

**Studi Pelarutan Seng Ftalosianin dalam Etil Asetat,  
Diklorometana dan Benzil Klorida sebagai Campuran Pelarut  
pada Pembuatan Lapis Tipis**

**SKRIPSI**



**JURUSAN KIMIA**  
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**  
**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**  
**MALANG**  
**2018**

**Studi Pelarutan Seng Ftalosianin dalam Etil Asetat,  
Diklorometana dan Benzil Klorida sebagai Campuran  
Pelarut pada Pembuatan Lapis Tipis**

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang kimia

Oleh:  
**TOMI SETIAWAN**  
**145090200111020**



**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG  
2018**

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

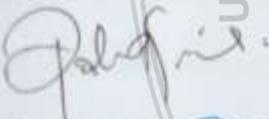
**Studi Pelarutan Seng Ftalosianin dalam Etil Asetat,  
Diklorometana dan Benzil Klorida sebagai Campuran Pelarut  
pada Pembuatan Lapis Tipis**

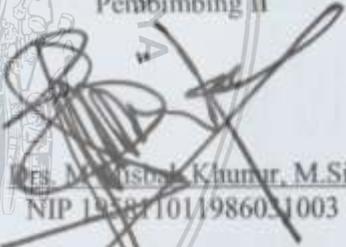
Oleh:  
**TOMI SETIAWAN**  
145090200111020

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji  
pada tanggal ..... **18 JUL 2018** .....  
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

  
Dr. rer.nat. Rachmat Triandi T.  
NIP 197207112000031002

  
Dr. M. Gusbak Khunur, M.Si.  
NIP 195811011986031003

Mengetahui Ketua Jurusan Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya



Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D.  
NIP 197310202002121001



## LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Tomi Setiawan  
NIM : 145090200111020  
Jurusan : Kimia  
Penulis skripsi yang berjudul:

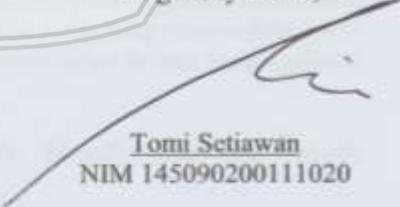
**Studi Pelarutan Seng Ftalosianin dalam Etil Asetat, Diklorometana dan Benzil Klorida sebagai Campuran Pelarut pada Pembuatan Lapis Tipis**

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 18 Juli 2018  
Yang menyatakan,

  
Tomi Setiawan  
NIM 145090200111020

## Studi Pelarutan Seng Ftalosianin dalam Etil Asetat, Diklorometana dan Benzil Klorida sebagai Campuran Pelarut pada Pembuatan Lapis Tipis

### ABSTRAK

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh komposisi etil asetat, diklorometana dan benzil klorida terhadap kelarutan seng ftalosianin (ZnPc) dengan menggunakan metode sonikasi dan refluks serta pembuatan lapis tipis ZnPc pada substrat kaca yang memiliki sifat hidrofobik dan hidrofilik dengan menggunakan metode *drop casting* dan *dip coating*. ZnPc dilarutkan kedalam campuran etil asetat-diklorometana dan benzil klorida-diklorometana dengan komposisi pelarut 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10. Masing-masing larutan dilarutkan dengan cara sonikasi dan refluks selama 45 menit, hasil pelarutan dikarakterisasi melalui perbandingan intensitas warna larutan, spektrum UV-Vis, gravimetri dan FTIR. Larutan ZnPc dengan kelarutan tertinggi dari kedua metode pelarutan dideposisikan pada substrat kaca preparat yang memiliki sisi hidrofobik dan hidrofilik dengan metode *drop casting* dan *dip coating*. Lapis tipis dikarakterisasi menggunakan spektroskopi optik dan SEM. Hasil larutan menunjukkan diklorometana menghasilkan kelarutan tertinggi, mikrograf yang diperoleh menunjukkan dengan metode *drop casting* ZnPc terdepositasi tidak merata dan kristal ZnPc tidak terbentuk diatas substrat kaca pada kedua sisi. Hasil deposisi dengan metode *dip coating* pada sisi hidrofobik menghasilkan pertumbuhan kristal ZnPc dengan pola seperti bunga dan memiliki serat yang memanjang, pada sisi hidrofilik tidak menghasilkan pertumbuhan kristal yang seragam dan merata.

Kata kunci: Seng ftalosianin, ZnPc, Metode pelarutan, Metode deposisi, Lapis tipis



## Study of Zinc Phthalocyanine Solubility in Ethyl Acetate, Dichloromethane and Benzyl Chloride as a Binary Solvent on Thin Film Fabrication

### ABSTRACT

In this study we studied effect of ethyl acetate, dichloromethane and benzyl chloride composition on the solubility of zinc phthalocyanine (ZnPc) by using sonication and reflux method and fabrication ZnPc thin film on glass substrate having hydrophobic and hydrophilic properties using drop casting and dip coating method. ZnPc is dissolved into a mixture of ethyl acetate-dichloromethane and benzyl chloride-dichloromethane with a solvent composition of 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10. Each solution was dissolved by sonication and reflux for 45 minutes, the dissolution results were characterized by the color intensity of the solution, UV-Vis spectra, gravimetric and IR spectra. The ZnPc solution with the highest solubility of the two dissolution methods is positioned on a preparatory glass substrate having a hydrophobic and hydrophilic side by the method of drop casting and dip coating. The thin film is characterized using optical spectroscopy and SEM. The resulting solution shows dichloromethane yielding the highest solubility, the micrograph obtained showed by the unequal ZnPc drop casting method and the ZnPc crystals did not form on the glass substrate on both sides. Deposition by the dip coating method on the hydrophobic side results in the growth of ZnPc crystals with a flower-like pattern and having elongated fibers, on the hydrophilic side does not produce uniform and smooth crystal growth.

Key word: Zinc phthalocyanine, ZnPc, Dissolution method, Deposition method, Thin film

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat-Nya, sehingga skripsi yang berjudul “**Studi Pelarutan Seng Ftalosianin dalam Etil Asetat, Diklorometana dan Benzil Klorida sebagai Campuran Pelarut pada Pembuatan Lapis Tipis**” ini dapat tersusun dan terselesaikan dengan baik. Penyusunan skripsi ini tidak dapat terselesaikan dengan baik tanpa bantuan dan kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Dr.rer.nat. Rachmat Triandi T S.Si., M.Si., selaku dosen pembimbing I yang telah membimbing, memberikan pengetahuan dan masukan kepada penulis selama pelaksanaan penelitian hingga penyusunan skripsi.
2. Drs. Mohammad Misbah Khunur M.Si., selaku dosen pembimbing II yang telah membimbing, memberikan pengetahuan dan masukan kepada penulis selama penyusunan skripsi.
3. Dosen penguji seminar proposal, kemajuan dan tugas akhir atas saran kepada penulis.
4. Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia beserta segenap Staf Pengajar dan Karyawan Jurusan Kimia.
5. Kedua orang tua, Kakak serta seluruh keluarga atas doa, semangat serta dukungan moril dan materil.
6. Bapak Aprial selaku laboran kimia anorganik, teman-teman laboratorium kimia anorganik, kandang Aligator dan Kimia angkatan 2014 serta berbagai pihak yang telah mendukung penulis selama penelitian dan penyusunan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penulisan, mohon maaf apabila terdapat kesalahan, semoga skripsi ini dapat memberi manfaat dan pengetahuan yang dibutuhkan oleh pembaca.

Malang, 18 Juli 2018

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	<b>ii</b>
<b>LEMBAR PERNYATAAN</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRAK</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI</b>	<b>vii</b>
<b>DAFTAR TABEL</b>	<b>ix</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	<b>xii</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	2
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	<b>5</b>
1.1 Seng Ftalosianin	5
1.2 Metode Pelarutan	6
1.3 Etil Asetat	7
1.4 Diklorometana	7
1.5 Benzil Klorida	8
1.6 Karakterisasi	8
2.6.1 Spektrometer UV-Vis	8
2.6.2 Gravimetri	9
2.6.3 Spektroskopi Inframerah (IR)	10
2.6.4 Mikroskop	10
<b>BAB III METODE PENELITIAN</b>	<b>11</b>
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	11
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	11
3.3 Tahapan Penelitian	11
3.4 Prosedur Penelitian	12
3.4.1 Pembuatan campuran pelarut	12
3.4.2 Pelarutan ZnPc dengan metode sonikasi	12
3.4.3 Pelarutan ZnPc dengan metode refluks	12
3.4.4 Karakterisasi hasil pelarutan	13

3.4.4.1	Karakterisasi dengan perbedaan warna larutan	13
3.4.4.2	Karakterisasi dengan spektrometer UV-Vis	13
3.4.4.3	Karakterisasi dengan metode gravimetri	13
3.4.4.4	Karakterisasi dengan spektroskopi IR	13
3.4.5	Deposisi ZnPc dengan metode <i>drop casting</i>	13
3.4.6	Deposisi ZnPc dengan metode <i>dip coating</i>	14
3.4.7	Karakterisasi lapis tipis	14
3.4.7.1	Karakterisasi lapis tipis ZnPc dengan mikroskop optik	14
3.4.7.2	Karakterisasi lapis tipis ZnPc dengan mikroskop pemindai elektron (SEM)	14
3.4.8	Analisa hasil dan data	14
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		<b>17</b>
4.1	Pelarutan ZnPc Menggunakan Metode Sonikasi	17
4.2	Pelarutan ZnPc Menggunakan Metode Refluks	19
4.3	Karakterisasi Hasil Pelarutan	22
4.3.1	Karakterisasi dengan perbedaan warna larutan	22
4.3.2	Karakterisasi dengan spektrometer UV-Vis	24
4.3.3	Karakterisasi dengan metode gravimetri	28
4.3.4	Karakterisasi dengan spektroskopi IR	30
4.4	Deposisi ZnPc menggunakan metode <i>drop coating</i>	32
4.5	Deposisi ZnPc menggunakan metode <i>dip coating</i>	32
4.6	Karakterisasi Lapis Tipis	34
4.6.1	Karakterisasi lapis tipis ZnPc dengan mikroskop optik	34
4.6.2	Karakterisasi lapis tipis ZnPc dengan mikroskop pemindai elektron (SEM)	37
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>		<b>41</b>
5.1	Kesimpulan	41
5.2	Saran	41
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>		<b>42</b>
<b>LAMPIRAN</b>		<b>47</b>

**DAFTAR TABEL**

Tabel 3.1	: Komposisi etil asetat dan diklorometana	12
Tabel 3.2	: Komposisi benzil klorida dan diklorometana	12
Tabel 4.1	: Massa ZnPc yang digunakan pada metode sonikasi	17
Tabel 4.2	: Massa ZnPc yang digunakan pada metode refluks	19
Tabel 4.3	: Penentuan intensitas warna biru hasil gambar 4.5	22
Tabel 4.4	: Penentuan intensitas warna biru hasil gambar 4.6	23
Tabel 4.5	: Perbandingan vibrasi gugus fungsi pada masing-masing sampel	31



**DAFTAR GAMBAR**

Gambar 2.1	: Struktur seng ftalosianin (ZnPc)	5
Gambar 2.2	: Struktur kimia etil asetat	7
Gambar 2.3	: Struktur kimia diklorometana	7
Gambar 2.4	: Struktur kimia benzil klorida	8
Gambar 2.5	: Tingkatkan energi pada ZnPc	9
Gambar 4.1	: Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran etil asetat-diklorometana menggunakan metode sonikasi	18
Gambar 4.2	: Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran benzil klorida-diklorometana menggunakan metode sonikasi	18
Gambar 4.3	: Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran etil asetat-diklorometana menggunakan metode refluks	20
Gambar 4.4	: Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran benzil klorida-diklorometana menggunakan metode refluks	21
Gambar 4.5	: Intensitas warna larutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.1 menggunakan metode (a) sonikasi dan (b) refluks	22
Gambar 4.6	: Intensitas warna larutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.2 menggunakan metode (a) sonikasi dan (b) refluks	23
Gambar 4.7	: Profil spektrum pada pelarutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.1 dengan metode (a) sonikasi dan (b) refluks	25
Gambar 4.8	: Profil spektrum pada pelarutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.2 dengan metode (a) sonikasi dan (b) refluks	26
Gambar 4.9	: Kelarutan ZnPc pelarut Tabel 3.1 metode (a) sonikasi, (b) refluks dan pelarut Tabel 3.2 metode (c) sonikasi dan (d) refluks secara gravimetri	28
Gambar 4.10	: Padatan hasil gravimetri larutan ZnPc pelarut Tabel 3.2	29



Gambar 4.11	: Perbandingan spektrum IR sampel B 10:0 dan B 2:8 dengan ZnPc murni	30
Gambar 4.12	: Hasil deposisi ZnPc metode (a) sonikasi dan (b) refluks menggunakan metode <i>drop casting</i>	32
Gambar 4.13	: Hasil deposisi ZnPc metode (a) sonikasi dan (b) refluks menggunakan metode <i>dip coating</i>	33
Gambar 4.14	: Permukaan lapis tipis ZnPc metode (a) sonikasi dan (b) refluks menggunakan metode deposisi <i>drop casting</i> (perbesaran 100x)	34
Gambar 4.15	: Permukaan lapis tipis ZnPc metode sonikasi pada sisi (a) hidrofobik dan (b) hidrofilik menggunakan metode deposisi <i>dip coating</i> (perbesaran 100x)	35
Gambar 4.16	: Permukaan lapis tipis ZnPc metode refluks pada sisi (a) hidrofobik dan (b) hidrofilik menggunakan metode deposisi <i>dip coating</i> (perbesaran 100x)	36
Gambar 4.17	: Hasil uji SEM pada lapis tipis ZnPc metode sonikasi dengan kristal (a) terbentuk, (b) tumbuh, (c) dan (d) berkembang	37
Gambar 4.17	: Hasil uji SEM pada lapis tipis ZnPc metode refluks dengan kristal (a) terbentuk, (b) tumbuh, (c) dan (d) berkembang	38
Gambar E.1	: Proses sonikasi	54
Gambar E.2	: Proses refluks	54
Gambar E.3	: Proses gravimetri	54

