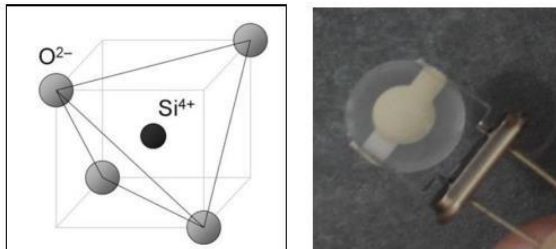


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Quartz Crystal Microbalance (QCM)

Pada akhir abad ke-19, Curie bersaudara menemukan bahwa kristal kuarsa (SiO_2) atau quartz akan menghasilkan tegangan listrik pada saat diberi tekanan ataupun tarikan, dan sebaliknya, quartz akan memanjang dan memendek saat diberikan tegangan listrik. Efek tersebut selanjutnya disebut sebagai efek piezoelektrik. Quartz termasuk ke dalam material dengan struktur monokristal, penting untuk memperhatikan sudut pemotongan kristal agar diperoleh dipol yang paralel terhadap tegangan listrik. Sudut yang paling banyak digunakan adalah $30^\circ 10'$, yang disebut AT-Cut. *Quartz crystal microbalance* (QCM) adalah suatu jenis transducer piezoelektrik yang cocok untuk mengukur massa dan melakukan analisa viskoelastik suatu lapisan pada medium gas maupun cair. QCM dapat mengukur massa persatuan luas dengan mengamati perubahan frekuensi resonansi alami kristal kuarsa (Yoon, 2013).



Gambar 2.1 a. Struktur Tetrahedron SiO_2 (Yoon,2013) b. Bentuk Fisik QCM

Secara khusus, sensor QCM dapat memiliki nilai frekuensi *quartz* dalam kisaran Megahertz, dan diapit seperti susunan *sandwich* oleh elektroda pada kedua sisinya. *Quartz* pada QCM tersebut akan menghasilkan osilasi resonansi dan mengalami regangan pada saat diberi arus AC diantara kedua elektrodanya. Deteksi massa pada permukaan QCM dapat mencapai satuan ng/cm^2 . QCM dapat dilapisi dengan menggunakan lapisan adsorpsi yang disesuaikan terhadap aplikasinya secara spesifik sebagai biosensor (Chang, 2010).

Efek piezoelektrik quartz pada QCM secara kuantitatif dapat diukur menggunakan persamaan Sauerbrey. Berikut ini adalah bentuk persamaan Sauerbrey yang dapat digunakan untuk mengetahui nilai ketebalan lapisan yang terbentuk pada permukaan QCM:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{A\mu_q\rho_q} \Delta m \quad (2.1)$$

Dimana:

- Δ : Perubahan frekuensi kristal kuarsa atau quartz (Hz)
- f_0 : Frekuensi resonansi awal (Hz)
- Δm : Perubahan massa (g)
- A : Luas elektroda (cm²)
- μ_q : Modulus *shear* dari quartz (pada AT-Cut $2,947 \times 10^{11}$ gcm⁻¹s⁻²)
- ρ_q : Densitas quartz (2,648gcm⁻³)

Berdasarkan persamaan Sauerbrey, hubungan antara frekuensi dan perubahan massa pada QCM sebanding dengan $\Delta f = -s\Delta m$. Persamaan ini dapat digunakan untuk menentukan kuantitas perubahan massa pada quartz dengan mengukur perubahan nilai frekuensinya. Persamaan tersebut diaplikasikan pada medium gas, dan pada saat perubahan massa yang terjadi jauh sebanding terhadap massa quartz (bersifat rigid) (Lazerges, 2006).

Persamaan Sauerbrey di atas dapat digunakan untuk mengukur ketebalan lapisan PS dan ZnPc

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (2.2)$$

Substitusi $\Delta m = \rho_{PS} A \Delta h$

$$\Delta h = \frac{\Delta f \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2 \rho_{PS}} \quad (2.2)$$

