

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Tinjauan Permukaan Polistiren (PS) Setelah Perlakuan Plasma

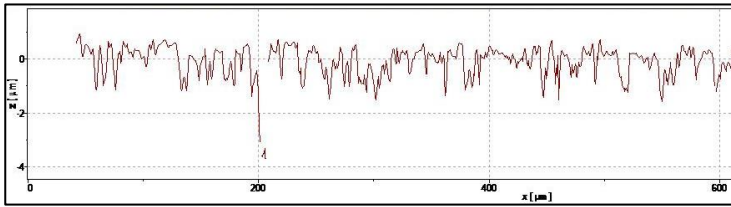
Polistiren dideposisikan di atas permukaan elektroda QCM menggunakan metode *spin coating*. PS dilarutkan menggunakan empat variasi pelarut yaitu, kloroform (CHCl_3), THF (C_7H_8), toluena ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), dan xilen ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). Variasi pelarut dilakukan untuk memberikan perbedaan kekasaran dan ketebalan pada lapisan PS yang terbentuk. Nilai kekasaran dan hidrofobisitas permukaan PS tertinggi didapatkan pada pelarut kloroform, THF, toluena, dan xilen secara berurutan. Nilai tersebut berbanding lurus terhadap nilai penguapan masing-masing pelarut yang digunakan.

Pada dasarnya, lapisan *interlayer* PS memiliki sifat yang hidrofobik, dengan nilai kekasaran dan sudut kontak yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh porositas permukaan yang tinggi, dan juga akibat adanya gugus C-H pada struktur molekul PS. Gugus C-H memiliki perbedaan nilai elektronegativitas yang rendah, s

ehingga menghasilkan permukaan yang polar. Sifat polar lapisan PS menyebabkan tingkat kebasahan dan sudut kontak permukaannya bernilai rendah, dan dapat dikatakan sebagai permukaan yang bersifat hidrofobik.

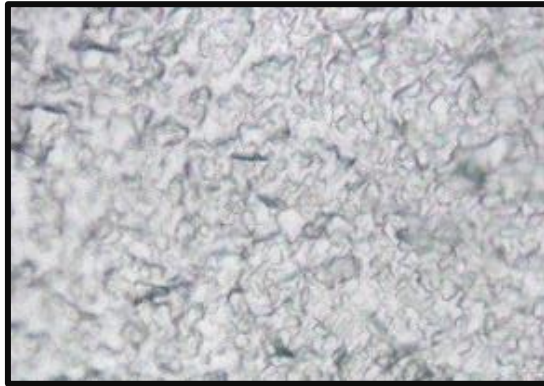
Karakter polistiren yang bersifat hidrofobik dan kasar dapat dimodifikasi dengan menggunakan teknik plasma nitrogen. Plasma nitrogen dapat menghasilkan modifikasi pada bagian terluar (skala nanometer) permukaan polimer tanpa mempengaruhi properti *bulk* di dalamnya. Perubahan properti yang dihasilkan dipengaruhi oleh jenis gas yang digunakan dan parameter pada sistem plasma (laju alir, tekanan, daya, waktu, dan temperatur) (Baican et al., 2011).

Pada penelitian ini parameter plasma nitrogen yang digunakan dapat dilaporkan mampu menurunkan kekasaran dan sudut kontak permukaan PS hingga mencapai selisih 55nm dan 45°. Kekasaran diukur menggunakan instrumen TMS TopMap 1200 μLab , dengan parameter pengukuran Ra (*Roughness average*). Parameter Ra adalah perhitungan rata-rata dari nilai mutlak deviasi profil (Z_i) dari garis rata-rata profil kekasaran. TMS akan menghasilkan profil morfologi dan mengukur nilai Ra berdasarkan korelogram yang terbentuk. Gambar korelogram TMS ditampilkan pada **gambar 4.1**.



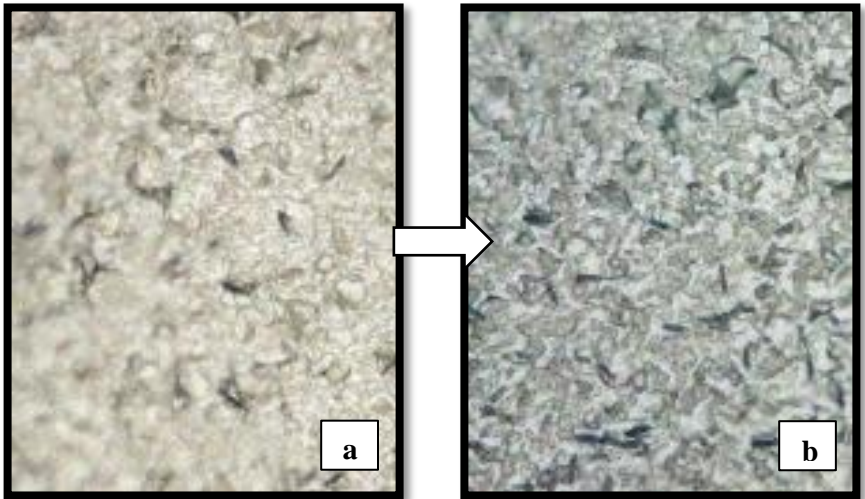
Gambar 4.1 Grafik Korelogram Pengukuran Ra pada Lapisan PS menggunakan TMS

Perubahan morfologi sebelum dan sesudah dilakukan perlakuan plasma nitrogen ditunjukkan melalui hasil pengamatan mikroskop optik dengan perbesaran 500x.