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	: Diagram Alir	47
A.1	: Pembuatan campuran pelarut pada berbagai komposisi	47
A.2	: Pelarutan ZnPc dengan metode sonikasi	48
A.3	: Pelarutan ZnPc dengan metode refluks	48
A.4	: Deposisi ZnPc dengan metode <i>drop casting</i>	49
A.5	: Deposisi ZnPc dengan metode <i>dip coating</i>	50
Lampiran B.	: Perhitungan	50
B.1	: Penentuan massa endapan	50
Lampiran C.	: Data Hasil Penimbangan ZnPc	51
C.1	: Massa ZnPc hasil penimbangan pelarut etil asetat-diklorometana	51
C.1.1	: Metode sonikasi	51
C.1.2	: Metode refluks	51
C.2	: Massa ZnPc hasil penimbangan pelarut benzil klorida-diklorometana	51
C.2.1	: Metode sonikasi	51
C.2.2	: Metode refluks	52
Lampiran D.	: Data Hasil Kelarutan ZnPc	52
D.1	: Massa endapan ZnPc dari kombinasi pelarut etil asetat-diklorometana	52
D.1.1	: Sonikasi	52
D.1.2	: Refluks	52
D.2	: Massa endapan ZnPc dari kombinasi pelarut benzil klorida-diklorometana	53
D.2.1	: Sonikasi	53
D.2.2	: Refluks	53
Lampiran E.	: Foto Penelitian	54
E.1	: Proses sonikasi	54
E.2	: Proses refluks	54
E.3	: Proses gravimetri	54



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Logam ftalosianin (MPc) merupakan semikonduktor organik dengan tipe-p [1] yang memiliki sifat optik dan elektronik yang unik, stabilitas termal dan kimia yang tinggi, tidak beracun, semikonduksi, selektivitas dan sensitivitas yang baik terhadap nitrogen dioksida ( $\text{NO}_2$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ) dan *Volatile Organic Compounds* (VOCs) [2]. Berdasarkan sifat tersebut, MPc banyak diaplikasikan pada sel surya organik, transistor organik, alat elektroluminesensi organik, *photodynamic therapy* (PDT), *photodetector* dan sensor kimia [3]. Salah satu senyawa MPc yang sering digunakan sebagai sel surya organik maupun sensor yaitu seng ftalosianin (ZnPc) [4], hal ini dikarenakan ZnPc relatif murah, stabil dan dapat beroperasi pada suhu dibawah  $200^\circ\text{C}$  bahkan pada suhu ruang [5]. Selain itu sensitivitas lapis tipis ZnPc juga bergantung pada metode deposisi yang digunakan [6].

Metode deposisi dengan pelarutan seperti *spin coating* (pelapisan dengan putaran), *drop casting* (pelapisan dengan penetesan) dan *dip coating* (pelapisan dengan pencelupan). Deposisi dengan pelarutan merupakan metode deposisi lapis tipis yang memiliki beberapa kelebihan yaitu lebih homogen, mudah dilakukan, dan dapat beroperasi pada suhu rendah. Deposisi lapis tipis pada substrat dapat dikontrol dari jenis substrat, konsentrasi larutan, pelarut dan suhu [7].

ZnPc membentuk agregat di dalam pelarut air [8] sehingga tidak cocok digunakan sebagai pelarut pada deposisi dengan pelarutan, hal ini dapat dikurangi dengan menambahkan gugus fungsional pada molekul tersebut [9,10] seperti modifikasi ZnPc menjadi ZnPcSn dengan reaksi sulfonasi [10], tetapi kebanyakan hasil ZnPc tersubstitusi menghasilkan kelarutan yang tidak jauh berbeda, dan sifat elektronik yang berubah dari ZnPc tidak tersubstitusi [1, 9–11]. Cara lain dalam mengurangi agregat yaitu dengan melarutkan ZnPc ke dalam pelarut polar aprotik, ZnPc memiliki kelarutan yang baik dalam dimetilsulfoksida (DMSO), dimetilformamida (DMF), dan tetrahidrofuran (THF) [12]. Ketiga jenis pelarut tersebut tersedia secara komersial namun membutuhkan perlakuan khusus sebelum

digunakan dan harga yang relatif mahal. Selain itu kombinasi pelarut juga mempengaruhi kelarutan ZnPc [13].

Pelarut polar aprotik lainnya yang dapat dengan cukup baik melarutkan ZnPc adalah diklorometana dan etil asetat [12], kedua pelarut ini memiliki beberapa kelebihan yaitu mudah diperoleh, harga yang relatif murah, dan memiliki volatilitas yang tinggi sehingga cocok untuk digunakan sebagai pelarut ZnPc menggunakan metode deposisi dengan pelarutan pada lapis tipis. Selain itu, pelarut polar aprotik lain yaitu benzil klorida yang berfungsi dalam pembuatan pewarna [14] diperkirakan cocok digunakan sebagai pelarut ZnPc. Pelarutan ZnPc dapat dilakukan dengan menggunakan pengaduk magnetik [15], sonikator [8,12,16] dan refluks [17]. Metode sonikasi dan refluks memiliki kelebihan yaitu homogenitas yang tinggi dalam pelarutan.

Berdasarkan hal diatas, maka dalam penelitian ini dilakukan variasi komposisi campuran etil asetat-diklorometana dan benzil klorida-diklorometana sebagai pelarut dan metode pelarutan yang digunakan yaitu sonikasi dan refluks. Adapun pembentukan lapis tipis ZnPc pada substrat yang memiliki sisi hidrofobik dan hidrofilik menggunakan metode *drop casting* dan *dip coating*.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan diantaranya:

1. Belum diketahui pengaruh variasi komposisi pelarut terhadap warna, spektrum UV-Vis, spektrum IR dan kelarutan ZnPc
2. Belum diketahui metode pembuatan lapis tipis yang sesuai pada substrat kaca
3. Belum diketahui karakter permukaan lapis tipis ZnPc yang dihasilkan dari pelarutan ZnPc menggunakan metode sonikasi dan refluks

## 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bahan-bahan kimia dalam penelitian ini digunakan tanpa pemurnian
2. Tidak dilakukan variasi suhu pada metode pelarutan

3. Substrat lapis tipis ZnPc yang digunakan merupakan kaca preperat yang memiliki sifat hidrofobik dan hidrofilik.

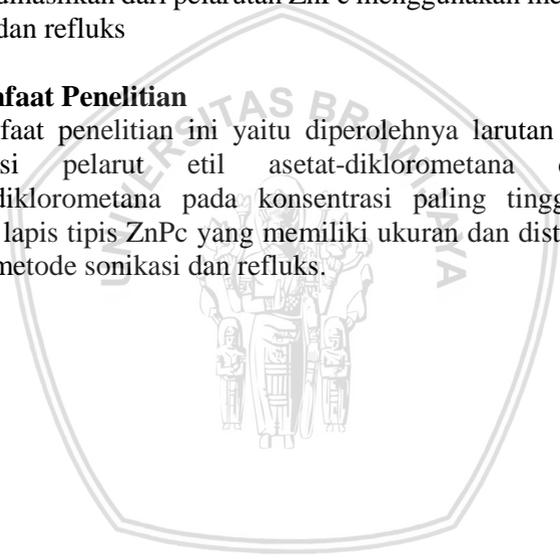
#### **1.4 Tujuan Penelitian**

Berdasarkan perumusan masalah diatas, maka penelitian ini bertujuan:

1. Mengetahui pengaruh variasi komposisi pelarut terhadap warna, spektrum UV-Vis, spektrum IR dan kelarutan ZnPc
2. Mengetahui metode pembuatan lapis tipis yang sesuai pada substrat kaca
3. Mengetahui karakter permukaan lapis tipis ZnPc yang dihasilkan dari pelarutan ZnPc menggunakan metode sonikasi dan refluks

#### **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat penelitian ini yaitu diperolehnya larutan ZnPc dalam komposisi pelarut etil asetat-diklorometana dan benzil klorida-diklorometana pada konsentrasi paling tinggi dan hasil deposisi lapis tipis ZnPc yang memiliki ukuran dan distribusi merata dengan metode sonikasi dan refluks.





## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Seng Ftalosianin (ZnPc)

Seng ftalosianin merupakan senyawa kompleks yang memiliki rumus kimia  $C_{32}H_{16}N_8Zn$  dengan berat molekul relatif 577,91 g/mol dan berbentuk padatan berwarna biru [18].



**Gambar 2.1:** Struktur seng ftalosianin (ZnPc) [18].

Struktur ZnPc terdiri dari ion  $Zn^{2+}$  berada di tengah struktur dan berikatan dengan empat atom nitrogen. Susunan ini berperan penting dalam penentuan sifat dielektrik dan optik dari senyawa tersebut [19]. Polimorf ZnPc umumnya berupa fasa metastabil  $\alpha$  dan fasa stabil  $\beta$ . Perbedaan utama dari kedua polimorf ini adalah sudut kemiringan molekul ZnPc pada kisi kristalnya [20].

ZnPc merupakan senyawa yang memiliki sifat lipofilik, hidrofobik, stabilitas termal dan ketahanan kimia yang baik, tidak beracun, bersifat semikonduktif, memiliki sifat optik yang menarik, sensitif, selektif [21] dan memiliki nilai koefisien absorpsi yang tinggi mencapai  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [22]. Dengan beberapa keunggulan sifatnya, senyawa ini menjanjikan untuk diaplikasikan pada lapis tipis seperti sel surya dan sensor [4].

ZnPc banyak digunakan sebagai lapis tipis secara komersial dikarenakan ZnPc relatif murah dan memiliki sensitivitas yang baik pada gas hingga level pengukuran ozon dalam satuan *part per billion* (ppb) [23] contohnya pada pembuatan lapis tipis ZnPc

sebagai sensor gas  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  [24] dan gas reduktor seperti  $\text{H}_2$  dan  $\text{NH}_3$  [25].

Metode deposisi pada lapis tipis secara umum dibagi dua, yaitu deposisi tanpa pelarutan seperti *Vacuum Thermal Evaporation* (Penguapan vakum termal), *Organic Vapor Phase Deposition* (Deposisi vakum termal organik) dan *Organic Molecular Beam Deposition* (Deposisi penyinaran molekul organik), dan deposisi dengan pelarutan seperti *dip coating*, *spin coating* dan *drop casting*. Deposisi dengan pelarutan memiliki keunggulan berupa permukaan lapis tipis lebih homogen dan mudah dilakukan dengan alat sederhana. *Drop casting* merupakan metode deposisi sederhana dengan prinsip penetesan larutan diatas substrat kaca, metode ini memiliki kelebihan yaitu penggunaan larutan yang sedikit dan tidak menghasilkan limbah. *Dip coating* merupakan metode dengan prinsip perendaman substrat ke dalam pelarut, kelebihan dari metode ini yaitu mudah dilakukan dan sampel yang dideposisikan homogen diatas permukaan kaca [7].

Faktor penting yang mempengaruhi kelarutan ialah suhu, efek ion senama, efek ion tak senama, zat terlarut dan pelarut. ZnPc merupakan senyawa yang memiliki tingkat kelarutan yang rendah dan membentuk agregat ketika dilarutkan ke dalam air. Hal ini dapat dikurangi dengan melarutkannya ke dalam pelarut polar aprotik seperti diklorometana, etil asetat, tetrahidrofur, dan dimetilformamida [12].

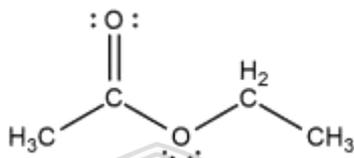
## 2.2 Metode Pelarutan

Pelarutan suatu senyawa dapat dilakukan dengan menggunakan pengaduk magnetik, *shaker*, sonikator dan refluks. Sonikasi merupakan salah satu metode pelarutan dengan prinsip pemanfaatan gelombang elektromagnetik dengan frekuensi sekitar 20 kHz untuk mencampurkan larutan secara homogen. Teknik ini memiliki keunggulan berupa proses yang lebih cepat, aman dan bahan kimia yang digunakan tidak terbuang [26].

Refluks merupakan metode pelarutan dengan menggunakan pelarut yang relatif volatil pada suhu titik didihnya selama waktu yang ditentukan dan volume pelarut yang relatif konstan dengan adanya kondensor, metode ini disebut metode berkesinambungan [26].

### 2.3 Etil Asetat

Etil asetat merupakan senyawa organik dengan rumus kimia  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  dengan berat molekul relatif 88,105 g/mol, berwujud cairan tidak berwarna dan memiliki aroma yang khas. Etil asetat merupakan pelarut polar aprotik yang mudah menguap, tidak beracun, tidak reaktif, tidak higroskopis, mudah terbakar dan menyebabkan iritasi kulit dan mata.