Dimana ρ_{PS} adalah rapat massa polistiren (1,05 g/cm³), Δh merupakan ketebalan lapisan, Δf adalah perubahan frekuensi, ρ_q adalah densitas quartz (2,648 g/cm³), dan μ_q adalah modulus geser quartz ($2,947 \times 10^{11}$ g/cm²s²). Sehingga didapatkan rumus perhitungan ketebalan lapisan PS di atas QCM sebagai berikut (Maruroh et al., 2015):

$$\Delta h = -\frac{\Delta f}{f_0} 4205,61 \text{ m} \quad (2.3)$$

2.2 QCM sebagai Biosensor

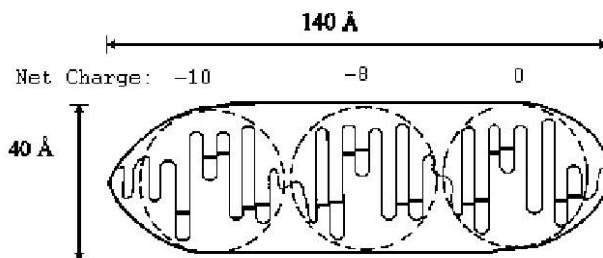
Biosensor adalah suatu instrumen yang menggabungkan prinsip kerja sensor dan kemampuan immobilisasi suatu zat. Sensor sendiri adalah suatu detektor variabel fisika (misalnya massa) yang nantinya akan dikonversi ke dalam bentuk signal (umumnya tegangan). Signal tegangan akan berubah terhadap waktu sesuai dengan perubahan variabel fisika yang diukur. Komponen yang berfungsi untuk mengkonversi adalah *transducer*. Kata 'Bio' pada biosensor merujuk pada kemampuan immobilisasi permukaan *transducer* dalam mengikat biomolekul target. Sifat immobilisasi tersebut diperoleh dengan melakukan modifikasi permukaan *transducer* sehingga dapat mengikat target dan selanjutnya membangkitkan signal. *Transducer* yang paling sering digunakan adalah elektrokimia, optik, termal, dan piezoelektrik (Yoon, 2013).

Kebutuhan dan pengembangan biosensor dalam dua dekade terakhir telah mengalami kenaikan yang pesat. Biosensor banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang, terutama untuk aplikasi diagnostik, monitor lingkungan, dan kontrol makanan. Sistem biosensor yang sensitif terhadap perubahan massa dapat diperoleh dengan menggunakan sistem berbasis *Quartz Crystal Microbalance* (QCM). Perubahan massa yang terjadi pada QCM diiringi dengan proses kimia dan proses fisika pada permukaannya. Proses tersebut diperoleh dengan cara memberikan fungsionalisasi permukaan maupun pemberian lapisan di atas QCM (Papathanasiou et al., 2008)

Pada dasarnya, kemampuan adsorpsi protein pada lapisan dapat muncul akibat adanya interaksi elektrostatik, interaksi hidrofobik, dan interaksi ikatan hidrogen. Untuk memahami secara detail kemampuan QCM dalam mengikat biomolekul, maka perlu dilakukan pengujian dengan menggunakan protein target. Albumin termasuk ke dalam molekul dengan properti luar biasa yang menyimpan banyak fungsi dan aplikasi. Properti paling utama dari albumin adalah kemampuannya dalam mengikat (secara reversibel) begitu banyak variasi ligand. (Baican et al., 2011).

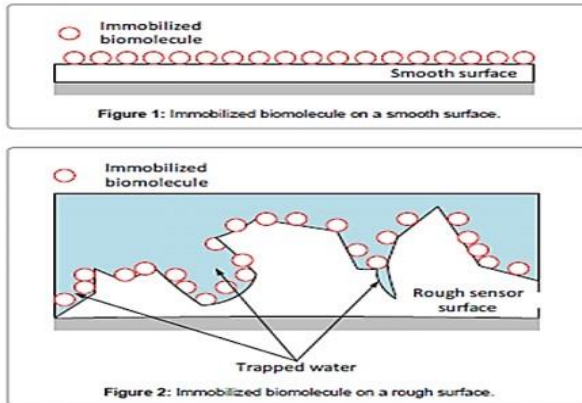
Bovine serum albumin (BSA) banyak digunakan dalam studi immobilisasi dikarenakan tingkat stabilitas yang tinggi, mudah didapatkan dalam kemurnian tinggi, dan mudah dilarutkan, bahkan dapat larut dalam air. (Phan et al., 2105). BSA dilarutkan menggunakan *phosphate buffered saline* (PBS) pada konsentrasi 1000 ppm, PBS digunakan sebagai pelarut sekaligus sebagai *buffer* atau medium immobilisasi di atas permukaan ZnPc/QCM.

