

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

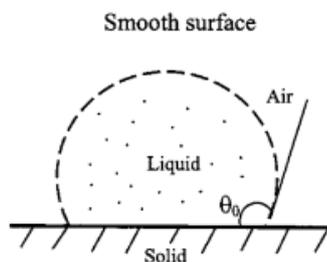
2.1 Definisi sudut kontak droplet cairan pada sebuah permukaan padat

Atom-atom atau molekul-molekul dipermukaan (cair/padat) memiliki ikatan yang lebih kecil dibandingkan dengan atom-atom disekitarnya. Karena itu mereka memiliki energi yang lebih tinggi dari atom yang sama pada molekul-molekul yang letaknya didalam. Energi yang lebih besar ini secara kuantitatif disebut tegangan permukaan (γ). Tegangan permukaan didefinisikan sebagai gaya atau tarikan ke bawah sehingga permukaan cairan berkontraksi dan dalam keadaan tegang. Penyebab terjadinya hal ini adalah gaya-gaya tarik yang tidak seimbang antar muka cairan. Satuan tegangan permukaan adalah J/m^2 atau N/m , dan dapat diartikan baik sebagai energi per satuan luas permukaan atau gaya tarik per satuan panjang dari garis di permukaan. Ketika padatan kontak dengan cairan, gaya tarik molekul akan mengurangi energi dari sistem pada dua permukaan yang dipisahkan (persamaan Dupre):

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (2-1)$$

Dimana: W_{SL} adalah gaya adhesi per satuan luas, γ_{SA} dan γ_{SL} adalah energi permukaan solid terhadap udara dan cairan, dan γ_{LA} adalah energi permukaan dari cairan terhadap udara (Israelachvili, 1992; Bhushan, 1999).

Jika droplet cair ditempatkan pada permukaan padat, pada kondisi keseimbangan (*ekuilibrium*) akan terbentuk sudut kontak statis. Sudut kontak ini dapat ditentukan dengan meminimalkan permukaan energi bebas dari sistem (Israelachvili, 1992; Bhushan, 1999).



Gambar 2.1 Skema kontak droplet liquid dengan permukaan padat halus (sudut kontak, θ_0).

Sumber: Jung, M. S., 2009.

Persamaan energi total (E_{tot}) adalah:

$$E_{\text{tot}} = \gamma_{\text{LA}}(A_{\text{LA}} + A_{\text{SL}}) - W_{\text{SL}}A_{\text{SL}} \quad (2-2)$$

di mana A_{SL} dan A_{LA} adalah area kontak cairan dengan padatan dan udara. Jika diasumsikan massa jenis droplet lebih kecil dari panjang kapilaritas, $(\gamma_{\text{LA}}/\rho g)^{1/2}$ maka energi potensial gravitasinya dapat diabaikan. Diasumsikan juga bahwa volume dan tekanan yang konstan, sehingga energi volumetrik tidak berubah.

Pada kesetimbangan $dE_{\text{tot}} = 0$, menghasilkan:

$$\gamma_{\text{LA}}(dA_{\text{LA}} + dA_{\text{SL}}) - W_{\text{SL}}dA_{\text{SL}} = 0 \quad (2-3)$$

Untuk droplet volume konstan, lebih mudah untuk menggunakan pertimbangan geometris, sebagai berikut:

$$dA_{\text{LA}}/dA_{\text{SL}} = \cos \theta_0 \quad (2-4)$$

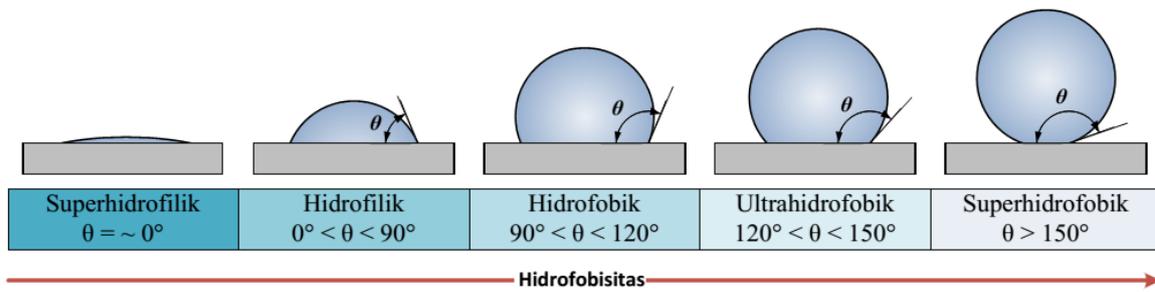
Kombinasi persamaan (2-1), (2-3) dan (2-4), diperoleh persamaan Young untuk sudut kontak sebagai berikut:

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{\text{SA}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LA}}} \quad (2-5)$$

2.2. Klasifikasi sudut kontak pembasahan pada suatu permukaan padat

Ketika droplet diteteskan pada suatu permukaan maka akan terbentuk sudut kontak, yang besarnya sangat bergantung pada hidrofobitasnya seperti ditunjukkan gambar 2.2. Adapun definisi sudut kontak (θ) adalah sudut yang dibentuk oleh cairan ketika diteteskan pada permukaan yang membentuk sebuah garis singgung terhadap garis kontakannya dengan sebuah garis yang melalui dasar dari cairan droplet tersebut. Berdasarkan profil tetes air dan sudut kontak yang terbentuk diklasifikasikan menjadi:

1. Super-hidrofilik ketika sudut kontak yang terbentuk mendekati 0°
2. Hidrofilik ketika sudut kontak yang terbentuk lebih kecil dari 90°
3. Hidrofobik ketika sudut kontak yang terbentuk lebih besar dari 90° dan lebih kecil dari 120°
4. Ultra-hidrofobik ketika sudut kontak yang terbentuk lebih besar dari 120° dan lebih kecil dari 150°
5. Super-hidrofobik ketika sudut kontak yang terbentuk lebih besar dari 150°



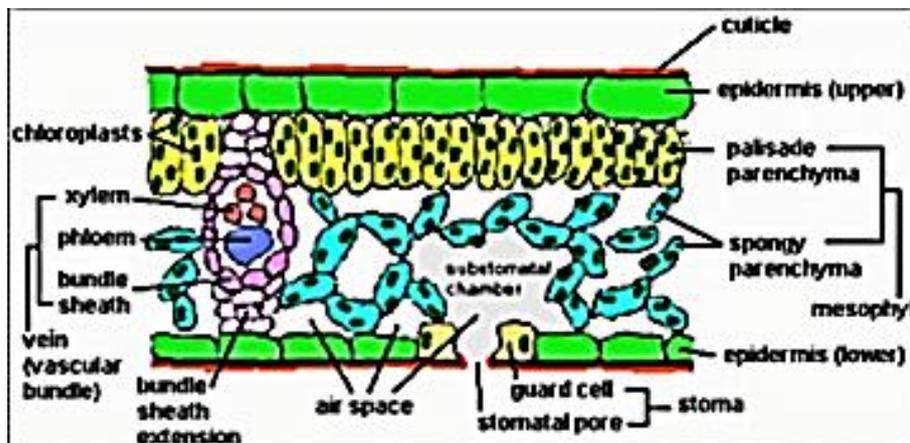
Gambar 2.2 sudut kontak yang terbentuk pada uji tetes droplet dengan hidrofobitas yang berbeda.

Sumber: Celia *et al.*, 2013; Onda *et al.*, 1996; Roach *et al.*, 2008; Drelich *et al.*, 2011.

2.3. Fungsi lapisan lilin (*wax*) pada tumbuh-tumbuhan dan hewan

Daun tanaman pada umumnya terdiri dari: epidermis, mesofil, dan vena (gambar 2.3). Epidermis ditutupi oleh kutikula tipis (lapisan lilin) yang memainkan peran penting dalam mencegah penguapan air yang berlebihan dan melindungi daun terhadap kerusakan lingkungan seperti yang disebabkan oleh penyakit, hama, dan debu (Brewer, C. A., *et al.*, 2007., Guhling, O., *et al.*, 2005).

Dua bentuk utama lapisan lilin epicuticular pada permukaan daun yaitu kristal dan amorf (Wang & Liu, 2007), Karakteristik hidrofobik biasanya ditandai dengan terbentuknya droplet pada daun (Holder, 2007). Ketika sudut kontak dari droplet di permukaan daun lebih besar dari 90° disebut hidrofobik dan tetesan dapat bergulir diatas daun tersebut. Ketika sudut kontak adalah lebih kecil dari 90° , disebut hidrofilik dan tetesan dapat menempel pada daun (Haines, Jernstedt, & Neufeld, 1985; Wagner, Furstner, Barthlott, & Neinhuis, 2003).



Gambar 2.3 Struktur penampang daun pada arah melintang.

