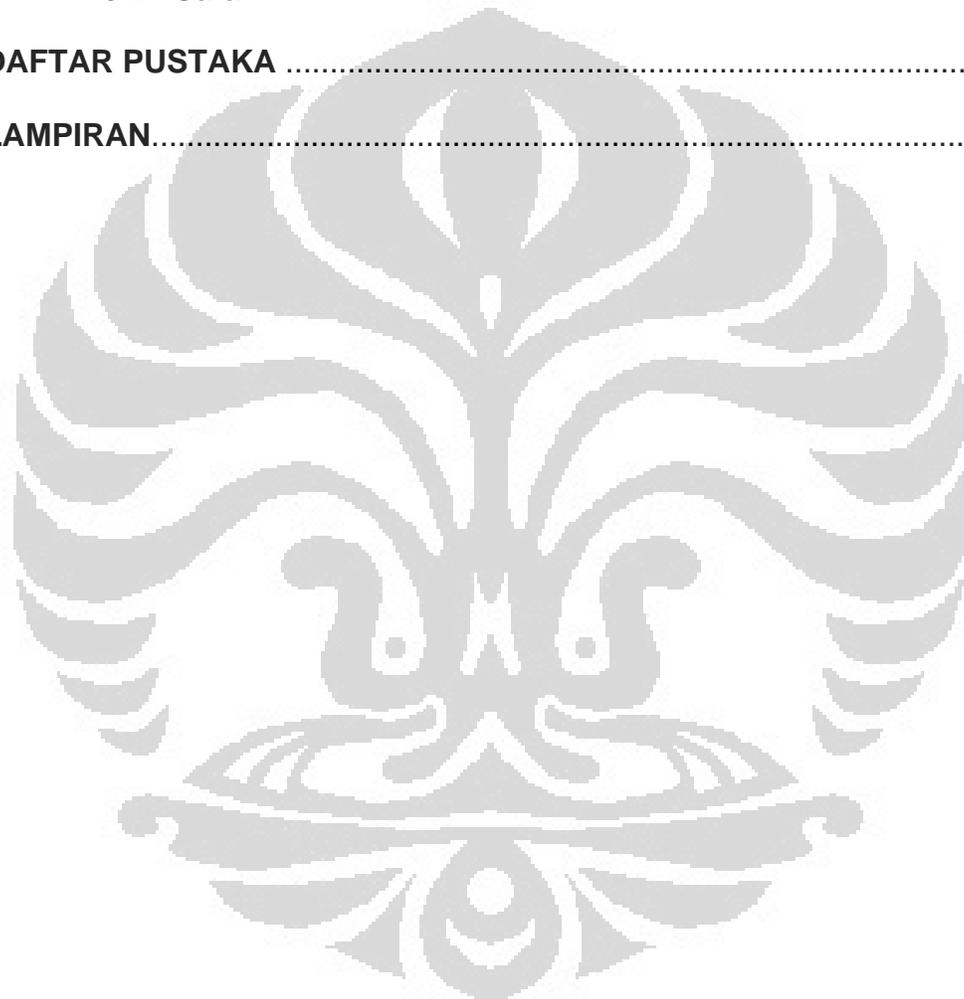
	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang Masalah	1
1.2. Penelitian Sebelumnya	1
1.3. Perumusan Masalah	2
1.4. Tujuan Penelitian	2
1.5. Hipotesis	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Nanopartikel	5
2.2. Nanopartikel Emas	7
2.3. Teknik pembentukan <i>layer by layer</i>	8
2.4. Transmission Elektron Microscopy (TEM)	9
2.5. Spektrofotometer Uv-Vis	10
2.6. Anodic Stripping Voltammetry	12
BAB III. METODE PENELITIAN	17
3.1. Alat dan Bahan	15

3.1.1	Alat	17
3.1.2	Bahan	17
3.2	Prosedur kerja	18
3.2.1	Pembuatan Larutan	18
3.2.1.1	Pembuatan Larutan	
	HAuCl ₄ 1%	18
3.2.1.2	Pembuatan Larutan	
	HAuCl ₄ 0.001	18
3.2.1.3	Pembuatan Larutan	
	NaBH ₄ 0.075%	19
3.2.1.4	Pembuatan Larutan	
	Natrium sitrat 38.8 mM	19
3.2.1.5	Pembuatan Larutan	
	NaCl 1 mM	19
3.2.1.6	Pembuatan Larutan Poly(sodium-4- styrenesulfonate) (PSS) 10mg/mL	19
3.2.1.7	Pembuatan Larutan	
	Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) 10mg/mL	19
3.2.1.8	Pembuatan Larutan HCl 0.1 M	20
3.2.1.9	Pembuatan Deret	
	Standar Au (III)	20

3.2.1.10 Pembuatan Larutan	
KCN 0.072 M	20
3.2.1.11 Pembuatan Larutan	
KCI 3.5 M	20
3.2.1.12 Pembuatan Jembatan	
Garam	20
3.2.2 Sintesa Nanopartikel Emas	21
3.2.3 Sintesa Nanokapsul dengan Teknik <i>layer-by-layer</i>	21
3.2.4 Penghancuran Inti Nanokapsul	22
3.2.5 Karakterisasi	22
3.2.5.1 Karakterisasi Nanopartikel Emas	22
3.2.5.2 Karakterisasi Nanokapsul	22
3.2.5.3 Karakterisasi Nanokapsul Tanpa Inti	23
3.2.6 Optimasi Kondisi Pengukuran Au (III)	23
3.2.6.1 Penentuan Waktu Deposisi Optimum	23
3.2.6.2 Penentuan Potensial Deposisi Optimum	23
3.2.6.3 Penentuan <i>Scan Rate</i> Optimum	24
3.2.6.4 Penentuan Kurva Kalibrasi Linier	24
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1 Nanopartikel Emas (<i>Nanogold</i>)	25
4.1.1 Pembuatan nanopartikel emas	25
4.1.2 Karakterisasi larutan nanopartikel emas	27

4.1.2.1	Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible	27
4.1.2.2	Karakterisasi dengan <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM)	29
4.2	Nanokapsul	31
4.2.1	Pembuatan nanokapsul	31
4.2.2	Karakterisasi nanokapsul	34
4.2.2.1	Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible	34
4.2.2.2	Karakterisasi dengan <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM)	36
4.3	Optimasi kondisi pengukuran Au (III) pada elektroda <i>glassy carbon</i>	36
4.3.1	Penentuan waktu deposisi optimum	38
4.3.2	Penentuan potensial deposisi optimum	39
4.3.3	Penentuan <i>scan rate</i> optimum	41
4.3.4	Penentuan kurva kalibrasi linier	43
4.4	<i>Hollow nanocapsule</i>	45
4.4.1	Penghancuran inti nanokapsul	45
4.4.2	Karakterisasi <i>hollow nanocapsule</i>	45
4.4.2.1	Karakterisasi dengan <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM)	45

4.4.2.2	Karakterisasi konsentrasi Au dengan potensiostat	47
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	49
5.1.	Kesimpulan	49
5.2.	Saran	50
DAFTAR PUSTAKA	51
LAMPIRAN	55



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Identifikasi protein secara spesifik dapat dilakukan melalui reaksi spesifik protein dengan anti protein (anti gen) yang sesuai, seperti yang biasa dilakukan dalam ELISA. Namun metode ini membutuhkan bahan kimia yang mahal dan memakan waktu yang lama. Metode identifikasi protein dapat dipermudah dengan memberi label pada protein dengan molekul penghasil sinyal yang mudah diukur seperti molekul-molekul organik (fluorofore), molekul aktif pada reaksi reduksi oksidasi, fotoprotein, dan isotop radioaktif. Teknik pelapisan bertahap (*layer-by-layer*) digunakan untuk melapisi molekul penghasil signal ini sebagai suatu kapsul berukuran nano dan mikro dengan suatu polimer elektrolit, sehingga protein diharapkan dapat melekat pada polimer tersebut dan jumlah molekul protein yang melekat lebih homogen. Polimer yang terbentuk ultra tipis dan berpori sehingga memungkinkan terjadinya interaksi antara inti kristal dengan pelarut dalam lingkungan luar kapsul.

1.2 Penelitian Sebelumnya

Sintesa nanopartikel emas telah banyak dilakukan sebelumnya dan salah satunya oleh Lany Wijaya(2008). Pada penelitian ini HAuCl_4 dibalut

dengan sitrat untuk mencegah agregasi nanopartikel emas sebelum direduksi oleh NaBH_4 , dan diperoleh nanopartikel emas dengan ukuran 15nm.

Sintesa nanokapsul yang berasal dari *template* emas telah dilakukan sebelumnya oleh David I. Gittins dan Frank Caruso (2000). Dimana nanopartikel emas yang terbentuk diselubungi oleh gugus tiol untuk mencegah agregasi nanopartikel emas. Adapun gugus tiol ini kemudian dihilangkan dengan men-sonifikasi nanogold dalam campuran etanol-air 50:50. Selanjutnya nanopartikel emas yang telah terlindungi ini dilapisi dengan multilapis polielektrolit (PDDA-PSS-PDDA) dengan teknik pelapisan *layer-by-layer* sebanyak 8 lapisan dan terbentuk nanokapsul. Kemudian, nanokapsul ini direndam dalam KCN selama 1 malam untuk penghancuran inti, yaitu Au dimana Au dioksidasi menjadi $\text{KAu}(\text{CN})_2$, sehingga didapatkan kapsul polimer multilapis berongga.

1.3 Perumusan Masalah

Analisa protein secara selektif, misalnya dengan cara ELISA, sulit dianalisa sehingga perlu dibuat sistem yang nantinya dapat mempermudah pengukuran protein secara selektif.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini antara lain:

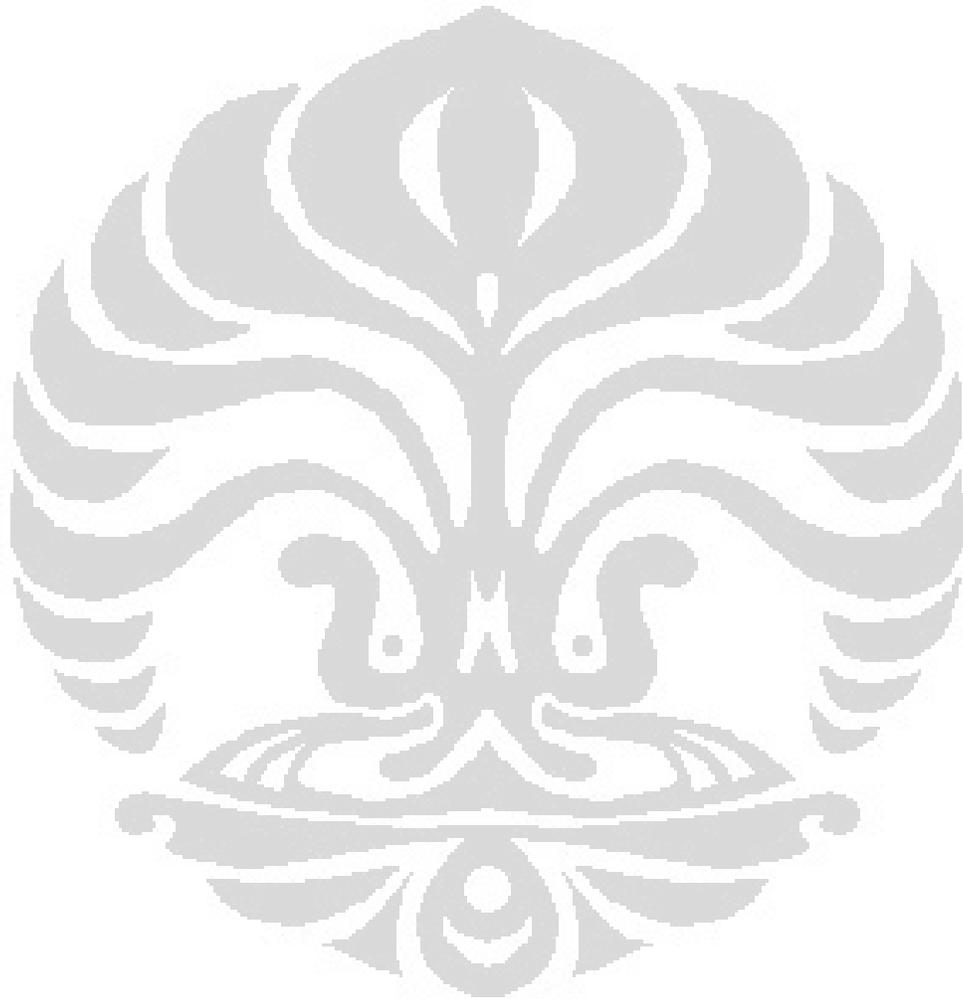
1. Membuat nanopartikel emas yang dapat digunakan sebagai template nanokapsul

2. mempelajari sintesa nanokapsul logam-polielektrolit untuk pengembangan deteksi protein dalam usaha mendapatkan metode deteksi yang relatif mudah, murah, selektif dan sensitif
3. mempelajari cara deteksi logam dalam nanokapsul

1.5 Hipotesis

Nanokapsul dapat dibuat dengan melapisi nanopartikel emas dengan polielektrolit multilapis menggunakan metode pelapisan bertahap.





BAB II

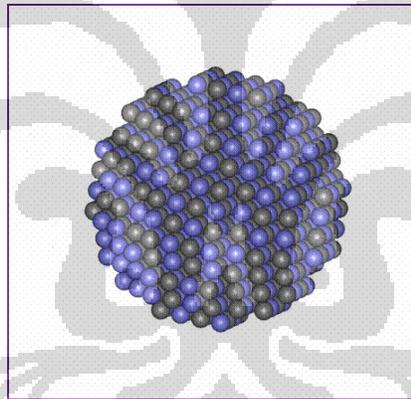
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Nanopartikel

Partikel nano didefinisikan sebagai material berdiameter 250 nm atau kurang. Sifat-sifat nanopartikel sangat berbeda dengan *bulk* partikelnya. Sifat ini meliputi sifat elektrik, mekanik, magnetik maupun sifat optiknya. Material dengan ukuran nano mempunyai keunggulan dalam sifat-sifat tertentu yang sangat menguntungkan untuk aplikasi spesifiknya. Nanopartikel terkadang memiliki sifat terlihat yang tidak terduga, karena dengan ukurannya yang cukup kecil tetapi dapat menghamburkan cahaya dibandingkan mengabsorbsinya. Morfologi dari partikel nano bervariasi dari bulatan, berlapis-lapis, kristal, hingga tabung. Adapun nanopartikel dapat dibuat melalui metode berikut:

1. *Wet chemical process* yaitu proses pengendapan seperti: kimia koloid, metode hidrotermal, sol-gel. Proses ini pada intinya mencampur ion-ion dengan jumlah tertentu dengan mengontrol suhu dan tekanan untuk membentuk *insoluble* material yang akan mengendap dari larutan. Endapan dikumpulkan dengan cara penyaringan dan/atau *spray drying* untuk mendapatkan butiran kering.