BSA dipostulatkan sebagai *oblate ellipsoid* (elipsoid dengan bentuk bulat pada bagian kutub-kutubnya) seperti yang digambarkan pada Gambar 2.2, dengan dimensi sebesar 140 x 40Å. Setiap bagian dapat dibagi hingga mencapai 10 segmen helikal. 1-6 untuk subdomain A, dan 7-10 untuk subdomain B. Albumin dibedakan berdasarkan kandungan triptopan dan methionin yang rendah, serta kandungan kistin dan asam amino, asam glutamic dan aspartic, lisin, dan arginin dengan kandungan yang tinggi. Kandungan glisin dan isolusin pada BSA berjumlah lebih rendah dibandingkan dengan protein pada umumnya. Struktur sekunder BSA tersusun atas 68%-50% *alpha-helix* dan 16%-18% *beta sheet* (Baican et al., 2011).



Gambar 2.2 Struktur Molekul BSA (Baican et al., 2011).

Banyak langkah yang dapat dilakukan untuk meningkatkan kemampuan QCM dalam mengikat protein, diantaranya adalah dengan meningkatkan nilai kekasaran permukaan lapisan. Nilai kekasaran yang tinggi akan turut meningkatkan interaksi hidrofobik pada permukaan sensor. Permukaan yang kasar akan memberikan luas permukaan yang lebih besar sehingga dapat mengikat lebih banyak biomolekul target, dan secara signifikan dapat meningkatkan sensitivitas sensor (Sakti, dkk, 2012).

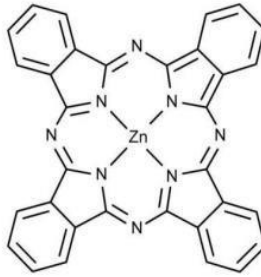


Gambar 2.3 Kemampuan immobilisasi berdasarkan kekasaran permukaan (Sakti et al., 2012).

2.3 Zinc Pthalocyanine (ZnPc)

Zinc-Pthalocyanine (ZnPc) masuk ke dalam keluarga *metalthalocyanine* (M-Pc). *Pthalocyanine* (Pc) termasuk kedalam senyawa organik dengan tingkat kestabilan yang sangat tinggi. *Metalthalocyanines* (MPcs) banyak menarik perhatian akibat karakteristik elektrik, optik, dan properti strukturnya. Senyawa ZnPc yang termasuk ke dalam keluarga MPcs ini banyak diaplikasikan sebagai semikonduktor, transistor, solar sel, dan sensor gas. Properti Mpcs melekat erat pada ikatan atom dan struktur molekulnya. Orientasi adsorpsi Mpcs sendiri bergantung pada struktur substrat yang digunakan (Singh, 2014). Pada penelitian ini, ZnPc dikembangkan pada bidang sensor biomolekul dan dengan memanfaatkan properti strukturnya yang menarik.

ZnPc dideposisikan di atas lapisan PS dengan menggunakan teknik evaporasi termal. Teknik ini termasuk ke dalam metode *physical vapor deposition* (PVD) dan menggunakan prinsip penguapan. ZnPc yang dideposisikan berbentuk serbuk dan dipanaskan pada krusibel keramik yang dipanaskan menggunakan *tungsten filament*. ZnPc yang dipanaskan akan mengalami penguapan, dan bergerak menuju substrat. Pada saat uap ZnPc menuju target, akan terjadi peristiwa kondensasi lapisan dan dihasilkan lapisan tipis ZnPc di atas permukaan substrat. Metode evaporasi termal ini memudahkan proses pengaturan ketebalan dan laju deposisi yang dibutuhkan.



Gambar 2.4 Struktur Kimia ZnPc

Pada dasarnya, Metal phthalocyanine memiliki beberapa keunggulan diantaranya adalah termasuk ke dalam senyawa organik yang tahan terhadap suhu tinggi, memiliki kestabilan kimia yang sangat baik, tidak beracun dan bersifat semikonduktif. ZnPc memiliki rumus molekul $C_{32}H_{16}N_8Zn$, dengan kestabilan kimia yang tinggi, senyawa ini memiliki struktur yang mudah diatur, bersifat lipofilik, sensitif dan selektif sehingga sangat cocok digunakan sebagai material sensor (Singh, 2014). Salah satunya adalah sensor protein. Sifat lipofilik pada ZnPc menyebabkan permukaannya dapat dengan mudah mengikat protein, ditambah sifatnya yang hidrofobik, menjadikan ZnPc sebagai salah satu material yang cocok dalam mengikat biomolekul spesifik *bovine serum albumin*. Gugus benzena pada ZnPc akan berikatan dengan gugus karboksil yang ada pada BSA (Santjojo, dkk, 2015).