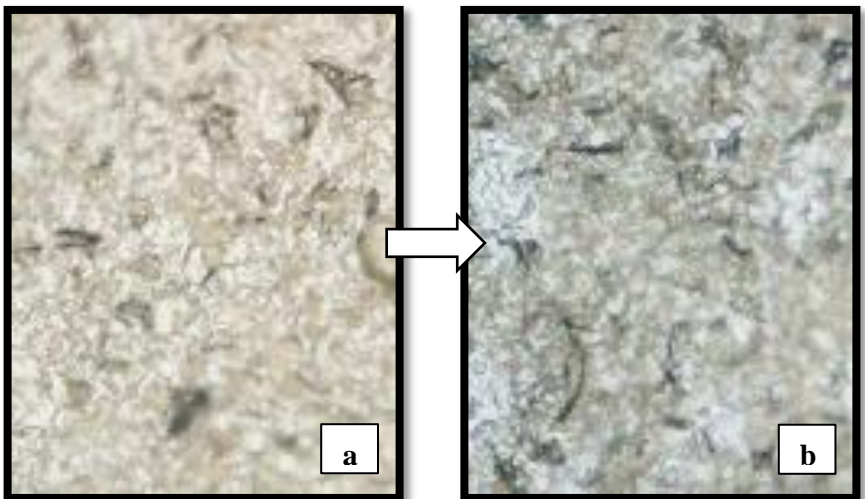


Gambar 4.2 Permukaan Elektroda QCM

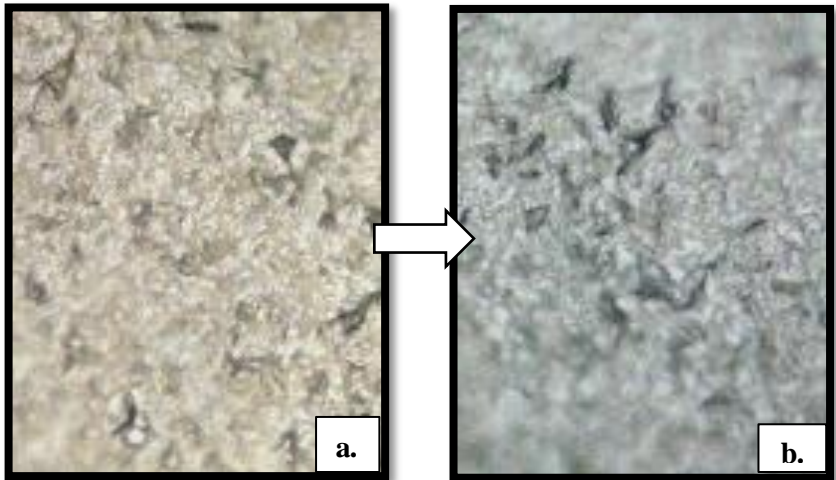
Pada Gambar 4.2, citra morfologi elektroda QCM yang digunakan memperlihatkan adanya profil warna hitam yang tersebar cukup merata. Pola hitam tersebut dapat ditandai sebagai lapisan yang lebih dalam, akibat adanya perbedaan ketebalan lapisan pada setiap titik permukaan elektroda. Hal tersebut lah yang mendukung adanya sifat kasar dan hidrophobik elektroda yang digunakan. Gambaan elektroda QCM tersebut dapat dihubungkan pada morfologi lapisan PS pada Gambar 4.3 (a) hingga 4.7 (a). Dapat dilihat bahwa semakin tebal lapisan PS yang dideposisikan, maka profil berwarna hitam akan semakin sedikit. Dengan urutan PS pelarut kloroform, thf, toluene, dan xilen. Nilai ketebalan lapisan PS dapat dilihat melalui perubahan frekuensi sesudah dan sebelum dilakukan pelapisan (Lampiran 4).



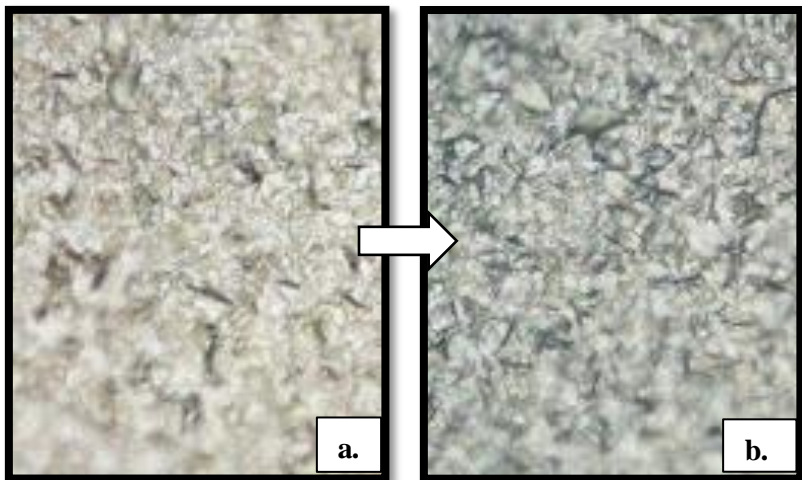
Gambar 4.3 Lapisan PS pelarut kloroform sebelum (a) dan sesudah plasma (b)



Gambar 4.4 Lapisan PS pelarut THF sebelum (a) dan sesudah plasma (b)



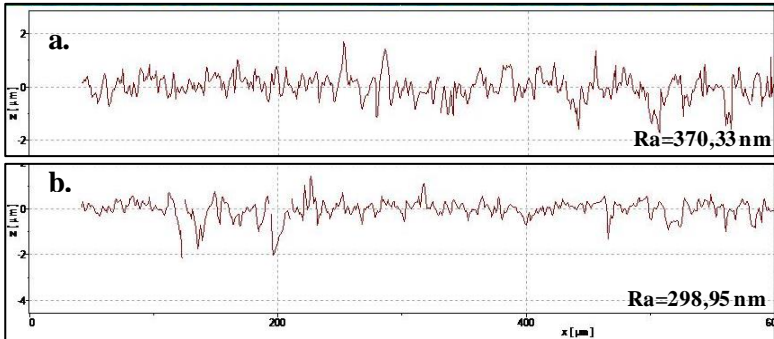
Gambar 4.5 Lapisan PS pelarut Toluene sebelum (a) dan sesudah plasma (b)



Gambar 4.6 Lapisan PS pelarut toluene sebelum (a) dan sesudah plasma (b)

Perubahan morfologi akibat adanya perlakuan plasma nitrogen ditunjukkan pada gambar 4.3 (b) hingga 4.7 (b). Seluruh pelarut menunjukkan adanya peningkatan pola hitam pada permukaan PS,

terutama pada pelarut xilen. Hal tersebut menandakan adanya pengikisan dan ablasi permukaan, sehingga memunculkan kembali pola awal yang ada pada elektroda. Secara otomatis dapat menurunkan kekasaran permukaan PS menjadi lebih halus. Profil warna ini dapat dihubungkan dengan kekasaran PS yang terukur menggunakan TMS.



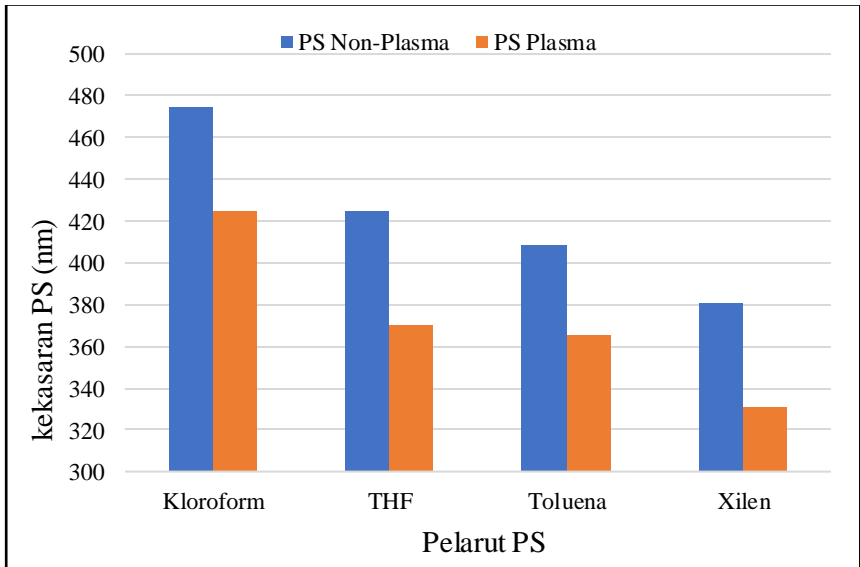
Gambar 4.7 Profil kekasaran Permukaan PS (xilen) Sebelum (a) dan Setelah Plasma (b) menggunakan TMS

Pada profil yang dalam, didapatkan profil warna hitam, sebaran warna hitam yang meningkat menandakan perubahan morfologi PS akibat ablasi permukaan. Hal tersebut juga menunjukkan, adanya penurunan rata-rata dan deviasi Z_i , sehingga nilai Ra juga ikut turun, dan menghasilkan permukaan yang lebih halus. Penurunan Ra secara signifikan ditunjukkan oleh puncak-puncak korelogram pada TMS yang semakin halus.