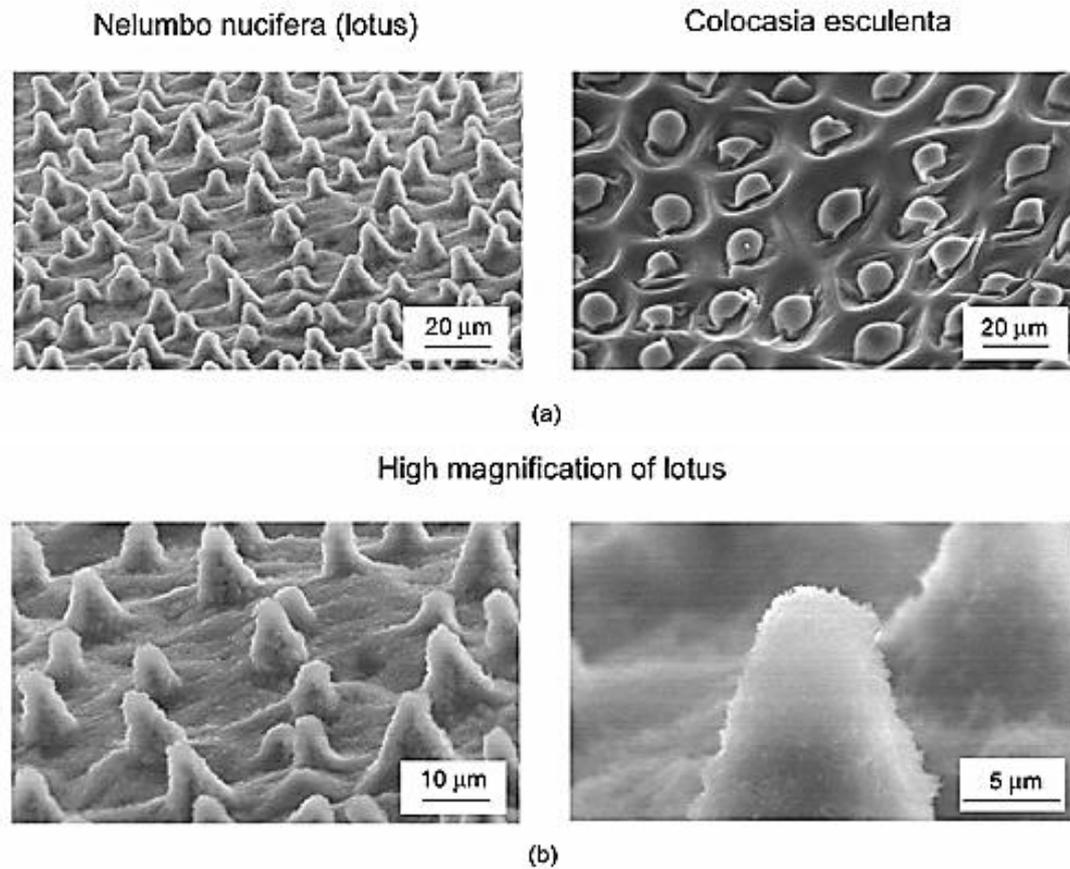
Sumber: <http://www.askiitians.com>

Lapisan lilin pada tumbuh-tumbuhan dan hewan merupakan senyawa ester yang dibentuk oleh alkohol dan asam lemak berantai panjang. Contoh dari ikatan alkohol berantai panjang adalah: Setil-alkohol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_2 \text{OH}$) dan Mirisil-alkohol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28} - \text{CH}_2 \text{OH}$). Tumbuhan dan hewan memiliki lapisan lilin yang mempunyai fungsi berbeda-beda. Hewan yang memiliki lapisan lilin salah satu contohnya adalah ikan paus. Ikan paus memiliki lapisan lilin pada bagian kepala (*sperm-wale*) yang diduga kuat oleh para ahli sebagai pengatur kemampuan mengapung ketika menyelam di laut yang dalam. Contoh lapisan lilin lain pada hewan adalah lilin lebah (*beeswax*) adalah senyawa yang memiliki berat molekul tinggi, digunakan sebagai bahan pembangun sarang lebah. Sedangkan lapisan lilin pada tumbuhan yaitu: lilin carnauba dibentuk oleh campuran senyawa-senyawa dengan berat molekul tinggi yang dihasilkan oleh tanaman carnauba. Adapun fungsinya adalah: sebagai pelindung daun dalam upaya pencegahan penguapan air yang berlebih dan mempunyai sifat hidrofobik yang berguna untuk mengurangi kelembaban pada daun sehingga menghambat tumbuhnya jamur.

Lapisan lilin larut dalam pelarut lemak dan tidak larut dalam air. Oleh karena itu fungsi lapisan lilin pada tumbuhan-tumbuhan sebagai pelindung terhadap air seperti contoh lapisan lilin yang terdapat pada permukaan daun dan buah. Lapisan lilin juga memegang peran yang penting sebagai penahan air pada hewan, misalnya pada serangga, burung dan domba. Lapisan lilin tidak berfungsi sebagai bahan makanan karena tidak mudah terhidrolisis seperti lemak dan tidak dapat diuraikan oleh Enzim yang mengurai lemak.

2.4. Topografi dan kandungan unsur pada permukaan daun superhidrofobik

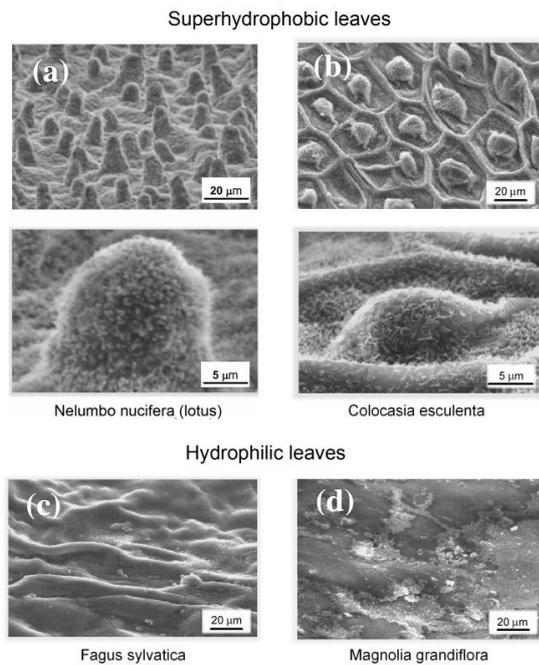
Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh (Burton dan Bhushan, 2005) bahwa unsur permukaan daun talas terdiri dari sel epidermal papilosa yang menyusun papila atau *micro-bump* pada permukaannya. Serta lapisan tambahan tiga dimensi lilin epicuticular yang merupakan campuran dari lemak rantai sangat panjang molekul asam (senyawa dengan atom rantai > 20 karbon) dan menciptakan struktur nano pada seluruh permukaan (Bhushan dan Jung, 2006). Permukaan daun Talas mempunyai tekstur berbentuk poligonal pada punggung bukit (*ridge*) dan bulatan berbentuk ellips (*bump*) seperti ditunjukkan pada gambar 2.4(a) dan (b). Seluruh bagiannya dilapisi oleh bulu-bulu halus berwarna putih yang disebut dengan lapisan lilin.



Gambar 2.4 hasil SEM permukaan daun Lotus dan Talas (a) dan Perbesaran lebih tinggi pada permukaan daun lotus (b).

Sumber: Burton dan Bhushan, 2005b.

Kemudian pada tahun yang sama, (Bhushan dan Jung) melakukan SEM *micrographs* pada dua daun superhidrofobik yaitu: daun Lotus 2.5(a) dan Talas 2.5(b) dan dua daun hidrofilik yaitu: daun Fagus 2.5(c) dan Magnolia 2.5(d). Daun Lotus dan Talas terdiri dari sel epidermal papilosa yang menyusun papila atau *micro-bump* pada permukaannya serta lapisan tambahan tiga dimensi lilin epicuticular yang merupakan campuran dari lemak rantai sangat panjang molekul asam (senyawa dengan atom rantai > 20 karbon) dan menciptakan struktur nano pada seluruh permukaan. Sedangkan pada daun Fagus dan Magnolia ditandai dengan sel tabular agak datar dengan lapisan film lilin tipis dengan struktur dua dimensi.



Gambar 2.5 hasil SEM *micrographs* (a). daun Lotus (b). daun Talas (c). daun Fagus dan (d). daun Magnolia.

Sumber: Bushan dan Jung, 2006.

Untuk analisis yang lebih mendalam Bhushan dan Jung, melakukan pengukuran *Micro-bumps* dan *Nano-bumps* dengan *optical profiler* dan AFM pada daun Talas, Lotus, Fagus dan Magnolia. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa *Micro-bumps* dan *Nano-bumps* tinggi puncak ke lembah (*Peak to Valley*) pada tabel 2.1 pada daun Lotus lebih besar nilainya dibanding dengan daun Talas. Pada daun Talas jarak antara (*mid-width bump*) dan radius puncak (*peak-radius*) lebih besar di bandingkan dengan daun Lotus, hal ini menunjukkan *bump* daun Lotus lebih tinggi dibandingkan dengan *bump* dari daun Colocasia. Dari hasil pengukuran ini dapat disimpulkan bahwa daun Lotus memiliki permukaan yang lebih kasar dibandingkan dengan daun Talas.

Tabel 2.1

Hasil pengukuran *Microbump* dan *Nanobump* dengan *Optical profiler* dan *Atomic Friction Measurement (AFM)*.

<i>Leaf</i>	<i>Microbump</i> (μm) scan size (50 x 50 μm)			<i>Nanobump</i> (μm) scan size (2x2 μm)			
	<i>Peak-Valley height</i>	<i>Mid-width</i>	<i>Peak radius</i>	<i>Peak-Valley height</i>	<i>Mid-width</i>	<i>Peak radius</i>	
Lotus							
<i>Fresh</i>	13*	10*	3*	0,78**	0,40**	0,15**	
<i>Dried</i>	9**	10**	4**	0,67**	0,25**	0,10**	
Colocasia							
<i>Fresh</i>	<i>Bump</i>	9*	15*	5*	0,53**	0,25**	0,07**
	<i>ridge</i>	8*	7*	4*	0,68**	0,30**	0,12**
<i>Dried</i>	<i>Bump</i>	5**	15**	7**	0,48**	0,20**	0,06**
	<i>ridge</i>	4**	8**	4**	0,57**	0,25**	0,11**
Fagus							
<i>fresh</i>		5*	10*	15*	0,18**	0,04**	0,01**
		4*	5**	10**			
Magnolia							
<i>fresh</i>		4*	13*	17*	0,07**	0,05**	0,04**
		3**	12**	15**			

*Data diukur menggunakan optical profiler.

**Data diukur menggunakan AFM.

Sumber: Bhushan dan Jung, 2006.

Selain melakukan pengukuran pada *Bump*, Bhushan dan Jung juga meneliti faktor kekasaran dan sudut kontak pada daun Lotus, Colocasia, Fagus dan Magnolia. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa ada perbedaan hasil pada kekasaran permukaan dan sudut kontak pada pengukuran skala-mikro dan nano dengan AFM (*Atomic Force Microscopy*). Hal ini disebabkan efek pada sudut kontak *hysteresis* yang mengalami penurunan dan kenaikan yang disebabkan oleh kantong udara dibawah droplet.