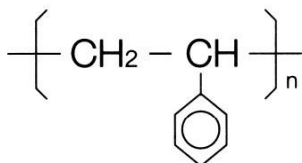
1.4 Interlayer Polistirena

Pada metode penumbuhan lapisan tipis, banyak digunakan suatu lapisan *interlayer* yang berada diantara lapisan biologis aktif pada salah satu atau kedua elektroda. Lapisan *interlayer* memiliki berbagai macam fungsi, bergantung dari jenis lapisan yang digunakan. Fungsi tersebut diantaranya adalah untuk meningkatkan gaya adesi suatu permukaan, mengurangi hambatan energi, meningkatkan stabilitas lapisan matriks, dan untuk melindungi elektroda. Banyak metode yang dapat digunakan untuk menumbuhkan lapisan *interlayer*, salah satunya adalah menggunakan teknik *spin coating*, dan evaporasi termal. Jenis material, struktur, properti dan efek permukaan interlayer akan sangat berpengaruh terhadap hasil deposisi lapisan matriks yang dihasilkan (Vinokur et al., 2016). Pada penelitian yang dilakukan,

ZnPc dideposisikan di atas *interlayer* PS yang dideposisikan di atas elektroda QCM dengan menggunakan *spin-coating*.

PS banyak digunakan sebagai lapisan *interlayer* Karena stabilitasnya yang tinggi, memiliki sifat lapisan yang rigid, dan dapat mencegah korosi pada permukaan elektroda (Sakti et al., 1999).

Gambar 2.5 Struktur kimia polistirena (PS)



Polistirena terdiri atas susunan gugus-gugus stirena yang sangat panjang, dengan rumus molekul $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ atau C_8H_8 . Gugus C-H pada PS akan menyebabkan sifat non-polar pada permukaanya. PS pada dasarnya memiliki sifat yang hidrofobik (Latthe *et al.*, 2014). PS dapat dilarutkan pada berbagai pelarut yang memiliki nilai solubilitas hampir sama atau mendekati nilai solubilitas PS. Beberapa jenis pelarut yang dapat digunakan adalah kloroform, THF, toluene, dan xilen. Pelarut yang dideposisikan di atas QCM akan menguap secara keseluruhan tanpa meninggalkan sisa pada permukaan. Penggunaan pelarut hanya akan mempengaruhi hasil deposisi yang terbentuk secara fisika, bergantung pada nilai penguapan masing-masing pelarut yang digunakan. Properti yang dihasilkan adalah nilai ketebalan lapisan PS, nilai kekasaran, dan sudut kontak yang terbentuk.

Kekasaran dan sudut kontak tertinggi diperoleh pada pelarut kloroform, sedangkan yang terendah pada pelarut xilen. Perbedaan hasil tersebut disebabkan oleh perbedaan nilai penguapan masing-masing pelarut. Semakin tinggi nilai penguapan suatu pelarut maka polistirena sebagai zat terlarut memiliki waktu yang semakin sedikit untuk menyebar pada permukaan QCM. Nilai penguapan masing-masing ditunjukkan pada Tabel 2.1. Metode *spin coating* bekerja dengan menggunakan prinsip gaya sentrifugal. QCM akan diputar menggunakan kecepatan putar yang tinggi kemudian ditetesi menggunakan larutan PS. Larutan akan menyebar pada permukaan QCM dan membuang sisa larutan yang tidak terdeposisi. Seluruh

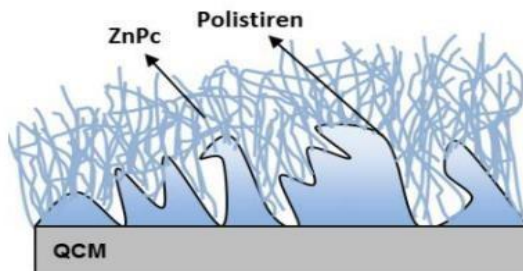
pelarut akan menguap dan menyisakan zat terlarut PS pada permukaan QCM. Semakin tinggi nilai penguapannya maka dihasilkan permukaan lapisan PS yang semakin tebal, berstruktur kasar dengan porositas yang semakin tinggi (Masrurroh et al., 2014).