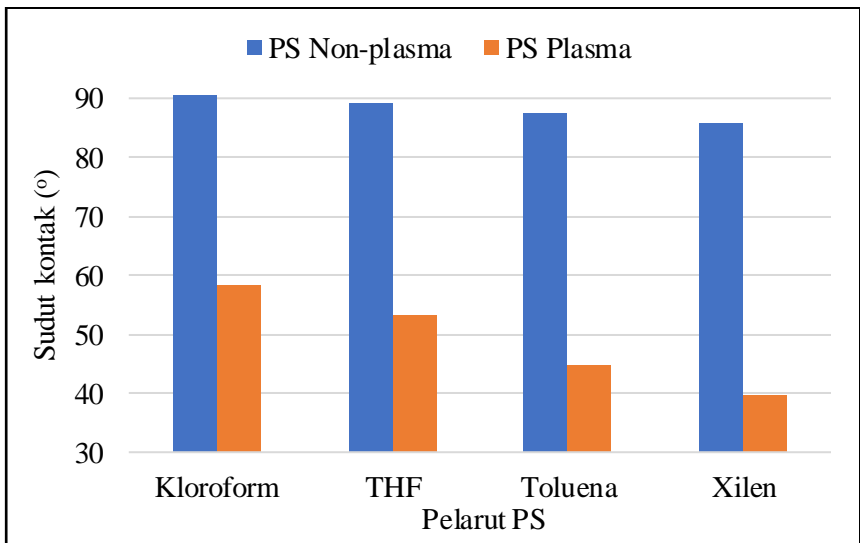
Perubahan properti kekasaran pada permukaan interlayer PS yang telah dimodifikasi menggunakan teknik plasma nitrogen pada masing-masing pelarut ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Selisih Kekasaran PS setelah Plasma Nitrogen

Pelarut	Nilai kekasaran (nm)			Nilai sudut kontak (°)		
	Non-Plasma	Plasma	Selisih	Non-Plasma	Plasma	Selisih
Kloroform	475,002	424,644	50,358	90,626	58,319	32,307
THF	424,464	370,672	53,792	89,156	53,242	35,914
Toluen	408,398	365,438	42,960	87,452	44,689	42,763
Xilen	380,900	330,652	50,248	85,733	39,851	45,882



Gambar 4.8 Perbandingan Nilai kekasaran permukaan interlayer PS hasil modifikasi plasma nitrogen



Gambar 4.9 Perbandingan Nilai sudut kontak permukaan interlayer PS hasil modifikasi plasma nitrogen

Kekasaran permukaan merupakan faktor fisika yang menentukan nilai kebasahan suatu permukaan, dengan hubungan yang berbanding terbalik. Penurunan sudut kontak yang ditunjukkan pada Tabel 4.1 menandakan adanya peningkatan tingkat kebasahan permukaan PS akibat plasma.

Penurunan kekasaran dan sudut kontak pada permukaan PS setelah dimodifikasi menggunakan plasma nitrogen menandakan adanya peningkatan tingkat kebasahan, permukaan menjadi hidrofilik, gaya adhesi meningkat, dan morfologi permukaan menjadi lebih halus. Hasil tersebut diperoleh akibat adanya efek fisika dan efek kimia plasma pada saat plasma nitrogen dipaparkan pada permukaan PS. Efek fisika berupa *ion-bombardment* dan ablasi permukaan akan menghasilkan pengikisan permukaan. Sedangkan efek kimia berupa penambahan gugus baru dan *cross-linking* ikatan akan menghasilkan permukaan menjadi bersifat polar. Polistiren memiliki rumus kimia $C_6H_5CH=CH_2$, dengan gugus hidroksil sebagai gugus terluarnya. Gugus C-H pada lapisan PS menyebabkan sifat non-polar pada PS dan menghasilkan permukaan yang hidrofobik. Setelah plasma dipaparkan, akan muncul gugus baru yang bersifat hidrofilik, diantaranya adalah ikatan C-N, C=N, C≡N, dan C-O. Ikatan baru yang terbentuk akan menghasilkan peningkatan elektronegativitas dan menjadikan permukaan bersifat polar. Jenis ikatan baru yang terbentuk sangat bergantung pada nilai energi ikatan dan parameter plasma yang digunakan. (Forch, 1990).

Selain pengukuran secara langsung pada morfologi PS yang terpapar plasma, dilakukan pula pengukuran perubahan frekuensi pada PS sebelum dan setelah dilakukan modifikasi, dan kemudian dicari perubahan frekuensi yang terjadi.

Tabel 4.2 Perubahan Frekuensi QCM/PS Setelah Plasma Nitrogen

Pelarut	Δf (Hz)
Kloroform	-86
THF	401
Toluen	441
Xilen	2914

Nilai Δf pada **tabel 4.5** menunjukkan adanya perubahan massa yang terdepositasi di atas permukaan QCM setelah dilakukan plasma nitrogen. Nilai Δf tersebut dapat menunjukkan besar kecilnya reaksi dari modifikasi yang dihasilkan. Perubahan frekuensi bernilai minus pada

pelarut kloroform menunjukkan adanya kenaikan frekuensi setelah plasma dipaparkan. Artinya, telah terjadi pengurangan massa lapisan PS yang terdeposisi di atas QCM. Hal ini dapat membuktikan adanya peristiwa pengikisan lapisan (dalam skala nanometer) akibat adanya ion-bombardment dan ablasi permukaan. Sedangkan pada ketiga pelarut lain, didapatkan perubahan frekuensi bernilai positif yang cukup tinggi, terutama pada pelarut xilen. Hal ini menunjukkan adanya penambahan massa yang terdeposisi di atas lapisan PS. Peningkatan massa ini dapat menunjukkan adanya penambahan gugus baru serta penyisipan atom dan spesies pada permukaan lapisan setelah plasma dipaparkan.

Meskipun nilai Δf pada pelarut kloroform bernilai minus, tidak berarti lapisan tersebut tidak mengalami penambahan gugus baru, begitupun sebaliknya pada Δf bernilai positif, tidak berarti lapisan tidak mengalami peristiwa pengikisan massa. Hal ini dapat menunjukkan dominasi efek yang terjadi pada setiap pelarut sekaligus menunjukkan banyaknya reaksi yang terjadi. Pada modifikasi yang telah dilakukan, diketahui bahwa pelarut xilen menghasilkan perubahan paling signifikan dibandingkan dengan pelarut lain. Artinya, parameter yang digunakan efektif untuk mengikis permukaan lapisan PS, menyisipkan spesies plasma, dan menghasilkan gugus baru. Sedangkan pada pelarut kloroform, energi pada plasma hanya cukup untuk mengikis permukaan, dan kurang mampu mengikat gugus baru sebanyak pada pelarut xilen.

Nilai Δf setelah plasma menunjukkan nilai yang berbanding terbalik terhadap ketebalan awal PS. Ketebalan lapisan akan mempengaruhi properti mekanik dan kemampuan lapisan dalam menahan gaya dari luar. Ketebalan awal PS yang bervariasi pada masing-masing pelarut akan menghasilkan hasil modifikasi yang berbeda-beda.

4.2 Pengaruh Modifikasi Permukaan Polistiren Menggunakan Teknik Plasma Nitrogen terhadap hasil Deposisi Lapisan ZnPc

Lapisan ZnPc dideposisikan pada polistiren variasi pelarut dengan perlakuan plasma dan polistiren variasi pelarut tanpa perlakuan plasma. Hal ini dilakukan untuk mengetahui hasil modifikasi permukaan PS menggunakan plasma nitrogen terhadap hasil deposisi ZnPc yang terbentuk. Parameter perbandingan yang digunakan adalah ketebalan, kekasaran, sudut kontak, impedansi, dan gambaran mikroskopis morfologi ZnPc.