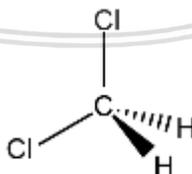


**Gambar 2.2:** Struktur kimia etil asetat.

Etil asetat memiliki titik didih yang relatif rendah yaitu  $77,1^\circ\text{C}$  sehingga baik digunakan sebagai pelarut senyawa pada deposisi lapis tipis. Selain itu memiliki konstanta dielektrik 6,02, indeks refraktif 1,372 pada suhu  $20^\circ\text{C}$  dan momen dipol 1,88 D [27].

### 2.4 Diklorometana

Diklorometana merupakan senyawa organik dengan rumus kimia berupa  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dengan berat molekul relatif 84,927 g/mol, berwujud cairan tidak berwarna dan memiliki aroma yang khas. Diklorometana merupakan pelarut polar aprotik yang sangat mudah menguap, tidak mudah terbakar, tidak reaktif, tidak higroskopis, beracun dan berbahaya jika terhirup.



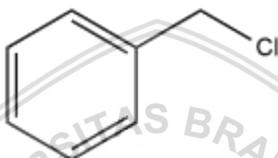
**Gambar 2.3:** Struktur kimia diklorometana.

Diklorometana memiliki titik didih yang relatif rendah yaitu  $39,8^\circ\text{C}$  sehingga baik digunakan sebagai pelarut senyawa pada deposisi lapis tipis. Selain itu diklorometana memiliki konstanta

dielektrik 8,93, indeks refraktif 1,424 pada suhu 20°C dan momen dipol 1,6 D [27].

## 2.5 Benzil Klorida

Benzil klorida merupakan senyawa organik yang memiliki rumus kimia berupa  $C_6H_5CH_2Cl$  dengan berat molekul relatif 126,58 g/mol, berwujud cairan tidak berwarna dan memiliki aroma yang tajam. Senyawa ini merupakan pelarut yang umumnya digunakan sebagai pembuatan pewarna [14], memiliki sifat mudah terbakar, tidak reaktif, beracun, tidak higroskopis, korosif dan sangat berbahaya jika terjadi kontak dengan kulit, mata dan jika terhirup.



**Gambar 2.4:** Struktur kimia benzil klorida.

Benzil klorida memiliki titik didih yang relatif tinggi yaitu 179°C sehingga cukup baik digunakan sebagai pelarut senyawa pada deposisi lapis tipis. Selain itu benzil klorida memiliki konstanta dielektrik 7, indeks refraktif 1,538 pada suhu 20°C dan momen dipol 1,82 D [27].

## 2.6 Karakterisasi

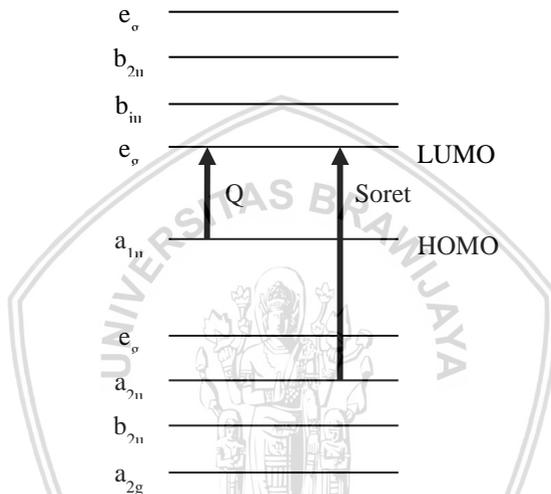
Larutan suatu senyawa dapat dikarakterisasi berdasarkan sifat fisik dan kimia, sifat fisik dapat diamati melalui bentuk, fasa yang terbentuk, intensitas warna, dan kelarutan. Sifat kimia dapat diamati melalui spektrum UV-Vis dan IR yang dihasilkan. Selain itu, lapis tipis dapat dikarakterisasi melalui morfologi permukaan yang terbentuk.

### 2.6.1 Spektrometer UV-Vis

Spektrometer UV-Vis merupakan alat pengukur absorbansi suatu senyawa dengan prinsip serapan sinar pada daerah lembayung ultra dan sinar tampak. Senyawa ZnPc memiliki dua daerah spektrum UV-Vis spesifik dari adanya transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  yang kuat pada daerah pita Q (600 – 750 nm) dan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  yang lemah pada daerah pita solet (300 – 450 nm) [8]. Selain itu, spektrum UV-Vis dari larutan ZnPc

dapat memberikan informasi ada atau tidaknya agregat yang terbentuk pada larutan[13], sehingga dapat diketahui kelarutan yang lebih baik dari pelarut yang digunakan.

Melalui teori Guterman[8], pita absorpsi pada sistem ftalosianin timbul dari transisi antara dua HOMO dan dua LUMO. Pita Soret melibatkan transisi yang kuat dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi kedua pada saat pita Q melibatkan transisi lemah dari keadaan dasar ke tingkat eksitasi pertama.



**Gambar 2.5:** Tingkatan energi pada ZnPc [8].

Gambar 2.5 menunjukkan transisi dari keadaan dasar ke  ${}^1E_u$  keadaan energi tinggi menghasilkan pita Soret pada saat terjadinya transisi dari keadaan dasar ke  ${}^1E_u$  keadaan energi lemah yang menghasilkan pita Q. Energi yang lemah pada keadaan transisi menyebabkan puncak dari spektrum semakin meningkat dan menghasilkan panjang gelombang yang lebih besar sesuai dengan hukum  $E=hc/\lambda$ .

### 2.6.2 Gravimetri

Gravimetri merupakan salah satu metode analisis secara kuantitatif paling sederhana yang didasari oleh penimbangan konstan. Massa padatan yang dihitung melalui rumus senyawa dan berat senyawa.

Analisis gravimetri dapat dilakukan dengan metode pengendapan, metode elektroanalisis dan metode penguapan [28]. Kelarutan ZnPc dalam larutan dapat diketahui dengan metode penguapan dan penimbangan padatan hingga diperoleh berat konstan.

### 2.6.3 Spektroskopi inframerah (IR)

Spektroskopi IR merupakan alat yang digunakan untuk analisis senyawa dengan mengukur absorpsi vibrasi gugus fungsi pada bilangan gelombang  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Prinsip kerja dari spektroskopi IR adalah sinar inframerah pada spektroskopi IR dikenakan pada molekul sehingga molekul tersebut bervibrasi, vibrasi yang dihasilkan adalah sesuai dengan level energinya dan memberikan frekuensi yang spesifik. Frekuensi yang dihasilkan direkam dan diteruskan ke interferometer sehingga menghasilkan spektrum IR yang identik untuk tiap molekul. Spektrogram yang diperoleh yaitu frekuensi yang melewati molekul sehingga diperoleh sebagai transmitansi [29].

### 2.6.4 Mikroskop

Pengamatan spesimen dapat dilakukan dengan pengamatan secara makro dan mikro, pengamatan ZnPc secara makro dapat menggunakan pengamatan secara kasat mata dan pengamatan secara mikro menggunakan mikroskop optik dan mikroskop pemindai elektron (SEM). Mikroskop optik merupakan salah satu jenis mikroskop cahaya yang digunakan untuk menganalisa objek yang cukup kecil. Objek kecil terlihat besar dikarenakan adanya lensa cembung.

Mikroskop pemindai elektron merupakan salah satu jenis mikroskop elektron yang digunakan untuk menganalisa morfologi suatu zat dari penangkapan elektron sekunder yang dipancarkan oleh spesimen. Prinsip kerja dari SEM yaitu deteksi elektron sekunder dikeluarkan oleh sampel akibat disinari berkas elektron dengan hasil deteksi dijadikan sebagai gambar, sehingga diperoleh morfologi permukaan materi. Mikroskop elektron memiliki resolusi yang lebih tinggi dibandingkan mikroskop optik yaitu mencapai resolusi  $0,1-0,2\text{ nm}$  [30].

## BAB III METODE PENELITIAN

### 3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan pada bulan Maret hingga Mei 2018 di Laboratorium Kimia Anorganik, Laboratorium Instrumen dan Laboratorium Lingkungan Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya.

### 3.2 Alat dan Bahan Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, botol vial, satu set alat refluks, pipet ukur 10 mL, termometer, kompor listrik, cawan porselin, desikator, kaca preparat bersifat hidrofobik dan hidrofilik, pemotong kaca fender, mikropipet finn pipette F3, canon 700D, aplikasi adobe photoshop CC 2017, sonikator krisbrow, spektrometer sinar ganda shimadzu 1600 series, spektroskopi inframerah shimadzu 8400S, mikroskop optik nikon eclipse Ci-E dan mikroskop pemindai elektron FEI type inspect S50.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seng ftalosianin (Sigma Aldrich), etil asetat p.a. (Riedel-de Haën), diklorometana p.a. (Smart Lab) dan benzil klorida p.a. (Merck).

### 3.3 Tahapan Penelitian

1. Pembuatan campuran pelarut pada berbagai komposisi
2. Pelarutan ZnPc dengan metode sonikasi
3. Pelarutan ZnPc dengan metode refluks
4. Karakterisasi hasil pelarutan menggunakan perbedaan warna larutan, spektrometer UV-Vis, gravimetri dan spektroskopi inframerah
5. Deposisi ZnPc dengan metode *drop casting* dan *dip coating*
6. Karakterisasi lapis tipis ZnPc dengan mikroskop optik dan mikroskop pemindai elektron
7. Analisis data

### 3.4 Prosedur Penelitian

#### 3.4.1 Pembuatan campuran pelarut

Pembuatan tujuh komposisi dari dua pelarut sebagai berikut:

**Tabel 3.1:** Komposisi etil asetat dan diklorometana

Pelarut	Komposisi A						
	10:0	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8	0:10
Etil asetat/mL	10	8	6	5	4	2	0
Diklorometana/mL	0	2	4	5	6	8	10

**Tabel 3.2:** Komposisi benzil klorida dan diklorometana

Pelarut	Komposisi B						
	10:0	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8	0:10
Benzil klorida/mL	10	8	6	5	4	2	0
Diklorometana/mL	0	2	4	5	6	8	10

Angka tebal pada kedua tabel diatas digunakan sebagai nama sampel yang dihasilkan. Semua pelarut yang telah dibuat dimasukkan ke dalam botol vial dan disimpan untuk penggunaan pada prosedur kerja selanjutnya.

#### 3.4.2 Pelarutan ZnPc dengan metode sonikasi

Sebanyak 0,05 g ZnPc dimasukkan ke dalam botol vial lalu ditambahkan pelarut yang telah disiapkan pada Table 3.1 dan 3.2. Botol vial yang berisi sampel dimasukkan ke dalam wadah sonikator, sonikasi dijalankan pada suhu ruang selama 45 menit. Hasil pelarutan diamati, padatan ZnPc yang tidak larut disaring menggunakan kertas saring dan filtrat selanjutnya dikarakterisasi.

#### 3.4.3 Pelarutan ZnPc dengan metode refluks

Persiapan padatan ZnPc dilakukan sesuai dengan prosedur 3.4.2 untuk komposisi pelarut pada Tabel 3.1 dan 3.2. Sampel dimasukkan ke dalam labu alas bulat leher tiga kemudian ditutup aluminium foil. Alat refluks dirangkai dan disambungkan selang air pada bagian kondensor, kompor listrik yang telah diberi wadah berisi minyak goreng dinyalakan dan refluks dijalankan selama 45 menit. Selanjutnya hasil pelarutan disaring dan dilakukan karakterisasi.

### **3.4.4 Karakterisasi hasil pelarutan**

#### **3.4.4.1 Karakterisasi dengan perbedaan warna larutan**

Hasil pelarutan dari masing-masing metode diletakkan secara sejajar mulai dari komposisi pertama hingga ketujuh dan diamati warna larutan yang dihasilkan. Ketujuh produk hasil pelarutan difoto menggunakan kamera canon 700D pada kondisi yang sama dan diidentifikasi intensitas dan warna yang dihasilkan menggunakan aplikasi adobe photoshop CC 2017.

#### **3.4.4.2 Karakterisasi dengan spektrometer UV-Vis**

Masing-masing kuvet diisi pelarut yang sesuai dengan komposisi pelarut pada sampel sebagai blanko dan dilakukan pengabaian serapan pada panjang gelombang 200-800 nm. Kuvet kedua diisi dengan pengenceran 100  $\mu$ L dalam 4 mL pelarut yang sesuai, lalu dipindai menggunakan Spektrometer UV-Vis sinar ganda shimadzu 1600 series.

#### **3.4.4.3 Karakterisasi dengan metode gravimetri**

Hasil pelarutan dari masing-masing metode diambil 1000  $\mu$ L menggunakan mikropipet dan diletakkan pada cawan porselin yang telah diketahui massanya. Selanjutnya dilakukan proses penguapan pelarut menggunakan kompor listrik. Hasil penguapan dikeringkan dalam desikator dan dilakukan penimbangan secara berulang untuk memperoleh massa konstan padatan.

#### **3.4.4.4 Karakterisasi dengan spektroskopi IR**

Padatan ZnPc hasil pelarutan yang memiliki perbedaan spektrum UV-Vis dan warna padatan ZnPc dari hasil gravimetri diambil secukupnya dan dimasukkan ke dalam cawan porselin. Selanjutnya dilakukan penguapan pelarut diatas kompor listrik dan dikeringkan di dalam desikator. Endapan hasil penguapan pelarut di karakterisasi gugus fungsi menggunakan spektroskopi IR di laboratorium instrumen jurusan kimia, Universitas Brawijaya.