Tabel 2.1 Nilai Penguapan Masing-Masing Pelarut

Solvent	Chloroform	THF	Xylene	Toluene
Vapor pressure (mmHg)	159.8	143.0	6.72	22.0

2.5 Teknik Penumbuhan Lapisan ZnPc menggunakan teknik Evaporasi termal

Evaporasi termal pada kondisi vakum adalah salah satu teknik yang terbukti dapat menumbuhkan lapisan ZnPc dengan baik dan memudahkan dalam mengatur ketebalan lapisan yang dibutuhkan (Santjojo, 2015). Terdapat tiga tahapan utama dalam proses ini, yang pertama adalah proses pemanasan krusibel. Krusibel yang telah diisi dengan serbuk bahan target ZnPc akan dipanaskan dengan mengalirkan arus secara berkala. Arus yang dihasilkan akan menghasilkan panas pada krusibel, dan menyebabkan ZnPc menguap. Tahapan yang kedua adalah pada saat bahan target mengalami proses evaporasi, uap yang dihasilkan akan menuju substrat dan pada tahapan ketiga, uap akan mengalami kondensasi dan terbentuklah lapisan tipis ZnPc pada permukaan substrat. Kondisi vakum pada proses evaporasi termal dibutuhkan agar tidak ada molekul gas maupun bahan lain yang dapat menyebabkan kontaminasi lapisan (Nilamsari, 2017).



Gambar 2.6 Gambaran Hasil Deposisi ZnPc di atas substrat PS/QCM

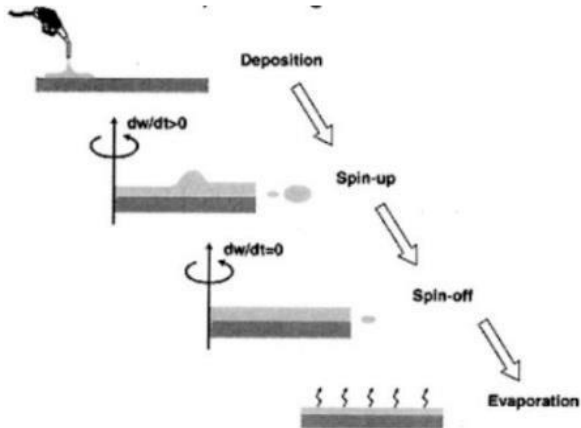
Hasil evaporasi termal dapat dipengaruhi oleh beberapa hal, baik pada saat proses evaporasi maupun akibat kondisi dari substrat yang digunakan. Faktor tersebut diantaranya adalah, interaksi antara molekul dan substrat, laju penumbuhan dan ketebalan lapisan, temperatur substrat dan energi permukaan substrat. Energi permukaan pada substrat erat kaitannya dengan nilai kekasaran dan hidrofobisitas permukaannya. Peningkatan energi permukaan substrat akan menyebabkan luas permukaan yang terdeposisi akan turut mengalami peningkatan. Ukuran butir meningkat, hasil deposisi menjadi lebih merata, dan gaya adesi lapisan juga mengalami peningkatan. Penumbuhan lapisan ZnPc menggunakan teknik evaporasi termal memudahkan dalam mengatur tingkat ketebalan lapisan. Ketebalan lapisan ZnPc akan sangat mempengaruhi nilai kekasaran lapisan yang terbentuk. Semakin kasar substrat yang digunakan, maka semakin kasar lapisan ZnPc yang dihasilkan. Hal ini terjadi dikarenakan pada lapisan yang semakin tebal, maka orientasi molekul ZnPc yang terbentuk akan semakin kompleks (Wang, dkk, 2016).

Berikut ini adalah beberapa properti substrat yang membawa pengaruh besar terhadap hasil deposisi ZnPc yang dihasilkan:

1. Temperatur substrat
Semakin tinggi temperatur permukaan substrat, maka akan terjadi peningkatan relaksasi termal, penurunan tegangan permukaan, dan terjadi peningkatan kekasaran lapisan yang terdeposisi.
2. Laju penumbuhan dan ketebalan lapisan
Semakin tebal lapisan, akan muncul orientasi molekul yang semakin kompleks, dan menghasilkan peningkatan kekasaran.
3. Interaksi molekul dan substrat
Semakin lemah, maka semakin halus lapisan yang terbentuk (Wang et al, 2001).
4. Energi permukaan substrat
Semakin tinggi energi permukaan substrat, maka akan menyebabkan peningkatan luas permukaan yang terdeposisi, ukuran butir kristal menjadi lebih besar, hasil deposisi lebih merata, dan gaya adesi lapisan meningkat (hidayanti et al., 2015).
5. Gaya adesi permukaan substrat
Peristiwa adesi atau pelekatan, membawa pengaruh penting terhadap pengaturan kinetika penumbuhan dan struktur lapisan tipis.