2. *Mechanical process* termasuk pengasahan, penggilingan dan teknik memadukan (alloying). Intinya material ditumbuk secara mekanik untuk membentuk partikel yang lebih halus.
3. *Form-in-place process* seperti *lithography*, *vacuum deposition process*, dan *spray coating*. Proses ini spesifik untuk membuat nanopartikel *coating*.
4. *Gas-phase synthesis*, termasuk di dalamnya adalah mengontrol perkembangan carbon nanotube dengan proses catalytic cracking terhadap gas yang penuh dengan karbon seperti metana.



Gambar 2.1 Kluster nanopartikel

Karakterisasi nanopartikel dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam instrumen, diantaranya: *spektrofotometer UV-Vis*, *elektron microscopy (TEM, SEM)*, *Atomic Force Microscopy (AFM)*, *Dynamic Light Scattering (DLS)*, *X-ray Photoelektron Spectroscopy (XPS)*, *Powder X-ray Diffractometry (XRD)*, dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*.

2.2 Nanopartikel Emas

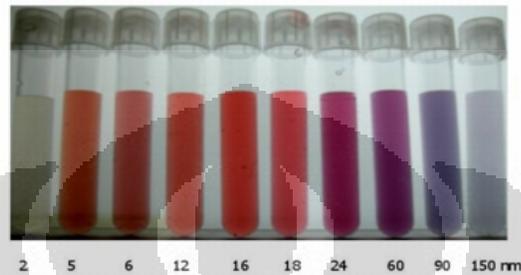
Nanopartikel emas juga sering disebut *nanogold* yang mana adalah suspensi partikel emas dengan ukuran di bawah mikrometer dalam sebuah cairan (biasanya air). Cairan tersebut biasanya berwarna merah (untuk partikel yang kurang dari 100 nm) atau berwarna kekuningan yang keruh (untuk partikel yang lebih besar). Nanopartikel tersebut dapat dalam berbagai bentuk. Adapun bentuk yang telah ditemukan yaitu bulat, batang, dan kubus. Adapun berbagai warna koloid partikel emas dapat dilihat pada Gambar 2.2

Berkaitan dengan sifat optiknya yang unik, sifat elektronik, dan sifat pengenalan molekul dari *nanogold* membuat mereka menjadi subjek penting dalam penelitian dengan aplikasinya yang luas dalam berbagai area, termasuk elektronik, nanoteknologi, dan sintesis *novel materials* dengan sifat-sifat yang unik.

Biasanya nanogold diproduksi dalam likuid dengan mereduksi *chloroauric acid* ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$), ("*liquid chemical methods*") meskipun banyak metode yang lebih menguntungkan. Setelah melarutkan $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, larutan diaduk dengan kecepatan tinggi sementara zat pereduksi ditambahkan. Hal ini menyebabkan ion Au^{3+} akan tereduksi menjadi atom emas netral. Semakin banyak atom emas yang terbentuk, larutan menjadi sangat jenuh dan secara bertahap emas mulai mengendap dalam bentuk partikel sub-nanometer. Ketika larutan diaduk dengan kecepatan tinggi, partikel-partikel tersebut akan berukuran yang seragam. Untuk mencegah penggumpalan

partikel, ditambahkan zat penstabil yang dapat difungsikan dengan berbagai ligan organik untuk membentuk organik-anorganik hibrida.

Different sizes of colloidal gold particles



Gambar 2.2 Nanogold dalam berbagai ukuran⁹

2.3 Teknik pembentukan *layer by layer*

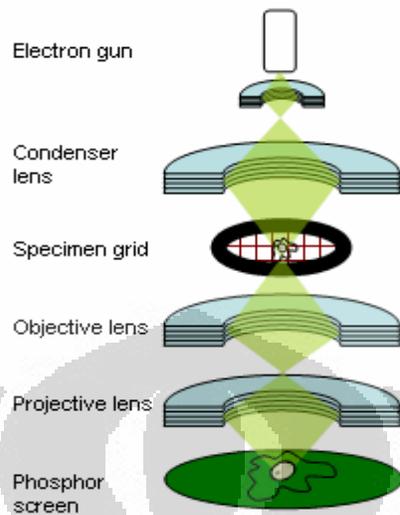
Teknik pembentukan *layer by layer* berdasarkan adsorpsi antara spesi bermuatan positif dan negatif yang terdapat dalam larutan. Kelebihan atau sisa larutannya setelah tiap tahapan adsorpsi, dicuci dengan pelarut dan kita dapatkan lapisan tipis dari spesi bermuatan pada permukaan yang siap untuk tahapan adsorpsi selanjutnya. Keunggulan yang dimiliki oleh teknik pembentukan *layer by layer* ini adalah mudah, ketebalan mudah dikontrol, dan dapat digunakan untuk banyak molekul. Proses pembentukan *layer by layer* ini tidak membutuhkan komponen dengan tingkat kemurnian yang tinggi dan peralatan yang canggih. Skema proses pembentukan *layer by layer* ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Skema pembentukan *layer by layer* ⁵

2.4 Transmission Elektron Microscopy (TEM)

Mikroskop transmisi elektron (Transmission elektron microscope-TEM) adalah sebuah mikroskop elektron yang cara kerjanya mirip dengan cara kerja proyektor slide, di mana elektron ditembuskan ke dalam obyek pengamatan dan pengamat mengamati hasil tembusannya pada layar. Mikroskop transmisi eletron saat ini telah mengalami peningkatan kinerja hingga mampu menghasilkan resolusi hingga 0,1 nm (atau 1 angstrom) atau sama dengan pembesaran sampai satu juta kali. Meskipun banyak bidang-bidang ilmu pengetahuan yang berkembang pesat dengan bantuan mikroskop transmisi elektron ini. Adapun prinsip kerja intrumen TEM dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Prinsip Kerja TEM

2.5 Spektrofotometer Uv-Vis

Spektrofotometer Uv-Vis adalah alat yang digunakan untuk mengukur transmitansi, reflektansi dan absorpsi dari cuplikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Spektrofotometer sesuai dengan namanya merupakan alat yang terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi cahaya secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum sinar tampak yang sinambung dan

monokromatis. Sel pengabsorpsi untuk mengukur perbedaan absorpsi antara cuplikan dengan blanko ataupun pembanding.

Spektrofotometer Uv-Vis merupakan spektrofotometer yang digunakan untuk pengukuran didaerah ultra violet dan didaerah tampak. Semua metode spektrofotometri berdasarkan pada serapan sinar oleh senyawa yang ditentukan, sinar yang digunakan adalah sinar yang semonokromatis mungkin.

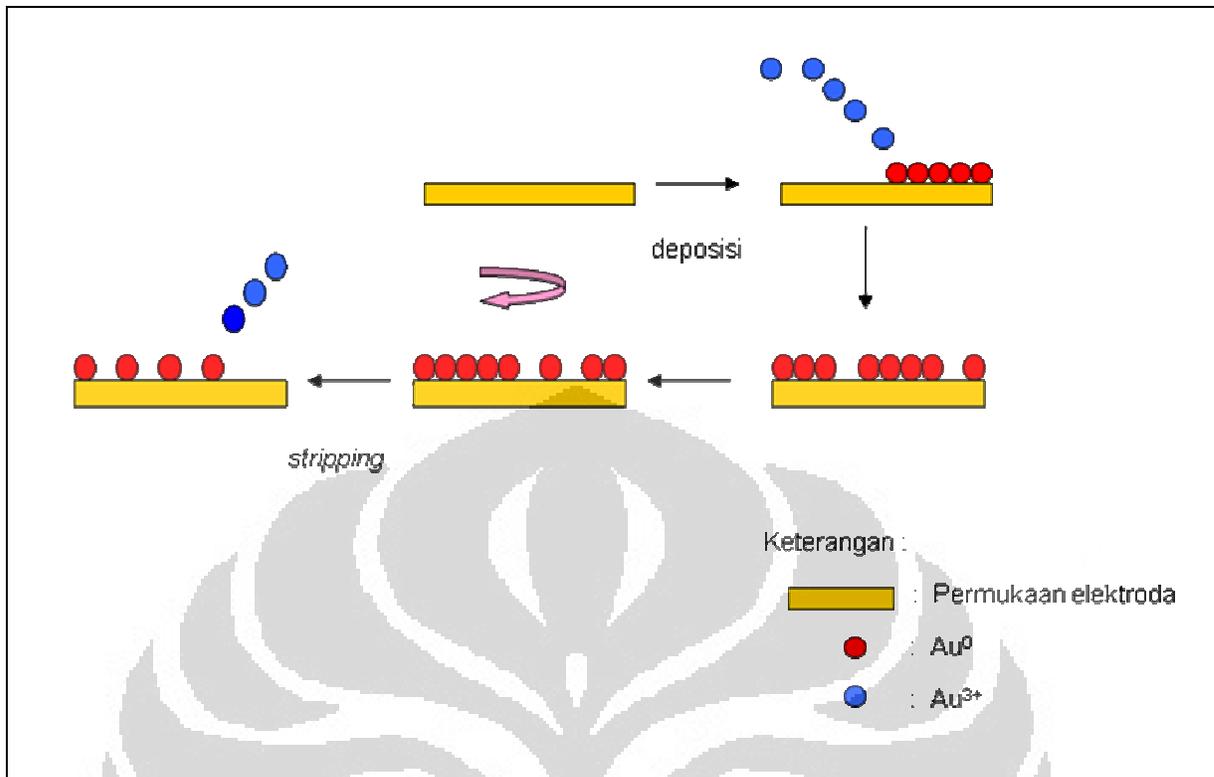
Prinsip

Sinar yang diemisikan dari sumber (lampu Deuterium, D2 atau lampu halogen, WI) direfleksikan melalui cermin M1 dan diproyeksikan ke monokromator. Berkas sinar keluar melewati monokromator menuju filter sinar F, berkas sinar direfleksikan melalui cermin M2 dan terbagi ke berkas sampel dan blanko oleh setengah cermin M3. Setelah keluar melewati sel sampel dan blanko, kedua berkas dideteksi oleh photodiode (PD). Pada dasarnya prinsip dari alat spektrometer adalah membandingkan cuplikan dan standar, dalam hal ini standar yang digunakan adalah substrat gelas preparat. Dari penelitian akan diperoleh grafik hasil spektrofotometer yang menunjukkan hubungan transmitansi dan panjang gelombang (λ) digunakan untuk menghitung tebal lapisan tipis.

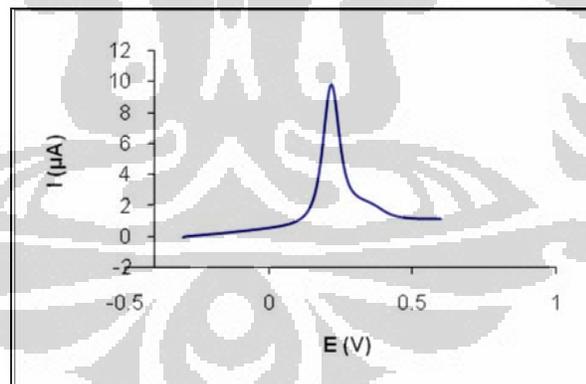
2.6 Anodic Stripping Voltammetry

Anodic Stripping Voltammetry (ASV) merupakan salah satu metode elektrokimia yang sangat sensitif dan paling luas digunakan untuk mendeteksi logam perunut (*trace metal*) karena memiliki kemampuan untuk mengukur konsentrasi yang sangat rendah (*low detection limit*) dan pengoperasiannya sederhana.

Dalam metode ASV terdapat dua tahapan. Tahap pertama yaitu tahap pre-konsentrasi atau deposisi analit pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Dalam tahap ini elektroda diatur pada potensial tertentu (tetap) dan ion logam dalam larutan dibiarkan terdeposisi (tereduksi dipermukaan elektroda). Tahap kedua adalah tahap pelepasan (*stripping*) analit yang telah dideposisikan di permukaan elektroda tadi melalui reaksi oksidasi. Dalam tahap ini ion logam yang telah tereduksi selanjutnya dioksidasi kembali dengan memberikan potensial yang lebih positif sehingga arus anodik (arus oksidasi) dapat diukur. Arus anodik yang terukur ini ditampilkan sebagai suatu voltamogram dan besarnya arus anodik akan sebanding dengan konsentrasi ion logam dalam larutan. Ilustrasi proses ASV digambarkan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Ilustrasi proses *anodic stripping voltammetry* ²¹



Gambar 2.5 Contoh stripping voltagram

Instrumen yang digunakan dalam teknik ASV adalah potensiostat. Potensiostat merupakan alat elektronik yang mengontrol beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding dalam suatu sel

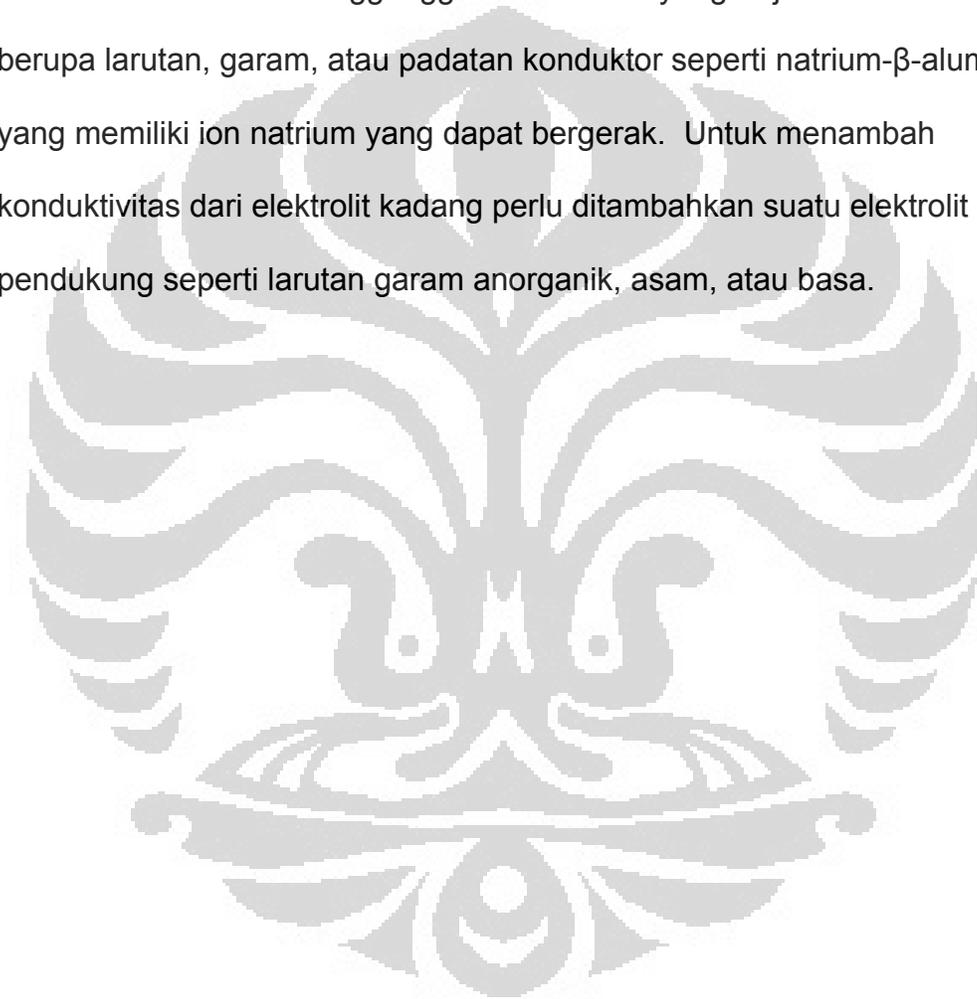
elektrokimia yang tersusun atas tiga elektroda yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda pembanding (*reference electrode*), dan elektroda pendukung (*counter electrode*).

