

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Tinjauan Umum Tentang Batu Kecubung (*Amethyst*)**

Batu kecubung merupakan salah satu jenis batu akik yang terdapat di berbagai negara di dunia. Di dunia, batu kecubung dikenal dengan sebutan *amethyst*. Batu kecubung merupakan salah satu batuan mulia yang paling banyak tersebar di dunia. Kecubung masuk ke dalam salah satu golongan batu kuarsa (*kuarsa*). Batu jenis ini sudah dikenal sejak zaman dahulu. Sebutan *amethyst* diambil dari kata Yunani “*amethystos*” yang berarti “penangkal mabuk”. Batu ini sekian lama dipercaya sebagai salah satu batu yang berkhasiat untuk menangkal mabuk.

Batu mulia kecubung, awalnya cukup dikenal setara dengan beberapa jenis bebatuan mulia lain, seperti Merah Delima dan Zamrud. Batu kecubung identik dengan warna ungu. Meski demikian, terdapat juga beberapa jenis batuan yang masih serumpun yang berwarna hijau dan merah muda. Warna ungu pada batu kecubung bersumber dari pengotor besi. Berthelot (1906) mengakui ini sebagai warna radiasi. Kecubung diputihkan dengan memanaskan kristal pada suhu 400 °C, tetapi dipulihkan pada penyinaran ulang oleh sinar gamma, sinar-X, atau radiasi pengion lainnya. Tinjauan terperinci atas sifat-sifat optik dan lainnya dari *amethyst*-kuarsa dalam referensi literatur yang terbatas sampai tahun 1960 adalah pub yang diterbitkan oleh Frondel (1962). Pemberian warna pada kecubung juga berhasil mengubah warna batu kecubung menjadi hijau yang kemudian dikenal

dengan sebutan kecubung hijau (*Prasiolite*). Kecubung hijau juga tidak kalah populer di ranah pedagang batu mulia. Distribusi warna pada kecubung bisa jadi tidak merata. Hal ini dapat menyebabkan kegagalan dalam proses penyepuhan batu. Kegagalan dalam proses ini dapat menyebabkan jatuhnya nilai batu saat ini.

Kecubung memiliki rumus kimia  $\text{SiO}_2$  tingkat kekerasan 7 skala mohs indeks bias batu 1.54 – 1.55 kecerahan batu seperti kaca jenis mineral kuarsa (*kuarsa*).



Gambar 2.1 (a) Batu akik merah delima (Under 100, 2019), (b) batu akik zamrud (Under 100, 2019)

Terdapat beberapa jenis batu Kecubung, yaitu:

#### 1. Kecubung Afrika

Jenis batu mulia ini berasal dari Afrika. Batu asal Afrika ini menjadi salah satu jenis yang paling banyak diminati karena kepekatan warna yang terkandung dalam batuan ini.



Gambar 2.2 Jenis Batu Akik Kecubung Afrika (Under 100, 2019)

## 2. Kecubung Kuarsa

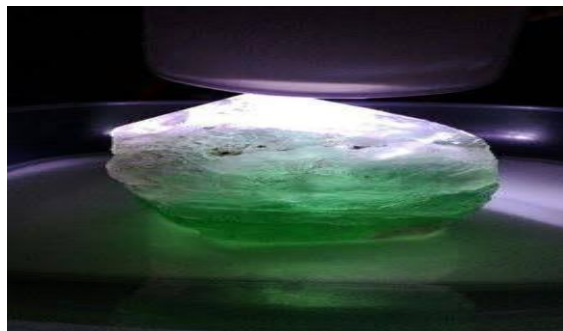
Kecubung kuarsa banyak dinilai sebagai kecubung dengan kualitas paling rendah. Batu jenis ini memiliki tekstur warna yang tidak seimbang antara ungu dan putih. Harga kecubung jenis ini tidaklah terlalu tinggi. Mengingat rendahnya harga, di beberapa negara batu kecubung jenis ini lebih banyak digunakan untuk bahan baku manik-manik. Batu kecubung jenis ini yang digunakan sebagai sampel dalam penelitian ini.