Tabel 2.2
Faktor kekasaran dan sudut kontak ($\Delta\Theta = \Theta - \Theta_0$)

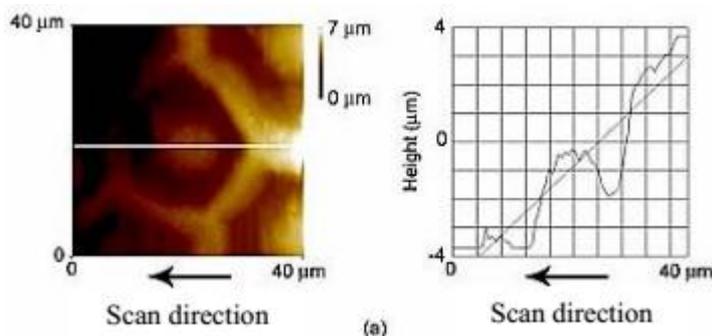
Leaf (Contact angle)	Scan size	State	R_f	$\Delta\Theta$
Lotus (153°)	50 μm	Dried	5,6	54*
	2 μm	Fresh	20	61**
		Dried	16	60**
Colocasia (152°)	50 μm	Dried	8,4	56*
	2 μm bump	Fresh	18	60**
		Dried	14	59**
	2 μm ridge	Fresh	18	60**
Dried		15	59**	
Fagus (76°)	50 μm	Fresh	3,4	-10*
	2 μm	Fresh	5,3	2**
Magnolia (84°)	50 μm	Fresh	3,8	-4*
	2 μm	Fresh	3,6	14**

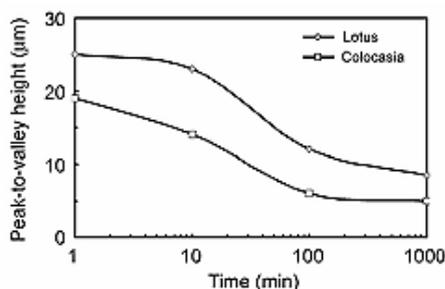
* Perhitungan menggunakan persamaan Wenzel

** Perhitungan menggunakan persamaan Cassie-Baxter (dengan asumsi area kontak antara droplet dan udara adalah setengah dari area dari permukaan kasar.

(Sumber: Bhushan dan Jung, 2006).

Hasil uji *mapping* 2-d pada permukaan daun Talas gambar 2.6(a) menunjukkan permukaan punggung bukit (*ridge*) yang lebih rendah dibandingkan dengan bagian *bump*. Topografi yang demikian menunjukkan bagian *bump* daun talas berfungsi mirip dengan pilar-pilar yang ada pada daun Lotus gambar 2.6(b). Ketika droplet menyentuh permukaan daun Talas, bagian *bump* yang menyangga dan menciptakan tegangan permukaan yang sangat tinggi. Dari hasil pengukuran puncak dan lembah gambar 2.6(b) menunjukkan bahwa pilar pada daun Lotus lebih tinggi dibandingkan dengan *bump* daun Talas. Hal ini menunjukkan bahwa daun Lotus memiliki nilai kekasaran yang lebih tinggi dibandingkan dengan daun Talas.





(b)

Gambar 2.6 hasil *mapping* 2-D permukaan daun Talas (a) dan perbandingan tinggi puncak-lembah dari daun Talas dan Lotus (b).

Sumber: Burton dan Bhushan, 2005b.

Hasil pengukuran statistik daun Lotus dan Talas ditampilkan pada tabel 2.3. Dari hasil pengukuran ini menunjukkan adanya jarak antara *bump-bump*, *bump-ridge* dan *ridge-ridge*. Perbedaan antara daun Lotus dan Colocasia adalah: pada daun Talas memiliki punggung bukit (*ridge*) yang mengelilingi puncak *bump* sedangkan daun Lotus tidak. Penemuan yang menarik adalah jarak antar puncak dan lembah antara kedua daun dimensinya hampir sama pada angka 18 dan 17 µm pada kondisi kering dan 17 dan 18 µm pada kondisi segar.

Tabel 2.3

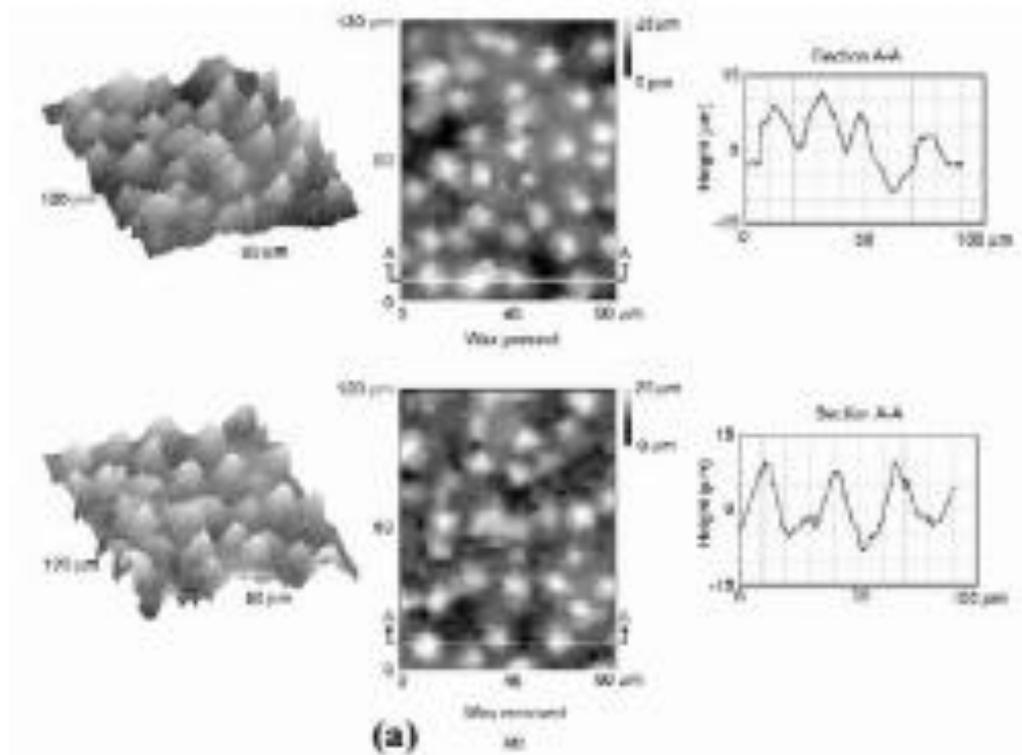
Statistik dari *bump* pada daun Lotus dan *Colocasia* pada kondisi kering menggunakan *Optical profiler* dan segar menggunakan AFM.

Leaf	Lateral spacing			Bump (µm)			Ridge (µm)		
	Bump to bump (µm)	Bump to ridge (µm)	Ridge to ridge (µm)	Peak to valley height	Mid-width	Peak radius	Peak to valley height	Mid-width	Peak radius
Lotus									
AFM-dried	18	-	-	9	10	6.5	-	-	-
Optical-fresh	17	-	-	18	11	7	-	-	-
Colocasia									
AFM-dried	34	17	36	5	11	6.5	5	8	4.5
Optical-fresh	37	18	38	11	11	4.5	12	7	3.5

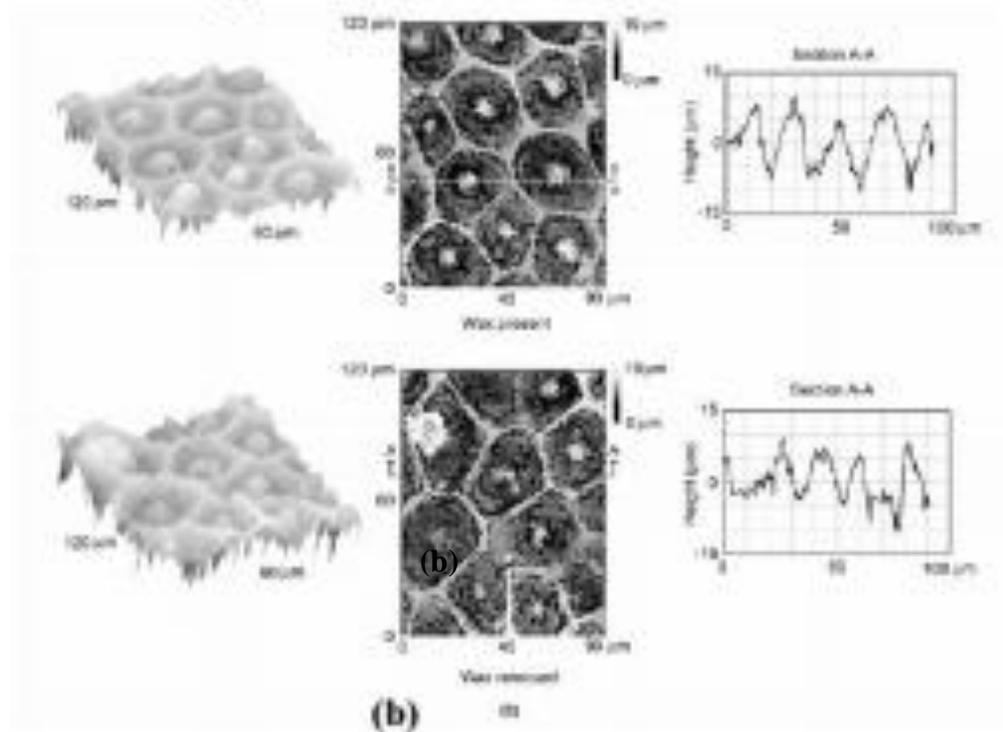
Sumber: Burton dan Bhushan, 2005b.

Masih pada tahun yang sama Burton dan Bhushan membuat pemetaan daun Talas dan Lotus dengan menggunakan optik profiler dan AFM (*Atomic force microscopy*). Untuk daun Lotus, benjolan (*bump*) didefinisikan sebagai *single mikro independen* yang menonjol dari permukaan. Untuk daun Talas, benjolan (*bump*) didefinisikan sebagai *single bump independen* dari permukaan daun, sedangkan punggung bukit (*ridge*) didefinisikan sebagai struktur yang mengelilingi setiap *bump* dan benar-benar saling berhubungan pada daun.