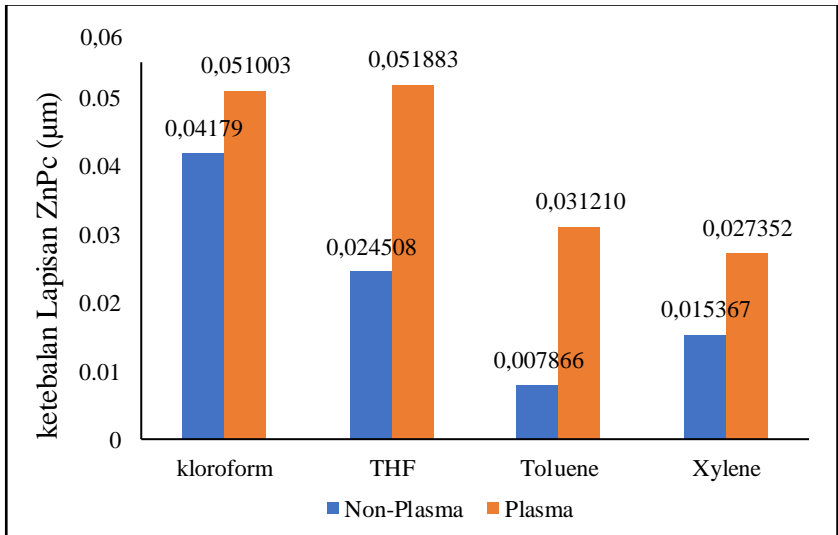
Ketebalan ZnPc pada Tabel 4.6 dihitung menggunakan persamaan Sauerbrey, dengan menggunakan substitusi rapat massa ZnPc ($\rho_{ZnPc} = 1,5g/cm^3$), sehingga diperoleh persamaan (4.1).

$$\Delta h = - \left[\frac{\Delta f}{f_0^2} \right] 2944,61 m \quad (4.2)$$

Pada dasarnya, perhitungan ketebalan ZnPc menggunakan substitusi persamaan di atas belum mampu menunjukkan nilai sesungguhnya dari ketebalan lapisan, namun hasil tersebut sudah mampu menunjukkan pola dan perbandingan ketebalan lapisan. Hal tersebut disebabkan oleh keadaan lapisan PS dan ZnPc yang memiliki porositas tinggi, sehingga lapisan menjadi lebih tebal dibandingkan ketebalan yang dihitung (Masruroh et al., 2015). Kondisi yang tidak rapat akan menyebabkan penurunan densitas massa ZnPc. Substitusi nilai densitas berbanding terbalik terhadap nilai Δh . Pada perhitungan yang dilakukan, diasumsikan ZnPc terdepositasi secara homogen pada permukaan interlayer PS yang digunakan.

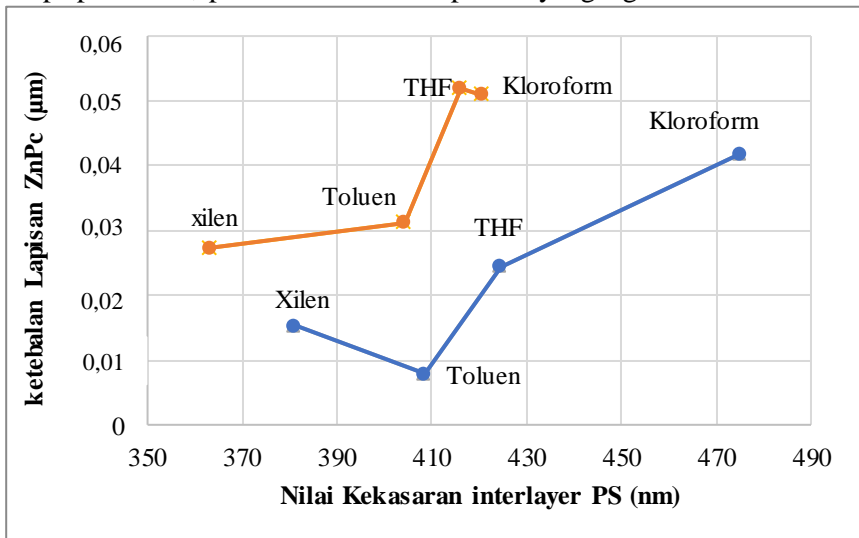
Tabel 4.3 Perbandingan Nilai ketebalan ZnPc

Pelarut	Ketebalan ZnPc (μm)			Δf (Hz)		
	Non-Plasma	Plasma	Selisih	Non-Plasma	Plasma	Selisih
kloroform	0,0418	0,0510	22%	1416	1729	313
THF	0,0245	0,0519	112%	830	1757	927
Toluene	0,0079	0,0312	295%	266	1064	798
Xylene	0,0154	0,0273	77%	521	928	407



Gambar 4.10 Grafik perbandingan ketebalan lapisan ZnPc

Hasil modifikasi PS menggunakan plasma nitrogen menghasilkan nilai ketebalan ZnPc yang lebih tinggi dibandingkan PS tanpa perlakuan, pada seluruh variasi pelarut yang digunakan



Gambar 4.11 Grafik Hubungan kekasaran PS hidrofobik non-plasma terhadap ketebalan ZnPc

Nilai ketebalan lapisan ZnPc pada Tabel 4.3 dapat dihubungkan dengan nilai kekasaran interlayer PS yang digunakan melalui grafik pada Gambar 4.11. Pada variasi PS plasma dan non-plasma, keduanya menunjukkan pola kenaikan ketebalan ZnPc terhadap kekasaran permukaan. Yang membedakan keduanya adalah pada PS plasma dihasilkan pola ketebalan yang meningkat secara signifikan dibandingkan dengan ketebalan ZnPc pada interlayer PS Non-Plasma. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat properti lain yang mempengaruhi ketebalan hasil deposisi ZnPc, selain akibat nilai kekasaran substrat yang digunakan. Dapat dilaporkan bahwa plasma terbukti mampu meningkatkan properti lain pada PS yang dapat digunakan untuk memodifikasi hasil deposisi ZnPc menggunakan teknik evaporasi termal.

Tabel 4.4 Perubahan properti PS akibat plasma nitrogen

Properti Permukaan PS	Sebelum Plasma	Setelah Plasma
Kekasaran	Tinggi	Menurun
Tingkat kebasahan	Rendah	Meningkat
Surface energy	Rendah	Meningkat
Gaya adesi	Rendah	Meningkat

Pada permukaan PS Non-Plasma, hasil deposisi hanya bergantung pada properti kekasaran dan porositas yang tinggi. Semakin tinggi kekasaran dan porositas permukaan, maka atom ZnPc akan memiliki semakin besar celah untuk menyisipi dan berikatan dengan PS, sehingga diperoleh hasil butir ZnPc yang semakin banyak dan ketebalan lapisan yang semakin tinggi (Masruroh et al., 2015). Sedangkan pada permukaan PS Plasma terdapat faktor lain yang mempengaruhi hasil deposisi, diantaranya adalah energi permukaan dan gaya adesi permukaan yang meningkat setelah perlakuan plasma. Peningkatan gaya adesi permukaan di ketahui melalui peningkatan nilai kebasahan permukaan. Suatu cairan (bersifat *adesive*) baru dapat membasahi suatu permukaan padatan (*adherent*) apabila energi permukaannya lebih rendah dibanding energi permukaan padatan (Duncan et al., 2006).

Seluruh variasi pelarut pada PS plasma menunjukkan peningkatan ketebalan lapisan secara signifikan akibat adanya peningkatan gaya adesi permukaan, peningkatan energi permukaan substrat, dan peningkatan interaksi antara substrat dan molekul.