Gambar 2.3 Jenis Batu Akik Kecubung Kuarsa (*Sumber: Data Primer*)

## 3. Kecubung Hijau

Kecubung jenis ini tidak banyak dikenali di Indonesia. Istilah populer untuk menyebut kecubung hijau adalah *prasiolite*. Kecubung jenis ini dihasilkan melalui proses pemanasan. Struktur warna kecubung dapat berubah akibat dipanaskan pada suhu tertentu.



Gambar 2.4 Jenis Batu Akik Kecubung Hijau (Under 100, 2019)

Komposisi batu kecubung dapat diketahui setelah dilakukan pengujian XRF (*X-Ray Fluoresence*) atau XRD (*X-Ray Diffraction*). Hasil analisis XRF dan XRD dari sampel batu kecubung asal Desa Nian, Kecamatan Miomafo Tengah, Kabupaten Timor Tengah Utara (TTU), Nusa Tenggara Timur (NTT) adalah Si (94,6 %), K (1,90 %), Ca (2,09 %), Ti (0,04 %), Mn (0,060 %), Fe (1,06 %), Ni (0,037 %), Cu (0,085 %) dan Ba (0,10 %). Hasil yang didapat bahwa komposisi dominan penyusun batu kecubung 94,6 % tersusun atas mineral silika berupa kuarsa dan oleh karena tingginya kandungan silika dalam serbuk batu kecubung maka perlu dilakukan suatu upaya untuk memanfaatkan serbuk batu kecubung sebagai bahan dasar pembuatan material berbasis silika yaitu silika gel.

## **2.2 Silika Gel**

Silika merupakan senyawa yang banyak ditemui dalam bahan galian yang disebut pasir kuarsa, terdiri atas kristal-kristal silika ( $\text{SiO}_2$ ) dan mengandung senyawa pengotor yang terbawa selama proses pengendapan. Silika biasanya dimanfaatkan untuk berbagai keperluan dengan berbagai ukuran tergantung aplikasi yang dibutuhkan seperti dalam industri ban, karet, gelas, semen, beton, keramik, tekstil, kertas, kosmetik, elektronik, cat, film, pasta gigi, dan lain-lain (Holmes, 1964).

Silika gel secara umum dapat digunakan sebagai adsorben yang pada umumnya digunakan sebagai adsorben untuk senyawa-senyawa polar, desikan, pengisi pada kolom kromatografi dan sebagai isolator. Silika gel juga dapat digunakan untuk menyerap ion-ion logam dengan prinsip pertukaran ion, namun

kemampuannya untuk menyerap logam terbatas (Yusuf dkk, 2014). Adsorben memiliki pasangan masing-masing. Silika gel termasuk polar adsorben atau *hydrophilic* dengan air sebagai adsorbatnya. Luas permukaan yang spesifik sangat mempengaruhi besarnya kapasitas penyerapan dari adsorben. Semakin luas permukaan spesifik dari adsorben, maka semakin besar pula kemampuan penyerapannya. Menurut Riyadh (2009) karakteristik adsorben yang dibutuhkan untuk adsorpsi:

1. Luas permukaannya besar, sehingga kapasitas adsorpsinya tinggi.
2. Memiliki aktifitas terhadap komponen yang diadsorp.
3. Memiliki daya tahan guncang yang baik.
4. Tidak ada perubahan volume yang berarti selama proses adsorpsi dan desorpsi.

Silika gel cenderung mengikat adsorbat dengan energi yang relatif lebih kecil dan membutuhkan temperatur yang rendah untuk proses desorpsinya, dibandingkan jika menggunakan adsorben lain seperti karbon atau zeolit. Kemampuan desorpsi silika gel meningkat dengan meningkatnya temperatur. Silika gel terbuat dari silika dengan ikatan kimia mengandung air kurang lebih 5 %. Pada umumnya temperatur kerja silika gel sampai pada 200 °C, jika dioperasikan lebih dari batas temperatur kerjanya maka kandungan air dalam silika gel akan hilang dan menyebabkan kemampuan adsorpsinya hilang (Riyadh, 2009).