Optical surface height maps of fresh Lotus with wax present and wax



Optical surface height maps of fresh Colocasia with wax present and



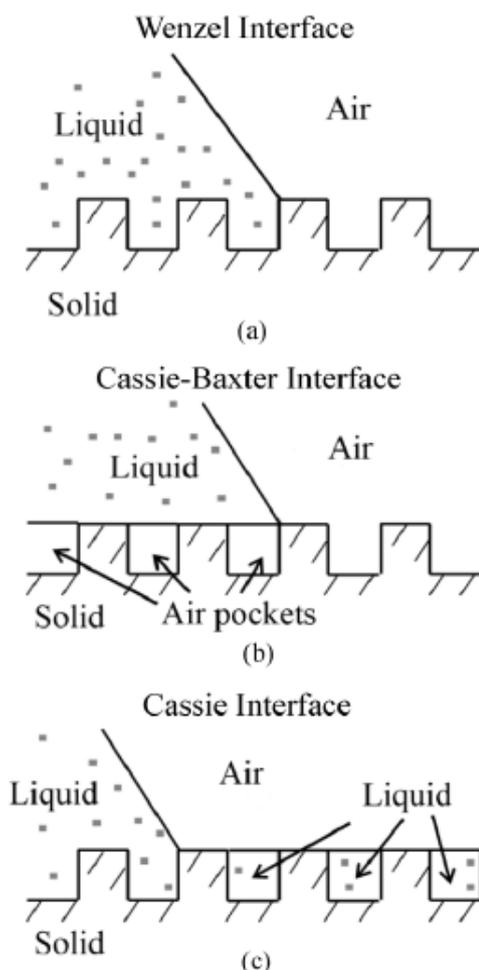
Gambar 2.7 peta ketinggian permukaan dan profil 2-D daun Lotus (a) dan daun Talas (b) menggunakan profiler optik.

Sumber: Burton dan Bhushan 2005.

2.5. Fenomena terjadinya gas terjebak pada permukaan kasar menurut

(Persamaan Wenzel dan Cassie-Baxter)

Persamaan Wenzel digunakan untuk membahas persamaan sudut kontak cairan dengan permukaan padat yang kasar. Pertama yang perlu di pertimbangkan adalah tetesan (*droplet*) cairan di permukaan kasar dan antar-muka homogen. Dengan menggunakan keseimbangan gaya permukaan dan pertimbangan empiris, sudut kontak cairan *droplet* pada permukaan *solid* ditunjukkan pada gambar. 2.8(a).



Gambar 2.8 skematik untuk (a) persamaan Wenzel (b) persamaan Cassie-Baxter dan (c) persamaan Cassie.

Sumber: Nosonovsky dan Bhushan, 2008d.

Dengan faktor non-dimensi kekasaran permukaan, $R_f > 1$, dan rasio luas permukaan untuk permukaan datar (A_{SL}/A_F) persamaan (Wenzel, 1936) dirumuskan sebagai berikut:

$$\cos \theta = \frac{dA_{LA}}{dA_F} = \frac{A_{SL}}{A_F} \frac{dA_{LA}}{dA_{SL}} = R_F \cos \theta_0 \quad (2-6)$$

Dimana,

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_F} \quad (2-7)$$

Ketergantungan dari sudut kontak pada faktor kekasaran disajikan pada Gambar. 2.9(a) pada nilai yang berbeda dari θ_0 . Model Wenzel memprediksi bahwa permukaan hidrofobik ($\theta_0 > 90^\circ$) menjadi lebih hidrofobik dengan peningkatan R_f , sementara permukaan hidrofilik ($\theta_0 < 90^\circ$) menjadi lebih hidrofilik dengan peningkatan R_f (Nosonovsky dan Bhushan, 2005; Jung dan Bhushan, 2006). Sebagai contoh, Gambar 2.9(b) menunjukkan geometri *asperities* berbentuk piramida dengan bentuk puncak bulat. Ukuran dan bentuk *asperities* dapat dioptimalkan untuk faktor kekasaran yang diinginkan.

Untuk permukaan yang terdiri dari dua fraksi, fraksi pertama dengan area fraksi f_1 dan sudut kontak θ_1 dan fraksi kedua dengan area fraksi f_2 dan sudut kontak θ_2 . Persamaan sudut kontak menurut (Cassie dan Baxter, 1944) adalah:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2-8)$$

Pada kasus antarmuka komposit Gbr. 2.8(b), yang terdiri dari fraksi padat-cair ($f_1 = F_{SL}$, $\theta_1 = \theta_0$) dan fraksi cair-udara ($f_2 = F_{LA} = 1 - F_{SL}$, $\cos \theta_2 = -1$), dengan menggabungkan persamaan (2-7) dan (2-8) menghasilkan persamaan Cassie-Baxter (Cassie dan Baxter, 1944)

$$\cos \theta = R_f f_{SL} \cos \theta_0 - 1 + f_{SL}$$

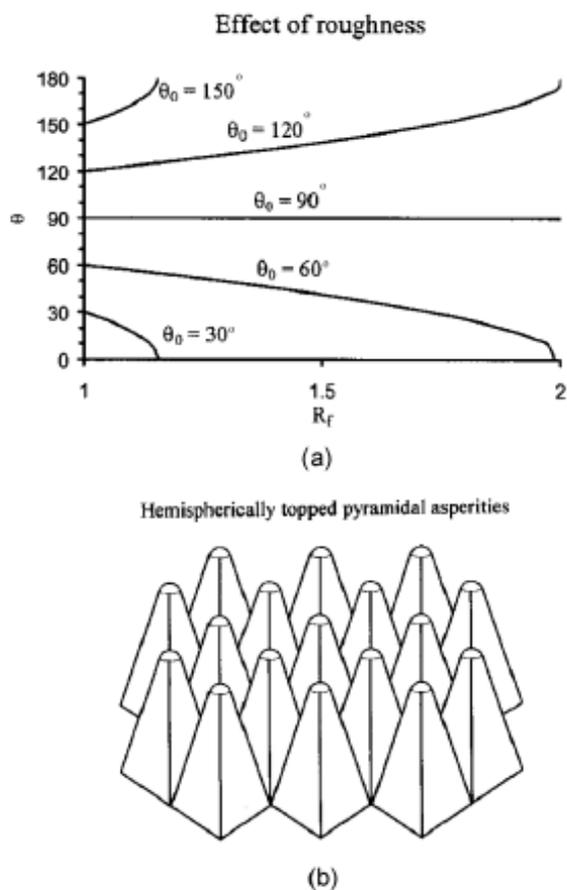
atau

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0 - f_{LA} (R_f \cos \theta_0 + 1) \quad (2-9)$$

Pada kasus $\cos \theta_2 = 1$ ($\theta_2 = 0^\circ$ pada kontak air-dengan-air) menghasilkan persamaan Cassie (Nosonovsky dan Bhushan, 2008a, d)

$$\cos \theta = 1 + f_{SL} (\cos \theta_0 - 1) \quad (2-10)$$

Persamaan (2-10) digunakan untuk antar-muka homogen, bukan persamaan. 2-6, jika permukaannya kasar ditutupi oleh lubang yang berisi air pada Gambar 2.8(c).



Gambar 2.9 (a). Hubungan antara faktor kekasaran permukaan (R_f) terhadap sudut kontak (b). Skematik persegi berbasis *hemispherical* dengan puncak piramida *Asperities*.
Sumber: Nosonovsky dan Bhushan, 2005.

Pembasahan pada dua permukaan kasar dibedakan menjadi dua yaitu: pembasahan tanpa kantung udara yang ditunjukkan pada Gambar 2.8(a) (pembasahan antar muka Wenzel (*Wenzel Interface*), karena sudut kontaknya diberikan oleh persamaan Wenzel (Persamaan 2.6), dan pembasahan antar-muka komposit dengan kantung udara yang terperangkap di antara kekasaran permukaan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.8(b) (pembasahan antar-muka Cassie atau Cassie-Baxter, karena sudut kontaknya diberikan oleh Persamaan (2.9).

Persamaan (2.9) pada pembasahan antar-muka komposit dijabarkan dengan menggunakan Persamaan (2.6) dan (2.8), dan bisa juga diperoleh secara bebas untuk tujuan ini. Dua jenis pembasahan antar-muka perlu dipertimbangkan yaitu: pembasahan antar-muka udara-cairan dengan lingkungan sekitarnya dan pembasahan antar-muka komposit datar dengan droplet, yang melibatkan pembasahan antar-muka padat-cairan, cairan-udara, dan udara-padat. Untuk fraksional daerah geometris datar dari antar-muka

cairan-padat dan cairan-udara di bawah droplet, f_{SL} dan f_{LA} ($f_{SL} = 1 - f_{LA}$), area datar dari antar-muka komposit menurut (Nosonovsky dan Bhushan, 2005) adalah:

$$A_f = f_{SL}A_F + f_{LA}A_F = R_f A_{SL} + f_{LA}A_F \quad (2-11)$$

Untuk menghitung sudut kontak dilakukan dengan cara yang sama dengan turunan persamaan (2.6), daerah diferensial dari antar-muka udara cair di bawah tetesan, $f_{LA}dA_F$, harus dikurangkan dari diferensial daerah cairan-udara total dA_{LA} , yang menghasilkan Cassie-Baxter Persamaan (2.9).

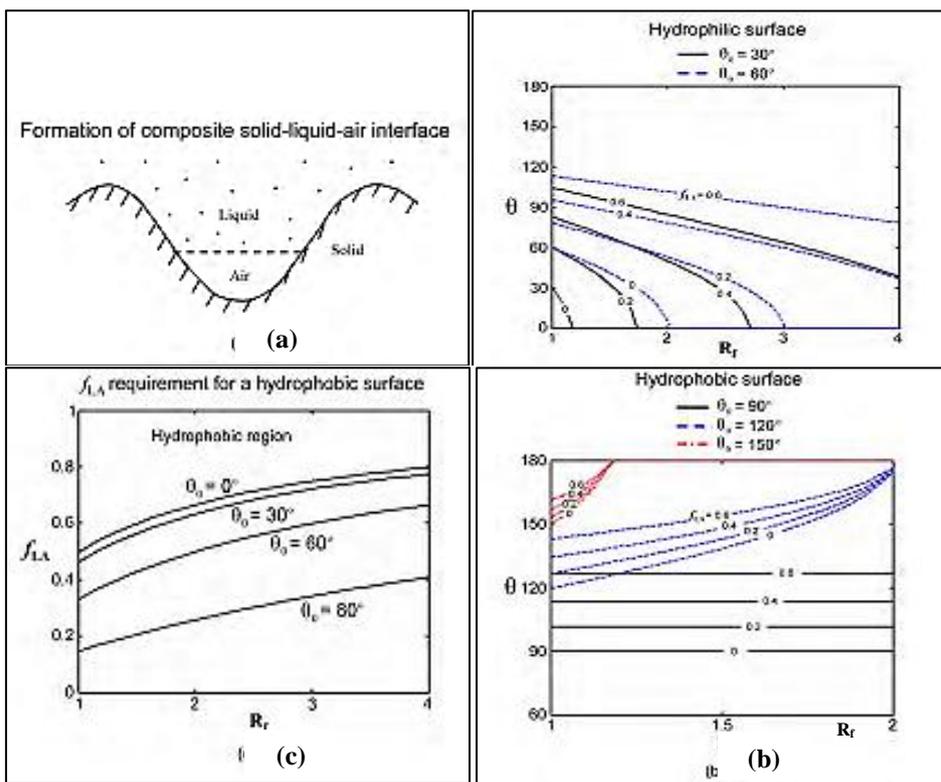
$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{dA_{LA} - f_{LA}dA_f}{dA_F} = \frac{A_{SL}}{A_F} \frac{dA_{LA}}{dA_{SL}} - f_{LA} = R_f f_{SL} \cos \theta_0 - f_{LA} \\ &= R_f \cos \theta_0 - f_{LA}(R_f \cos \theta_0 + 1) \end{aligned}$$

Ketergantungan sudut kontak pada faktor kekasaran dan fraksional daerah cairan-udara untuk permukaan hidrofilik dan hidrofobik dengan antar-muka komposit Gambar 2.10(a) adalah disajikan pada Gambar 2.10(b).