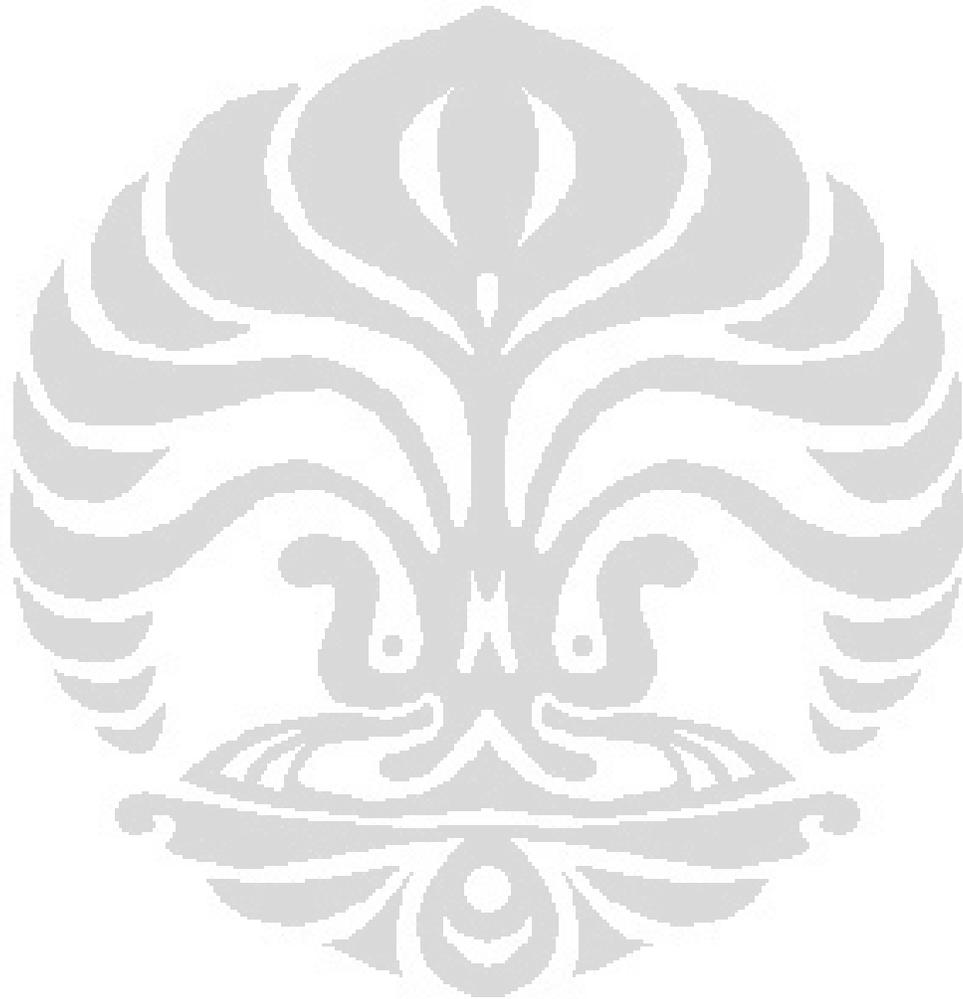
Elektroda pembanding adalah elektroda yang potensialnya dibuat konstan sehingga dapat digunakan sebagai pembanding terhadap perubahan yang terjadi pada elektroda kerja. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai penstabil beda potensial pada elektroda kerja dalam sel elektrokimia. Elektroda pembanding yang biasa digunakan adalah elektroda kalomel dan Ag/AgCl. Elektroda Ag/AgCl ini dapat dibuat dengan mudah melalui elektrolisis larutan klorida menggunakan anoda perak, sehingga membentuk lapisan elektrolit AgCl pada permukaan kawat perak.

Elektroda pendukung adalah elektroda yang berperan sebagai sumber atau tempat masuknya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel. Elektroda pendukung yang biasa digunakan adalah platina (Pt) yang dapat berupa kawat lurus, kawat spiral, atau cakram (*disk*). Zat lain yang bersifat inert seperti karbon grafit pun dapat juga digunakan sebagai elektroda pendukung.

.berlangsung. Elektroda ini umumnya terbuat dari logam, bahan semikonduktor, dan juga karbon. Elektroda logam yang sering digunakan adalah platina (Pt), emas (Au), dan perak (Ag). Sedangkan elektroda semikonduktor yang umum digunakan adalah Silikon (Si) dan Galium (Ga). Untuk elektroda karbon terdapat beberapa jenis, yaitu pasta, *glassy carbon*, dan juga *pyrolytic graphite*.

Penggunaan elektrolit di dalam sel elektrokimia juga merupakan hal yang penting di samping elektroda. Elektrolit berfungsi sebagai medium penghantar dimana transfer muatan terjadi melalui pergerakan ion-ion elektrolit tersebut. Larutan elektrolit yang digunakan harus menghantarkan arus listrik dan tidak mengganggu reaksi kimia yang terjadi. Elektrolit dapat berupa larutan, garam, atau padatan konduktor seperti natrium- β -alumina yang memiliki ion natrium yang dapat bergerak. Untuk menambah konduktivitas dari elektrolit kadang perlu ditambahkan suatu elektrolit pendukung seperti larutan garam anorganik, asam, atau basa.





BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

1. Peralatan Gelas
2. Timbangan Analitis
3. Tabung Mikro
4. Kertas Saring
5. Vortex
6. Centrifuge
7. Botol vial
8. Stirer
9. Potensiostat
10. Instrumen TEM
11. Instrumen Spektrofotometer UV-VIS
12. Instrumen Stripping Voltametri

3.1.2 Bahan

1. Padatan $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich
2. Padatan Polistiren-sulfonat (PSS)

3. Padatan Natrium sitrat
4. Padatan NaBH_4
5. Padatan NaCl 0.5M
6. Padatan KCl
7. Padatan KCN
8. Agar-agar
9. Larutan Polidialildimetilamonium klorida (PDDA)
10. Larutan HCl 1 M
11. Larutan N-propanol

1.2 Prosedur Kerja

1.2.1 Pembuatan Larutan

3.2.1.1 Pembuatan Larutan HAuCl_4 1%

Padatan $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich ($M_r = 339.79$ gram/mol) sebanyak 0.25 gram dilarutkan dalam aquades dan dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL, kemudian diencerkan hingga tanda batas.

3.2.1.2 Pembuatan Larutan HAuCl_4 0.001

Padatan $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich ($M_r = 339.79$ gram/mol) sebanyak 0.0034 gram dilarutkan dalam aquades dan dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL, kemudian diencerkan hingga tanda batas.

3.2.1.3 Pembuatan Larutan NaBH_4 0.075%

Padatan NaBH_4 ($M_r = 37.87$ gram/mol) sebanyak 0.0075 gram dilarutkan dalam aquades dan dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL, kemudian diencerkan hingga tanda batas. Larutan ini harus segar.

3.2.1.4 Pembuatan Larutan Natrium sitrat 38.8 mM

Padatan $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 294.1$ gram/mol) sebanyak 0.1004 gram dilarutkan dalam aquades dan dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL, kemudian diencerkan hingga tanda batas. Larutan ini harus segar.

3.2.1.5 Pembuatan Larutan NaCl 1 mM

0.5 mL larutan NaCl 0.5 M diencerkan dengan aquades di dalam labu ukur 250 mL hingga tanda batas.

3.2.1.6 Pembuatan Larutan Poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) 10mg/mL

Padatan Poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) sebanyak 1 gram dilarutkan dengan NaCl 1 mM dan diencerkan hingga tanda batas labu ukur 100 mL.

3.2.1.7 Pembuatan Larutan Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) 10mg/mL

Padatan Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) sebanyak 1 gram dilarutkan dengan NaCl 1 mM dan diencerkan hingga tanda batas labu ukur 100 mL.

3.2.1.8 Pembuatan Larutan HCl 0.1 M

25 mL larutan HCl 1 M diencerkan dengan aquades hingga tanda batas labu ukur 250 mL.

3.2.1.9 Pembuatan Deret Standar Au (III)

Larutan HAuCl_4 0.001 M sebanyak 0.5, 1, 1.5, 2, dan 2.5 mL diencerkan dengan HCl 0.1 M di dalam labu ukur 25 mL hingga tanda batas.

3.2.1.10 Pembuatan Larutan KCN 0.072 M

KCN sebanyak 0.1167 gram dilarutkan dengan aquades dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan hingga tanda batas.

3.2.1.11 Pembuatan Larutan KCl 3.5 M

KCl sebanyak 2.6075 gram dilarutkan dalam labu ukur 10 mL dan diencerkan hingga tanda batas.

3.2.1.12 Pembuatan Jembatan Garam

KCl sebanyak 1.75 gram dilarutkan dalam 5 mL aquades dan diaduk, kemudian bubuk agar-agar sebanyak 0.75 gram ditambahkan, selanjutnya

dipanaskan hingga mengental. Tube elektroda pembanding dicelupkan dalam campuran tersebut hingga ketinggian 1.5 cm. Setelah itu tube diangkat, didinginkan dan disimpan dalam larutan KCl 3.5 M.

3.2.2 Sintesa Nanopartikel Emas

1 mL 1% HAuCl_4 ditambahkan ke dalam 99 ml air pada temperatur ruang (20–23 °C) dan diaduk selama 3 menit diikuti dengan penambahan 2 mL sodium sitrat 38.8 mM. Sesudah 3 menit, 1 mL larutan segar 0.075% NaHB_4 dimasukkan. Koloid yang dihasilkan diaduk selama 15 menit hingga koloid berubah warna menjadi merah rubi.

3.2.3 Sintesa Nanokapsul dengan Teknik *layer-by-layer*⁸

Pembentukan nanokapsul dilakukan dengan proses adsorpsi 9 mL suspensi nanopartikel emas dalam 5 mL larutan 10mg/mL

Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) dalam 0.5 M NaCl, dimana campuran tersebut didispersikan selama 20 menit. Suspensi kemudian dicuci dengan cara disentrifugasi pada 12000 rpm hingga sempurna terendapkan kemudian diredispersi. Deposisi lapisan selanjutnya dilakukan dalam 4mL larutan 10 mg/mL Poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) dalam larutan 0.5 M NaCl untuk menghasilkan permukaan yang memiliki muatan berlawanan. Multilapisan PDDA-PSS- PDDA diharapkan dapat terbentuk.

3.2.4 Penghancuran Inti Nanokapsul ⁸

Nanokapsul yang terbentuk ditambahkan 0.5 mL larutan KCN 0.072 M dan didiamkan semalam. Setelah semalaman, larutan yang dihasilkan diencerkan dalam HCl 0.1 M. Padatan dan larutan yang telah dipisahkan selanjutnya dikarakterisasi.

3.2.5 Karakterisasi

3.2.5.1 Karakterisasi Nanopartikel Emas

Nanogold yang telah terbentuk dikarakterisasi dengan instrument TEM untuk mengetahui morfologinya dan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 300-800 nm untuk mengetahui panjang gelombang maksimum yang akan menentukan ukuran *nanogold* yang terbentuk serta untuk melihat kestabilan *nanogold* yang terbentuk.

3.2.5.2 Karakterisasi Nanokapsul

Nanokapsul yang telah terbentuk dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 300-800 nm pada setiap pembentukan layer dan dengan instrument TEM untuk mengetahui morfologinya.

3.2.5.3 Karakterisasi Nanokapsul Tanpa Inti

Nanokapsul tanpa inti yang telah terbentuk dikarakterisasi dengan instrument TEM untuk mengetahui morfologinya.

3.2.6 Optimasi Kondisi Pengukuran Au (III)

3.2.6.1 Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Deret standar Au dikarakterisasikan dengan memvariasikan waktu deposisi 60, 120, 180, 240, 300 dan 360 detik pada larutan uji Au (III) 60 μM . Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial 0 mV sampai 1500 mV terhadap Ag/AgCl, potensial deposisi -600 mV dan *scan rate* 250 mV/s.

3.2.6.2 Penentuan Potensial Deposisi Optimum

Deret standar Au dikarakterisasikan dengan memvariasikan potensial deposisi -300, -400, -500, -600 dan -700 mV pada larutan uji Au (III) 60 μM . Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial 0 mV sampai 1500 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 300 detik dan *scan rate* 250 mV/s.

3.2.6.3 Penentuan *Scan Rate* Optimum

Deret standar Au dikarakterisasikan dengan memvariasikan *scan rate* 100, 160, 200, 250, dan 320 mV/s pada larutan uji Au (III) 60 μM .

Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial 0 mV sampai 1500 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 300 detik dan potensial deposisi -600 mV.

3.2.6.4 Penentuan Kurva Kalibrasi Linier

Penentuan kurva kalibrasi linier pada Au (III) dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi Au (III) 0, 20, 40, 60, 80, dan 100 μM .