2.6 Teknik *Spin Coating*

Spin coating adalah salah satu teknik pembentukan lapisan tipis dalam orde micrometer dan nanometer. Analisa *spin coating* pertama kali dilaporkan oleh Emil et al., pada tahun 2012 yang menunjukkan lapisan tipis fluida newtonian tersebar simetris terhadap sumbu pada bidang substrat yang diputar dengan kecepatan sudut konstan. Sebagian besar pelapisan dilakukan pada material dengan bahan pelapis polimer dan diaplikasikan dengan menggunakan larutan dimana bahan pelarutnya akan mengalami evaporasi.

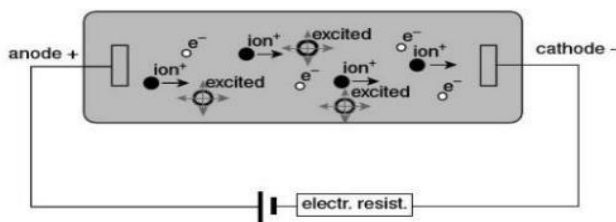


Gambar. 2.7 Skema Tahapan *Spin Coating* (Sahu, dkk, 2009).

Gaya sentrifugal menggerakkan cairan keluar secara radial. Gaya viskositas dan tegangan permukaan menyebabkan sisa lapisan tipis tertahan pada substrat. Lapisan tipis yang dihasilkan terbentuk dari kombinasi gaya sentrifugal dan evaporasi. Tahapan *spin coating* meliputi penyebaran fluida, *spin-up*, aliran keluar fluida stabil, dan terakhir pengeringan yang didominasi evaporasi. Tahapan kontrol aliran dan kontrol evaporasi adalah penentu ketebalan lapisan yang dihasilkan. Beberapa parameter utama yang perlu diperhatikan pada proses putaran adalah volume yang terbuang, kecepatan akhir putaran (w), ketebalan lapisan akhir, viskositas larutan, konsentrasi larutan (c), dan waktu putaran (Sahu, dkk, 2009).

2.7 Teknik Plasma Nitrogen

Plasma adalah fasa keempat dari materi yang sangat kompleks dengan berbagai spesies didalamnya, quasi-stabil, dan memiliki energi yang tinggi. Spesies yang ada di dalam plasma nitrogen diantaranya adalah elektron, ion, radikal dan molekul netral. Plasma nitrogen dapat memodifikasi permukaan dengan mengubah struktur permukaan target akibat adanya efek kimia maupun fisika. Spesies yang ada dalam plasma dapat membentuk ikatan secara kimia dengan polistiren (Yoon, 2013). Plasma nitrogen dapat menghasilkan fungsionalisasi permukaan PS tanpa mempengaruhi struktur polimer di dalamnya (Pye, 2003).



Gambar 2.8 Skema pembentukan plasma dan spesies di dalamnya.

Plasma merupakan suatu fase materi yang terbentuk akibat ionisasi atom-atom pada fase gas. Ionisasi tersebut terjadi akibat adanya penembakan elektron dengan kecepatan tinggi sehingga atom mengalami eksitasi dan selanjutnya terionisasi. Peristiwa ini terjadi secara beruntun dan menyebabkan munculnya berbagai spesies yang sangat kompleks di dalam plasma. Spesies yang ada pada plasma inilah yang akan merubah properti permukaan substrat yang dipapar oleh plasma. Plasma banyak diaplikasikan dalam modifikasi permukaan akibat beberapa kelebihanya, diantaranya adalah, dapat memodifikasi permukaan tanpa merubah struktur substrat, dapat digunakan untuk aktivasi permukaan, memiliki nilai ekonomis yang tinggi, efektivitas yang baik dan dapat digunakan untuk patterning (Friedmen, 2008). Banyak faktor yang perlu diperhatikan dalam mengontrol plasma nitrogen, sehingga didapatkan hasil yang sesuai. Beberapa parameter yang perlu diperhatikan adalah temperatur *furnace*, kontrol pada

proses, waktu, aliran gas, kontrol aktifitas gas, dan proses pada chamber (Pye, 2003).