Silika gel merupakan suatu bentuk dari silika yang dihasilkan melalui penggumpalan sol natrium silikat ( $\text{NaSiO}_2$ ). Sol mirip agar-agar ini dapat

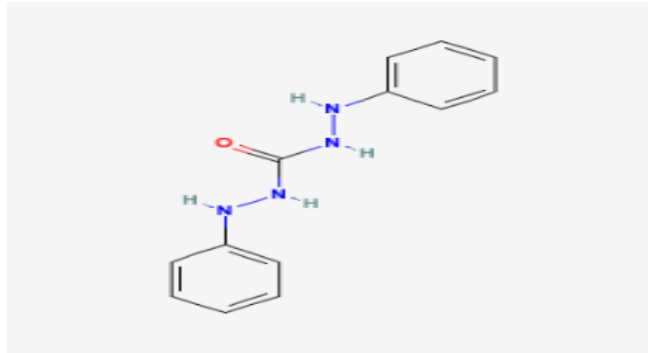
didehidrasi sehingga berubah menjadi padatan atau butiran mirip kaca yang bersifat tidak elastis. Sifat ini menjadikan silika gel dimanfaatkan sebagai zat penyerap, pengering, dan penopang katalis. Garam-garam kobalt dapat diadsorpsi oleh gel ini. Silika gel mencegah terbentuknya kelembaban yang berlebihan sebelum terjadi. Dalam proses adsorpsi silika gel merupakan salah satu yang paling sering digunakan sebagai adsorben. Hal ini disebabkan oleh mudahnya silika diproduksi dan sifat permukaan (struktur geometri pori dan sifat kimia pada permukaan) dan dapat dengan mudah dimodifikasi (Fahmiati dkk., 2004).

Menurut Sholikha dkk., (2009) silika gel merupakan silika amorf yang terdiri atas globula-globula  $\text{SiO}_4$  tetrahedral yang tersusun secara teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar (1-25  $\mu\text{m}$ ). Rumus kimia silika gel secara umum adalah  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation  $\text{Si}^{4+}$  yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion  $\text{O}^{2-}$ . Akan tetapi, susunan  $\text{SiO}_4$  pada silika gel tidak beraturan. Susunan ini terbentuk kondensasi asam ortosilikat atau asam monosilikat. Silika yang larut pada umumnya ditulis sebagai  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  atau  $\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})$ .

### **2.3 Ligan Difenilkarbazida**

Difenilkarbazida merupakan suatu molekul dengan rumus  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$  dan memiliki berat molekul 242,28 g/mol. Jenis reagen ini dalam pembentukan kompleks berperan sebagai ligan bidentat yang akan menyumbangkan dua atom donor dalam pembentukan ikatan. Sifat ligan ini yaitu sebagai akseptor  $\pi$  yang baik dimana memiliki ikatan rangkap dua dan atom N yang sangat elektronegatif

serta cenderung bersifat stabil. Ligan ini juga memiliki pasangan elektron bebas untuk berikatan dengan atom pusat sehingga bersifat sebagai donor  $\sigma$ .



Gambar 2.5 Struktur Difenilkarbazida (W, dkk., 2008)

## 2.4 Metode XRF, XRD dan FTIR

### 2.4.1 Metode XRF

Teknik XRF merupakan teknik analisis suatu bahan dengan menggunakan peralatan spektrometer yang dipancarkan oleh sampel hasil efek fotolistrik dari penyinaran sinar X ke sampel. Dalam pengujian dengan menggunakan alat XRF akan diperoleh hubungan dua parameter yaitu energi unsur (keV) terhadap intensitas cacahan per detik (cps/count per second). Sinar-X yang dianalisis berupa sinar-X karakteristik yang dihasilkan dari tabung X-Ray. Bahan yang dianalisis dapat berupa bahan padat pejal dan serbuk. Unsur yang dapat dianalisis adalah unsur yang mempunyai nomor atom rendah seperti unsur karbon (C) sampai dengan unsur yang mempunyai nomor atom tinggi seperti uranium (U). Unsur C mempunyai sinar-X transisi ke kulit K (C-K) sebesar 0,28 keV sedangkan sinar-X karakteristik dari kulit L atom U pada 13,61 keV. Oleh karena energi setiap atom terdiri dari energi pada kulit atom K, L, M maka energi yang diambil untuk analisis adalah energi sinar-X yang dihasilkan oleh salah satu