Dikarakterisasi secara elektrokimia menggunakan teknik *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial 0 mV sampai 1500 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 300 detik, potensial deposisi -600 mV, dan *scan rate* 250 mV/s. Pengukuran variasi konsentrasi ini dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Nanopartikel Emas (*Nanogold*)

4.1.1 Pembuatan nanopartikel emas

Pada penelitian kali ini nanopartikel emas (*nanogold*) dibuat dengan mereduksi Au (III) menjadi atom Au netral dengan larutan NaBH₄, namun sebelum itu natrium sitrat ditambahkan untuk mencegah pertumbuhan tidak terkontrol dari nanopartikel emas, mencegah agregasi partikel, kontrol laju pertumbuhan, kontrol ukuran partikel. Hal ini terjadi karena muatan negatif ion sitrat akan berinteraksi dengan atom Au netral sehingga antar *nanogold* akan saling bertolakan.

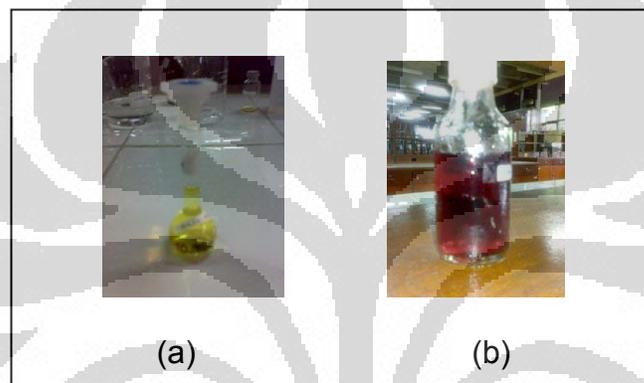
Reaksi :



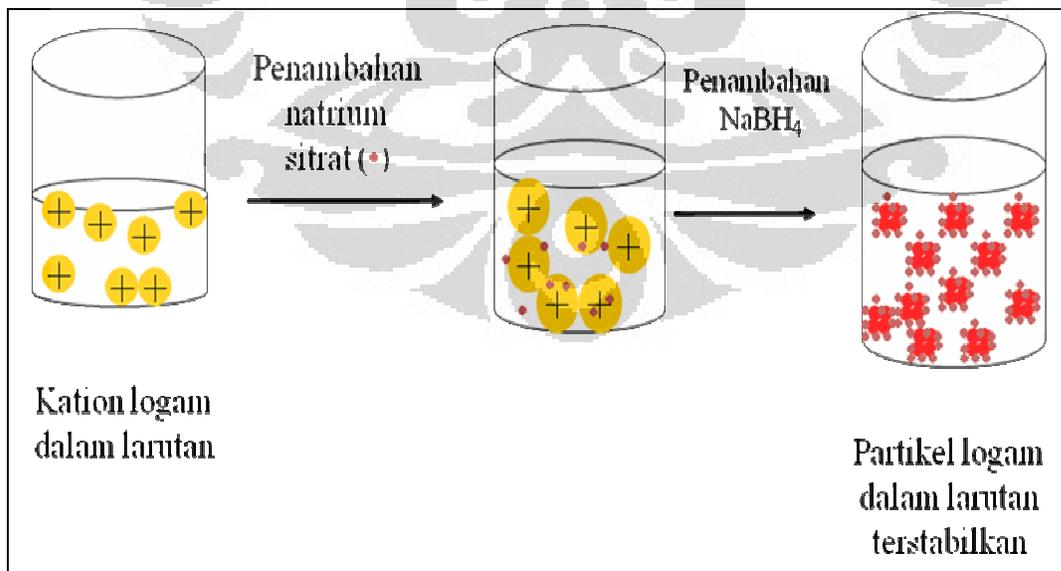
Larutan HAuCl₄ yang semula berwarna kuning akan berubah menjadi merah *ruby* setelah direduksi dengan NaBH₄ (Gambar 4.1). Hal ini menandakan bahwa telah terbentuk nanopartikel emas.

HAuCl₄ merupakan suatu asam lemah yang mana di dalam larutannya membentuk suatu sistem kesetimbangan. Jumlah AuCl₄⁻ dalam kesetimbangan yang dihasilkan tidak banyak sehingga memungkinkan untuk direduksi menjadi Au. AuCl₄⁻ akan saling bertolakan karena pengaruh muatan sejenis, namun setelah direduksi maka muatan atom Au menjadi

netral sehingga memungkinkan antaratom Au akan saling mendekat dan berinteraksi satu sama lain melalui ikatan antar logam membentuk suatu kluster yang berukuran nano. Larutan yang terdiri dari kluster tersebut yang dikenal dengan koloid nanopartikel emas atau biasa disebut *nanogold*. Proses pembentukan nanopartikel emas ini dapat digambarkan seperti Gambar 4.2.



Gambar 4.1 (a) Larutan HAuCl_4 (b) Koloid nanopartikel emas



Gambar 4.2 Ilustrasi pembentukan nanopartikel emas ²²

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi ukuran *nanogold* ada banyak, seperti, konsentrasi reduktor, jenis reduktor, jenis zat penstabil, kecepatan pengadukan, dan lamanya perlakuan panas. Dengan konsentrasi reduktor yang tinggi, maka banyaknya Au (III) yang tereduksi juga semakin banyak, hal ini dapat diimbangi dengan tingginya konsentrasi zat penstabil dan kecepatan pengadukan untuk mencegah agregasi partikel. Selain itu, jenis reduktor mempengaruhi besarnya partikel yang terbentuk, hal ini dikarenakan dengan daya reduksi yang kuat, semakin cepat Au (III) tereduksi menjadi Au maka semakin cepat pertumbuhan partikelnya dan memungkinkan tidak terkontrolnya pertumbuhan partikel bila daya reduksi terlalu tinggi tanpa diimbangi dengan kemampuan zat penstabil untuk melindungi dan konsentrasinya yang kecil. Kecepatan pengadukan juga sangat mempengaruhi ukuran partikel yang terbentuk, karena dengan kecepatan yang tinggi maka energi kinetik Au netral yang terbentuk juga tinggi dan mencegahnya pembentukan kluster berukuran besar.

4.1.2 Karakterisasi koloid nanopartikel emas

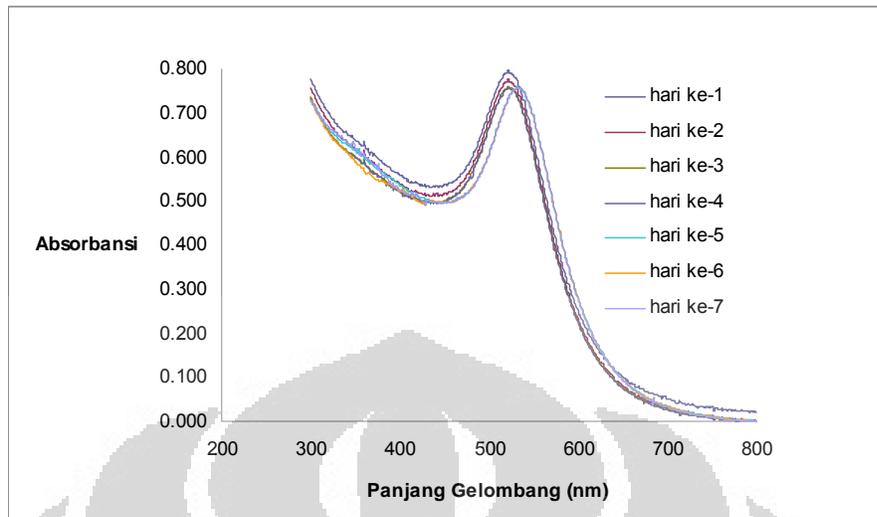
4.1.2.1 Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible

Nanogold yang dibuat kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible (UV-Vis) pada panjang gelombang 300 – 800 nm. Spektra serapan yang diberikan oleh larutan nanopartikel emas tersebut diamati setiap selang waktu tertentu (Gambar 4.3) . Pada hari pertama

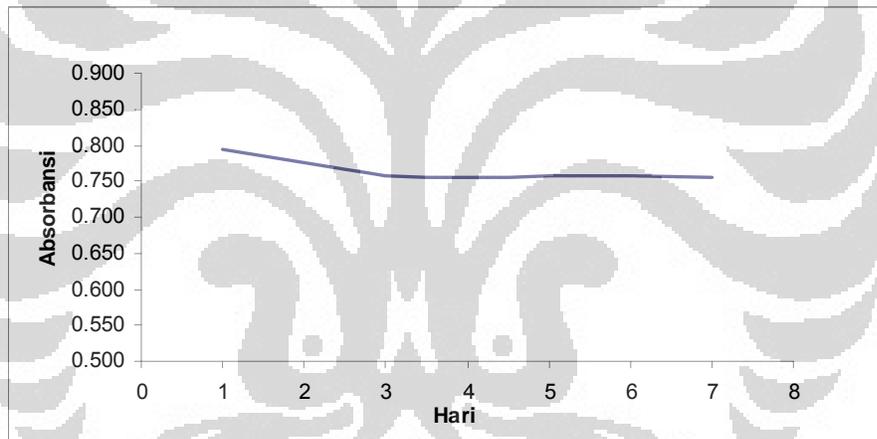
terlihat bahwa nanopartikel emas memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang (λ) 522 nm. Serapan maksimum dari nanopartikel emas pada panjang gelombang tertentu dapat menunjukkan ukuran dari nanopartikel emas tersebut. Hal ini disebabkan oleh karakteristik sifat optikal dari *nanogold*.

Seiring dengan berjalannya waktu nanopartikel emas ini akan terus tumbuh, namun pertumbuhannya masih terkontrol atau dengan kata lain nanopartikel emas yang dibuat relatif stabil. Hal ini ditunjukkan oleh nilai absorbansinya yang tidak menurun secara signifikan dengan bertambahnya waktu (Gambar 4.4).

Nanopartikel emas yang dibuat ini relatif stabil karena adanya natrium sitrat yang bertindak sebagai zat penstabil (*capping agent*). Natrium sitrat menstabilkan nanopartikel emas secara elektrostatik. Muatan negatif dari ion sitrat yang teradsorpsi pada permukaan nanopartikel emas akan dapat mencegah terjadinya agregasi antar sesama nanopartikel emas karena adanya gaya tolakan antar muatan negatif pada permukaannya.



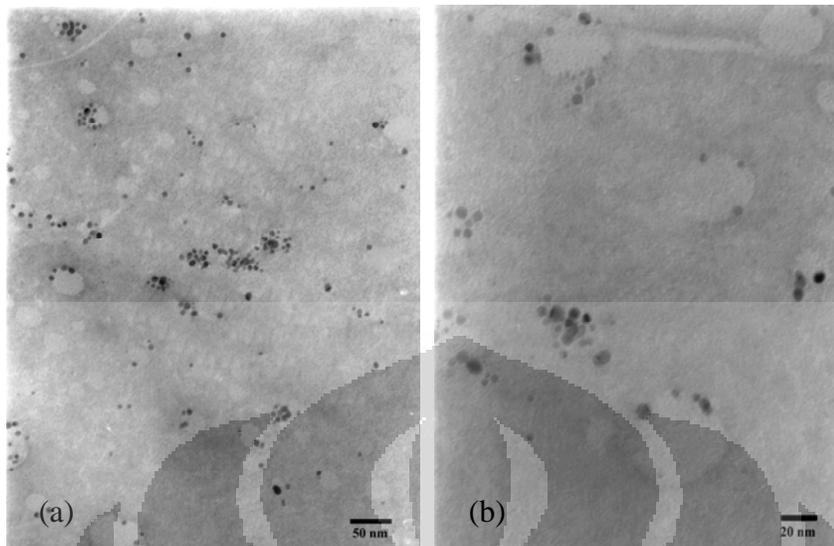
Gambar 4.3. Spektra serapan UV-Vis larutan nanopartikel emas pada selang waktu tertentu



Gambar 4.4. Kurva kestabilan nanopartikel emas terhadap waktu

4.1.2.2 Karakterisasi dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

Larutan nanopartikel emas yang dibuat juga karakterisasi dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Karakterisasi dengan TEM berguna untuk mendapatkan informasi mengenai bentuk dan ukuran dari nanopartikel emas yang dibuat.



Gambar 4.5. Hasil foto TEM nanopartikel emas (a) perbesaran 50.000 x, 80 KV (b) perbesaran 100.000 x, 80 KV (tanda panah menunjukkan nanopartikel emas)

Gambar 4.5 menunjukkan hasil karakterisasi nanopartikel emas dengan TEM. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa nanopartikel emas yang terbentuk tampak membentuk kelompok atau kluster yang ukurannya tidak seragam. Ukuran kluster terkecil kira-kira 5 nm. Adanya perbedaan ukuran pada kluster nanopartikel emas ini dikarenakan sifat dari natrium sitrat sebagai zat penstabil tidak terlalu kuat untuk menstabilkan nanopartikel emas yang terbentuk. Hal ini dikarenakan natrium sitrat menstabilkan nanopartikel emas hanya dengan adsorpsi muatan negatif dari ion sitrat pada permukaan nanopartikel emas sehingga masih memungkinkan terjadinya agregasi atau dengan kata lain kemampuan natrium sitrat untuk mencegah terjadinya agregasi antar nanopartikel emas tidak sebaik zat penstabil lainnya seperti ligan organik yang mengandung gugus thiol atau gugus amina yang