2.8 Pengaruh Plasma Nitrogen pada Permukaan Polistiren

Dalam plasma terdapat tiga energi utama yang terbentuk. Yakni, energi kinetik, energi potensial, dan Energi Kimia. Dalam plasma dapat dilakukan pengaturan untuk memilih salah satu reaksi yang akan mendominasi. Energi kinetik berkaitan dengan reaksi fisika yang berasal dari tumbukan-tumbukan elektron dan spesies di dalam plasma seperti *ion-bombardment*, difusi, *sputtering*, dan *etching*. Sedangkan energi kimia disebabkan oleh sifat reaktif dari gas yang digunakan, sehingga terbentuk ikatan baru antara atom pada permukaan substrat dan gas pada plasma. Peristiwa *ion-bombardment* umumnya diawali dengan terbentuknya ikatan terlebih dahulu. Setelah gas berikatan dengan atom pada permukaan substrat, selanjutnya ion akan melepaskan atom dari permukaan. Namun, pada beberapa kasus gas akan terikat dan menetap pada permukaan substrat akibat kurangnya energi ataupun akibat faktor yang lain. *Ion-bombardment* dapat menyebabkan pengurangan ketebalan, menghasilkan kerusakan daerah permukaan, dan meningkatkan temperatur permukaan. Pada temperature yang rendah, jumlah spesies pada plasma akan menurun, sehingga dimungkinkan adanya dominasi reaksi kimia pada permukaan plasma (Friedman, 2008).



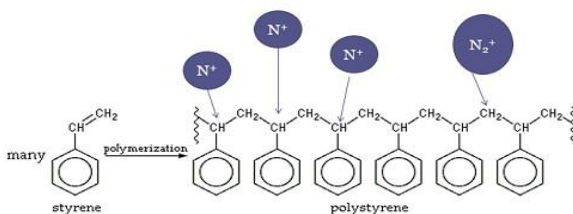
Gambar 2.9 Ion Bombardment b. zona struktur lapisan yang terbentuk (Friedman, 2008)

Plasma Surface Modification (PSM) secara luas telah digunakan untuk memodifikasi properti permukaan dari material polimer. Khususnya pada biomaterial, metode plasma terbukti secara efektif mengubah karakteristik permukaan sekaligus menjaga properti bulk dari material. Salah satu keuntungan utama PSM adalah meningkatkan reaktivitas biologis material. Karakteristik permukaan lain yang dapat ditingkatkan adalah kebasahan (*wettability*), indeks

bias, inert pada reaksi kimia, kekerasan dan lubrisitas dengan membentuk gugus fungsi baru yang bergantung pada jenis gas yang digunakan (seperti, O₂, N₂). Meskipun demikian, reaksi alami plasma dalam memodifikasi polimer sesungguhnya masih sulit untuk diidentifikasi. Hal ini disebabkan oleh kompleksitas kimianya dan tipisnya lapisan (dalam ukuran nanometer).

Modifikasi *plasma discharge* telah diaplikasikan pada permukaan polietilen, politetrafluoroetilen, polietilenterephtalate, polistiren, dan polipropilena untuk mengetahui efek dari perlakuan yang diberikan. Efek yang didapat diantaranya adalah meningkatkan kekasaran permukaan, peningkatan kemampuan mengikat biomolekul, dan meningkatkan hidrofobisitas, hasil yang terbentuk dapat berkebalikan bergantung jenis gas yang digunakan. Nitrogen juga termasuk ke dalam salah satu gas terbaik dalam melakukan modifikasi permukaan menjadi lebih hidrofilik (Kaklamani, 2012).

Penelitian yang dilakukan oleh Anwar, 2017 menunjukkan bahwa dengan menggunakan teknik plasma nitrogen akan terjadi pembentukan gugus C-N dan C-O pada permukaan substrat polimer, dan menyebabkan perubahan sifat permukaan dari non-polar menjadi polar. Penyebab utama dari perubahan tersebut adalah akibat adanya perubahan elektronegatifitas yang cukup tinggi antara atom C dan N dengan selisih sebesar 0,49. Perbedaan elektronegativitas yang besar akan menyebabkan molekul-molekul air akan tertarik oleh sifat polar dari permukaan, sehingga terjadi penurunan tingkat kebasahan permukaan menjadi lebih hidrofilik. Penurunan ini juga sebanding terhadap penurunan nilai kekasaran yang terjadi.



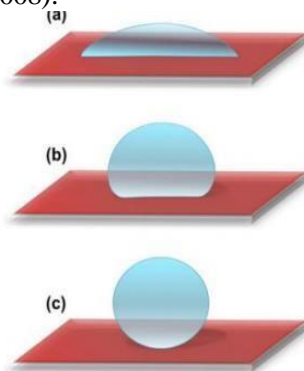
Gambar 2.10 Skema terbentuknya ikatan nitrogen pada permukaan polistiren

Polistirena tersusun atas alifatik yang terikat pada gugus fenil (-[CH(phenyl)-CH₂]_n-). Cincin aromatik pada polistirena menjamin stabilitas yang lebih tinggi terhadap penerimaan muatan dan radiasi

dari plasma. Muatan atau energi dapat mengalami delokalisasi sepanjang cincin aromatik. Energi yang terlalu tinggi dapat menyebabkan perpecahan ikatan polistirena. Begitu pula, apabila temperature yang diberikan terlalu tinggi (Friedrich, 2012).