kulit atom tersebut. Pada pengoperasian alat XRF diperoleh bahwa rentang energi sinar-X pada peralatan adalah 5 – 50 keV. Oleh karena itu, untuk menganalisis atom U harus diambil pada energi kulit L (13,61 keV) karena energi kulit K sangat besar (97,13 keV) dan berada di luar kemampuan alat. Analisis menggunakan XRF akan menghasilkan suatu spektrum yang menunjukkan kandungan unsur-unsur pada tingkat energi tertentu. Analisis kuantitatif unsur didasarkan sinar-X pada energi yang bersangkutan. Intensitas sinar-X karakteristik dari sampel dibandingkan dengan intensitas sinar-X karakteristik dari bahan. Analisis kuantitatif dilakukan menggunakan standar pembanding yang bersertifikat dengan persyaratan untuk menentukan bahan non standar yang akan dianalisis. Persyaratan bahan standar yang digunakan adalah bentuk, matrik dan kondisi pengukuran harus sama dengan bahan yang dianalisis. Analisis secara kuantitatif dilakukan dengan cara mengkonversi hasil yang diperoleh dalam analisis kualitatif yang berupa intensitas dalam satuan cps menjadi satuan prosentasi berat atau ppm (part per million). Konversi dilakukan dengan menggunakan rumus:

$$\frac{C_{spl}}{C_{std}} = \frac{I_{spl}}{I_{std}} \quad (II.1)$$

$$C_{spl} = \frac{I_{spl}}{I_{std}} \times C_{std} \quad (II.2)$$

Keterangan:

$C_{spl}$  = konsentrasi bahan yang dianalisis/ sampel (% berat, ppm).

$I_{spl}$  = intensitas/cacahan sampel (cps)  $I_{std}$  = intensitas standar (cps).

$C_{std}$  = konsentrasi standar (% berat, ppm).

Intensitas sampel dan intensitas standar diperoleh dari hasil pengukuran, sedangkan konsentrasi standar diperoleh dari sertifikat (pabrik).



## **Prinsip Kerja XRF**

Apabila terjadi eksitasi sinar-X primer yang berasal dari tabung X-ray atau sumber radioaktif mengenai sampel, sinar-X dapat diabsorpsi atau dihamburkan oleh material. Proses dimana sinar-X diabsorpsi oleh atom dengan mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang lebih dalam disebut efek fotolistrik. Selama proses ini, bila sinar-X primer memiliki cukup energi, elektron pindah dari kulit yang di dalam menimbulkan kekosongan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil. Apabila atom kembali pada keadaan stabil, elektron dari kulit luar pindah ke kulit yang lebih dalam dan proses ini menghasilkan energi sinar-X yang tertentu dan berbeda antara dua energi ikatan pada kulit tersebut. Emisi sinar-X dihasilkan dari proses yang disebut *X-Ray Fluorescence* (XRF). Proses deteksi dan analisa emisi sinar-X disebut analisa XRF. Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Sehingga sering terdapat istilah  $K\alpha$  dan  $K\beta$  serta  $L\alpha$  dan  $L\beta$  pada XRF. Jenis spektrum X-ray dari sampel yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda (Viklund,2008).

### **2.4.2 Metode XRD**

Difraksi sinar X-Ray (XRD) adalah teknik analitik cepat yang terutama digunakan untuk identifikasi fasa bahan kristalin dan dapat memberikan informasi tentang dimensi sel satuan. Max Von Laue (1912) dalam Jamaluddin (2010), menemukan bahwa zat-zat kristal berfungsi sebagai kisi difraksi 3 dimensi untuk panjang gelombang sinar-X yang mirip dengan jarak pesawat dalam kisi kristal.