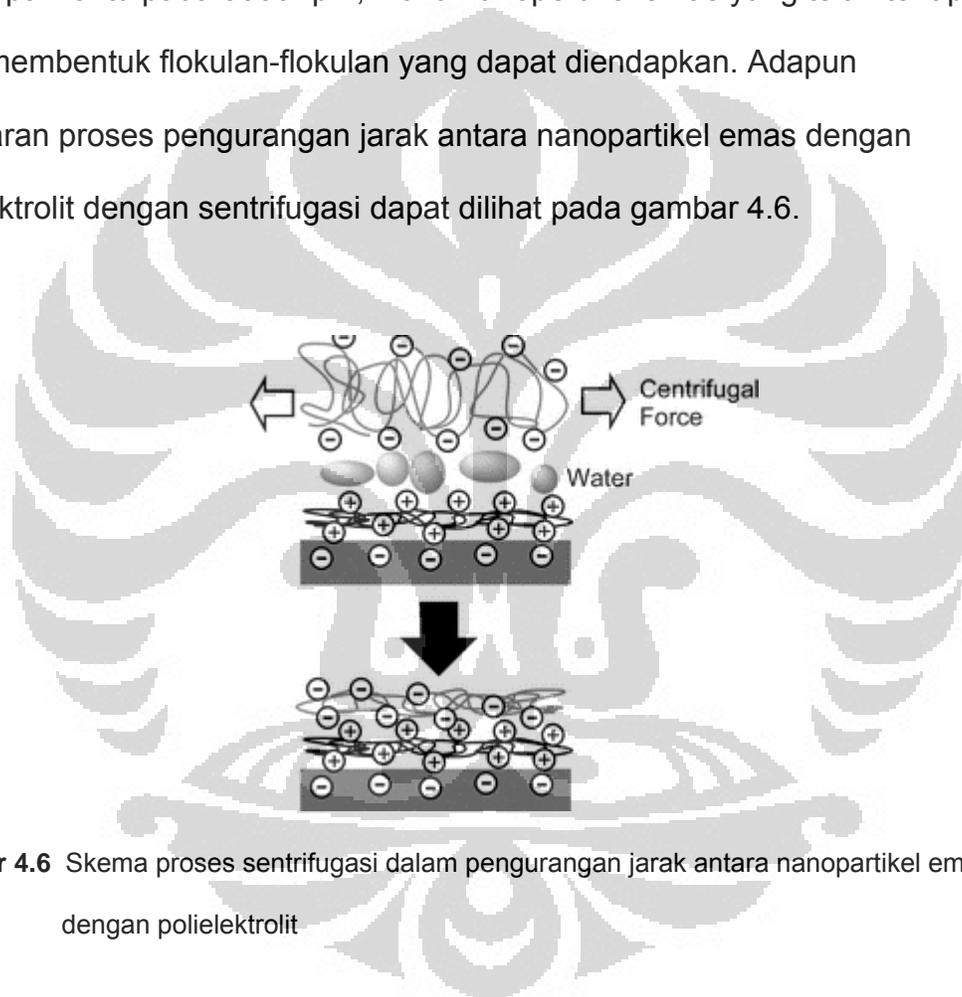
menstabilkan nanopartikel emas melalui pembentukan *self assembled monolayer* antara nanopartikel emas dengan gugus thiol atau gugus amina, dimana atom S pada gugus thiol atau atom N pada gugus amina akan memberikan pasangan elektron bebasnya pada atom emas (Au) sehingga terjadi ikatan kovalen koordinasi Au-S atau Au-N. Dengan adanya ikatan kimia (ikatan kovalen koordinasi) antara Au-S atau Au-N akan membuat nanopartikel emas yang distabilkan oleh ligan organik akan jauh lebih stabil dibandingkan dengan nanopartikel emas yang distabilkan oleh natrium sitrat. Selain itu, adanya ligan organik yang terikat pada nanopartikel emas akan memberikan efek sterik sehingga dapat meminimalisasi terjadinya agregasi antar sesama nanopartikel emas.

4.2 Nanokapsul

4.2.1 Pembuatan nanokapsul

Nanokapsul dibuat dari *nanogold* yang terbentuk yang didispersikan dalam larutan Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). Ion [Poly(diallyldimethylammonium)]⁺ akan teradsorpsi pada permukaan *nanogold* dengan interaksi elektrostatik. Ion-ion ini kemudian akan membentuk lapisan pertama. Untuk memperoleh campuran yang homogen maka campuran tersebut diaduk dengan alat Vortex selama beberapa menit. Interaksi elektrostatik yang terjadi akan diperkuat dengan cara memperkecil jarak antara nanopartikel emas yang terbentuk dengan polielektrolit. Hal ini dapat dilakukan dengan memberi gaya pada partikel. Adapun gaya yang

diberikan adalah gaya sentripetal yang diperoleh dengan cara memutar larutan di dalam alat *centrifuge*. Untuk partikel yang berukuran nanometer ini diperlukan gaya sentripetal yang besar sehingga harus digunakan *ultracentrifuge* dengan kecepatan di atas 10.000 rpm. Setelah diputar selama beberapa waktu pada 3500 rpm, maka nanopartikel emas yang telah terlapisi akan membentuk flokulan-flokulan yang dapat diendapkan. Adapun gambaran proses pengurangan jarak antara nanopartikel emas dengan polielektrolit dengan sentrifugasi dapat dilihat pada gambar 4.6.

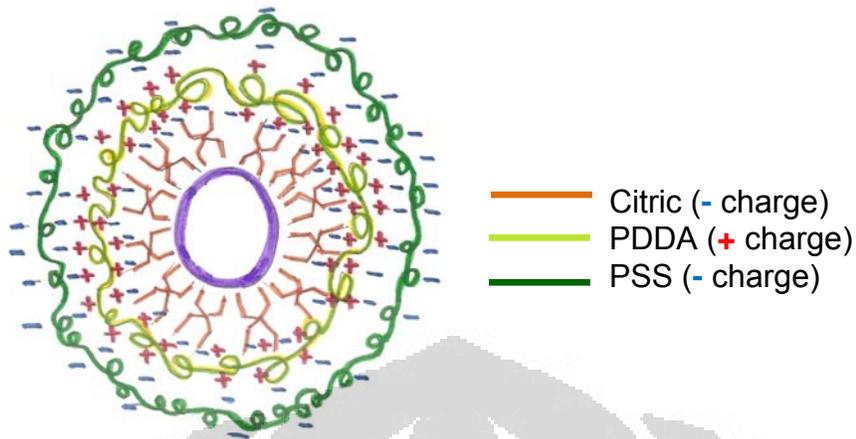


Gambar 4.6 Skema proses sentrifugasi dalam pengurangan jarak antara nanopartikel emas dengan polielektrolit

Endapan yang diperoleh kemudian dipisahkan dan dicuci dengan cara mendispersikannya di dalam aquademin. Pencucian dilakukan 2x untuk menghilangkan kelebihan PDDA. Dengan selesainya proses ini, terbentuklah nanopartikel emas yang terlapisi dengan 1 lapisan polielektrolit.

Selanjutnya dilakukan pendispersian kembali dalam larutan Poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) selama beberapa menit. Setelah itu campuran disentrifugasi hingga diperoleh padatan yang kemudian dipisahkan dan dicuci 2x dengan aquademin. Pembuatan lapisan PDDA/PSS/PDDA dilakukan berkali-kali hingga didapatkan multi lapisan. Pada penelitian ini, dibentuk nanokapsul 4 lapisan polielektrolit.

Pada pembuatan multi lapisan ini digunakan polielektrolit karena polimer jenis ini dapat menghantarkan sinyal dimana sinyal tersebut nantinya akan menjadi dasar dalam imunosensor. Selain itu, polielektrolit dipilih untuk menjaga kestabilan material. Aspek kestabilan ini dilandaskan pada sistem senyawa yang berinteraksi dengan gaya elektrostatik sederhana. Tiap pasang lapisan polielektrolit dibuat dengan mengadakan interaksi antara muatan yang berbeda sehingga terjadi gaya coulomb antara keduanya. Kekuatan interaksi tersebut bergantung pada jarak antar muatan yang berbeda. Pada pembuatannya dilakukan proses sentrifugasi dimana ditujukan untuk membuat packing polielektrolit menjadi lebih terjejal sehingga jarak interaksi muatan menjadi lebih dekat dan interaksi antar muatannya menjadi lebih kuat. Oleh karena itu, dengan alasan tersebut kestabilan sistem serta material bertambah. Adapun susunan *layer* yang terbentuk terdapat pada Gambar 4.7.

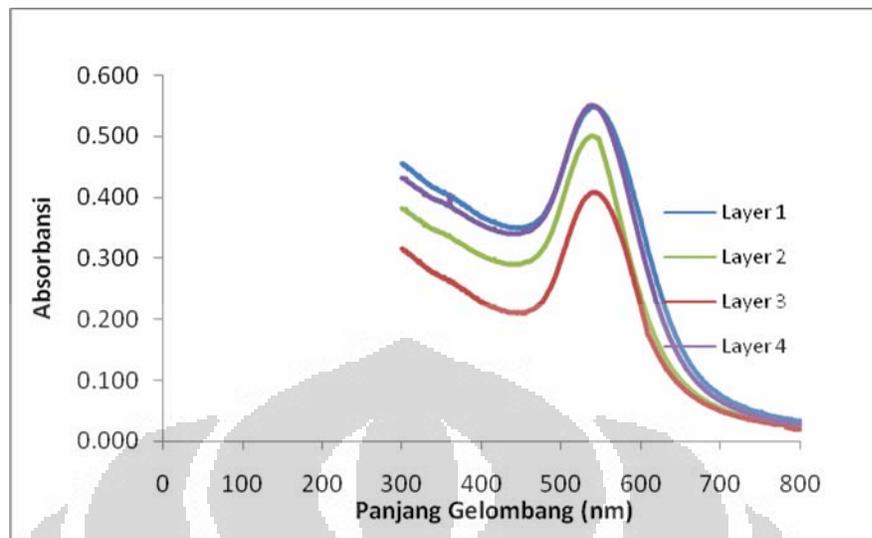


Gambar 4.7 Susunan lapisan polielektrolit yang terbentuk

4.2.2 Karakterisasi nanokapsul

4.2.2.1 Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible

Nanokapsul yang dibuat kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible (UV-Vis) pada panjang gelombang 300 – 800 nm. Spektra serapan yang diberikan oleh nanokapsul tersebut diamati setiap pembentukan 1 lapisan polielektrolit (Gambar 4.8). Serapan maksimum dari nanokapsul terdapat pada panjang gelombang 539-544nm. Serapan maksimum ini meningkat seiring pertambahan lapisan. Serapan maksimum nanokapsul berbeda dari *nanogold* (522 nm). Hal ini disebabkan oleh perbedaan spesi kompleks yang terbentuk pada tiap proses pembentukan lapisannya.



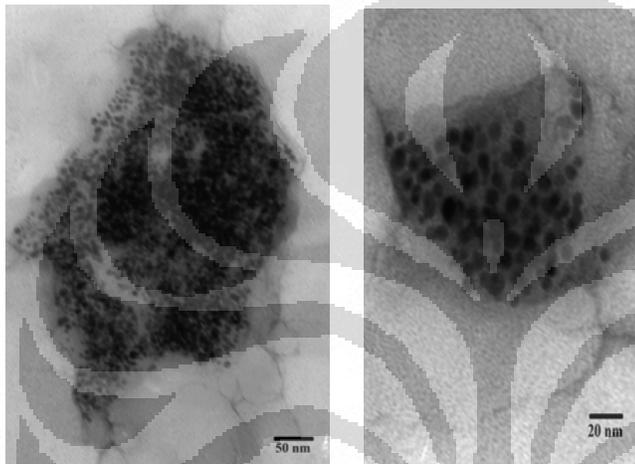
Gambar 4.8 Spektra serapan nanokapsul untuk tiap *layer*

Ketidakteraturan morfologi pada lapisan yang terbentuk

menyebabkan adanya spesi yang masuk ke dalam lapisan dan inti sehingga membentuk kompleks yang menghasilkan serapan yang berbeda dengan *nanogold*. Hal ini disebabkan oleh struktur lapisan polielektrolit yang tidak terjejal sempurna akibat proses sentrifugasi dengan kecepatan yang rendah, sehingga memungkinkan adanya interaksi antara pelarut dengan nanopartikel emas yang berada dalam lapisan polielektrolit. Efek pelarut polielektrolit (NaCl) memungkinkan adanya pembentukan kompleks dengan nanopartikel emas.

4.2.2.2 Karakterisasi dengan *Transmission Electron Microscopy* (TEM)

Nanokapsul yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Karakterisasi dengan TEM berguna untuk mendapatkan informasi mengenai bentuk dan ukuran dari nanokapsul yang dibuat. Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh nanokapsul yang berbentuk bulat dan berukuran 9 – 20 nm.



Gambar 4.9 Hasil foto TEM nanokapsul 4 layer (a) perbesaran 50.000 x, 80 KV
(b) perbesaran 100.000 x, 80 KV

4.3 Optimasi kondisi pengukuran Au (III) pada elektroda *glassy carbon* (GC)

4.3.1 Penentuan waktu deposisi optimum

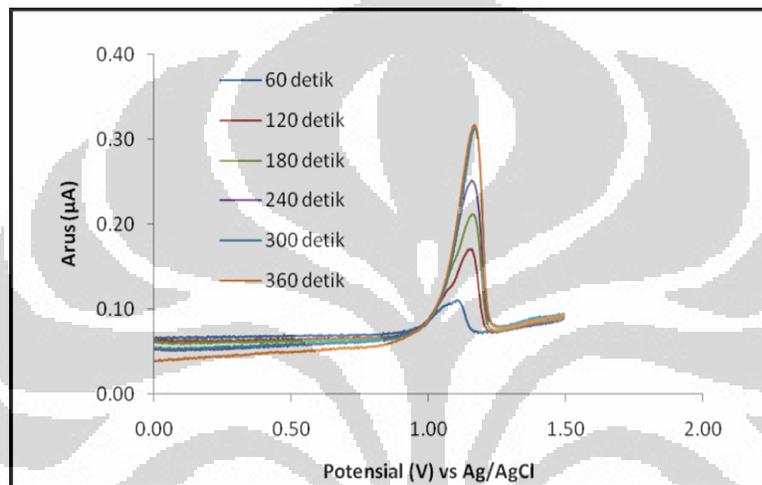
Waktu deposisi adalah waktu yang dibutuhkan untuk mereduksi Au (III) yang ada dalam larutan menjadi Au pada permukaan elektroda. Untuk mendeteksi Au (III) pada konsentrasi yang rendah dibutuhkan waktu deposisi

yang lebih lama. Sedangkan untuk konsentrasi Au (III) yang tinggi dapat digunakan waktu deposisi yang singkat untuk mencegah terjadinya penjumlahan pada permukaan elektroda. Oleh karena itu perlu dilakukan penentuan waktu deposisi optimum. Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi waktu deposisi 60, 120, 180, 240, 300, dan 360 detik. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial 0 mV sampai 1500mV (vs Ag/AgCl), potensial deposisi -600 mV, dan *scan rate* 250 mV/s. Gambar 4.10 dan Gambar 4.11 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram larutan uji Au (III) 60 μ M dengan berbagai waktu deposisi.