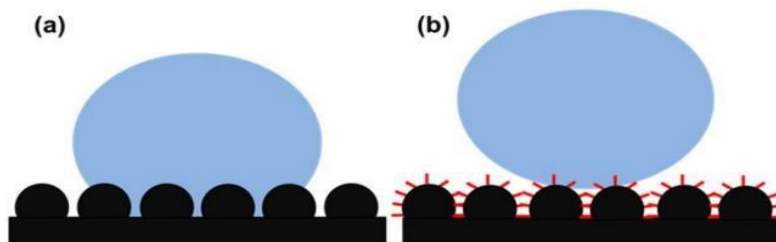
2.9 Kebasahan (*wettability*) Permukaan

Fenomena kebasahan atau *wetting* telah menjadi salah satu parameter penting pada berbagai proses teknologi. Kebasahan adalah suatu fenomena permukaan yang terjadi pada pergantian permukaan padatan dan cairan dengan batas permukaan. Parameter kebasahan dilambangkan dengan nilai tegangan tertentu (σ), dimana nilai tersebut dihasilkan dari perbedaan tegangan permukaan antara padatan dan cairan pada medium gas. Pembasahan atau *wetting* adalah suatu prosedur untuk menentukan gaya adesif cairan terhadap permukaan substrat, dan akan menghasilkan kontak tertentu. Tingkat kebasahan suatu permukaan sebanding terhadap ikatan adesif yang terbentuk. Tingkat kebasahan diukur menggunakan parameter sudut kontak. Sudut ini terbentuk antara permukaan substrat yang telah dibasahi dan tangen dari cairan yang diteteskan. Pengukuran sudut kontak dapat digunakan untuk menentukan tegangan kritis permukaan, menentukan energi bebas permukaan, dan juga dapat digunakan sebagai analisa lapisan permukaan pada saat dilakukan modifikasi permukaan. Banyak faktor yang dapat mempengaruhi nilai sudut kontak yang terbaca, diantaranya adalah modulus elastisitas (rigiditas permukaan), porositas permukaan, homogenitas fisik maupun kimia permukaan, kontaminasi permukaan, dan tipe cairan yang digunakan (A. G. Papathanasiou et al., 2008).



Gambar 2.11 Gambaran skematik a. permukaan hidrofilik, b. hidrofobik, dan c. superhidrofobik (Latthe, 2014).

Berdasarkan interaksi tetesan air pada pengukuran sudut kontak dan tingkat kebasahan, permukaan dapat dikategorikan menjadi permukaan hidofilik, hidrofobik, super-hidofilik, dan superhidrofobik. Permukaan hidrofilik menunjukkan tingkat afinitas yang tinggi terhadap air, sedangkan permukaan hidrofobik secara kuat menolak air. Permukaan hidrofilik memiliki sudut kontak di bawah 90° , sedangkan permukaan hidrofobik memiliki sudut di atas 90° , dan permukaan superhidrofobik memiliki sudut kontak lebih dari 150° . Korelasi hubungan antara kekasaran permukaan dan tingkat kebasahan dimodelkan menggunakan pernyataan yang dikemukakan oleh Wenzel dan Cassie-Baxter. Wenzel menganggap bahwa tetesan air akan mengisi bagian kasar dari suatu permukaan dan menyatakan bahwa dengan meningkatnya kekasaran permukaan, maka permukaan yang semula bersifat hidrofobik akan semakin hidrofobik, dan permukaan yang hidrofilik, akan semakin hidrofilik. Namun pernyataan Wenzel ini kurang memuaskan pada beberapa kasus oleh karena itu model Cassie-Baxter dikeluarkan. Pada model Cassie-Baxter, tetesan air akan duduk pada bagian atas kekasaran permukaan dan memungkinkan adanya udara yang terjebak pada bagian dalam permukaan yang kasar, sehingga dapat memberikan sudut kontak air yang tinggi (Latthe et al., 2014).



Gambar 2.11 Gambaran skema hubungan kekasaran terhadap kebasahan permukaan a. Model Wenzel b. Model Cassie-Baxter (Latthe, 2014).