### **3.4.5 Deposisi ZnPc dengan metode *drop casting***

Kaca preparat yang memiliki sifat hidrofobik dan hidrofilik dipotong dengan ukuran 1 cm<sup>2</sup> menggunakan pemotong kaca. kaca diletakkan diatas kompor listrik yang telah dilapisi aluminium foil.

Larutan ZnPc yang memiliki kelarutan tertinggi dari masing-masing metode pelarutan diambil menggunakan pipet tetes. Selanjutnya, larutan ZnPc diteteskan diatas permukaan substrat kaca dan ditunggu hingga mengering. Pelarut diuapkan pada suhu 40°C diatas kompor listrik selama satu jam. Hasil penguapan pelarut dilakukan penganilan pada suhu 150°C selama dua jam. Hasil deposisi dimasukkan ke dalam desikator hingga kering.

#### **3.4.6 Deposisi ZnPc dengan metode *dip coating***

Substrat kaca hasil pemotongan dimasukkan ke dalam gelas kimia dengan posisi horizontal. Larutan ZnPc yang memiliki konsentrasi tertinggi dari masing-masing metode pelarutan dimasukkan ke dalam gelas kimia yang telah berisi substrat kaca. Selanjutnya diletakkan diatas kompor listrik dan dipanaskan pada suhu 40°C untuk menguapkan pelarut. Pada saat larutan ZnPc telah menguap setengahnya dari total larutan yang digunakan, pemanasan dihentikan. Substrat diambil dan diletakkan diatas kompor listrik yang telah dilapisi aluminium foil, dilakukan penganilan pada suhu 150°C selama dua jam. Selanjutnya hasil deposisi dimasukkan ke dalam desikator hingga kering.

#### **3.4.7 Karakterisasi lapis Tipis**

##### **3.4.7.1 Karakterisasi lapis tipis dengan mikroskop optik**

Hasil deposisi ZnPc pada kaca preparat dikarakterisasi menggunakan mikroskop optik Nikon eclipse Ci-E di laboratorium sentral ilmu hayati, Universitas Brawijaya.

##### **3.4.7.2 Karakterisasi lapis tipis dengan mikroskop pemindai elektron (SEM)**

Hasil deposisi ZnPc pada substrat kaca yang menghasilkan distribusi yang baik dari pengamatan mikroskop optik dikarakterisasi menggunakan SEM FEI type inspect S50 di laboratorium Sentral Mineral & Material Maju, FMIPA Universitas Negeri Malang.

#### **3.4.8 Analisis hasil dan data**

Berdasarkan hasil olah foto diperoleh perbedaan tingkat intensitas warna larutan ZnPc pada tujuh pelarut dengan komposisi berbeda-

beda dari masing-masing metode pelarutan. Hasil ini digunakan secara kualitatif untuk mendukung hasil karakterisasi selanjutnya.

Berdasarkan spektrum UV-Vis, diperoleh profil spektrum dari larutan ZnPc pada daerah 200-800 nm sebagai data kualitatif, informasi tersebut dapat diketahui ada atau tidaknya agregat yang terbentuk dan hasil kelarutan tertinggi dari tujuh larutan ZnPc pada masing-masing campuran pelarut.

Berdasarkan spektrum IR, diperoleh profil spektrum IR yang menunjukkan adanya transmitansi spesifik pada bilangan gelombang antara 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sebagai data kuantitatif dan kualitatif. Dari kedua informasi tersebut dapat diketahui gugus fungsi pada masing-masing sampel dan adanya perubahan ataupun perbedaan gugus fungsi yang terbentuk.

Berdasarkan hasil penimbangan massa padatan dari larutan ZnPc secara gravimetri, diperoleh data massa endapan tiap larutan sampel. Data yang diperoleh digunakan sebagai penentuan kadar ZnPc dalam 1 mL larutan, yang dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$\text{kadar} = \frac{\text{massa endapan}}{1 \text{ mL}} \quad (3.1)$$

Hasil penentuan kadar ZnPc pada masing-masing komposisi pelarut dapat memberikan informasi kadar ZnPc. Keempat analisis diatas memberikan informasi komposisi pelarut terbaik pada masing-masing metode pelarutan. Larutan ZnPc dengan komposisi pelarut terbaik digunakan sebagai pembentukan lapis tipis dengan metode *drop casting* dan *dip coating* pada substrat kaca yang memiliki sisi hidrofobik dan hidrofilik.

Berdasarkan hasil mikroskop optik diperoleh metode deposisi yang lebih baik digunakan sebagai metode deposisi ZnPc pada substrat kaca dilihat dari bentuk dan distribusi ZnPc pada permukaan substrat kaca. selanjutnya hasil terbaik dari deposisi diamati menggunakan mikroskop pemindai elektron (SEM) sehingga diperoleh bentuk, ukuran, dan distribusi dari padatan ZnPc yang telah dideposisikan pada substrat dan diketahui padatan ZnPc lebih terdistribusi secara merata pada salah satu sisi substrat.



## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Pelarutan ZnPc Menggunakan Metode Sonikasi

Padatan ZnPc dilarutkan ke dalam campuran pelarut Tabel 3.1. Hasil campuran dilarutkan menggunakan metode sonikasi dan selanjutnya dikarakterisasi. Setelah itu dilakukan pelarutan padatan ZnPc dengan komposisi pelarut yang sama menggunakan metode refluks dan dilakukan karakterisasi. Hasil karakterisasi larutan ZnPc pelarut Tabel 3.1 dari kedua metode pelarutan menunjukkan diklorometana sebagai pelarut yang menghasilkan kelarutan ZnPc tertinggi. Selanjutnya diklorometana digunakan sebagai campuran pelarut dengan benzil klorida pada komposisi pelarut Tabel 3.2. Hasil campuran ZnPc dengan pelarut Tabel 3.2 dilarutkan menggunakan metode sonikasi dan refluks.

Metode sonikasi merupakan metode pelarutan menggunakan gelombang ultrasonik untuk memecah molekul terlarut. Gelombang ultrasonik menyebabkan molekul dalam larutan campuran bergetar dengan sangat kuat sehingga dapat memecah ikatan antar molekul ZnPc dan menyebabkan molekul ZnPc dapat berinteraksi dengan pelarut.

Hasil campuran pelarut antara etil asetat-diklorometana dan benzil klorida-diklorometana menghasilkan campuran pelarut berwarna bening hal ini dikarenakan etil asetat, diklorometana dan benzil klorida memiliki sifat kepolaran yang sama yaitu polar aprotik, sehingga kedua pelarut saling campur.

**Tabel 4.1:** Massa ZnPc yang digunakan pada metode sonikasi.

Sampel	Massa ZnPc/ $10^{-3}$ g						
	10:0	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8	0:10
<b>A</b>	502	5	506	5	505	506	506
<b>B</b>	505	508	502	509	507	504	505

Tabel 4.1 merupakan hasil rata-rata dari penimbangan ZnPc untuk metode sonikasi dari lampiran **C.1.1** dan **C.2.1**, padatan ZnPc dilarutkan dengan pelarut Tabel 3.1 dan menghasilkan larutan yang kurang homogen, larutan berwarna biru muda pada bagian atas dan

gelap pada bagian bawah dengan adanya padatan ZnPc tidak terlarut. Setelah dilakukan sonikasi pada masing-masing larutan campuran, larutan yang dihasilkan homogen dengan masih adanya padatan ZnPc yang tidak terlarut. Larutan dipisahkan dari endapannya untuk dikarakterisasi. Larutan ZnPc hasil penyaringan tertera pada Gambar 4.1 berikut:



**Gambar 4.1:** Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran etil asetat-diklorometana menggunakan metode sonikasi.

Larutan ZnPc hasil pemisahan menunjukkan adanya agregat yang terbentuk setelah pengamatan selama dua hari. Agregat yang terbentuk merupakan senyawa ZnPc dikarenakan warna larutan semakin memudar sebanding dengan bertambahnya jumlah agregat. Gelombang ultrasonik tidak menghasilkan ukuran ZnPc yang cukup kecil sehingga interaksi antar senyawa ZnPc dalam larutan cukup lebih kuat dibandingkan dengan pelarut sehingga membentuk agregat.



**Gambar 4.2:** Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran benzil klorida-diklorometana menggunakan metode sonikasi.

Larutan campuran antara ZnPc dengan pelarut Tabel 3.2 menghasilkan larutan berwarna hijau hingga biru dengan adanya padatan ZnPc yang tidak terlarut. Setelah dilakukan sonikasi, larutan yang dihasilkan tidak terjadinya perubahan warna dan masih terdapat padatan ZnPc yang tidak larut.

Hasil pelarutan dilakukan penyaringan untuk memisahkan antara larutan ZnPc dengan padatan ZnPc yang tidak terlarut sehingga diperoleh larutan ZnPc seperti pada Gambar 4.2. agregat mulai terbentuk setelah penyimpana selama dua hari, agregat tampak lebih banyak terbentuk pada sampel B 2:8 dan B 0:10. Selain itu, pada penyimpanan selama satu minggu agregat yang terbentuk pada sampel B 10:0 hingga B 4:6 tidak meningkat, tetapi jumlah agregat yang terbentuk pada sampel B 2:8 dan B 0:10 semakin meningkat. Hal ini disebabkan jumlah mol benzil klorida yang besar dalam campuran pelarut dapat mengurangi agregat yang terbentuk, penjelasan mengenai agregat pada sampel B 10:0 hingga B 4:6 tidak meningkat dijelaskan pada sub-bab 4.3.4.

## 4.2 Pelarutan ZnPc Menggunakan Metode Refluks

Metode refluks merupakan metode pelarutan menggunakan energi panas sehingga molekul pelarut dan terlarut bergerak lebih cepat dan saling bertumbukan, hal ini menyebabkan semakin banyak pelarut dan zat terlarut berinteraksi. Kondensor menyebabkan pelarut yang menguap kembali turun ke dasar labu alas bulat dan berinteraksi kembali dengan zat terlarut. Berikut hasil penimbangan massa ZnPc metode refluks pada kedua campuran pelarut dari rata-rata massa ZnPc pada lampiran C.1.2 dan C.2.2:

**Tabel 4.2:** Massa ZnPc yang digunakan pada metode refluks.

Sampel	Massa ZnPc/ $10^{-3}$ g						
	10:0	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8	0:10
<b>A</b>	5	502	501	5	503	503	502
<b>B</b>	505	501	501	500	503	502	502

Larutan campuran antara ZnPc dengan pelarut Tabel 3.1 sebelum direfluks tidak memiliki perbedaan dengan larutan campuran sebelum

disonikasi, larutan campuran yang dihasilkan kurang homogen dan terdapat padatan ZnPc yang tidak terlarut.

Sampel A 10:0 dan A 0:10 direfluks pada suhu titik didihnya yaitu etil asetat 77,1°C dan diklorometana 40°C. Sampel A 8:2 hingga A 2:8 direfluks pada suhu 60°C, hal ini bertujuan agar diklorometana tetap terkondensasi kembali menuju kedasar labu alas bulat dan bereaksi dengan padatan ZnPc.



**Gambar 4.3:** Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran etil asetat-diklorometana menggunakan metode refluks.

Larutan yang dihasilkan berwarna biru homogen dengan padatan ZnPc yang tidak terlarut, kemudian disaring dengan hasil seperti pada Gambar 4.3. Agregat mulai terbentuk setelah satu minggu penyimpanan, agregat yang terbentuk tampak tidak sebanyak agregat yang dihasilkan dari metode sonikasi. Hal ini diduga ukuran partikel ZnPc yang dihasilkan dari metode refluks lebih kecil dibandingkan hasil metode sonikasi sehingga interaksi antar molekul ZnPc lebih lemah dibandingkan interaksi ZnPc dengan pelarut.

Hasil pencampuran ZnPc sebelum direfluks tidak memiliki perbedaan warna dengan metode sonikasi pada pelarut Tabel 3.2. Padatan ZnPc yang dilarutkan menggunakan pelarut murni yaitu sampel B 10:0 dan B 0:10 direfluks pada suhu titik didihnya yaitu benzil klorida 179°C dan diklorometana 40°C. Sampel dengan campuran pelarut yaitu sampel B 8:2 hingga B 2:8 direfluks pada suhu 60°C, hal ini dilakukan agar diklorometana terkondensasi dan bereaksi kembali dengan ZnPc.



**Gambar 4.4:** Hasil pelarutan ZnPc dalam campuran benzil klorida-diklorometana menggunakan metode refluks.

Gambar 4.4 merupakan hasil pelarutan ZnPc dengan pelarut Tabel 3.2 setelah dilakukan proses refluks, warna larutan yang dihasilkan tidak sama secara intensitas warna dibandingkan dengan hasil metode sonikasi. Hal ini dikarenakan energi panas pada proses refluks menyebabkan lebih banyak interaksi antara ZnPc dengan pelarut sehingga reaksi yang terjadi lebih cepat dan mempengaruhi intensitas warna yang dihasilkan.

Agregat terbentuk setelah dua minggu penyimpanan pada sampel B 10:0 hingga B 4:6 dan satu minggu penyimpanan pada sampel B 2:8 dan B 0:10. Perbedaan waktu terbentuknya agregat disebabkan sampel B 10:0 hingga B 4:6 memiliki jumlah mol benzil klorida yang tinggi dalam komposisi pelarut dibandingkan pada sampel B 2:8 dan B 0:10.