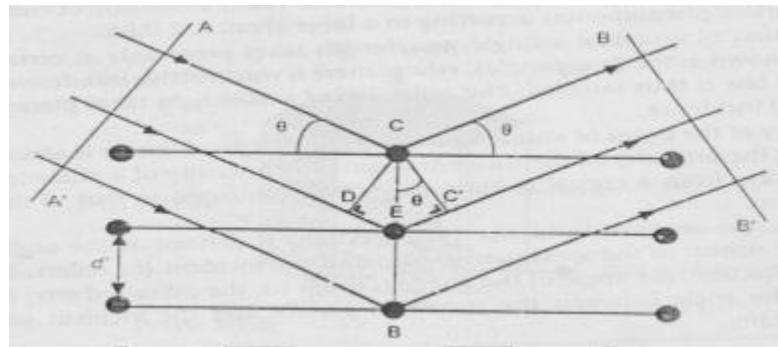
Difraksi sinar-X sekarang menjadi teknik umum untuk mempelajari struktur kristal dan jarak atom. Difraksi sinar-X didasarkan pada interferensi konstruktif dari sinar-X monokromatik dan sampel kristal. Sinar-X dihasilkan oleh tabung sinar katoda, disaring untuk menghasilkan radiasi monokromatik, dipusatkan untuk berkonsentrasi, dan diarahkan ke sampel. Interaksi sinar insiden dengan sampel menghasilkan interferensi konstruktif ketika kondisi memenuhi hukum Bragg ( $n \lambda = 2 d \sin \theta$ ). Hukum ini menghubungkan panjang gelombang radiasi elektromagnetik kesudut difraksi dan jarak kisi dalam sampel kristal. Sinar-X yang terdifraksi ini kemudian dideteksi, diproses dan dihitung. Semua metode difraksi berdasarkan pada pembangkitan sinar-X dalam tabung sinar-X.

Difraksi sinar-X paling banyak digunakan untuk identifikasi bahan kristal yang tidak diketahui (mineral dan senyawa-senyawa anorganik). Penentuan padatan yang tidak diketahui sangat penting untuk studi di geologi, ilmu lingkungan, ilmu material, teknik dan biologi. Aplikasi lain termasuk: karakterisasi bahan kristal, identifikasi mineral berbutiran halus seperti tanah liat dan lempung lapisan campuran yang sulit ditentukan secara optik, penentuan dimensi sel satuan, pengukuran kemurnian sampel.

### **Prinsip Kerja XRD**

Komponen utama XRD yaitu terdiri dari tabung katoda (tempat terbentuknya sinar-X), sampel holder dan detektor. XRD memberikan data-data difraksi dan kuantisasi intensitas difraksi pada sudut-sudut dari suatu bahan. Data yang diperoleh dari XRD berupa intensitas difraksi sinar-X yang terdifraksi dan

sudut-sudut  $2\theta$ . Tiap pola yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu (Widyawati, 2012).



Gambar II.6 Difraksi Sinar-X (Grant & Suryanayana, 1998)

Berdasarkan Gambar II.6 dapat dituliskan suatu persamaan yang disebut dengan hukum Bragg. Persamaan tersebut adalah :

$$\text{Beda lintasan } (\delta) = n \lambda \quad (\text{II.3})$$

$$\delta = DE + EC' \quad (\text{II.4})$$

$$\delta = 2EC' \quad (\text{II.5})$$

$$\delta = 2EC, \text{ dengan } EC = d \quad (\text{II.6})$$

$$\delta = 2 d \sin \theta \quad (\text{II.7})$$

Dengan  $\lambda$  merupakan panjang gelombang,  $d$  adalah jarak antar bidang,  $n$  adalah bilangan bulat (1,2,3, ...) yang menyatakan orde berkas yang dihambur, dan  $\theta$  adalah sudut difraksi. Suatu material jika dikenai sinar-X maka intensitas sinar yang ditransmisikan akan lebih rendah dari intensitas sinar datang. Hal ini disebabkan adanya penyerapan oleh material dan juga penghamburan oleh atom-atom dalam material tersebut. Berkas sinar-X yang dihamburkan ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasenya yang sama. Berkas sinar-X yang menguatkan (interferensi konstruktif) dari gelombang yang terhambur merupakan peristiwa difraksi. Sinar-X yang mengenai bidang kristal akan terhambur ke segala arah, agar terjadi

interferensi konstruktif antara sinar yang terhambur dan beda jarak lintasnya maka harus memenuhi pola  $n\lambda$  (Taqiyah, 2012).