Menurut Persamaan 2.9, untuk permukaan hidrofilik, sudut kontak meningkat dengan peningkatan f_{LA} . Pada nilai f_{LA} yang tinggi, sebuah permukaan bisa menjadi hidrofobik. Namun, nilai yang dibutuhkan mungkin tidak dapat dicapai, atau pembentukan kantong udara mungkin menjadi tidak stabil. Dengan menggunakan persamaan Cassie-Baxter, nilai f_{LA} dimana sebuah permukaan hidrofilik bisa berubah menjadi hidrofobik yang diberikan sebagai (Jung dan Bhushan, 2006)

$$f_{LA} \geq \frac{R_f \cos \theta_0}{R_f \cos \theta_0 + 1} \text{ for } \theta_0 < 90^\circ \quad (2-12)$$

Gambar 2.10(c) menunjukkan nilai kebutuhan f_{LA} sebagai fungsi dari R_f untuk empat permukaan dengan sudut kontak yang berbeda (θ_0). Permukaan hidrofobik bisa dicapai diatas nilai tertentu f_{LA} seperti yang diperkirakan oleh persamaan (2-12). Bagian atas dari setiap garis sudut kontak adalah daerah hidrofobik. Untuk permukaan hidrofobik, sudut kontak meningkat dengan kenaikan f_{LA} baik untuk permukaan yang halus dan kasar.



Gambar 2.10 (a). Skematik pembentukan antar-muka padat-cair-udara komposit yang kasar permukaannya, (b). Sudut kontak untuk permukaan kasar (θ) sebagai fungsi faktor kekasaran (R_f) untuk berbagai nilai f_{LA} pada permukaan hidrofilik dan hidrofobik, dan (c). Syarat f_{LA} untuk permukaan hidrofilik menjadi hidrofobik sebagai sebuah fungsi faktor kekasaran (R_f) dan θ_0 .

Sumber: Jung dan Bhushan, 2006.

Berdasarkan Nosonovsky dan Bhushan (2008a), penyebaran cairan diatas sebuah permukaan padat-kasar mengikuti persamaan 2-5 (persamaan Young) dan terpenuhi bila kontak antara cairan-udara-permukaan (*triple line*) dan area permukaan minimum antar-muka cairan-udara. Kondisi area permukaan minimum dinyatakan sebagai jumlah kebalikan dari jari-jari utama kelengkungan R_1 dan R_2 permukaan cairan, sepanjang kualitas dua bidang ortogonal sama kelengkungan rata-ratanya, konstan pada setiap titik, yang mengatur bentuk antar-muka udara-cairan. Kondisi yang sama merupakan konsekuensi dari persamaan Laplace, yang menghubungkan perubahan tekanan melalui sebuah antar-muka (*interface*), ΔP , dengan kelengkungan rata-rata,

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\Delta p}{\gamma_{LA}} \tag{2-13}$$

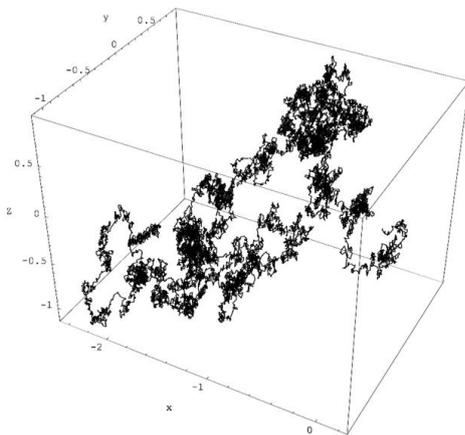
Perhatikan pada kesetimbangan termodinamika (saat kondensasi dan penguapan terjadi pada kecepatan yang sama), ΔP tergantung pada tekanan uap parsial. Untuk kontak dengan

uap jenuh kelengkungan rata-rata antarmuka udara-cairan nol pada kesetimbangan. Sebuah antarmuka cembung ($1/R_1 + 1/R_2 > 0$) menghasilkan penguapan yang terjadi di atas kondensasi; hal yang terjadi mengapa tetesan kecil cenderung menguap. Namun, antarmuka cekung ($1/R_1 + 1/R_2 < 0$) menghasilkan kondensasi uap jenuh yang terjadi selama penguapan. Sejak kondensasi terjadi, sebuah antarmuka cekung mungkin berada dalam kesetimbangan termodinamika dengan uap tak jenuh hal inilah yang menyebabkan mengapa meniskus cekung cenderung mengembun bahkan saat kelembaban relatif kurang dari 100% (Nosonovsky dan Bhushan, 2008a).

2.6. Gerak Brown (*Brown motion*)

Brownian motion adalah gerak random partikel didalam fluida yang disebabkan tumbukan partikel padat dengan molekul fluida. Gerak acak ini ditemukan pertama kali oleh Robert Brown (gambar 2.11). Gerak Brown berkurang bila ukuran partikel semakin besar, hal ini disebabkan gerak molekul fluida tidak mampu mendorong partikel padat tersebut dan berlaku sebaliknya jika partikelnya semakin kecil. Energi kinetik gerak Brown dirumuskan sebagai berikut:

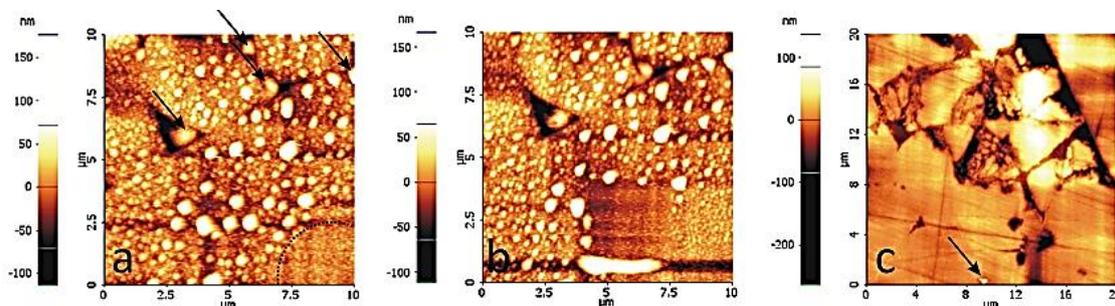
$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_m^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (2-14)$$



Gambar 2.11 gerak-Brown akibat tumbukan partikel dengan molekul fluida.
Sumber: wikipedia.org

2.7. Peran gelembung gas pada peningkatan sifat hidrofobik

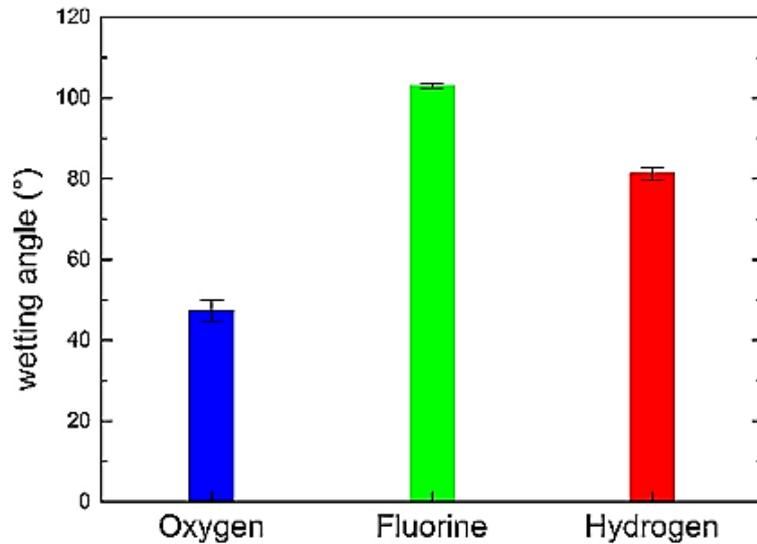
Penelitian mengenai gelembung nano pada permukaan Alumina (Al_2O_3) telah dilakukan oleh (Ditscherlein, L., *et al.*, 2016). Gambar 2.12. menunjukkan hasil gambar permukaan Alumina (Al_2O_3) ketika kontak dengan air jenuh pada suhu 20°C . Pada penelitian ini menunjukkan perbedaan pada permukaan Alumina hidrofobik yang nampak pada gambar 2.12(a), 2.12(b) dan Alumina hidrofilik pada gambar 2.12(c). Perbedaan ini ditunjukkan dengan munculnya *nano-bubble* pada permukaan Alumina hidrofobik pada gambar 2.12(a) dan (b) (panah hitam) sedang pada permukaan hidrofilik hanya ditemukan pada alur dan pori-pori gambar 2.12(c) (panah hitam). Hal ini menunjukkan bahwa sifat hidrofobik dipengaruhi oleh adanya gelembung nano yang muncul pada permukaan Alumina ketika kontak dengan air jenuh.



Gambar 2.12 *nano-bubble* pada permukaan Alumina hidrofobik pada temperatur air jenuh 20°C (a), (b) dan Alumina hidrofilik (c).