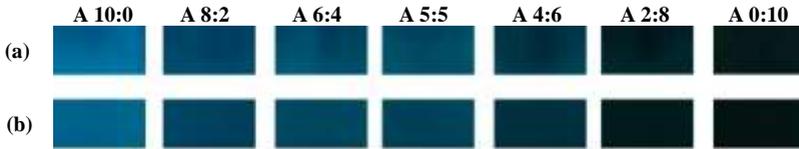
Energi panas pada metode refluks menyebabkan energi pada sistem meningkat sehingga gaya Van der Waals antar molekul ZnPc putus dan mempercepat reaksi pelarut dengan ZnPc. Hasil pelarutan menggunakan metode sonikasi menunjukkan bahwa agregat lebih cepat terbentuk dibandingkan menggunakan metode refluks. Hal ini mengindikasikan bahwa larutan yang dihasilkan pada metode refluks memiliki ukuran ZnPc yang lebih kecil dibandingkan hasil larutan menggunakan metode sonikasi. Kecilnya ukuran ZnPc dalam larutan menyebabkan interaksi antar ZnPc lebih kecil dibandingkan interaksi ZnPc dengan pelarut.

Adanya padatan ZnPc yang tidak terlarut pada kedua metode pelarutan menunjukkan bahwa jumlah mol dalam 10 mL campuran pelarut etil asetat-diklorometana dan benzil klorida-diklorometana yang digunakan tidak cukup untuk melarutkan 0,05 g padatan ZnPc.

### 4.3 Karakterisasi Hasil Pelarutan

#### 4.3.1 Karakterisasi dengan perbedaan warna larutan

Warna larutan yang dihasilkan dari masing-masing komposisi campuran pelarut Tabel 3.1 dan 3.2 memiliki intensitas warna yang berbeda. Berikut hasil penentuan intensitas warna dari warna larutan:



**Gambar 4.5:** Intensitas warna larutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.1 menggunakan metode (a) sonikasi dan (b) refluks.

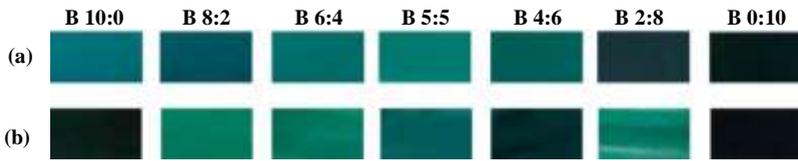
Gambar 4.5 (a) dan (b) menunjukkan adanya peningkatan intensitas warna larutan dari biru muda menjadi biru gelap. Meningkat intensitas warna dari sampel A 10:0 hingga A 0:10 sebanding dengan bertambahnya jumlah mol diklorometana dalam campuran pelarut.

**Tabel 4.3:** Penentuan intensitas warna biru hasil Gambar 4.5.

Intensitas warna biru	Sampel A						
	10:0	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8	0:10
Sonikasi	162	110	100	98	62	29	25
Refluks	140	99	95	85	60	26	16

Tabel 4.3 menunjukkan intensitas warna larutan ZnPc dari kedua metode pelarutan, semakin kecil nilai intensitas warna yang dihasilkan maka warna larutan semakin pekat. Hasil ini menunjukkan metode refluks memiliki intensitas warna yang lebih tinggi dibandingkan metode sonikasi, hal ini dikarenakan energi panas pada metode refluks menyebabkan padatan ZnPc lebih banyak berinteraksi dengan pelarut dibandingkan hanya menggunakan gelombang ultrasonik, sehingga intensitas warna yang dihasilkan lebih tinggi.





**Gambar 4.6:** Intensitas warna larutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.2 menggunakan metode (a) sonikasi dan (b) refluks.

Gambar 4.6 (a) dan (b) menunjukkan intensitas warna larutan tidak memiliki kecenderungan yang seragam, pada Gambar 4.6 (a) sampel B 10:0 hingga B 5:5 memiliki warna larutan dari hijau keruh gelap hingga hijau muda, selanjutnya pada sampel B 4:6 hingga B 0:10 menunjukkan larutan yang dihasilkan berwarna hijau kebiruan hingga biru gelap. Pada Gambar 4.6 (b) sampel B 10:0 menghasilkan larutan ZnPc berwarna hijau gelap. Sampel B 8:2 hingga B 4:6 menghasilkan larutan berwarna hijau hingga hijau kebiruan, pada sampel tersebut jumlah mol diklorometana semakin bertambah. Sampel B 2:8 menghasilkan warna larutan hijau muda, warna yang dihasilkan berbeda dengan warna larutan yang dihasilkan pada sampel B 10:0 hingga B 4:6. Hal ini disebabkan jumlah mol benzil klorida yang sangat sedikit dalam komposisi pelarut dengan energi panas merubah warna larutan menjadi hijau muda, pembahasan tentang larutan sampel B 2:8 dibahas pada sub.bab 4.3.4. Sampel B 0:10 menghasilkan larutan berwarna biru dikarenakan pelarut hanya berupa diklorometana.

**Tabel 4.4:** Penentuan intensitas warna biru hasil Gambar 4.6.

Intensitas warna	Sampel B							
	10:0	8:2	6:4	5:5	4:6	2:8	0:10	
Sonikasi	Hijau	108	82	111	122	93	53	25
	Biru	18	96	105	111	88	60	25
Refluks	Hijau	28	126	120	93	45	134	16
	Biu	22	97	95	92	44	115	22

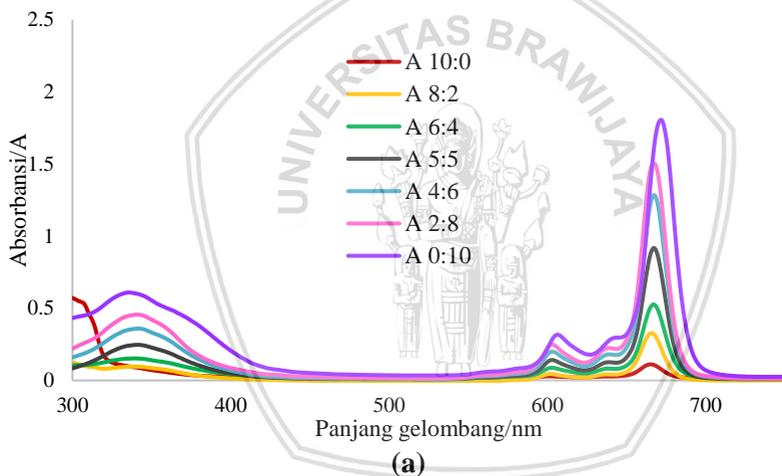
Penentuan intensitas warna hijau dan biru pada Tabel 4.4 menunjukkan metode sonikasi dan refluks memiliki nilai intensitas warna yang tidak teratur. Hal ini menunjukkan jumlah mol benzil klorida yang besar dalam komposisi pelarut menyebabkan intensitas

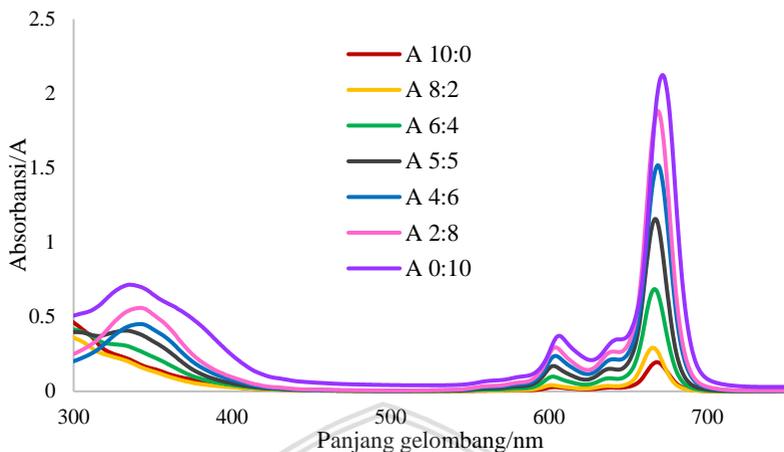
warna hijau meningkatkan dan jumlah mol diklorometana yang semakin tinggi meningkatkan intensitas warna biru pada larutan. Hal ini menunjukkan bahwa dengan pelarut yang berbeda maka warna dan intensitas warna larutan ZnPc yang dihasilkan juga berbeda.

Larutan ZnPc dari kedua metode pelarutan memiliki intensitas warna yang berbeda, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan energi panas pada metode refluks dapat meningkatkan reaksi antara pelarut dengan padatan ZnPc sehingga warna larutan yang dihasilkan dari metode refluks berbeda dengan metode sonikasi.

#### 4.3.2 Karakterisasi dengan spektrometer UV-Vis

Hasil spektrum UV-Vis dari larutan ZnPc dalam komposisi pelarut pada masing-masing metode pelarutan sebagai berikut:



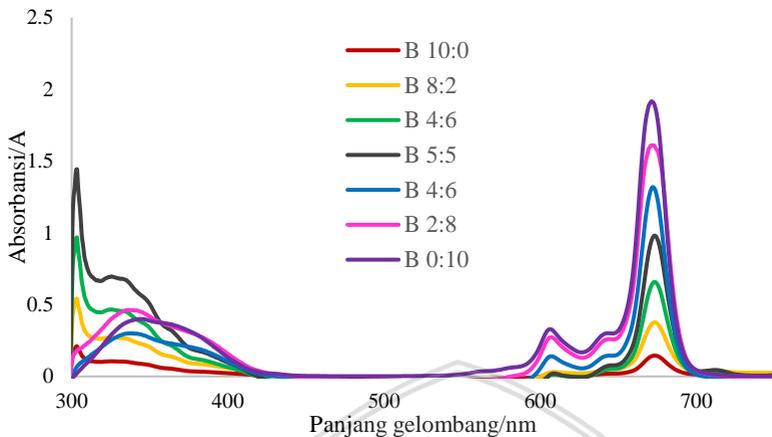


(b)

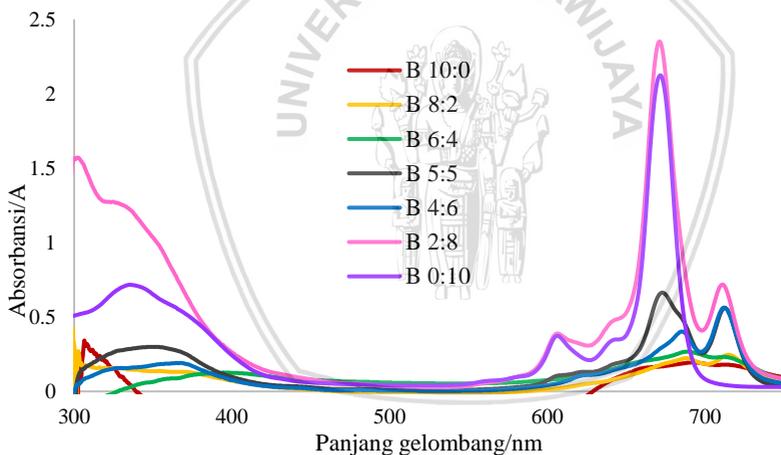
**Gambar 4.7:** Profil spektrum pada pelarutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.1 dengan metode (a) sonikasi dan (b) refluks.

Gambar 4.7 (a) menunjukkan spektrum larutan ZnPc sampel A 10:0 hingga A 0:10 dengan menggunakan metode sonikasi. Spektrum yang diperoleh memiliki kesamaan yaitu muncul dua puncak utama pada daerah lembayung ultra dengan serapan lebar dan pada daerah sinar tampak dengan serapan yang tajam. Hasil yang diperoleh menunjukkan absorbansi dari sampel A 10:0 hingga A 0:10 meningkat pada kedua puncak. Absorbansi yang meningkat menunjukkan konsentrasi ZnPc di dalam pelarut dari sampel A 10:0 hingga A 0:10 semakin meningkat. Hal ini juga didukung dengan meningkatnya intensitas warna larutan sampel A 10:0 hingga A 0:10 pada Gambar 4.5 (a) dan Tabel 4.3.

Gambar 4.7 (b) menunjukkan spektrum larutan ZnPc sampel A 10:0 hingga A 0:10 dengan menggunakan metode refluks. Spektrum yang diperoleh memiliki kesamaan jumlah puncak dan peningkatan absorbansi yang dihasilkan dengan Gambar 4.7 (a). Perbedaan antara sampel 4.7 (a) dengan (b) yaitu dua puncak yang dihasilkan pada masing-masing larutan ZnPc pada metode refluks lebih tinggi dibandingkan dengan metode sonikasi. Hal ini didukung dengan intensitas warna larutan dari metode refluks pada Gambar 4.5 (b) dan Tabel 4.3 yang lebih tinggi dibandingkan intensitas warna larutan dari metode sonikasi.



(a)



(b)

**Gambar 4.8:** Profil spektrum pada pelarutan ZnPc dalam komposisi pelarut sesuai Tabel 3.2 dengan metode (a) sonikasi dan (b) refluks.

Gambar 4.8 (a) menunjukkan spektrum yang diperoleh memiliki kesamaan dengan Gambar 4.7 (a) dan (b) yaitu adanya dua puncak utama pada daerah lembayung ultra dan sinar tampak. Absorbansi dari masing-masing larutan tidak memiliki perbedaan yang terlalu jauh dengan Gambar 4.7 (a) yang sama-sama dilarutkan dengan metode

sonikasi. Selain itu, pada panjang gelombang 710-720 nm ditemukan adanya serapan yang sangat lemah. Berdasarkan literatur [31], munculnya puncak yang sangat lemah pada daerah tersebut mengindikasikan adanya gugus dari benzil klorida yang tersubstitusi. Substitusi ini terjadi antara gugus benzil dengan atom H pada cincin ftalosianin sehingga menghasilkan serapan baru pada spektrum UV-Vis ZnPc.