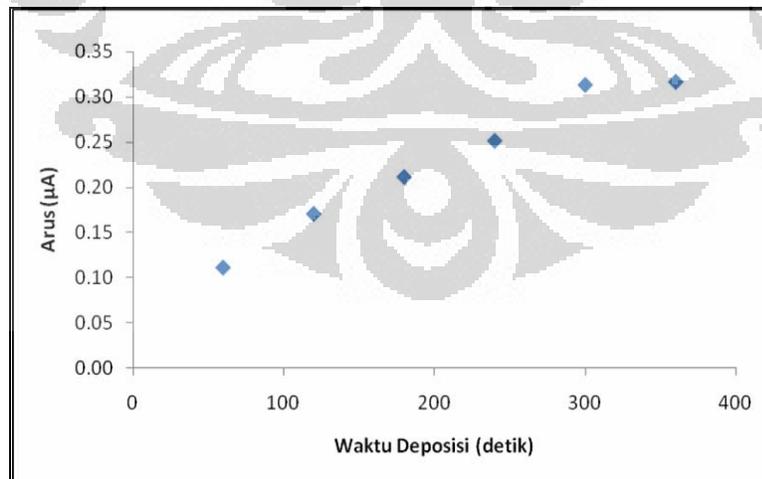
Dari Gambar 4.10 dan Gambar 4.11 dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya waktu deposisi maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya waktu deposisi maka kesempatan untuk mereduksi Au (III) yang ada dalam larutan menjadi Au akan semakin besar sehingga akan semakin banyak Au (III) yang dapat di reduksi menjadi Au. Dengan demikian jumlah Au yang berinteraksi dengan permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping*, semakin banyak pula Au yang akan di oksidasi kembali menjadi Au(III) dan arus pun akan ikut meningkat.

Dari plot hubungan arus terhadap waktu deposisi terlihat bahwa terjadi peningkatan arus yang signifikan sampai waktu deposisi 300 detik. Ini menunjukkan bahwa sebelum waktu deposisi 300 detik di dalam larutan masih ada Au(III) yang belum di reduksi menjadi Au sehingga arus yang dihasilkan masih terus meningkat secara signifikan . Namun peningkatan

arus tidak lagi terjadi secara signifikan setelah waktu deposisi 300 detik. Ini berarti pada waktu deposisi 300 detik seluruh Au(III) yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi Au sehingga setelah waktu deposisi 300 detik arus tidak lagi meningkat karena di dalam larutan sudah tidak ada lagi Au(III) yang dapat direduksi menjadi Au.



Gambar 4.10. Stripping voltamogram dalam larutan Au (III) 60 µM dengan variasi waktu deposisi



Gambar 4.11. Plot respon arus Au (III) 60 µM terhadap variasi waktu deposisi

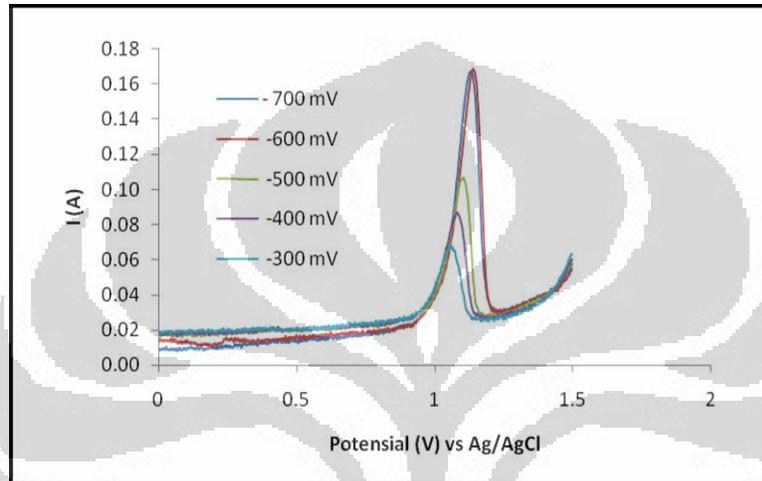
4.3.2 Penentuan potensial deposisi optimum

Potensial deposisi adalah potensial yang diberikan untuk mereduksi Au(III) yang ada di dalam larutan menjadi Au pada permukaan elektroda. Penentuan potensial deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi potensial deposisi -300, -400, -500, -600, dan -700 mV. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial 0 mV sampai 1500 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 300 detik, dan *scan rate* 250 mV/s. Gambar 4.12 dan Gambar 4.13 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram larutan uji Au (III) 60 μM dengan berbagai potensial deposisi.

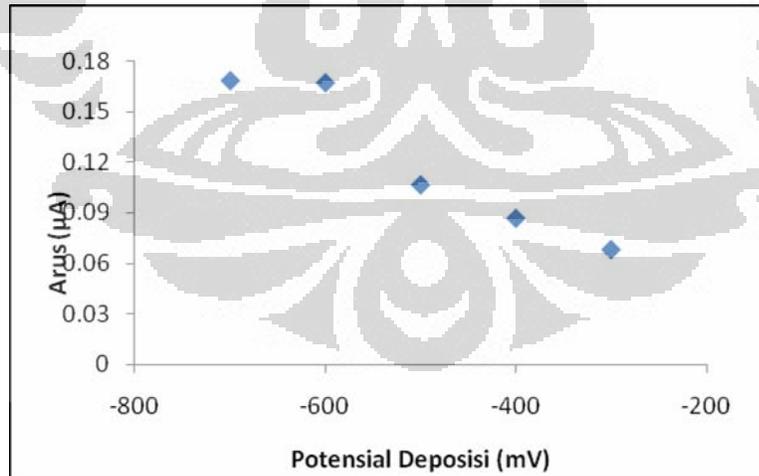
Dari Gambar 4.12 dan Gambar 4.13 dapat dilihat bahwa semakin besar (semakin negatif) potensial deposisi yang diberikan maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini karena semakin besar potensial deposisi yang diberikan maka kemampuan untuk mereduksi Au(III) yang ada dalam larutan menjadi Au akan semakin besar sehingga akan semakin banyak Au(III) yang di reduksi menjadi Au, dengan demikian jumlah Au yang berinteraksi dengan permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping* akan semakin banyak pula Au yang dioksidasi kembali menjadi Au(III).

Dari plot hubungan arus terhadap potensial deposisi terlihat bahwa arus terus meningkat sampai pada potensial deposisi -600 mV, namun setelah potensial deposisi -600 mV terjadi tidak terjadi peningkatan arus. Hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi -600 mV seluruh Au(III) yang

ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi Au. Setelah potensial deposisi -600 mV, arus tidak meningkat yang berarti pada potensial deposisi -600 mV seluruh Au(III) yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi Au.



Gambar 4.12 Stripping voltamogram larutan Au (III) 60 μM dengan variasi potensial deposisi



Gambar 4.13 Plot respon arus Au (III) 60 μM terhadap variasi potensial Deposisi

4.3.3 Penentuan *scan rate* optimum

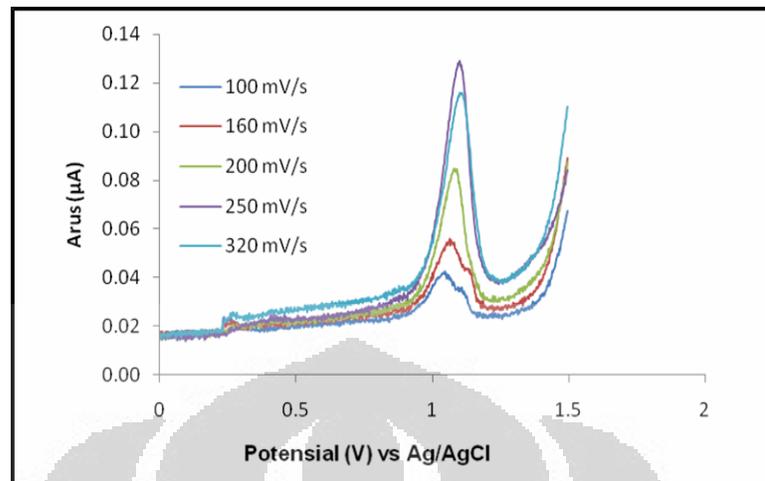
Penentuan *scan rate* optimum dilakukan dengan melakukan variasi *scan rate* 100, 160, 200, 250, dan 320 mV/s. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial 0 mV sampai 1500 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 3000 detik, dan potensial deposisi -600 mV. Gambar 4.14 dan Gambar 4.15 masing-masing menunjukkan *stripping* voltamogram larutan uji Au (III) 60 μM dengan berbagai *scan rate*.

Dari Gambar 4.14 dan Gambar 4.15 dapat dilihat bahwa semakin besar *scan rate* yang digunakan maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan *scan rate* dapat mempengaruhi ketebalan lapisan difusi. Pada *scan rate* yang besar lapisan difusi akan tumbuh lebih dekat dari permukaan elektroda (lapisan difusinya tipis) sehingga transfer elektron ke permukaan elektroda menjadi lebih mudah akibatnya arus yang dihasilkan pun semakin besar. Sebaliknya *scan rate* yang kecil akan menyebabkan lapisan difusi tumbuh lebih jauh dari permukaan elektroda (lapisan difusinya tebal) sehingga proses transfer elektron ke permukaan elektroda menjadi terhambat, akibatnya arus yang dihasilkan pun menjadi lebih kecil.

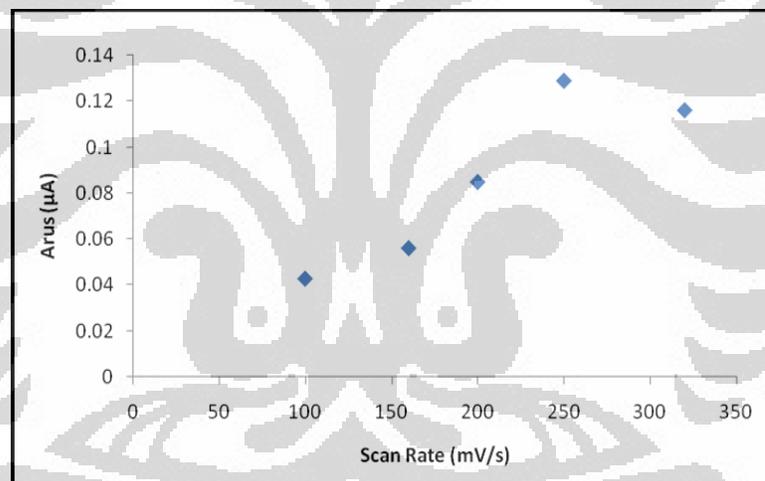
Dari Gambar 4.14 dan Gambar 4.15 juga terlihat bahwa terjadi pergeseran nilai potensial terhadap puncak oksidasi seiring dengan semakin besarnya *scan rate* yang digunakan. Semakin besar *scan rate*, nilai potensial puncak oksidasi bergeser ke arah yang lebih positif. Ini mengindikasikan bahwa semakin besar *scan rate*, diperlukan potensial yang lebih positif untuk

berlangsungnya reaksi oksidasi. Hal ini disebabkan kinetika transfer elektron yang terjadi agak lambat sehingga kesetimbangan tidak terjadi dengan cepat dibandingkan *scan rate*.

Scan rate yang lambat dapat mengoksidasi dengan baik Au yang ada di permukaan elektroda karena waktu kontakannya terhadap analit lama namun *scan rate* yang terlalu lambat dapat mengakibatkan terjadinya reaksi lain di dalam matriks sehingga akan mengganggu proses oksidasi dari analit. Dengan bertambahnya *scan rate* dapat mengurangi kemungkinan terjadinya reaksi lain di dalam matriks yang dapat mengganggu sinyal yang dihasilkan. Namun jika *scan rate*-nya terlalu cepat pun dapat mengakibatkan proses oksidasi dari analit menjadi tidak sempurna karena waktu kontak dengan analitnya terlalu cepat. Oleh karena itu *scan rate* yang digunakan adalah *scan rate* yang tidak memerlukan potensial terlalu positif untuk terjadinya reaksi oksidasi namun cukup untuk meminimalisasi gangguan dalam matriks, yaitu 250 mV/s.



Gambar 4.14 Stripping voltamogram larutan Au (III) 60 μM dengan variasi *scan rate* deposisi



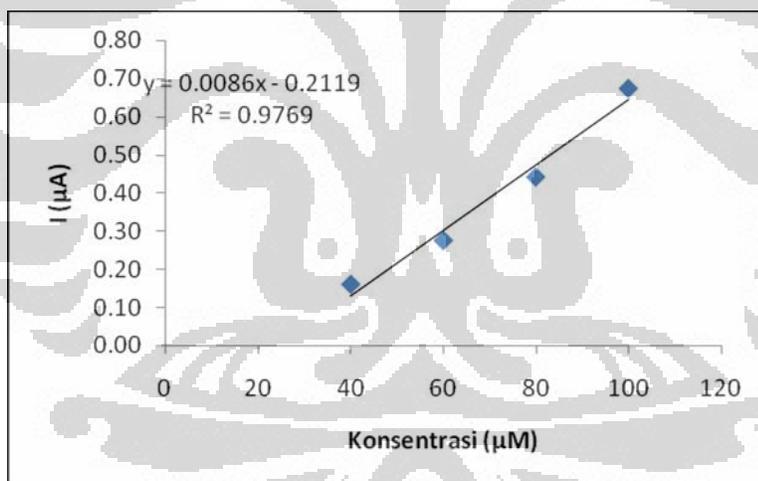
Gambar 4.15 Plot respon arus Au (III) 60 μM terhadap variasi *scan rate* deposisi

4.4 Penentuan kurva kalibrasi linier

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap enam variasi konsentrasi Au(III), yaitu 0, 20, 40, 60, 80, dan 100 μM . Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial 0 mV sampai 1500 mV

(vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum yaitu waktu deposisi 330 detik, potensial deposisi -600 mV dan *scan rate* 250 mV/s. Masing-masing konsentrasi dilakukan pengulangan pengukuran sebanyak tiga kali.

Dari Gambar 4.16 terlihat bahwa arus meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi Au (III). Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya konsentrasi Au (III) maka akan semakin banyak jumlah Au(III) di dalam larutan yang dapat di reduksi menjadi Au pada permukaan elektroda saat proses deposisi. Dengan demikian semakin banyak pula Au yang di oksidasi kembali menjadi Au (III) saat proses *stripping* dan arus pun akan meningkat.