Peningkatan ketebalan dan properti hasil deposisi ZnPc pada interlayer PS plasma dapat dijabarkan melalui poin-poin di bawah ini:

a. Peningkatan adesi permukaan pada permukaan PS

Kenaikan sifat adhesif permukaan PS ditunjukkan melalui interaksi permukaan dengan aquades pada pengukuran sudut kontak. Sifat adhesif permukaan yang lebih tinggi dibanding gaya adhesif air menyebabkan air tertarik dan melekat pada permukaan PS dan menyebabkan permukaan menjadi hidrofilik. Interaksi permukaan *solid-liquid* tersebut sama halnya dengan interaksi *solid-vapor* pada saat proses deposisi (Mittal, 1976). Akibat adanya gaya adhesif yang kuat pada substrat, maka akan terbentuk suatu gaya lekat pada atom ZnPc terhadap substrat yang digunakan. Hal tersebut menyebabkan terbentuknya lapisan yang *adherent* (melekat) pada permukaan substrat, dan tentunya mendorong peningkatan ketebalan dan laju penumbuhan ZnPc di atas interlayer PS yang digunakan (Rudawska, 1998).

b. Peningkatan interaksi molekul substrat

Pada saat deposisi dilakukan, akan terdapat dua interaksi utama yang terjadi. Yakni, interaksi antara substrat dan molekul, dan interaksi antara molekul dan molekul. Pada substrat dengan gaya adhesif tinggi, akan terjadi peningkatan interaksi antara molekul dengan substrat. Hal ini akan menyebabkan metode penumbuhan ZnPc berada pada mode *layer-by-layer*. Sebaliknya, pada saat PS memiliki gaya adhesif yang rendah, maka interaksi molekul-substrat akan mengalami penurunan, dan menyebabkan interaksi didominasi pada interaksi molekul-dengan-molekul. Hal ini akan menghasilkan mode penumbuhan yang lebih bergerombol dan membentuk island. Interaksi substrat-molekul yang lemah akan menghasilkan mode penumbuhan yang lebih relaks, dan dihasilkan permukaan yang lebih halus dibandingkan dengan permukaan dengan interaksi molekul-substrat yang tinggi. Pada PS plasma, interaksi molekul-molekul baru akan mendominasi setelah seluruh permukaan substrat telah terdeposisi ZnPc (Wang et al., 2010).

c. Energi permukaan substrat

Pengaruh energi permukaan substrat akan semakin nampak setelah proses annealing. Pada permukaan yang kasar, atom akan terdistribusi secara acak, dan setelah proses annealing akan terjadi peningkatan distribusi menjadi semakin acak, dan muncul island akibat

adanya penggabungan butiran kecil. Sedangkan pada permukaan yang lebih halus (hidrofilik) akan dihasilkan butiran berbentuk piringan. Akibat energi permukaan substrat yang meningkat pada permukaan hidrofilik, akan terjadi proses pertumbuhan yang bercabang dan terjadi planarisasi. Ukuran butir akan melebar akibat interaksi dengan energi permukaan substrat (Kim et al., 2012).

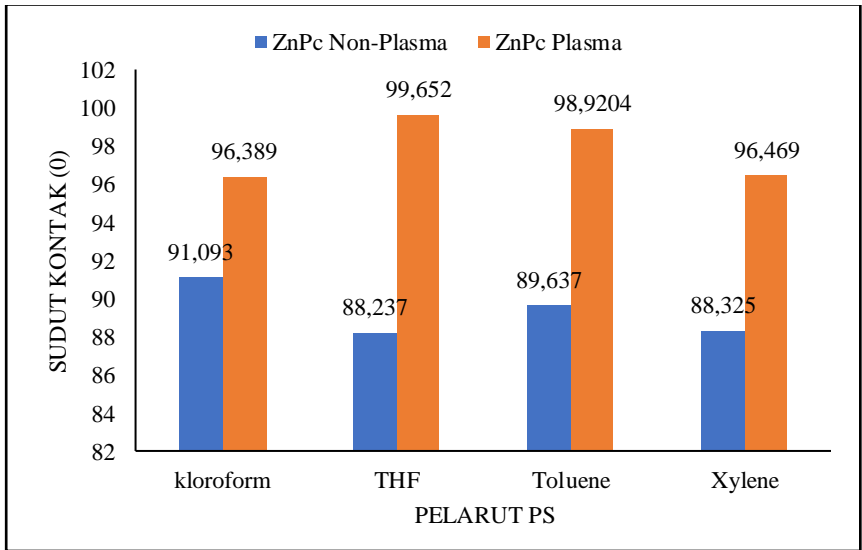
Selain properti di atas, modifikasi permukaan PS oleh plasma nitrogen juga dapat menyebabkan aktivasi gugus *backbone* pada PS. Proses aktivasi ini akan dapat menghasilkan permukaan yang lebih aktif dalam berinteraksi dan berikatan dengan molekul dan atom lain. Kondisi ini memungkinkan dihasilkan lapisan ZnPc yang lebih terikat pada permukaan. Perbedaan karakteristik lapisan ZnPc dengan dan tanpa plasma di tunjukkan pada tabel di bawah ini.

Tabel 4.5 Selisih nilai perbandingan sudut kontak lapisan ZnPc hasil modifikasi

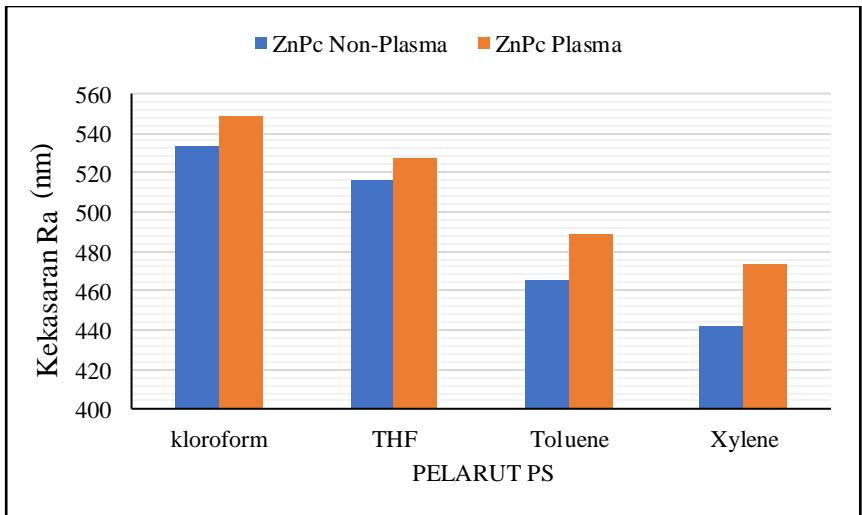
Pelarut	Kekasaran Ra (nm)		
	Non-Plasma	Plasma	Selisih
kloroform	533,414	548,770	15,356
THF	516,450	527,254	10,804
Toluene	464,970	489,152	24,182
Xylene	442,356	473,300	30,944

Tabel 4.6 Selisih nilai perbandingan sudut kontak lapisan ZnPc hasil modifikasi

Pelarut	Sudut Kontak ZnPc (°)		
	Non-Plasma	Plasma	Selisih
kloroform	91,09324	96,38958	5,29634
THF	88,23708	99,65184	11,41476
Toluene	89,63685	98,92042	9,28357
Xylene	88,32474	96,46900	8,14426