Sumber: Ditscherlein, L., *et al.*, 2016.

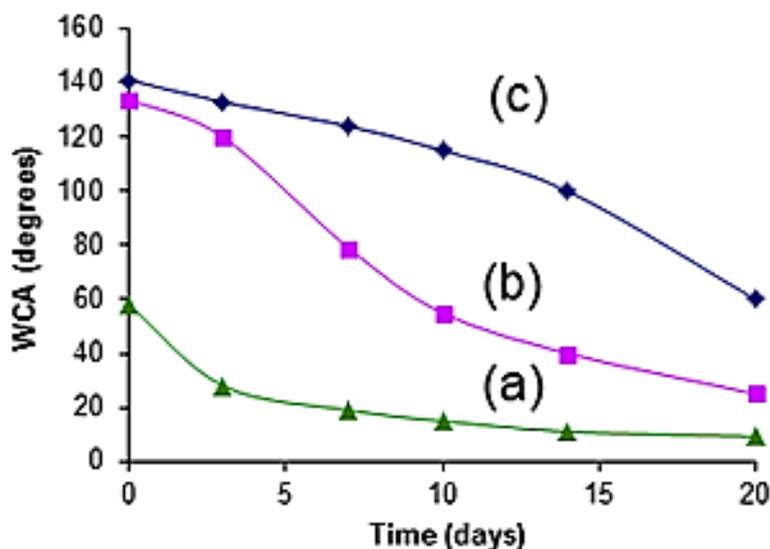
Selanjutnya penelitian mengenai pengaruh pelapisan gas terhadap sifat hidrofobik telah dilakukan oleh (Mertens, M., 2016). Pada gambar 2.13 menunjukkan hasil pengaruh pelapisan gas pada kristal nano Berlian. Pada pelapisan ini menggunakan pelapis gas Oksigen, Fluor dan Hidrogen. Hasil dari pengujian sudut kontak memperlihatkan bahwa pelapisan dengan gas Oksigen menghasilkan sifat hidrofilik, sedangkan pada gas Hidrogen dan Fluor menghasilkan sifat hidrofobik. Hal ini menunjukkan bahwa pelapisan dengan gas Hidrogen berpotensi untuk merubah bahan memiliki sifat hidrofobik.



Gambar 2.13 sudut kontak yang terbentuk pada pelapisan film menggunakan gas Oksigen, Fluor dan Hidrogen pada ultra-nanokristalin Berlian.

Sumber: Mertens, M., 2016.

Penelitian (Perkas .A, 2016) juga telah melakukan pelapisan partikel nano ZnO dengan gas hidrofobik. Pelapisan ini menggunakan teknologi USG (*Ultrasound Assisted Method*) dengan menambahkan Polyvinyl-pyrrolidone (PVP), Polyethylene-glycol (PEG), Dodecylamine (DDA), atau Hexatetramethylene-tetramine (HMTA). Hasil penelitian ini menunjukkan partikel-nano ZnO dengan pelapisan gas ZnO@DDA2 mampu membentuk sudut kontak droplet hingga 141° . Hal ini menunjukkan telah terjadi perubahan signifikan sifat hidrofobik dengan pelapisan gas ZnO@DDA2.

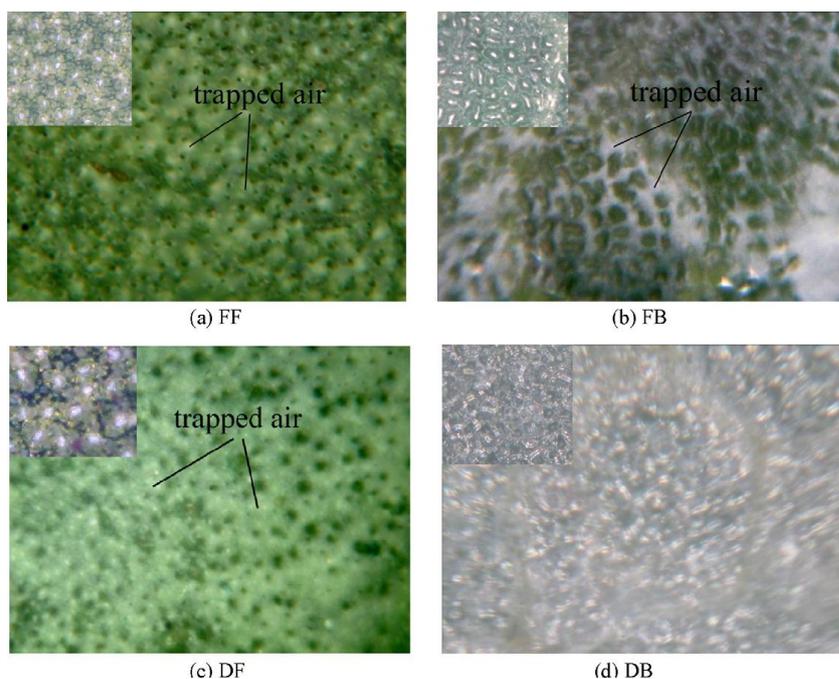


Gambar 2.14 Uji sudut kontak air pada permukaan.

Sumber: Perkas .A, 2016.

Gambar 2.14 adalah hasil uji pada tiga bahan dengan kondisi temperatur udara lingkungan: (a). Partikel ZnO tanpa pelapis (b) partikel ZnO dengan pelapis gas ZnO@HMTA (*Hexatetramethylene tetramine*); (c) partikel ZnO dengan pelapis gas ZnO@DDA2 (*Dodecylamine*). Pada variasi rentang waktu 20 hari, semakin menurun sifat hidrofobiknya. Hal ini menunjukkan bahwa sifat hidrofobik hasil pelapisan gas tidak berlaku secara permanen, masih dipengaruhi oleh waktu.

Pada tahun 2009, Wang, J., *et al.*, meneliti mengenai pengaruh gelembung gas pada sifat superhidrofobik daun Lotus. Penelitian ini berhasil mengungkap bahwa gelembung gas yang terperangkap adalah kunci yang mempengaruhi sifat superhidrofobik. Gambar 2.15, dibawah ini menunjukkan gelembung gas yang terjebak pada permukaan daun Lotus pada bagian muka daun segar (FF), bagian muka daun kering (DF), bagian belakang daun segar (FB) dan bagian belakang daun kering (DB). Hasil penelitian ini menyimpulkan bahwa gas yang terjebak adalah udara karena pengaruh dari kekasaran permukaan.

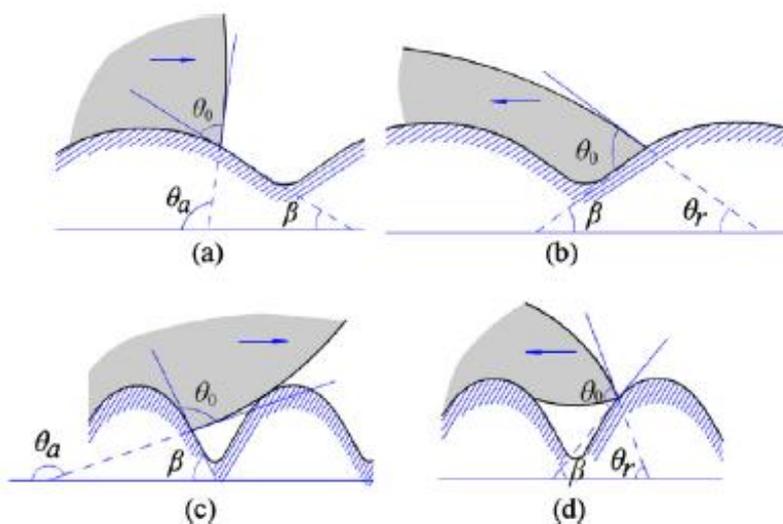


Gambar 2.15 gas yang terjebak pada permukaan daun Lotus bagian muka dan belakang pada kondisi segar dan kering.

Sumber: Wang, J., *et al.*, 2009.

Daun superhidrofobik memiliki struktur permukaan dan bentuk topografi yang khas. Topografi suatu permukaan erat hubungannya dengan kekasaran dari tekstur suatu permukaan. Hasil penelitian (Marmur A., 2003 dan Pantankar, 2004, 2005) menyatakan bahwa kekasaran permukaan memiliki pengaruh besar pada keadaan terbasahi suatu permukaan hal ini dapat diamati pada gambar 2.16.

Keadaan rezim meta-stabil pembasahan pada permukaan yang heterogen merupakan kunci penting pada sifat superhidrofobik (Marmur A., 2004). Ketika cairan menyebar diseluruh permukaan, garis kontak akan bergerak terus-menerus hingga energi permukaan akan mencapai minimum dan tercapai keseimbangan. Gambar 2.16 adalah sudut kontak yang terbentuk ketika fluida menyentuh permukaan daun Lotus. Pada kondisi awal gambar 2.16(a) fluida membentuk sudut kontak θ_0 , bergerak kearah kiri dan kemudian bergerak kearah kanan gambar 2.16(b) membentuk sudut kontak θ_0 dan fluida mengisi seluruh ruang kosong pada cekungan. Peristiwa ini terjadi ketika bentuk celah permukaan yang besar (skala-makro). Kasus yang berbeda akan terjadi ketika bentuk celah pada ukuran yang kecil (skala mikro/nano). Ketika Fluida menyentuh topografi mikro/nano dengan sudut θ_a dan θ_r lebih besar maka akan terjadi peristiwa seperti gambar 2.16(c) dan 2.16(d). Dimana memunculkan ruang kosong di dasar cekungan yang merupakan udara yang terjebak (*trapped air*).



Gambar 2.16 skematik bentuk sudut kontak pada permukaan daun Lotus.
Sumber: Wang, J., *et al.*, 2009.