a. Kelebihan dari XRD

1. Teknik yang kuat dan cepat (< 20 menit) untuk identifikasi mineral yang tidak diketahui.
2. Dalam banyak kasus, XRD memberikan penentuan mineral yang tidak diragukan.
3. Diperlukan persiapan sampel mineral .
4. Unit XRD tersedia secara luas.
5. Interpretasi data relatif lurus kedepan.

b. Kekurangan dari XRD

1. Materi fase homogen dan tunggal paling baik untuk identifikasi yang tidak diketahui.
2. Harus memiliki akses ke file referensi standar senyawa anorganik (d-spacing,  $hkl$  s).
3. Membutuhkan sepersepuluh gram bahan yang harus digiling menjadi bubuk.
4. Untuk bahan campuran, batas deteksi – 2 % sampel.
5. Untuk penentuan sel satuan, pengindeksan pola untuk sistem kristal non-isometrik rumit.
6. Hampan puncak dapat terjadi dan memperburuk untuk ‘refleksi’ sudut tinggi.

### 2.4.3 Metode FTIR

Spektroskopi FTIR adalah teknik pengukuran untuk mengumpulkan spektrum IR. Energi yang diserap sampel pada berbagai frekuensi sinar IR direkam, kemudian diteruskan ke interferometer. Sinar pengukuran sampel diubah menjadi interferogram. Perhitungan secara matematika *Fourier Transform* untuk sinyal tersebut akan menghasilkan spektrum yang identik pada spektroskopi IR.

Spektroskopi inframerah tertransformasi fourier (*Fourier Transformed Infrared*, FTIR) dapat mengukur secara cepat gugus fungsi tanpa merusak dan mampu menganalisis beberapa komponen secara serentak. Frekuensi inframerah biasanya dinyatakan dalam satuan bilangan gelombang (*wavenumber*), yang didefinisikan sebagai banyaknya gelombang per centimeter. Spektrum inframerah suatu senyawa dapat dengan mudah diperoleh dalam beberapa menit. Sedikit sampel senyawa diletakkan dalam instrumen dengan sumber radiasi inframerah. Spektroskopi secara otomatis membaca sejumlah radiasi yang menembus sampel dengan kisaran frekuensi tertentu dan merekam pada kertas berapa persen radiasi yang ditransmisikan. Radiasi yang diserap oleh molekul muncul sebagai pita pada spektrum.

Tabel II.1 Frekuensi regangan IR untuk beberapa jenis ikatan

Jenis Ikatan	Gugus	Golongan Senyawa	Kisaran Frekuensi (cm <sup>-1</sup> )
Ikatan tunggal dengan hydrogen	C-H	Alkana	2850-3000
	=C-H	Alkena dan senyawa aromatik	3030-3140
	≡C-H	Alkuna	3300
	O-H	Alkohol dan fenol Asam karboksilat	3500-3700 (bebas) 3200-3500 (berikatan hidrogen)
	N-H	Amina	2500-3000 3200-3600

	S-H	Tiol	2550-2600
Ikatan rangkap	C=C	Alkena	1600-1680
	C=N	Imina, oksim	1500-1650
	C=O	Aldehid, keton, ester, asam karboksilat	1650-1780
Ikatan rangkap tiga	C≡C	Alkuna	2100-2260
	C≡N	Nitril	2200-2400

Sumber : Fannyda, 2014

### Prinsip Kerja FTIR

Pada prinsipnya, bila radiasi inframerah dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul-molekulnya dapat menyerap (mengabsorpsi) energi sehingga terjadi transisi antara tingkat vibrasi dasar (*ground state*) dan tingkat vibrasi tereksitasi (*exited state*). Pengabsorpsian energi pada berbagai frekuensi dapat dideteksi oleh spektrofotometer inframerah, yang memplot jumlah radiasi inframerah yang diteruskan melalui suatu cuplikan sebagai fungsi frekuensi atau panjang gelombang radiasi. Plot tersebut disebut spectrum inframerah, yang akan memberikan informasi penting tentang gugus fungsional suatu molekul. Vibrasi molekul hanya akan terjadi bila suatu molekul terdiri dari dua atom atau lebih. Untuk dapat menyerap radiasi inframerah (aktif inframerah), vibrasi molekul harus menghasilkan perubahan momen dwikutub.