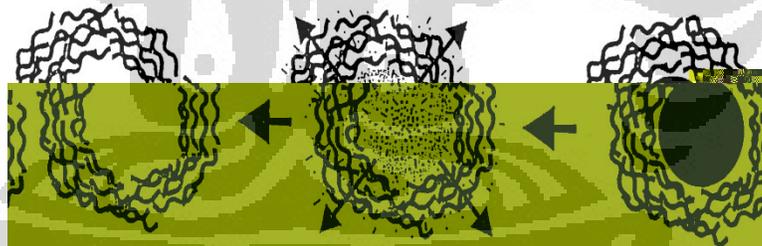


Gambar 4.16 Kurva kalibrasi Au (III)

4.5 *Hollow nanocapsule*

4.5.1 Penghancuran inti nanokapsul

Nanokapsul yang terbentuk kemudian didiamkan 1 malam dalam larutan KCN 0.072 M. Hal ini bertujuan untuk menghancurkan inti (nanopartikel emas) yang ada dalam multi lapisan polielektrolit. Adanya ion sianida akan membuat nanopartikel emas yang terperangkap melarut akibat tersolvasi oleh ion sianida tersebut. Kompleks Au-sianida yang terbentuk akan mudah keluar dari multi lapisan polielektrolit. Adapun reaksi antara nanopartikel emas dengan ion sianida adalah sebagai berikut :



Gambar 4.17 Skema *core dissolution* nanokapsul⁵

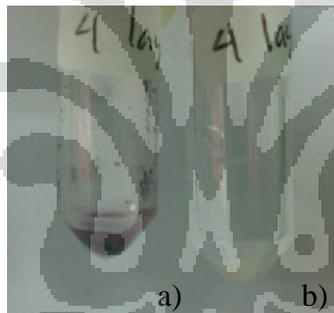
4.5.2 Karakterisasi *hollow nanocapsule*

4.5.2.1 Karakterisasi dengan *Transmission Electron Microscopy (TEM)*

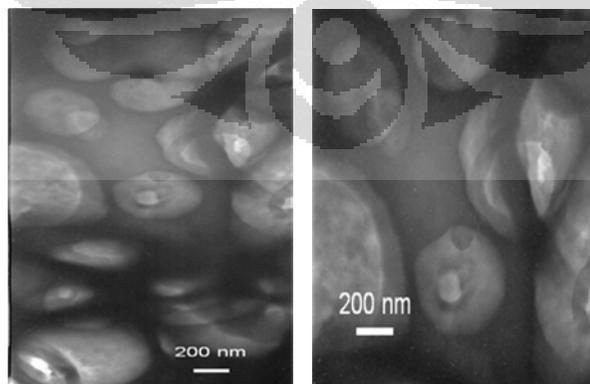
Nanokapsul berongga (*hollow nanocapsule*) yang terbentuk dipisahkan antara padatan dengan cairannya. Padatannya kemudian

dikarakterisasi dengan menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh nanokapsul berongga yang berbentuk bulat dan berukuran 400 – 500 nm.

Akibat pengaruh elektrostatis dari KCN, multi lapisan polielektrolit yang tadinya menyelubungi nanopartikel emas akan merenggang, sehingga dengan mudah kompleks Au-sianida akan keluar dari lapisan tersebut. Hal tersebut dapat dideteksi dengan melihat perubahan warna pada nanokapsul yang berwarna keunguan, menjadi berwarna putih setelah proses penghancuran inti nanokapsul seperti yang terlihat pada Gambar 4.18.



Gambar 4.18 Nanokapsul a) sebelum dan b) sesudah penghancuran inti



Gambar 4.19 Hasil foto TEM nanokapsul 4 layer berongga perbesaran 10.000 x, 80 KV

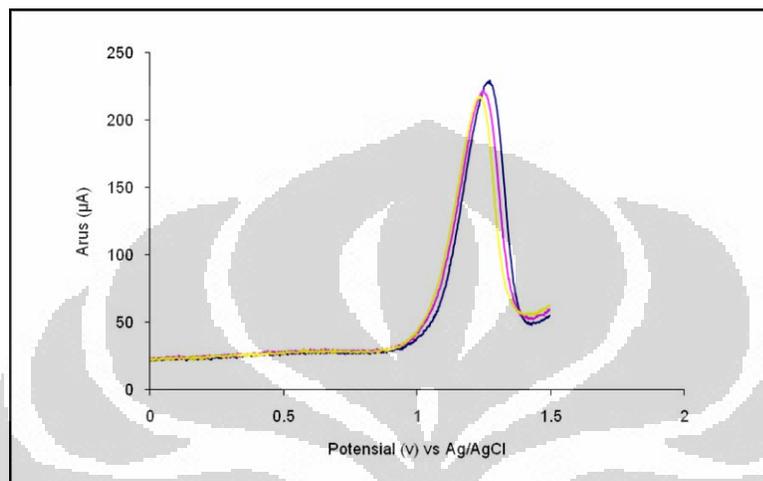
4.5.2.2 Karakterisasi konsentrasi Au dengan potensiostat

Nanokapsul berongga (*hollow nanocapsule*) yang terbentuk dipisahkan antara padatan dengan cairannya. Kemudian cairannya diencerkan dalam HCl 0.1 M hingga volume 10mL. HCl berfungsi sebagai medium penghantar dimana transfer muatan terjadi melalui pergerakan ion-ion elektrolit tersebut. Larutan elektrolit yang digunakan harus menghantarkan arus listrik dan tidak mengganggu reaksi kimia yang terjadi. Ketika HCl ditambahkan, dimungkinkan adanya interaksi dengan kompleks Au, dimana ion sianida akan digantikan oleh ion klorida sehingga terbentuk kompleks $[AuCl_2]^-$. Selanjutnya larutan ini dianalisa dengan menggunakan metode stripping voltametri.

Tahap pertama yaitu tahap pre-konsentrasi atau deposisi Au (I) pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Dalam tahap ini elektroda diatur pada potensial -600 mV dan ion Au^+ dalam larutan dibiarkan terdeposisi (tereduksi dipermukaan elektroda). Tahap kedua adalah tahap pelepasan (*stripping*) Au yang telah dideposisikan di permukaan elektroda tadi melalui reaksi oksidasi. Dalam tahap ini ion Au^+ yang telah tereduksi selanjutnya dioksidasi kembali dengan memberikan potensial yang lebih positif sehingga arus anodik (arus oksidasi) dapat diukur.

Arus maksimum nanokapsul 4 layer tanpa inti yang terukur dengan metode ASV adalah $0.223 \mu A$ dan diperoleh konsentrasi $50.57 \mu M$ dalam 10 mL pelarut (HCl 0.1M). Dengan berat nanokapsul yang terbentuk sebesar

39.7 mg diperoleh berat lapisan polielektrolit yang melapisi sebesar 39.63 mg. Kadar Au dalam nanokapsul yang terbentuk adalah 0.25 %.



Gambar 4.20 Voltagram nanokapsul 4 layer tanpa inti

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

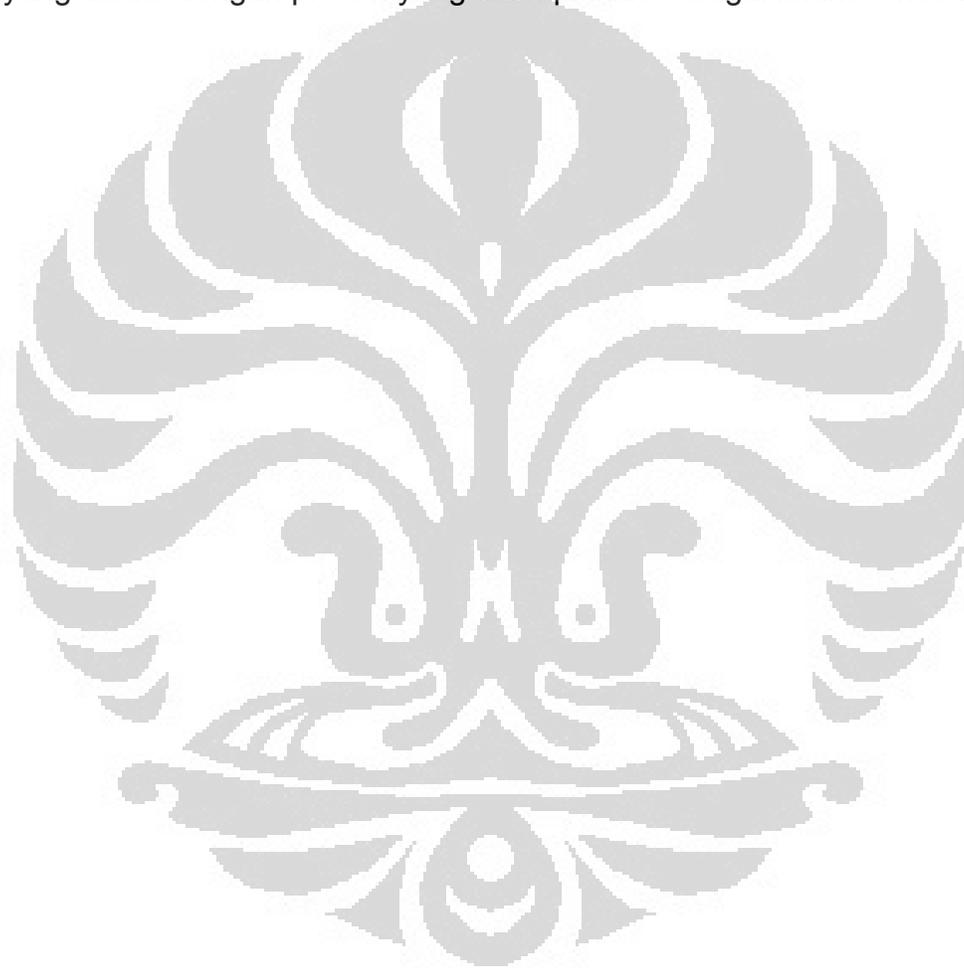
5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Nanopartikel emas yang terbentuk memiliki kestabilan yang cukup tinggi terhadap waktu dimana nanopartikel emas yang dibuat stabil hingga 7 hari dengan nanopartikel terkecil berdiameter 5 nm.
2. Nanokapsul *multi-layer* dari *template* logam berhasil disintesis hingga 4 lapisan polielektrolit PDDA/PSS dengan diameter 9-20 nm.
3. Dengan metoda penghancuran inti (*core dissolution*), logam sebagai *template* nanokapsul dapat diekstrak dan dianalisa secara kuantitatif dengan metode stripping voltametri dalam larutan HCl 0.1M dengan waktu deposisi 300 detik, potensial -600mV, dan scan rate 250mV/s.
4. Setelah penghancuran inti, ditemukan bahwa nanokapsul mengalami pembengkakan karena lapisan polielektrolit merenggang akibat pengaruh elektrostatik KCN yang ditambahkan, akibatnya nanokapsul menjadi berdiameter 400-500 nm.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan studi untuk menentukan jumlah *layer* optimum nanokapsul.
2. Perlu dilakukan studi lanjutan untuk mengetahui interaksi nanokapsul yang dibuat dengan protein yang ditempelkan sebagai imunosensor.



DAFTAR PUSTAKA

1. Almeida.2001. *Leaching of a Gold Bearing Partially Roasted Sulphide, Laboratory Scale Studies*. Portugal : Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
2. Angelatos, Alexandra S., Kiyofumi Katagiri dan Frank Caruso. 2006. *Bioinspired Colloidal Systems Via Layer-By-Layer Assembly*. Australia : The University of Melbourne.
3. Cao, Guozhong. 2004. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties, & Application*. London : Imperial College Press.
4. Caruso, Frank,Dieter Trau, Helmuth MÖhwald, and Reinhard Renneberg. 1999. *Enzyme Encapsulation in Layer-by-Layer Engineered Polymer Multilayer Capsules*. Jerman : The GermanFederal Ministry of Education, Science, Research and Technology (BMBF).
5. Caruso, Frank, dll. *Production Of Nanocapsules And Microcapsules By Layer-Wise Polyelectrolyte Self-Assembly*.USA : FreePatentsOnline.com
6. Cho, Jinhan, and Frank Caruso. 2005. *Investigation of the Interactions between Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles and Polyelectrolyte Multilayer Films*. Australia : Department of

Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne.

7. Electron Microscopy

http://www.fei.com/uploadedFiles/Documents/Content/2006_06AllYouWanted_pb.pdf. 14 Februari 2009. pk. 23.10.

8. Gittins, David I. dan Frank Caruso. 2000. *Multilayered Polymer Nanocapsules Derived from Gold Nanoparticle Templates*. Jerman : Max Planck Institute of Colloids and Interfaces.

9. Making and Conjugating Colloidal Metals

http://www.ansci.wisc.edu/facstaff/Faculty/pages/albrecht/albrecht_web/Programs/microscopy/colloid.html. 10 Februari 2009 pk. 16.05.

10. http://www.nanoed.org/concepts_apps/compu_anime/Au_Colloid_Course_120606.swf. 14 Februari 2009. pk. 22.10.

11. Instrumentasi TEM

www.orgchem.ugent.be/.../PolymDup_pics equip.htm. 14 Februari 2009. pk. 22.15.

12. Mikroskop dan Teknologi Nano

[http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek-2006-04-05-Mikroskop-dan-Teknologi-Nano-\(1\).shtml](http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek-2006-04-05-Mikroskop-dan-Teknologi-Nano-(1).shtml). 14 Februari 2009. pk. 22.35.

13. Masa-aki Morikawa and Nobuo Kimizuka. 2005. *Spatially Controlled Self-Assembly Of Gold Nanoparticles Encased In A-Helical Polypeptide Nanospheres*. UK : Universitas Cambridge.

14. Properties of Gold

[http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienceand industry/properties of gold](http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienceand%20industry/properties%20of%20gold). 10 Februari 2009 pk. 16.00.