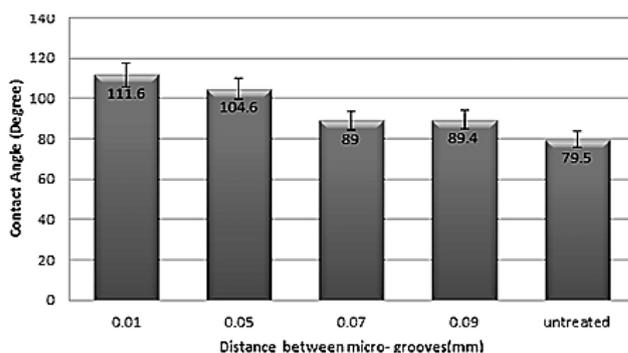
2.8. Aplikasi sifat hidrofobik pada dunia teknik

Keunikan dari sifat hidrofobik adalah kemampuannya untuk menolak air (*water repellent*) (T. Onda *et al.*, 1997), membersihkan diri sendiri (*self cleaning*) (A. Nakajima *et al.*, 2000) dan mampu mereduksi hambatan (C. Cottin-Bizonne *et al.*, 2003 dan R. Truesdell *et al.*, 2006]. Ketika droplet menggelinding dipermukaan daun, debu-debu yang berada diatas daun menempel dipermukaan droplet tersebut. Hal ini menunjukkan bahwa droplet diatas daun superhidrofobik memiliki gaya magnet alami.

Keistimewaan sifat hidrofobik daun Talas ini telah diaplikasikan pada berbagai bidang antara lain: pada peralatan kedokteran (Khalili, E., Sarafbidabad, M., 2017), khususnya

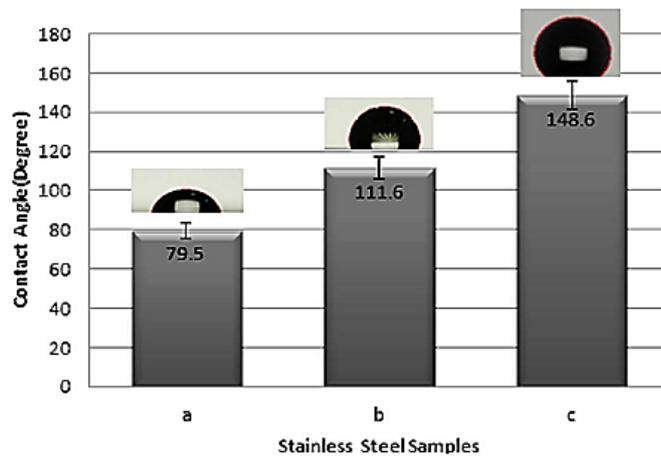
pada peralatan operasi yang berhubungan langsung dengan permukaan implan jaringan dan kontak cairan biologis. Peristiwa ini berpengaruh langsung pada fitur permukaan *biomaterial*. Pisau baja stainless-304 banyak digunakan sebagai peralatan medis yang kontak langsung dengan darah perlu adanya perbaikan *hemokompatibilitas*. Kemampuan *hemokompatibilitas* pada permukaan dipengaruhi oleh berbagai faktor, termasuk sifat fisik dan kimia, terutama keterbasahannya. Tingkat hidrofobisitas permukaan yang tinggi membantu meningkatkan *hemokompatibilitasnya*. Untuk mengatasi hal ini, teknik rekayasa permukaan digunakan untuk memodifikasi dan mengendalikan perilaku keterbasahan permukaan yang dapat disesuaikan untuk meningkatkan *hemokompatibilitas* secara keseluruhan pada kinerja *biomaterial*. Tahap pertama dalam penelitian ini adalah pembuatan model alur mikro-paralel dipermukaan stainless steel-304 dengan laser.

Tahap kedua adalah melapisi dengan film tipis Fluoro-karbon pada permukaan baja menggunakan Polytetrafluoroethylene (PTFE). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa, dengan menciptakan variasi jarak antara *micro-groove* pada permukaan baja (gambar 2.17), perilaku keterbasahan permukaan berubah dan sudut kontakya meningkat dari 80° menjadi hampir 111°. Selain itu, dengan pelapisan film tipis polimer (gambar 2.18), menyebabkan penurunan energi permukaan dan meningkatkan hidrofobisitasnya. Hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa, dengan penggunaan topografi dan perubahan kimia permukaan secara simultan, perilaku keterbasahan permukaan dapat ditingkatkan. Ketika tingkat hidrofobisitas yang tinggi dan tepat dapat dicapai maka perangkat kedokteran memiliki sifat *hemocompatibilty* ketika kontak dengan darah.



Gambar 2.17 peningkatan sudut kontak pada variasi jarak *micro-groove* permukaan Stainless steel-304.

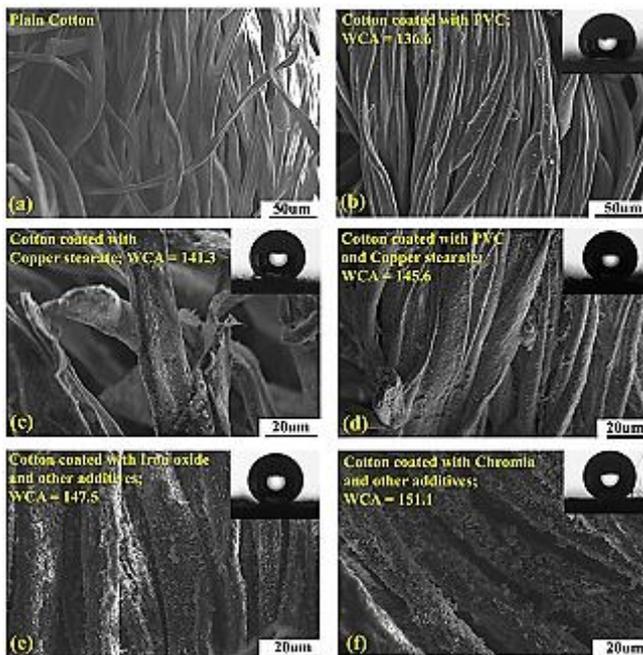
Sumber: Khalili, E., Sarafbidabad, M., 2017.



Gambar 2.18 peningkatan sifat hidrofobik pada permukaan Stainless steel-304 dengan rekayasa permukaannya.

Sumber: Khalili, E., Sarafbidabad, M., 2017.

Penelitian lanjut mengenai sifat hidrofobik pada aplikasi tekstil anti-air juga dilakukan oleh (Jeyasubramanian, K., *et al.*, 2016). *Superhydrophobicity* pada kain katun dilakukan dengan melapisi campuran Polivinil klorida ditambah nano-partikel Tembaga stearat dan Besi-oksida (Fe_2O_3)/Chrom-oksida (Cr_2O_3). Untuk mengikat nano-partikel tembaga stearat pada permukaan kapas dilakukan dengan menggunakan larutan Polivinil klorida. Sifat tidak terbasahi (*non-wettable*) dari modifikasi permukaan kain katun dievaluasi menggunakan pengukuran sudut kontak air (WCA). Hasil pengukuran sudut kontak (2.19.e dan f) menunjukkan sifat superhidrofobik untuk nano-partikel Fe_2O_3 ($147,58^\circ$) dan Cr_2O_3 ($151,18^\circ$). Kekasaran permukaan berkontribusi terhadap peningkatan WCA pada kapas yang dievaluasi dengan membandingkan permukaan kaca yang dilapisi film tipis menggunakan aditif yang sama. Hasil uji pengotoran kain dengan bubuk dan tetesan air pada gambar (2.19, 2.20 dan 2.21) menunjukkan hasil yang signifikan.



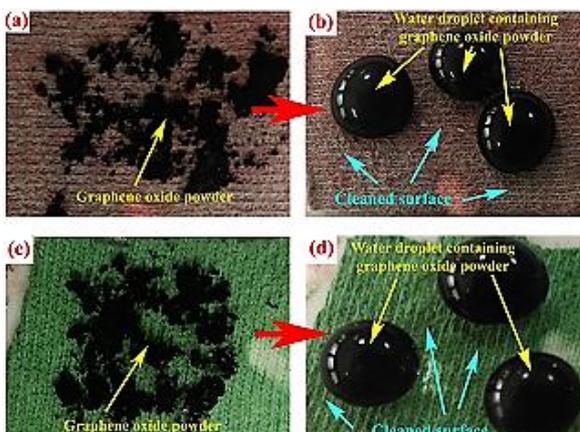
Gambar 2.19 hasil uji SEM permukaan dan sudut kontak droplet pada (a) kapas polos; (b) kain dilapisi PVC; (c) kain dilapisi Tembaga stearat; (d) kapas dilapisi dengan Tembaga stearat dan PVC; (e) kain dilapisi Besi-oksida dengan semua aditif dan (f) Kain dilapisi Chromia dengan semua aditif.

Sumber: Jeyasubramanian, K., *et al.*, 2016.



Gambar 2.20 uji dengan tetesan Methyl violet pada (a) kain tidak dilapisi; (b) kain dilapisi Besi-oksida dan (c) kain dilapisi Kromia.

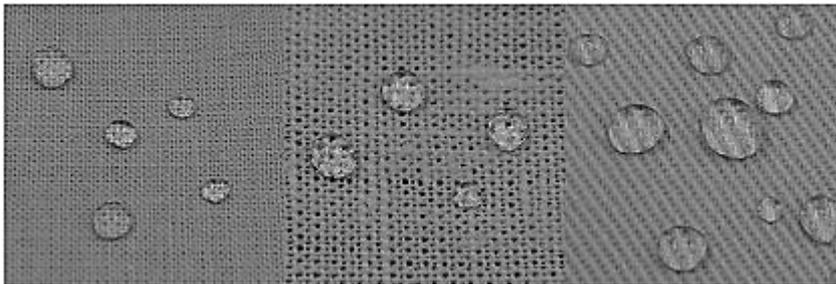
Sumber: Jeyasubramanian, K., *et al.*, 2016.



Gambar 2.21 uji pengotoran dengan (a) kain yang dilapisi Besi-oksida ditaburi bubuk Grafene oksida; (b) droplet campuran air dengan serbuk Oksida graphene di permukaan kain; (c) kain dilapisi Chromia ditaburi Graphene oksida dan (d) droplet campuran air dengan serbuk Oksida graphene dipermukaan kain.

Sumber: Jeyasubramanian, K., *et al.*, 2016.

Penelitian lebih lanjut mengenai pelapisan tekstil dengan bahan hidrofobik juga telah dilakukan oleh (Forsman, N., *et al.*, 2017). Pada penelitian ini disajikan metode sederhana untuk membuat bahan selulosa yang mempunyai sifat hidrofobik dengan tetap mempertahankan kemampuan kain supaya nyaman dipakai (*breathability*) dan menjaga kelembaban (*moisture-buffering*), sehingga memungkinkan digunakan sebagai *functional-textiles*. Permukaan dilapisi dengan pengendapan lapis demi lapis dari dua komponen alami yaitu kationik *Poly-l-lysine* dan partikel lilin Karnauba (*Carnauba wax*). Hasil rekayasa ini menghasilkan tekstil yang memiliki sifat hidrofobik seperti ditunjukkan pada gambar 2.22.