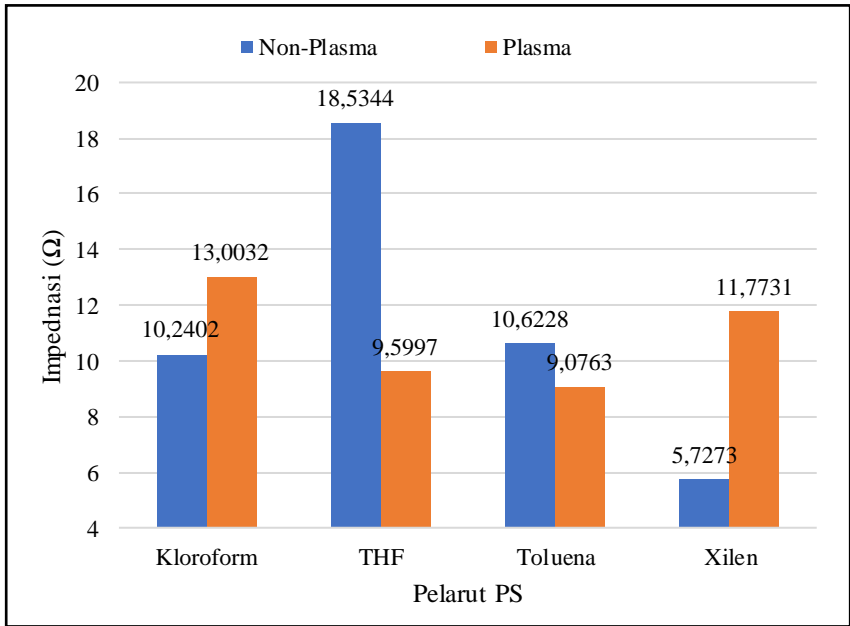


Gambar 4.12 Perbandingan sudut kontak lapisan ZnPc hasil modifikasi



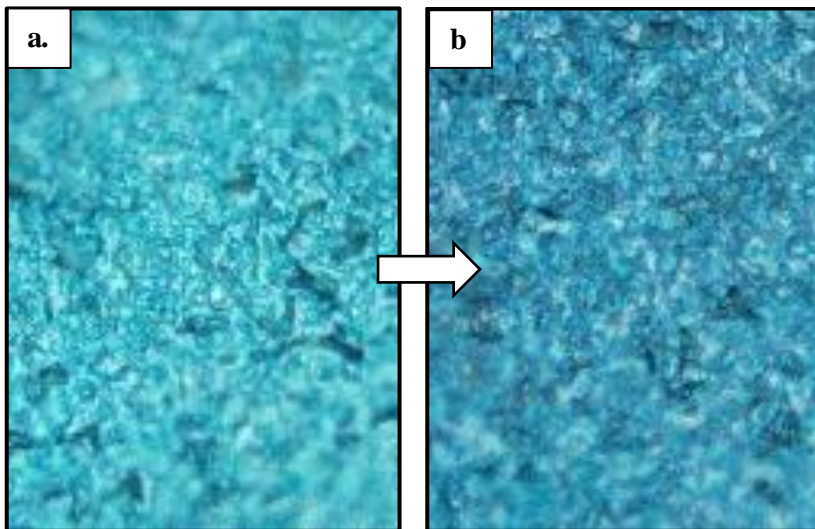
Gambar 4.12 Perbandingan Nilai kekasaran Ra Lapisan ZnPc

Parameter kekasaran dan hidrophobisitas lapisan berbanding lurus dengan ketebalan ZnPc. PS plasma menunjukkan peningkatan kekasaran dan hidrophobisitas pada seluruh jenis pelarut yang digunakan.

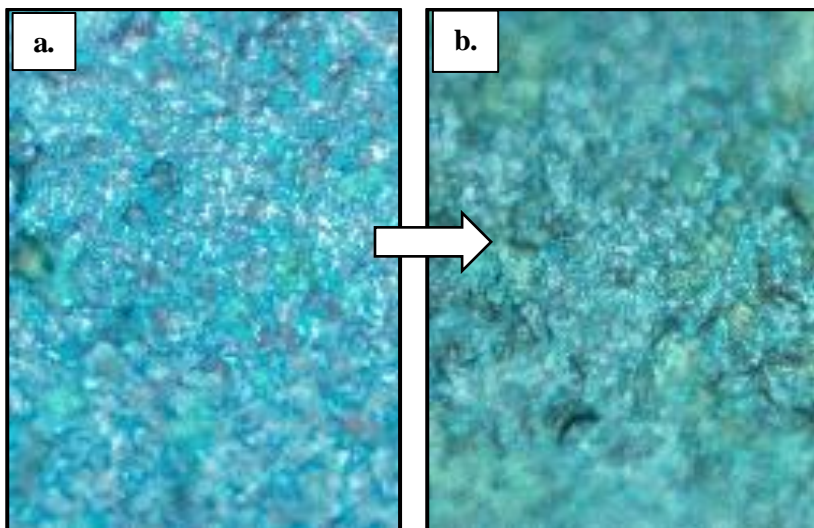


Gambar 4.13 Perbandingan Nilai Impedansi Lapisan ZnPc

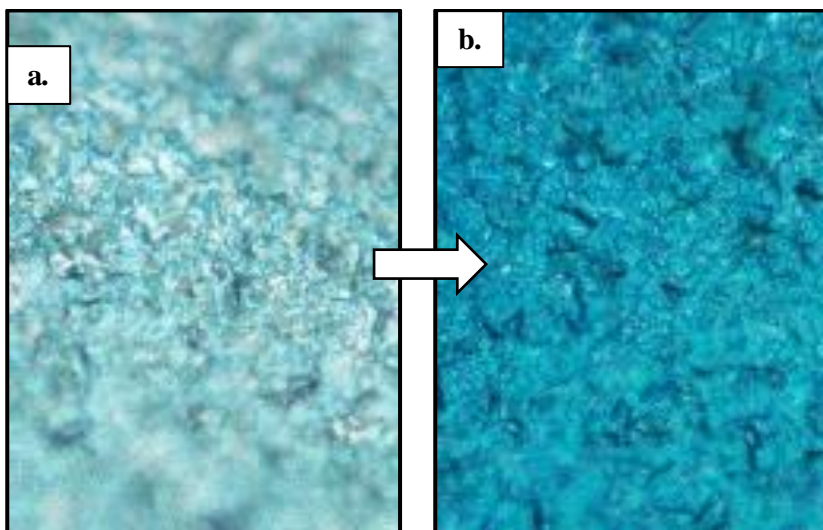
Pengukuran impedansi dilakukan untuk mengetahui rigiditas lapisan yang terbentuk. Kedua Perlakuan menunjukkan nilai impedansi yang baik dengan kisaran 5-19Ω. Hasil tersebut tidak terlalu jauh dengan nilai impedansi awal QCM yang berkisar antara 5-8Ω (ditunjukkan pada Lampiran 2). Nilai impedansi QCM dapat digunakan untuk menentukan besarnya pembebanan pada lapisan yang diberikan. Pada pembebanan yang terlalu besar, akan menunjukkan peralihan sifat lapisan yang sudah tidak rigid, atau menuju sifat elastik. Hal tersebut perlu dihindari agar tetap diperoleh nilai pengukuran frekuensi yang valid.