Gambar 4.8 (b) menunjukkan hasil spektrum yang berbeda dibandingkan dengan hasil spektrum sebelumnya. Tidak semua sampel larutan ZnPc menghasilkan dua puncak utama pada spektrum UV-Vis. Spektrum sampel B 10:0 hingga B 6:4 tidak ditemukan serapan pada kedua daerah panjang gelombang. Hal ini disebabkan jumlah mol benzil klorida yang tinggi dalam komposisi pelarut, benzil klorida memiliki momen dipol yang cukup besar dan sangat reaktif dan dengan adanya energi panas yang digunakan dapat meningkatkan kereaktifan benzil klorida sehingga ikatan pada cincin ftalosianin berubah dan merusak serapan khas senyawa ZnPc.

Spektrum B 5:5 hingga B 2:8 pada Gambar 4.8 (b) juga muncul puncak baru pada daerah 710-720 nm. Selain itu pada sampel B 2:8 memiliki tingkat absorbansi yang lebih tinggi dibandingkan sampel B 0:10, dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa dengan adanya tambahan sedikit jumlah mol benzil klorida dalam komposisi pelarut pada pelarutan ZnPc dengan adanya energi panas dapat membentuk substitusi ligan dan meningkatkan absorbansi dibandingkan hanya melarutkan ZnPc dengan diklorometana saja. Hasil spektrum dari sampel B 0:10 tidak memiliki perbedaan dengan sampel A 0:10 dikarenakan pelarut yang digunakan hanya diklorometana.

Puncak baru pada spektrum Gambar 4.8 (a) dan (b) pada panjang gelombang 710-720 nm memiliki perbedaan kuatnya serapan yang dihasilkan, dengan energi panas menyebabkan reaksi substitusi terjadi secara cepat dibandingkan hanya menggunakan gelombang ultrasonik sehingga hasil substitusi yang dihasilkan lebih banyak, hal ini menyebabkan serapan yang dihasilkan pada metode refluks lebih kuat dibandingkan metode sonikasi.

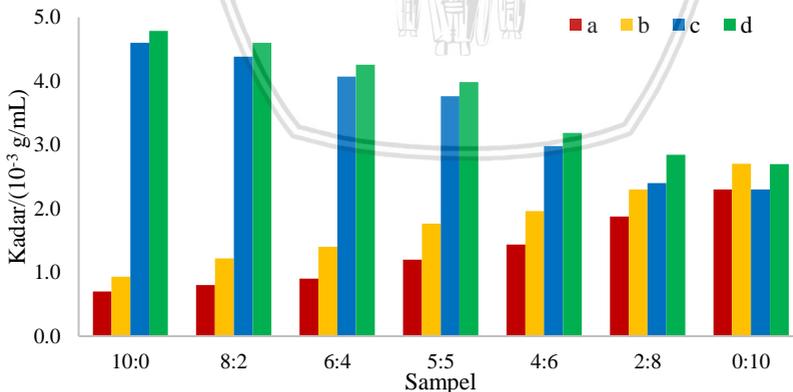
Pita soret pada Gambar 4.7 dan 4.8 memperlihatkan perbedaan lebarnya puncak yang dihasilkan. Melebarnya puncak serapan pita soret disebabkan interaksi yang kuat antara pelarut dengan cincin ftalosianin didalam larutan. Kedua gambar tersebut menunjukkan

bahwa diklorometana memiliki interaksi yang lebih kuat dibandingkan etil asetat pada campuran pelarut Tabel 3.1 dan benzil klorida memiliki interaksi yang lebih kuat dibandingkan diklorometana pada campuran pelarut Tabel 3.2 terhadap senyawa ZnPc.

Pergeseran pita absorpsi dari masing-masing komposisi larutan sesuai Tabel 3.1 menunjukkan semakin meningkatnya jumlah mol diklorometana dalam komposisi pelarut maka semakin bergeser kepanjang gelombang yang lebih tinggi. Hal ini juga terjadi pada larutan dengan komposisi pelarut sesuai Tabel 3.2 yang menunjukkan semakin bergesernya panjang gelombang ke panjang gelombang yang lebih tinggi dengan meningkatnya jumlah mol benzil klorida. Pergeseran panjang gelombang ini dikarenakan indeks refraktif dari diklorometana lebih tinggi dibandingkan etil asetat pada campuran pelarut Tabel 3.1 dan benzil klorida lebih tinggi dibandingkan diklorometana pada campuran pelarut Tabel 3.2. Protonasi terjadi pada atom *meso*-nitrogen dari cincin ftalosianin dikarenakan adanya pelarut yang memiliki indeks refraktif yang besar sehingga menyebabkan *splitting* dan pergeseran batokromik pada pita Q.

### 4.3.3 Karakterisasi dengan metode gravimetri

Hasil rata-rata massa terlarut ZnPc dalam 1 mL dari lampiran D.1 dan D.2 diberikan dalam bentuk grafik sebagai berikut:



**Gambar 4.9:** Kelarutan ZnPc pelarut Tabel 3.1 metode (a) sonikasi, (b) refluks dan pelarut Tabel 3.2 metode (c) sonikasi dan (d) refluks.

Gambar 4.9 (a) dan (b) menunjukkan massa padatan ZnPc yang dihasilkan meningkat dari sampel A 10:0 hingga A 0:10. Hasil gravimetri yang diperoleh memiliki kecenderungan yang sama dengan intensitas warna larutan dan spektrum UV-Vis yang dihasilkan. Selain itu sampel A 0:10 menghasilkan massa padatan ZnPc tertinggi dibandingkan komposisi pelarut lain pada kedua metode pelarutan.

Metode refluks memiliki massa padatan ZnPc yang lebih besar dibandingkan dengan metode sonikasi. Perbedaan ini sesuai dengan hasil intensitas warna larutan dan absorbansi yang dihasilkan dari metode sonikasi dan refluks. Pelarutan dengan menggunakan energi panas pada proses refluks memberikan massa padatan yang lebih tinggi dibandingkan menggunakan gelombang ultrasonik pada metode sonikasi.

Gambar 4.9 (c) dan (d) menunjukkan massa padatan ZnPc yang terlarut pada kedua metode cenderung menurun dari sampel B 10:0 hingga B 0:10. Hasil yang diperoleh juga menunjukkan bahwa semakin besar jumlah mol benzil klorida dalam komposisi pelarut maka semakin tinggi massa zat terlarut.



**Gambar 4.10:** Padatan hasil gravimetri larutan ZnPc pelarut Tabel 3.2.

Gambar 4.10 menunjukkan sampel B 10:0 hingga B 2:8 berwarna kuning kecoklatan pada larutan ZnPc dengan pelarut Tabel 3.2 menunjukkan senyawa yang dihasilkan bukan merupakan senyawa ZnPc. Sesuai dengan Gambar 4.8 (a) menunjukkan adanya dua puncak utama pada spektrum yang dihasilkan hal ini menandakan adanya senyawa ZnPc dalam larutan. Pada saat dilakukan proses penguapan pelarut, benzil klorida bereaksi dengan ZnPc dalam larutan dan menyebabkan padatan yang dihasilkan merupakan senyawa hasil reaksi gugus benzil dengan ZnPc. Sampel B 2:8 menunjukkan adanya

warna biru dan coklat, warna coklat menunjukkan adanya senyawa selain ZnPc dari hasil reaksi antara gugus benzil dengan ZnPc.

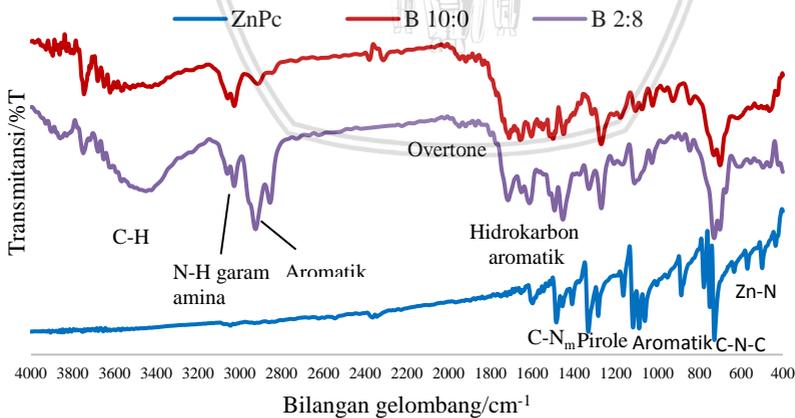
Hasil gravimetri dari larutan ZnPc dengan metode refluks menghasilkan warna padatan yang sama dengan metode sonikasi. Hasil ini sesuai dengan spektrum UV-Vis pada Gambar 4.8 (b) untuk sampel B 10:0 hingga B 4:6, untuk sampel B 2:8 memiliki warna biru kecoklatan, dari spektrum yang diperoleh diketahui bahwa padatan warna biru merupakan padatan ZnPc dengan warna coklat berupa hasil lain dari reaksi benzil klorida dengan ZnPc.

Hasil padatan yang diperoleh pada sampel B 10:0 hingga B 2:8 menunjukkan ZnPc rusak dengan setiap larutan yang mengandung benzil klorida dijelaskan melalui karakterisasi gugus fungsi pada sub bab 4.3.4.

### 4.3.4 Karakterisasi dengan spektroskopi IR

Larutan ZnPc dengan pelarut Tabel 3.2 sampel B 10:0 dan B 2:8 yang memiliki perbedaan spektrum UV-Vis dan warna padatan dengan padatan ZnPc murni diidentifikasi gugus fungsi yang ada pada masing-masing sampel dan dibandingkan dengan gugus fungsi padatan murni ZnPc menggunakan spektroskopi IR.

Hasil Spektrum IR dari padatan ZnPc murni, sampel B 10:0 dan B 2:8 ditampilkan sebagai berikut:



**Gambar 4.11:** Perbandingan spektrum IR sampel B 10:0 dan B 2:8 dengan ZnPc.

Hasil spektrum yang diperoleh menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan antara ZnPc murni dengan hasil pelarutan pada sampel B 10:0 dan B 2:8. Perbedaan ini terletak pada posisi dari masing-masing puncak. Berikut puncak utama pada masing-masing spektrum yang dihasilkan:

**Tabel 4.5:** Perbandingan vibrasi gugus fungsi pada masing-masing sampel.

Vibrasi	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	Referensi	ZnPc	6.2	1.2
Zn-N	637 [32]	631		
C-N-C	727 [32]	727,87	724,01	733,66
Aromatik	1000-1150 [29]	1050-1120	1113,61	1109,75
	3100-2800 [29]	-	2911	2924
Pirole	1334 [1]	1329,62	1331,55	-
C-N <sub>m</sub>	1484 [32]	1483,91	1495,49	-
Hidrokarbon aromatik	1600-1585 [29]	-	1609,63	-
	C=C	1650-1600 [29]	1609,28	1644
CH <sub>2</sub>	1465 [29]	-	1447	-
N-H garam amina	3000-2800 [29]	-	3024	3024
	C-H	3300-3500 [29]	-	3300-3500

Perbedaan dari ketiga spektrum yang dihasilkan menunjukkan adanya endapan baru yang dihasilkan pada sampel B 10:0 dan B 2:8 dikarenakan memiliki beberapa perbedaan gugus fungsi dengan ZnPc murni yang ditunjukkan pada rentang bilangan gelombang 1600-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Sampel 2:8 menunjukkan adanya gugus aromatik pada daerah 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$ , gugus aromatik yang muncul dimungkinkan merupakan gugus benzil yang tersubstitusi pada cincin ftalosianin. Hal ini didukung dengan adanya puncak baru pada spektrum yang

dihasilkan pada panjang gelombang 710-720 nm yang menandakan adanya substitusi pada cincin ftalosianin.

Hasil perbandingan sampel B 10:0 dan B 2:8 dengan padatan ZnPc murni menunjukkan bahwa sampel B 10:0 tidak memiliki struktur senyawa ZnPc dikarenakan adanya amina yang terbentuk akibat pemutusan ikatan N-Zn pada senyawa ZnPc, hal ini menyebabkan spektrum UV-Vis sampel B 10:0 pada Gambar 4.8 (b) tidak memiliki serapan khas ZnPc. Sampel B 2:8 Gambar 4.8 (b) dilihat dari spektrum UV-Vis yang dihasilkan dan dibandingkan dengan spektrum IR menunjukkan bahwa sebagian besar senyawa ZnPc tersubstitusi dengan adanya gugus benzil yang didukung dengan munculnya puncak baru pada daerah 710-720 nm.

#### 4.4 Deposisi ZnPc Menggunakan Metode *Drop Casting*

Larutan ZnPc pada sampel 0:10 dari kedua metode pelarutan dideposisikan pada substrat kaca dengan cara penetasan (*drop casting*). Penganilan dilakukan selama dua jam pada suhu 150°C untuk merekatkan substrat dengan lapis tipis, ZnPc melekat diatas substrat kaca dikarenakan adanya gaya elektrostatis antara substrat dengan ZnPc.

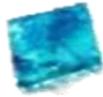


**Gambar 4.12:** Hasil deposisi ZnPc metode (a) sonikasi dan (b) refluks menggunakan metode *drop casting*.

Gambar 4.12 menunjukkan warna lapis tipis yang sama dan menutupi seluruh permukaan substrat secara tidak merata pada masing-masing hasil deposisi. Secara kasat mata, tidak ada perbedaan persebaran maupun ketebalan warna pada substrat kaca pada sisi hidrofobik maupun hidrofilik.