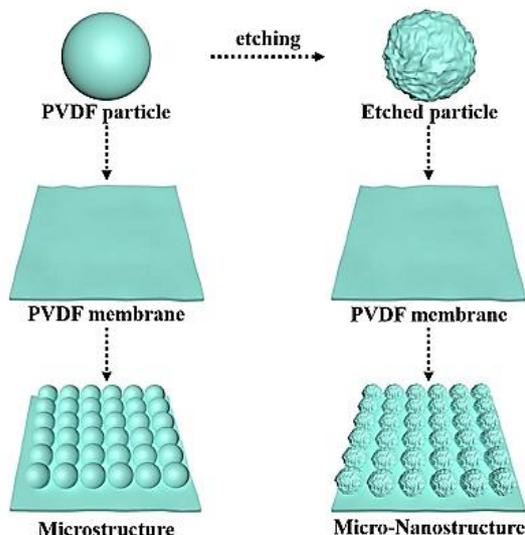


Gambar 2.22 uji tetesan air pada tekstil dilapisi dengan Poly-l-lysine dan partikel lilin Karnauba. Dari kiri ke kanan sampelnya adalah katun ringan, linen dan kapas berat.

Sumber: Forsman, N., *et al.*, 2017.

Aplikasi lain dari penelitian sifat hidrofobik pada membran telah dilakukan oleh (Yan, H., *et al.*, 2017). Membran dengan sifat anti-pembasahan yang baik sangat penting untuk aplikasi distilasi-membran. Untuk menciptakan sifat hidrofobik dilakukan dengan menggunakan metode etsa dikombinasikan dengan proses pelapisan ultra-filtrasi pada membran serat berongga Polivinilidena fluorida (PVDF). Proses ini dilakukan dengan meng-etsa partikel PVDF untuk menguliti permukaannya, kemudian melapisi permukaan membran berongga PVDF melalui ultrafiltrasi untuk membangun permukaan superhidrofobik dengan struktur mikro/nano. Setelah proses ini, membran serat berongga PVDF menjadi super-hidrofobik dengan sudut kontak permukaan mencapai ($163,8^\circ$) dan lapisan permukaan membran sangat stabil. Bahkan, pori-pori membran tidak terhalang oleh pelapis. Kondisi etsa yang optimal untuk partikel PVDF adalah: pada parameter kelarutan pengetsa: $25,6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$; waktu etsa: 60 menit pada suhu $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dan permukaan super-hidrofobik dengan lapisan partikel stabil dicapai dalam kondisi pelapisan yang optimal (parameter kelarutan dispersant: $25,87 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$; dilapisi partikel PVDF $18,0 \text{ (g/m}^2\text{)}$). Uji membran distilasi (DCMD) menunjukkan bahwa setelah proses modifikasi permukaan, hidrofobisitas dari membran dapat ditingkatkan secara signifikan. Selain itu, sifat anti-pembasahan membran mampu untuk diperbaiki, waktu membran terbasahi melalui saluran

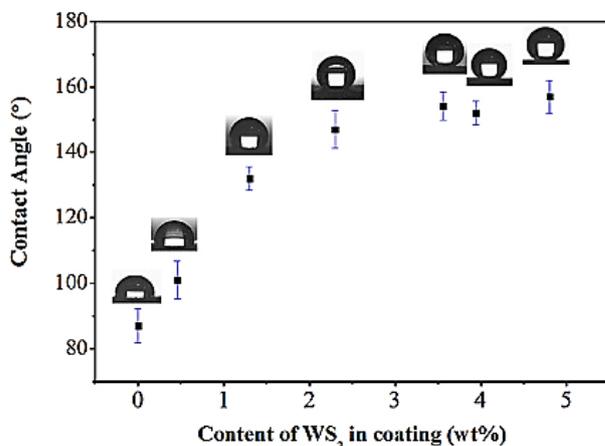
meningkat dari 40-180 menit, dan fluks air murni meningkat dari $26,0-29,9 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$, dan kedalaman pembasahan kritis meningkat dari $19,5-35,7 \mu\text{m}$.



Gambar 2.23 diagram skematik konstruksi permukaan membran dengan struktur mikro/nano.

Sumber: Yan, H., *et al.*, 2017.

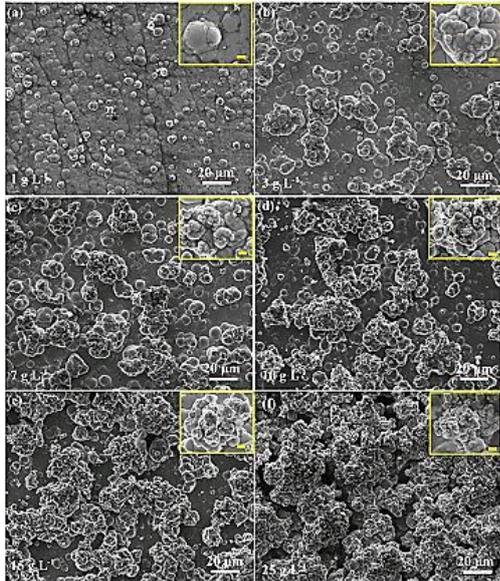
Pelapisan bahan mampu melumasi sendiri (*self-lubrication*) dan superhidrofobik pada aplikasi teknik permesinan telah diteliti oleh (He, Y., *et al.*, 2017). *Self-lubrication* dan *super-hydrophobicity* pada permukaan sangat diperlukan pada bahan industri akan tetapi sifat seperti itu jarang diperoleh dalam satu lapisan. Penelitian saat ini telah berhasil menemukan lapisan Ni-P-WS₂ yang memiliki gesekan rendah dan sifat superhidrofobik. Hal ini dilakukan dengan menyesuaikan konsentrasi partikel, surfaktan dan permukaan hirarkis yang terdiri dari tonjolan berukuran mikron di bagian atasnya. Hasil uji sudut kontak air menunjukkan sifat superhidrofobik mencapai sudut 157° . Selanjutnya dengan pembentukan *self-pelumas tribofilm*, mampu mereduksi koefisien gesekan menjadi 0,17.



Gambar 2.24 sudut kontak yang terbentuk pada variasi coating WS₂.

Sumber: He, Y., *et al.*, 2017.

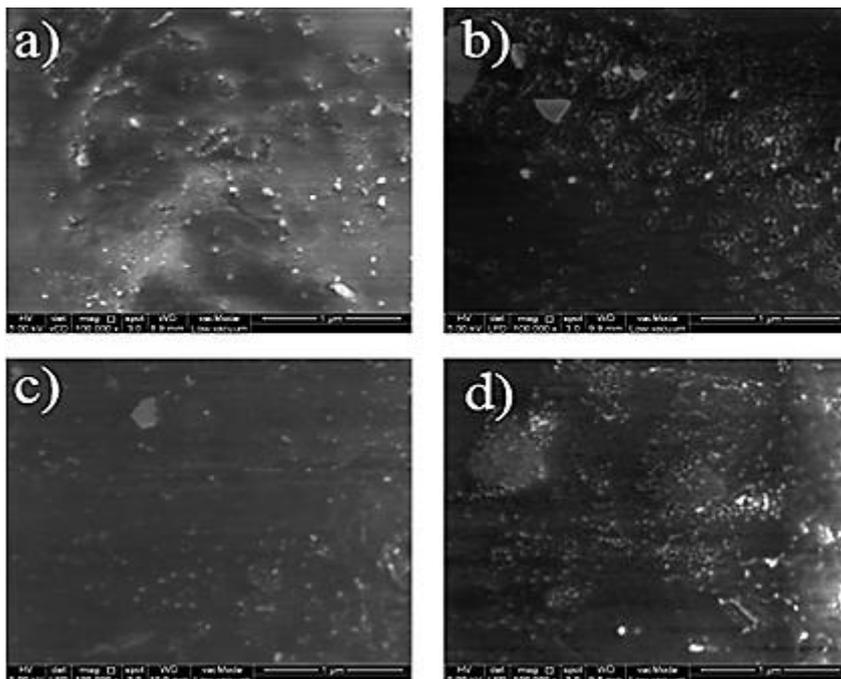
Hasil SEM pada permukaan pelapisan Ni-P-WS₂ dengan variasi konsentrasi (1-25 gL⁻¹) menunjukkan hirarki kekasaran permukaan yang berbeda seperti ditunjukkan pada gambar 2.25. Perbedaan tingkat kekasaran ini yang mengakibatkan peningkatan sifat super-hidrofobik pada pelapisan bahan tersebut.



Gambar 2.25 hasil SEM pada lapisan Ni-P-WS₂ pada konsentrasi (a-f) WS₂ 1, 3, 7, 10, 15 dan 25 g L⁻¹.

Sumber: He, Y., *et al.*, 2017.

Pengaruh nano-partikel SiO₂ terhadap hidrofobisitas dan kemampuan proteksi korosi hibrida matriks polimer Akrilik-Silikon telah diteliti (Amar, Sh., *et al.*, 2016). Pengukuran sudut kontak, gaya atom mikroskopi, pemindaian mikroskop elektron dan energi dispersi sinar-X digunakan untuk mempelajari hidrofobisitas, morfologi, dan topografi bahan pelapis. Selain itu, teknik *spektroskopi impedansi elektrokimia* (EIS) dan teknik penyemprotan garam digunakan untuk mengevaluasi kinerja proteksi korosi. Lapisan dengan 3% SiO₂, (AS3) gambar 2.26(b) menunjukkan perbaikan ketahanan korosi yang signifikan dengan sudut kontak tertinggi 97,3⁰. Hal ini disebabkan oleh pelapisan SiO₂ berukuran nano lebih homogen dan memberikan hasil morfologi pelapisan yang terbaik dibandingkan dengan yang lain.



Gambar 2.26 SEM morfologi permukaan pada (a) AS1, (b)AS3, (c)AS5 dan (d)AS8.
Sumber: Amar, Sh., *et al.*, 2016.