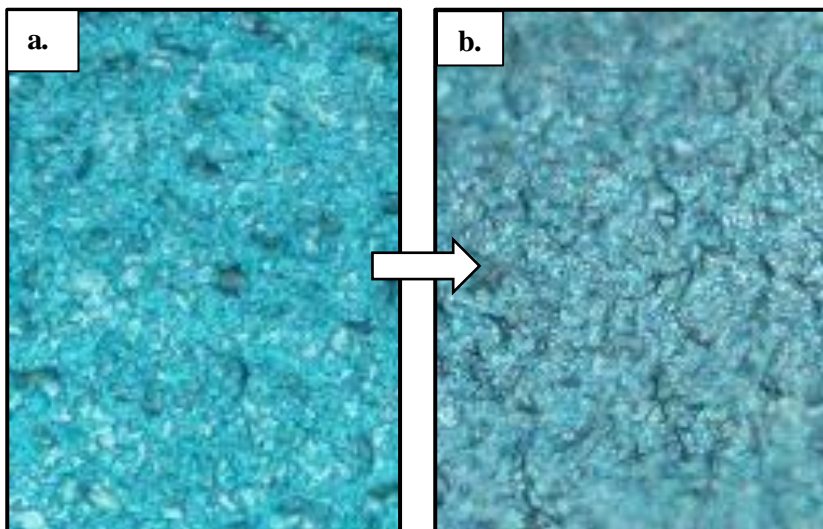
Gambar 4.14 Lapisan ZnPc pada interlayer PS (Kloroform) tanpa plasma (a) dan dengan plasma (b)



Gambar 4.15 Lapisan ZnPc pada interlayer PS (THF) tanpa plasma (a) dan dengan plasma (b)



Gambar 4.16 Lapisan ZnPc pada interlayer PS (Toluen) tanpa plasma (a) dan dengan plasma (b)



Gambar 4.17 Lapisan ZnPc pada interlayer PS (Xilen) tanpa plasma (a) dan dengan plasma (b)

Karakterisasi yang terakhir yang dilakukan adalah pengamatan morfologi menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran 500 kali.

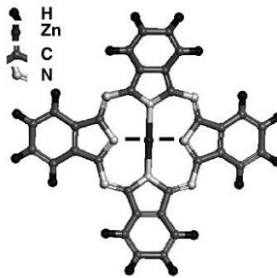
Profil optik pada lapisan ZnPc. Seluruh lapisan ZnPc menunjukkan kaitan yang erat terhadap morfologi awal dari lapisan PS. Terlihat melalui pola hitam yang masih nampak, dan sesuai dengan pola awal sebelum deposisi ZnPc dilakukan. Hal tersebut dapat menunjukkan kaitan yang erat antara kekasaran awal PS terhadap hasil deposisi ZnPc yang terbentuk.

Perbedaan hasil deposisi ZnPc pada permukaan plasma dan non-plasma secara keseluruhan dapat ditampilkan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Perbandingan lapisan ZnPc yang telah dimodifikasi

Properti ZnPc	Non-Plasma	Plasma
Ketebalan	Lebih rendah	Lebih tinggi
Kekasaran	Lebih rendah	Lebih tinggi
Sudut Kontak	Lebih rendah	Lebih tinggi
Mode penumbuhan	<i>Layer-by-layer</i> (interaksi molekul-substrat lebih tinggi)	<i>Island</i> (interaksi molekul-molekul lebih tinggi)
Sifat lapisan	Memenuhi rongga	<i>Adherent</i> (melekat)

4.3 Pengaruh lapisan ZnPc terhadap Kemampuan Immobilisasi Biomolekul Bovine Serum Albumin



Gambar 4.18 Struktur Molekul Zinc-Pthalocyanine (ZnPc)

ZnPc memiliki rumus molekul $C_{32}H_{16}N_8Zn$. Atom Zn terletak pada pusat struktur yang dikelilingi cincin benzene. ZnPc memiliki sifat hidrofobik dan liphofilik. Sifat liphofilik tersebut memungkinkan permukaan ZnPc untuk mengikat biomolekul target dalam ikatan kimia (Nilson, 2003). Gugus benzene pada ZnPc memiliki ikatan atom C dan H yang memungkinkan terbentuknya proses adsorpsi protein akibat interaksi ikatan hidrogen pada permukaan dengan gugus pada BSA.

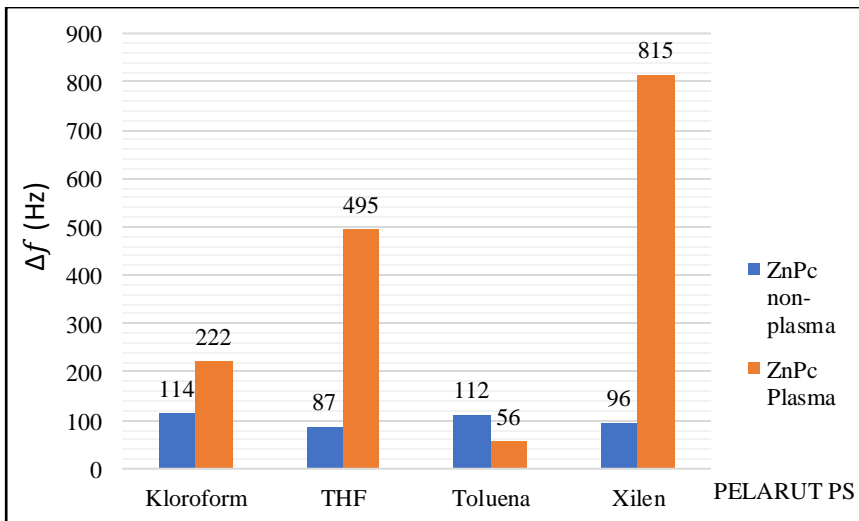
QCM sebagai detektor nano-massa, secara quasi-digital dapat digunakan untuk mengukur adsorpsi protein BSA pada permukaan lapisan matriksnya sekaligus menampilkan laju adsorpsi yang terjadi. Larutan *buffer* (PBS) diteteskan terlebih dahulu hingga mencapai kondisi stabil. Selanjutnya, BSA diteteskan dan diamati hingga frekuensi QCM mencapai kondisi stabil. Titik dimana frekuensi stabil setelah penetesan PBS dianggap sebagai titik 0 grafik pengukuran. Semakin tinggi nilai Δf maka semakin banyak massa biomolekul yang terdeposisi di atas permukaan ZnPc/QCM. Hal ini menandakan peningkatan sensitivitas biosensor QCM.

Proses immobilisasi BSA pada permukaan ZnPc direpresentasikan pada suatu kurva yang terdiri atas dua buah fase (Lampiran 1). Fase pertama adalah *rapid deposition phase*, dimana BSA terdeposisi pada permukaan ZnPc dengan laju yang sangat tinggi. Fase kedua, adalah pada saat adsorpsi BSA berada pada laju yang rendah atau disebut sebagai *slower deposition phase*. Kurva tersebut umumnya disebut sebagai kurva kinetik, yang dapat menunjukkan laju adsorpsi biomolekul pada suatu permukaan. Jumlah BSA yang teradsorpsi oleh

permukaan dapat diukur ketika kurva telah mencapai kestabilan (Phan et al., 2015).