#### 4.5 Deposisi ZnPc Menggunakan Metode *Dip Coating*

Larutan ZnPc pada sampel 0:10 dari masing-masing metode pelarutan dideposisikan dengan cara menguapkan sebagian larutan ZnPc pada gelas kimia yang berisi substrat kaca.



(a)



(b)

**Gambar 4.13:** Hasil deposisi ZnPc metode (a) sonikasi dan (b) refluks menggunakan metode *dip coating*.

Hasil deposisi ZnPc pada Gambar 4.13 menunjukkan Intensitas warna biru yang dihasilkan lebih gelap dibandingkan warna lapis tipis yang dihasilkan pada Gambar 4.12. Selain itu, lapisan yang dihasilkan lebih tebal pada sebagian permukaan kaca.

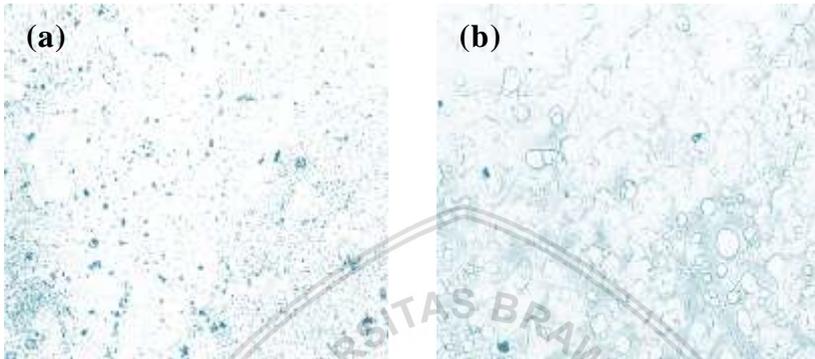
Metode *dip coating* menghasilkan lapis tipis yang tebal dikarenakan pada saat larutan diuapkan maka padatan ZnPc secara langsung menutupi permukaan kaca dan semakin bertambah dengan penambahan waktu penguapan pelarut. Selain itu, secara kasat mata tidak terlihat adanya perbedaan persebaran ZnPc diatas substrat kaca.

Hasil deposisi menggunakan metode *drop casting* maupun *dip coating* tidak menunjukkan perbedaan persebaran ZnPc diatas substrat kaca yang memiliki sisi hidrofobik maupun hidrofilik. Hal ini dikarenakan ukuran substrat kaca yang digunakan kecil sehingga ZnPc yang terdeposisi tidak menghasilkan perbedaan persebaran lapis tipis yang terlalu besar, sehingga secara kasat mata tidak terlihat perbedaannya.

## 4.6 Karakterisasi Lapis Tipis

### 4.6.1 Karakterisasi lapis tipis dengan mikroskop optik

Permukaan lapis tipis ZnPc yang dihasilkan dari metode *drop casting* pada substrat kaca dilihat menggunakan mikroskop optik, hasil yang diperoleh sebagai berikut (Gambar 4.14):

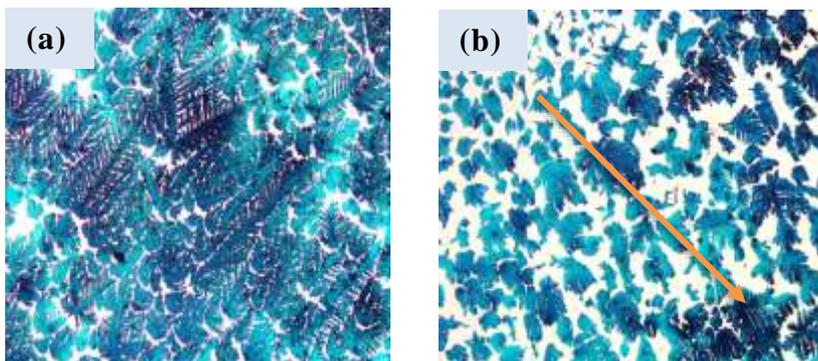


**Gambar 4.14:** Permukaan lapis tipis ZnPc metode (a) sonikasi dan (b) refluks menggunakan metode deposisi *drop casting* (perbesaran 100x).

Gambar 4.14 (a) menunjukkan persebaran ZnPc pada permukaan kaca sangat sedikit dan berukuran kecil, selain itu bentuk dan ukuran dari padatan ZnPc yang terbentuk tidak seragam. Permukaan kaca dengan ZnPc berwarna biru gelap menunjukkan padatan ZnPc yang tertumpuk. Hal ini menandakan bahwa dengan menggunakan metode *drop casting* dari pelarutan ZnPc metode sonikasi menghasilkan lapis tipis yang tersebar secara tidak merata dan ukuran yang tidak homogen.

Gambar 4.14 (b) menunjukkan persebaran ZnPc yang sangat kecil menutupi seluruh permukaan kaca dan membentuk sebuah lapisan yang lebih homogen daripada hasil pada Gambar 4.14 (a). Padatan ZnPc yang dihasilkan memiliki warna biru dan adanya warna biru gelap menunjukkan padatan ZnPc yang menumpuk.

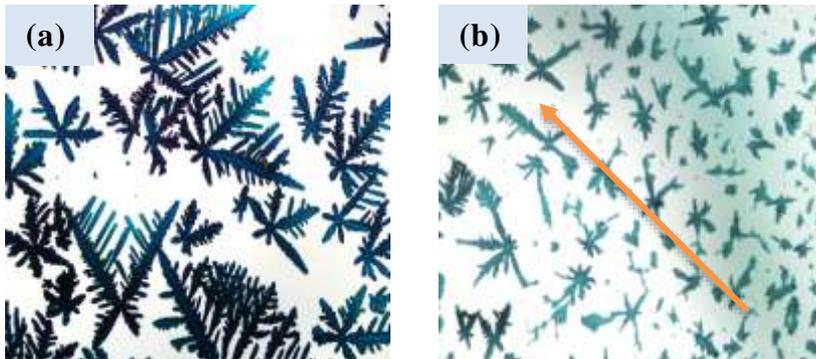
Pada Gambar 4.14 (a) dan (b) menutupi seluruh permukaan kaca baik pada sisi hidrofilik maupun hidrofobik. Kurang meratanya padatan ZnPc yang dihasilkan menunjukkan bahwa metode *drop casting* kurang baik digunakan pada deposisi lapis tipis ZnPc.



**Gambar 4.15:** Permukaan lapis tipis ZnPc metode sonikasi pada sisi (a) hidrofobik dan (b) hidrofilik menggunakan metode deposisi *dip coating* (perbesaran 100x).

Gambar 4.15 (a) menunjukkan bahwa ZnPc terdepositasi secara sempurna di atas substrat kaca yang memiliki sifat hidrofobik. Kristal ZnPc yang terbentuk seperti tanaman paku dengan tangkai yang memanjang, dengan adanya suhu penganilan yang tinggi menyebabkan kisi yang terbentuk memiliki keteraturan. Hasil yang terbentuk menunjukkan kristal ZnPc tumbuh terdistribusi secara merata walaupun secara ukuran tidak sama.

Gambar 4.15 (b) menunjukkan hasil deposisi ZnPc pada perbatasan hidrofobik dan hidrofilik (panah kuning mengarah pada sisi hidrofobik). Hasil ini menunjukkan bahwa pada sisi hidrofilik ZnPc tidak tumbuh secara baik. Hal ini dikarenakan ZnPc bersifat hidrofobik, metode *dip coating* menyebabkan ZnPc yang mulai mengendap pada sisi hidrofilik bergerak ke arah sisi hidrofobik sehingga pertumbuhan inti kristal ZnPc tidak tumbuh secara baik. Pada gambar tersebut juga terlihat adanya sisi hidrofobik, hal ini ditunjukkan dengan bentuk dari ZnPc yang sama dengan Gambar 4.15 (b).

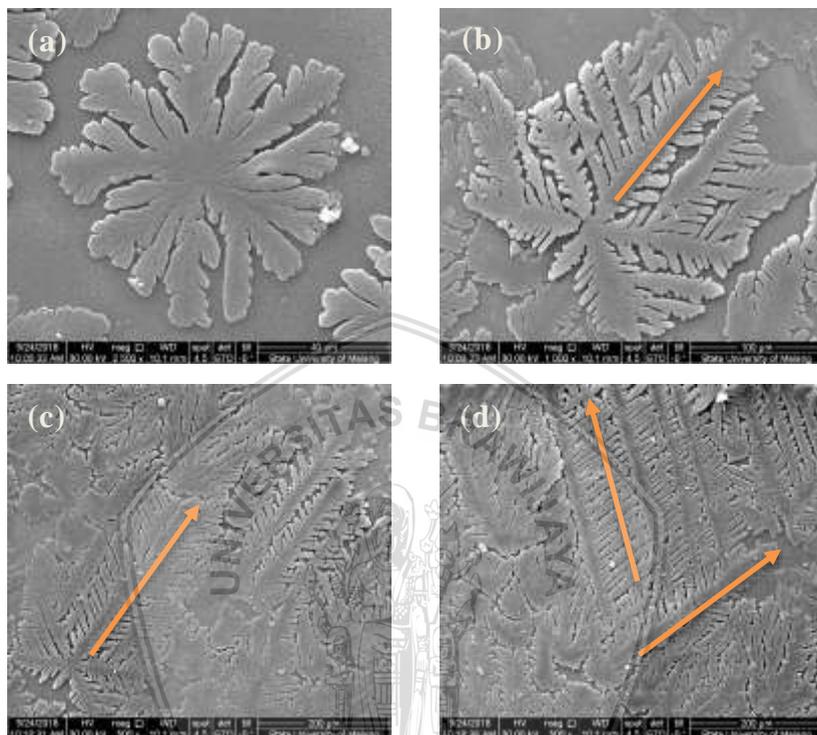


**Gambar 4.16:** Permukaan lapis tipis ZnPc metode refluks pada sisi (a) hidrofobik dan (b) hidrofilik menggunakan metode deposisi *dip coating* (perbesaran 100x).

Gambar 4.16 (a) menunjukkan hasil lapis tipis ZnPc pada sisi hidrofobik, kristal ZnPc metode refluks memiliki bentuk yang sama dengan metode sonikasi tetapi diameter tangkai dan ukuran pola tanaman paku yang dihasilkan lebih kecil. Kisi kristal ZnPc yang terbentuk juga menghasilkan tangkai dengan pola yang sejajar dan teratur. Jarak antar kristal yang dihasilkan cukup besar dibandingkan dengan hasil metode sonikasi. Gambar 4.16 (b) menunjukkan hasil lapis tipis pada perbatasan antara hidrofobik dan hidrofilik (panah mengarah pada sisi hidrofobik), hal ini sama seperti pada Gambar 4.15 (b) yaitu sisi hidrofilik tidak menghasilkan pembentukan inti kristal yang sempurna.

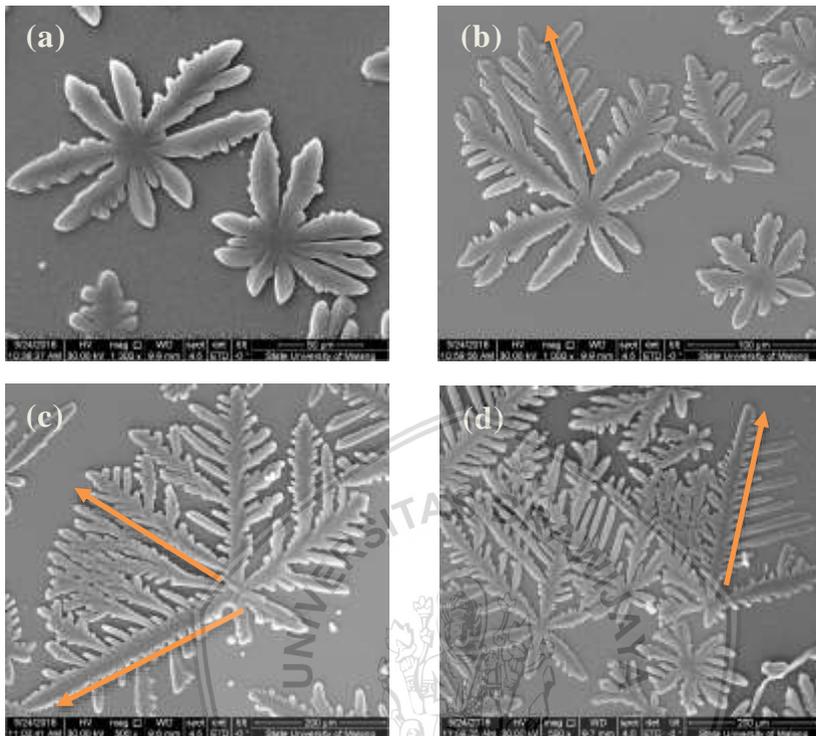
Hasil deposisi kedua metode pelarutan ZnPc menggunakan metode *dip coating* menghasilkan kristal ZnPc yang lebih baik dibandingkan metode *drop casting*. Deposisi dengan metode *drop casting* tidak membentuk inti kristal yang sempurna dikarenakan proses penguapan pelarut yang terlalu cepat. Proses penguapan pelarut pada metode *dip coating* lebih lama sehingga inti kristal dapat terbentuk dengan baik dan kristal dapat tumbuh lebih lama pada substrat kaca. Hasil deposisi menggunakan metode *dip coating* pada kedua metode pelarutan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan SEM.