15. Suteja, Marlina. 2008.

16. Synthesis Of Bio-Compatible Gold Nanoparticles

<http://www.nano.ait.ac.th/Download/AIT%20Papers/2005/Synthesis%20of%20Biocompatible%20gold%20nanoparticles%20Chiang%20Mai.pdf>

17. Synthesis of Gold Nanoparticles

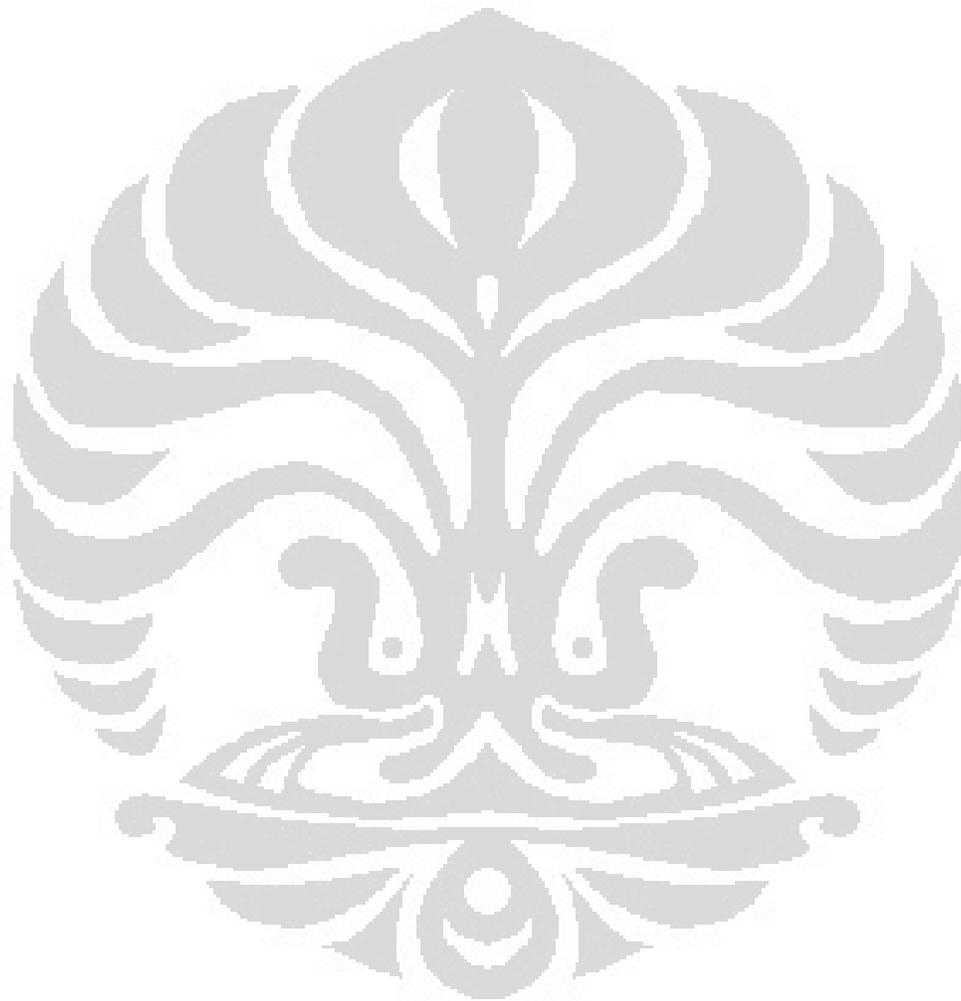
<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/index.html>. 1 Maret 2009 pk. 10.00

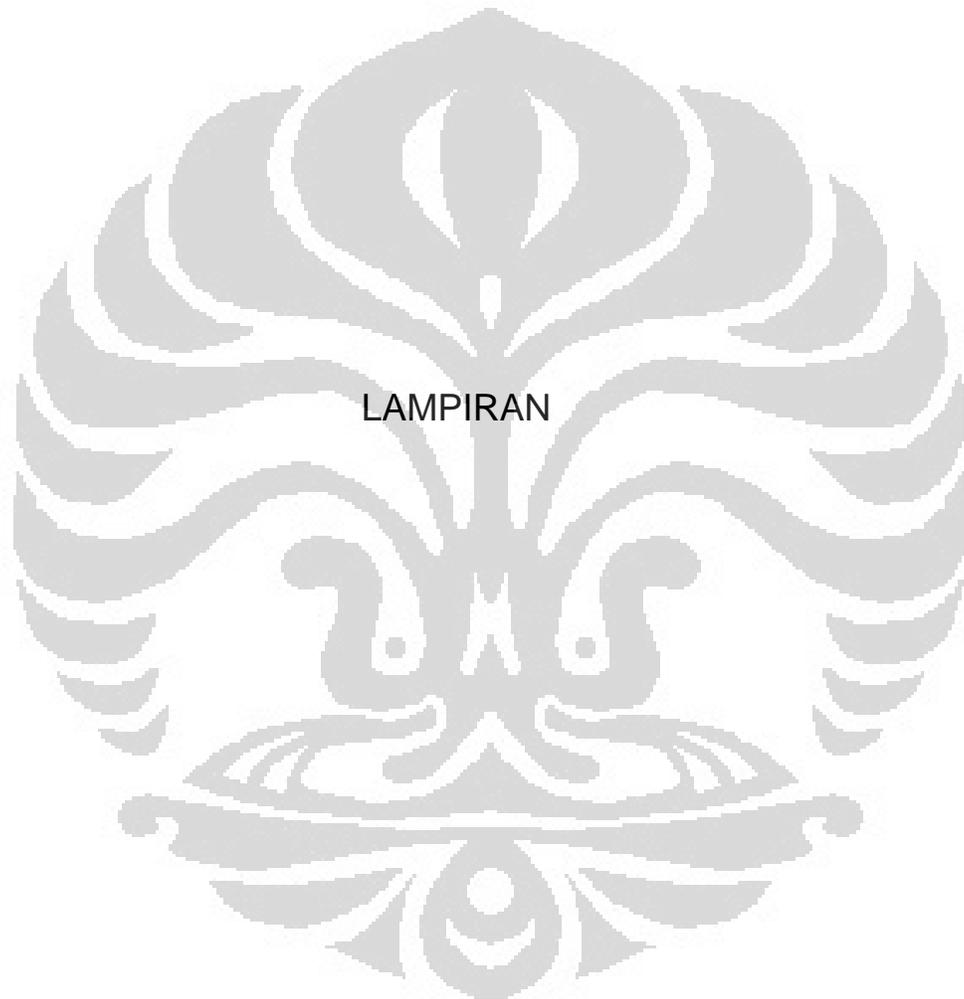
18. Standard Electrode Potential (Data Page)

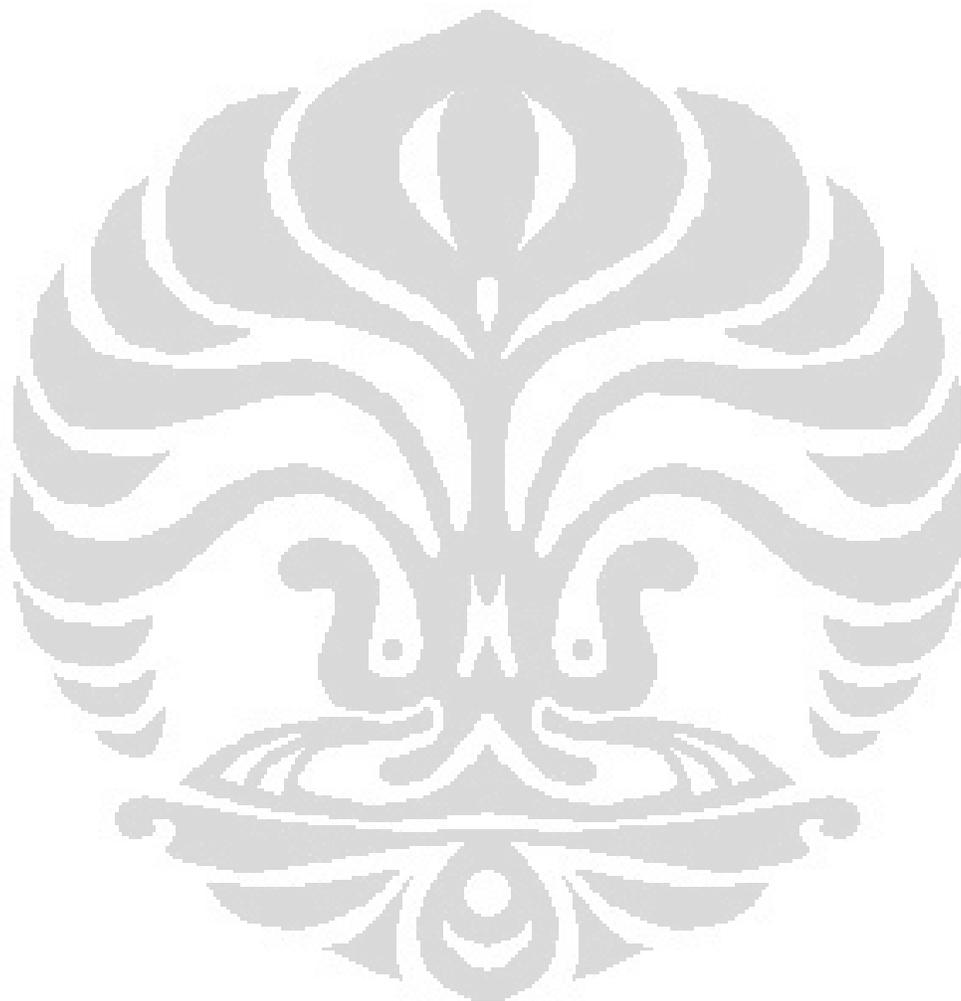
http://en.wikipedia.org/w/Standard_electrode_potential. 10 Mei 2009 pk. 16.00.

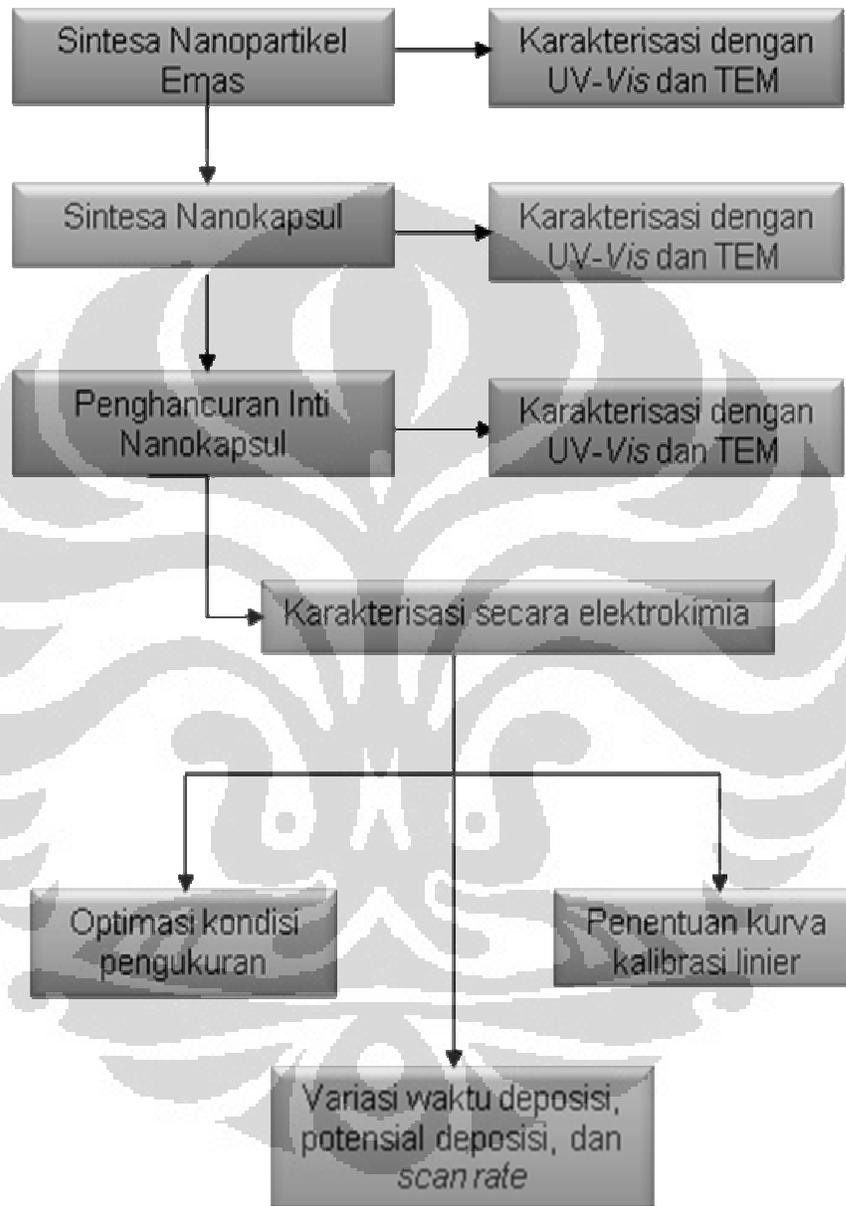
19. Wang, Joseph. 2000. *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition. USA: A John Wiley and Sons , Inc.20. Wibowo, Rahmat. 2007. *KSK Analisa II : Analisis Elektrokimia*. Departemen Kimia. FMIPA UI.21. Wijaya, Lanny. 2008. *Modifikasi Elektroda Karbon Dengan Nanopartikel Emas dan Aplikasinya Sebagai Sensor Arsen (III)*. Departemen Kimia. FMIPA UI.

22. Yulizar, Yoki. 2004. *NanoScience – NanoTechnology*
"NanoChemistry".ppt. Departemen Kimia. FMIPA UI.
23. Yulizar, Yoki. 2004. *KSK Fisik IV : Kimia Nanopartikel Logam*.
Departemen Kimia. FMIPA UI.







Lampiran 1. Skema Kerja Penelitian

Lampiran 2. Instrumen untuk Pengukuran



Gambar Instrumen TEM



Gambar Instrumen Spektrofotometer UV-VIS



Gambar Instrumentasi potensiostat



Gambar susunan elektroda : elektroda kerja (hijau), elektroda pembanding (kuning), dan elektroda pendukung (merah).

Lampiran 3. Data Pengamatan



Gambar nanogold + PDDA



Gambar nanogold + PDDA + PSS



Gambar nanokapsul yang terbentuk

Lampiran 4. Data kestabilan nanopartikel emas terhadap waktu

Waktu (Hari)	Absorbansi
1	0.795
2	0.775
3	0.758
4	0.756
5	0.758
6	0.757
7	0.756

Lampiran 5. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi waktu deposisi

Waktu Deposisi (detik)	Arus (μA)
60	0.11112
120	0.17062
180	0.21144
240	0.25150
300	0.31344
360	0.31675

Lampiran 6. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi potensial deposisi

Potensial Deposisi (mV)	Arus (μA)
-700	0.16869
-600	0.16744
-500	0.10675
-400	0.08694
-300	0.06831

Lampiran 7. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi *scan rate*

Scan Rate (mV/s)	Arus (μA)
100	0.04262
160	0.05594
200	0.08481
250	0.129
320	0.11612

Lampiran 8. Data tinggi arus penentuan kurva kalibrasi linier

Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi

Au (III)

Konsentrasi	Arus 1	Arus 2	Arus 3	Arus Rata-rata	Standar Deviasi
40	0.16	0.13	0.19	0.16	0.028
60	0.29	0.29	0.24	0.27	0.029
80	0.43	0.42	0.47	0.44	0.028
100	0.69	0.68	0.65	0.67	0.025

Lampiran 9. Gambar struktur molekul