Tabel 4.8 Perbandingan Δf QCM Plasma dan Non-Plasma

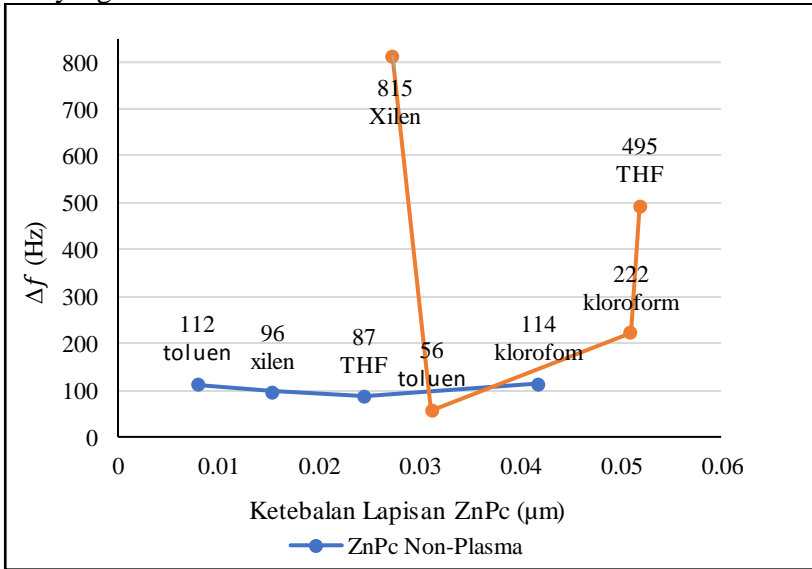
Pelarut	Δf QCM non-plasma	Δf QCM plasma	Persentase Peningkatan
kloroform	114	222	95%
THF	87	495	469%
Toluene	112	56	-50%
Xylene	96	815	749%



Gambar 4.19 Grafik perbandingan hasil immobilisasi ZnPc yang telah dimodifikasi

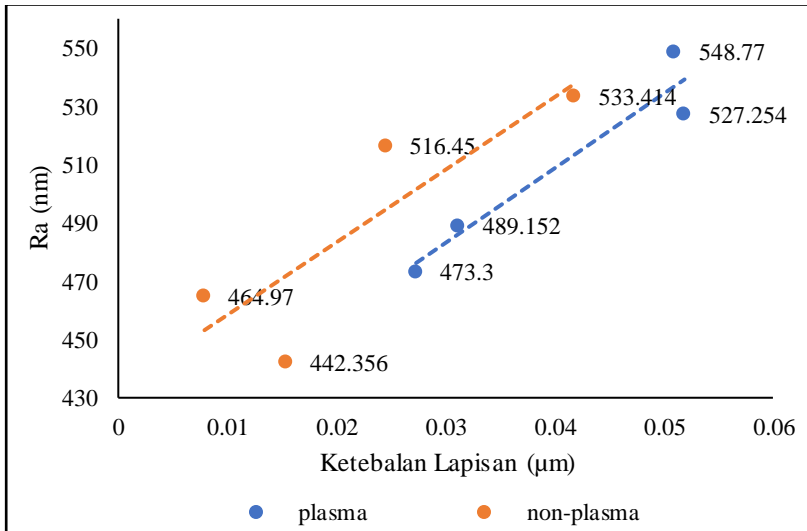
Perbandingan hasil immobilisasi BSA pada Gambar 4.20 menunjukkan bahwa, seluruh QCM plasma menghasilkan nilai Δf yang meningkat secara signifikan pada seluruh pelarut, kecuali pelarut toluene. Lapisan znpc yang dideposisikan pada PS hidrofobik hanya mampu mengikat BSA pada kisaran Δf sebesar 87-114 Hz. Sedangkan lapisan ZnPc yang dideposisikan pada PS hidrofilik mampu mengikat BSA hingga mencapai Δf sebesar 815 Hz. ZnPc yang telah dimodifikasi menggunakan plasma nitrogen terbukti mampu meningkatkan sensitivitas sensor QCM dalam mengikat BSA.

Peningkatan kemampuan lapisan ZnPc hasil modifikasi dalam mengikat biomolekul dapat dihubungkan dengan nilai ketebalan lapisan ZnPc yang dihasilkan.



Gambar 4.20 Kurva hubungan ketebalan Lapisan terhadap kemampuan Immobilisasi

Gambar 4.20 menunjukkan hubungan antara nilai ketebalan lapisan ZnPc dengan nilai Δf yang berbanding lurus. Pada ketebalan lapisan yang semakin tinggi, akan dihasilkan lapisan ZnPc dengan pertumbuhan yang semakin kompleks (Wang et al., 2010). Hal tersebut menyebabkan ketebalan lapisan selalu diiringi oleh peningkatan kekasaran dan hidrophobitas lapisan ZnPc. Permukaan yang kasar akan menghasilkan luas permukaan yang lebih besar, sehingga semakin banyak biomolekul yang dapat diikat oleh permukaan QCM. Hubungan antara ketebalan lapisan ZnPc terhadap kekasarannya ditunjukkan pada Gambar 4.21.



Gambar 4.21 Kurva hubungan ketebalan lapisan ZnPc terhadap nilai kekasarannya

Peningkatan kemampuan immobilisasi pada ZnPc hasil modifikasi memiliki hubungan yang berbanding lurus terhadap efek plasma pada masing-masing pelarut. Efek plasma nitrogen pada masing-masing pelarut ditunjukkan pada perubahan frekuensi QCM setelah perlakuan plasma. Semakin tinggi perubahan frekuensi yang terjadi, dihasilkan presentase peningkatan immobilisasi yang semakin tinggi. Hal tersebut membuktikan bahwa, plasma nitrogen dapat meningkatkan sensitivitas lapisan ZnPc dalam mengikat biomolekul BSA.

Tabel 4.9 Hubungan antara efek plasma pada PS terhadap peningkatan kemampuan immobilisasi lapisan ZnPc hasil modifikasi

Pelarut	Δf PS setelah plasma (Hz)	Δf ZnPc QCM plasma	Persentase Peningkatan Immobilisasi
Kloroform	-86	207	105%
THF	401	491	471%
Toluen	441	81	88%
Xilen	2914	819	781%

BSA memiliki struktur molekul *oblate ellipsoid*, dan tersusun atas tiga wilayah. Perbedaan wilayah pada struktur BSA akan

menghasilkan variasi densitas muatan pada permukaan BSA. Munculnya asam amino (glutamik dan aspartik) yang bermuatan negative dan residu (lisin dan histidin) yang bermuatan positif pada BSA dapat menghasilkan muatan yang berbeda pada setiap kutub. Muatan negatif dan positif pada kutub-kutub BSA akan menyebabkan peristiwa *attachment* atau pengikatan molekul sangat dipengaruhi oleh muatan permukaan matriks (Phan et al., 2015). Modifikasi muatan pada matriks akan mempengaruhi formasi biomolekul, kekuatan ikatan, kestabilan, dan kuantitas biomolekul BSA yang terdeposisi pada permukaan ZnPc.

Pada awalnya, BSA terimmobilisasi pada permukaan ZnPc akibat adanya interaksi ikatan hidrogen pada gugus benzena dengan gugus amino dan karboksil pada ZnPc. Selanjutnya, peningkatan ketebalan menambah interkasi BSA pada permukaan ZnPc akibat peningkatan hidrofobisitas permukaan. Namun, setelah plasma nitrogen dipaparkan pada permukaan PS akan terjadi suatu perubahan muatan energi pada polimer menjadi permukaan *amphoterik* (Baican et al., 2011). Permukaan *amphoterik* memiliki muatan positif dan negatif pada permukaannya, dan menyebabkan kedua kutub BSA terikat dengan lebih stabil pada permukaan matriks.

Aktivasi permukaan oleh plasma nitrogen juga dapat menghasilkan gugus-gugus baru yang adesif, aktif dan dapat berperan seperti *hook* atau pengait sehingga terjadi peningkatan interaksi antara permukaan dengan medium luar (Renate et al., 1990).