#### 4.6.2 Karakterisasi lapis tipis dengan mikroskop pemindai elektron (SEM)



**Gambar 4.17:** Hasil uji SEM pada lapis tipis ZnPc metode sonikasi dengan kristal (a) terbentuk, (b) tumbuh, (c) dan (d) berkembang.

Gambar 4.17 (a) menunjukkan kristal ZnPc yang baru terbentuk sehingga ukuran dari kristal seragam pada masing-masing tangkai, pada Gambar (b) tangkai kristal tumbuh memanjang mengarah (panah kuning) pada ruang kosong pada substrat kaca. Pada Gambar (c) dan (d) menunjukkan kristal ZnPc semakin besar dengan pertumbuhan percabangan serat hingga menutupi ruang kosong pada substrat kaca.



**Gambar 4.18:** Hasil uji SEM pada lapis tipis ZnPc metode refluks dengan kristal (a) terbentuk, (b) tumbuh, (c) dan (d) berkembang.

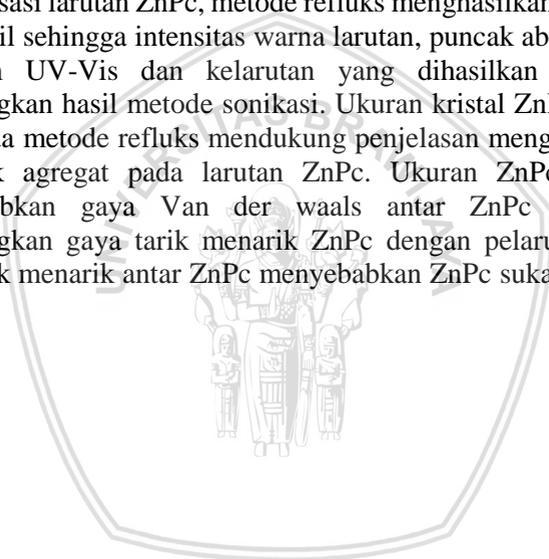
Gambar 4.18 (a) menunjukkan kristal yang baru terbentuk dengan ukuran tangkai yang sama, pada Gambar (b) serat kristal mulai tumbuh mengarah (panah kuning) pada ruang yang kosong dan mengalami percabangan. Pada Gambar (c) percabangan tangkai yang tumbuh semakin membesar pada daerah yang memiliki ruang yang cukup kosong dan (d) menunjukkan pertumbuhan kristal ZnPc yang semakin memanjang hingga menutupi ruang kosong dan bertumpuk dengan kristal ZnPc yang lain.

Gambar 4.17 dan 4.18 memiliki persamaan bentuk seperti pola tanaman paku dengan perbedaan ukuran dan lebar dari tangkai kristal ZnPc. Kristal dengan pola seperti tanaman paku dari penganilan pada suhu 150°C memiliki kisi fasa stabil  $\beta$  [20] dengan ukuran kristal ZnPc

dari hasil pelarutan menggunakan metode refluks lebih kecil dibandingkan hasil dari metode sonikasi.

Kristal yang terbentuk dari hasil pelarutan menggunakan metode sonikasi memiliki ukuran dan diameter yang lebih besar dengan susunan kristal yang lebih rapat. Ukuran kristal ZnPc yang lebih besar pada permukaan kaca menyebabkan homogenitas lapis tipis yang dihasilkan lebih tinggi. Sehingga susunan ZnPc seperti pada Gambar 4.17 (d) memungkinkan transfer elektron lebih baik dibandingkan hasil metode refluks yang memiliki jarak antar kristal yang cukup besar.

Hasil mikrograf dari kedua metode pelarutan sejalan dengan hasil karakterisasi larutan ZnPc, metode refluks menghasilkan ukuran ZnPc yang kecil sehingga intensitas warna larutan, puncak absorbansi pada spektrum UV-Vis dan kelarutan yang dihasilkan lebih tinggi dibandingkan hasil metode sonikasi. Ukuran kristal ZnPc yang lebih kecil pada metode refluks mendukung penjelasan mengenai lamanya terbentuk agregat pada larutan ZnPc. Ukuran ZnPc yang kecil menyebabkan gaya Van der Waals antar ZnPc lebih lemah dibandingkan gaya tarik menarik ZnPc dengan pelarut. Lemahnya gaya tarik menarik antar ZnPc menyebabkan ZnPc sukar membentuk agregat.





## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, maka pada penelitian ini dapat disimpulkan:

1. Variasi komposisi etil asetat, diklorometana dan benzil klorida dapat mempengaruhi warna larutan, spektrum UV-Vis, spektrum IR dan kelarutan ZnPc dengan perbedaan warna endapan.
2. Metode deposisi ZnPc yang baik pada substrat kaca yaitu *dip coating* dengan hasil lapisan yang tebal dan membentuk kristal yang lebih baik dibandingkan metode *drop casting*.
3. Permukaan lapis tipis yang dihasilkan pada metode sonikasi memiliki permukaan yang lebih homogen dibandingkan metode refluks, kedua metode pelarutan menghasilkan bentuk yang sama dengan ukuran kristal yang berbeda.

#### 5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, perlu dilakukan penentuan massa ZnPc optimum dalam pelarut agar larutan yang dihasilkan telah jenuh dan hasil deposisi yang diperoleh maksimal. Selain itu, perlu dilakukan komposisi pelarut benzil klorida dan diklorometana dengan perbandingan 0:10 hingga 2:10 untuk mengetahui komposisi benzil klorida dan diklorometana optimum pada pembentukan substitusi benzil ke dalam cincin ftalosianin agar kelarutan yang diperoleh dimungkinkan lebih tinggi tanpa adanya hasil reaksi lain antara gugus benzil dengan cincin ftalosianin.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Basova, T. V., Mikhaleva, N. S., Hassan, A. K., & Kiselev, V. G. (2016). **Thin films of fluorinated 3d -metal phthalocyanines as chemical sensors of ammonia: An optical spectroscopy study.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 634–642. doi:10.1016/j.snb.2015.12.079
2. Brunet, J., Pauly, A., Mazet, L., Germain, J. P., Bouvet, M., & Malezieux, B. (2005). **Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation.** *Thin Solid Films*, 490(1), 28–35. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.015
3. Paoletti, A. M., Pennesi, G., Rossi, G., Generosi, A., Paci, B., & Albertini, V. R. (2009). **Titanium and Ruthenium Phthalocyanines for NO<sub>2</sub> Sensors: A Mini-Review.** *Sensors*, 9(12), 5277–5297. doi:10.3390/s90705277
4. Harbeck, M., Erbahar, D. D., Gürol, I., Musluoğlu, E., Ahsen, V., & Öztürk, Z. Z. (2011). **Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: Comparison of gas and liquid sensing properties.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(1), 298–303. doi:10.1016/j.snb.2010.12.038
5. Lee, Y.-L., Sheu, C.-Y., & Hsiao, R.-H. (2004). **Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99(2–3), 281–287. doi:10.1016/j.snb.2003.11.024
6. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z., & Bekaroğlu, Ö. (1996). **Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors.** *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8), 557–577. doi:10.1002/(SICI)1099-0739(199610)10:8<557::AID-AOC521>3.0.CO;2-3
7. Kalantar-zadeh, K., & Fry, B. N. (2008). *Nanotechnology-enabled sensors*. New York: Springer.

8. Ghani, F., Kristen, J., & Riegler, H. (2012). **Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(2), 439–449. doi:10.1021/je2010215
9. Gümrükçü, G., Karaoğlan, G. K., Erdoğan, A., Gül, A., & Avcıata, U. (2014). **Photophysical, Photochemical, and BQ Quenching Properties of Zinc Phthalocyanines with Fused or Interrupted Extended Conjugation.** *Journal of Chemistry*, 2014, 1–11. doi:10.1155/2014/435834
10. Ratnawati, D. G. (2013). *Studi Pembuatan Lapisan Tipis Zinc Sulphophthalocyanine (ZnPcSn) dan Pengujian Sifat Listriknya dengan Paparan Ozon.* Malang: Universitas Brawijaya.
11. A.B.P. Lever. (1999). **The phthalocyanines—molecules of enduring value; a two-dimensional analysis of redox potentials.** *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6–7), 488–499. doi:10.1002/(SICI)1099-1409(199908/10)3:6/7
12. Wang, T., Zhang, X.-F., & Lu, X. (2015). **Metal-free phthalocyanine aggregation and binding with amines: Specific and general solvent effects on absorption and fluorescence properties.** *Journal of Molecular Structure*, 1084, 319–325. doi:10.1016/j.molstruc.2014.11.073
13. Staicu, A., Pascu, A., Boni, M., Pascu, M. L., & Enescu, M. (2013). **Photophysical study of Zn phthalocyanine in binary solvent mixtures.** *Journal of Molecular Structure*, 1044, 188–193. doi:10.1016/j.molstruc.2012.12.010
14. Hamilton, A. (1921). *Industrial Poisoning in Making Coal-tar Dyes and Dye Intermediates.* U.S. Government Printing Office.
15. Hidayanti I. W, Ratih E. S, & Djoko D. J. S. (2014). *Pengaruh substrat terhadap morfologi lapisan zinc phthalocyanine*

(ZnPc) yang ditumbuhkan dengan metode evaporasi.  
Malang: Universitas Brawijaya.

16. Novitasari, A., Masruroh, M., & Tjahjanto, R. T. (2015). **Effect of Thickness on Thin Layer Resistance Value of Zinc Sulfophthalosianin (ZnPcSn) As Prototype of Ozone Detector.** *Natural B*, 3(2), 124–129. doi:10.21776/ub.natural-b.2015.003.02.4
17. Chahraoui, D., Valat, P., & Kossanyi, J. (1992). **Fluorescence of phthalocyanines: Emission from an upper excited state.** *Research on Chemical Intermediates*, 17(3), 219–232. doi:10.1163/156856792X00146
18. Ricci-Júnior, E., Santos, E. P., Gitirana, L., Volta, Oliveira, Moreno, & Holandino, C. (2011). **Nanostructured delivery system for zinc phthalocyanine: preparation, characterization, and phototoxicity study against human lung adenocarcinoma A549 cells.** *International Journal of Nanomedicine*, 227. doi:10.2147/IJN.S15860
19. Zhou, Y., Taima, T., Shibata, Y., Miyadera, T., Yamanari, T., & Yoshida, Y. (2011). **Controlled growth off ZnPc thin films for photovoltaic applications.** *Physics Procedia*, 14, 221–225. doi:10.1016/j.phpro.2011.05.045
20. Louis, J. S., Lehmann, D., Friedrich, M., & Zahn, D. R. T. (2007). **Study of dependence of molecular orientation and optical properties of zinc phthalocyanine grown under two different pressure conditions.** *Journal of Applied Physics*, 101(1), 013503. doi:10.1063/1.2403845
21. Josefsen, L. B., & Boyle, R. W. (2012). **Unique Diagnostic and Therapeutic Roles of Porphyrins and Phthalocyanines in Photodynamic Therapy, Imaging and Theranostics.** *Theranostics*, 2(9), 916–966. doi:10.7150/thno.4571
22. Schünemann, C., Elschner, C., Levin, A. A., Levichkova, M., Leo, K., & Riede, M. (2011). **Zinc phthalocyanine —**

- Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology.** *Thin Solid Films*, 519(11), 3939–3945. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.356
23. Schütze, A., Weber, U., Zacheja, J., Kohl, D., Mokwa, W., Rospert, M., & Werno, J. (1993). **A new microstructured silicon substrate for ultrathin gas-sensitive films.** *Sensors and Actuators A: Physical*, 37–38, 751–755. doi:10.1016/0924-4247(93)80127-3
24. S Pochekailov, D Rais, S Nešpůrek, J Rakušan, & M Karásková. (2009). **Electronic and gas sensing properties of soluble phthalocyanines.** *Materials Science-Poland*, 27(3), 781–795.
25. Sakaguchi, M., & Ohta, M. (1986). **Environmental effect on surface conductivity and the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition of zinc phthalocyanine.** *Journal of Solid State Chemistry*, 61(1), 130–134. doi:10.1016/0022-4596(86)90014-9
26. John R. Dean. (2009). *Extraction Techniques in Analytical Sciences*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd.
27. Ernest W. Flick. (1998). *Industrial Solvent Handbook*. USA: Noyes Data Corporation.
28. Khopkar, S. M. (1998). *Basic Concepts Of Analytical Chemistry*. New Age International.
29. Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*. CRC Press.
30. Agus Sujatno, Rohmad Salam, Bandriyana, & Arbi Dimiyati. (2015). **Studi Scanning Electron Microscopy (SEM) untuk Karakterisasi Proses Oksidasi Zirkonium.** *Journal Forum Nuklir*, 9(2), 44–50.
31. Kanat, Z., & Dinçer, H. (2014). **The synthesis and characterization of nonperipherally tetra terminal**

alkynyl substituted phthalocyanines and glycoconjugation via the click reaction. *Dalton Trans.*, 43(23), 8654–8663. doi:10.1039/C4DT00238E

32. Gladkov, L. L., Shkirman, S. F., Sushko, N. I., Konstantinova, V. K., Sokolov, N. A., & Solovyov, K. N. (2001). **IR SPECTRA OF Zn PHTHALOCYANINE AND Zn PHTHALOCYANINE-d 16 AND THEIR INTERPRETATION ON THE BASIS OF NORMAL COORDINATE ANALYSIS.** *Spectroscopy Letters*, 34(6), 709–719. doi:10.1081/SL-100107893

