

Salah satu wilayah pantai dengan karakteristik ini adalah Pantai Dogolan yang terletak di 6PHJ+79X, Jl. Nasional 1, Binangun, Bulumeduro, Kec. Bancar, Kabupaten Tuban, Jawa Timur 62354. Lokasinya yang dekat dengan TPI (Tempat Pelelangan Ikan) dan Pasar Desa, sehingga sering dikunjungi masyarakat Wilayah lokasi pantai Dogolan disajikan pada **Gambar 1**. Selain itu, masyarakat sekitar juga memanfaatkan pasir dari Pantai Dogolan sebagai material bangunan. Dimana pengambilannya masih secara asal-asalan. Pengetahuan yang tidak memadai terkait potensi, ini tidak efektif. Padahal pemanfaatan dari bahan mineral ini sangat luas.

Pengaplikasian SiO₂ untuk kepentingan komersial adalah sebagai bahan baku industri gelas dan kaca (Stepien et al., 2019). Selain itu juga dapat digunakan sebagai pembuatan sel surya (Zhuang et al., 2019). Saat ini dengan perkembangan polimer dalam ukuran nano juga meningkatkan aplikasi bahan oksida ini, yaitu sebagai kandidat katalis (Wahab et al., 2019), farmasi (Kaya et al., 2021), pigmen (Feng et al., 2022), dan perbaikan jaringan tulang (Pattanashetti et al., 2019).

Untuk dapat meningkatkan pemanfaatan dan pengaplikasian pasir silika dari Pantai Dogolan (**Gambar 2**), maka penelitian ini dilakukan sebagai analisis pendahuluan. Material alam umumnya berupa material polikristal (Wang & Duan, 2019). Untuk mengidentifikasi fasa dari pasir Pantai Dogolan maka dilakukan uji Difraksi sinar-X (XRD). Hal ini dikarenakan material polikristal akan memberikan struktur Kristal yang kompleks dengan pola difraksi yang saling tumpang tindih antarpuncaknya (Wang & Duan, 2019). Salah satu cara yang dapat digunakan untuk menganalisis permasalahan ini adalah dengan metode Rietveld (Singh et al., 2020).



Gambar 2. Sampel pasir Pantai Dogolan sebelum dikarakterisasi XRD

EKSPERIMEN

Bahan utama dari penelitian ini adalah pasir alam Pantai Dogolan. Preparasi awal sampel dilakukan dengan pencucian dan pengeringan sampel. Selanjutnya sampel diayak dengan ayakan 100 mesh untuk mendapatkan sampel yang seragam. Berdasarkan penelitian (Silvia & Zainuri, 2020), bahwa pencucian awal dengan menggunakan HCl dan akuades tidak memberikan pengaruh yang jauh berbeda terhadap hasil pola difraksi sinar-X (XRD) sampel pasir yang digunakan, maka dalam penelitian pendahuluan ini, hanya digunakan pencucian dengan akuades.

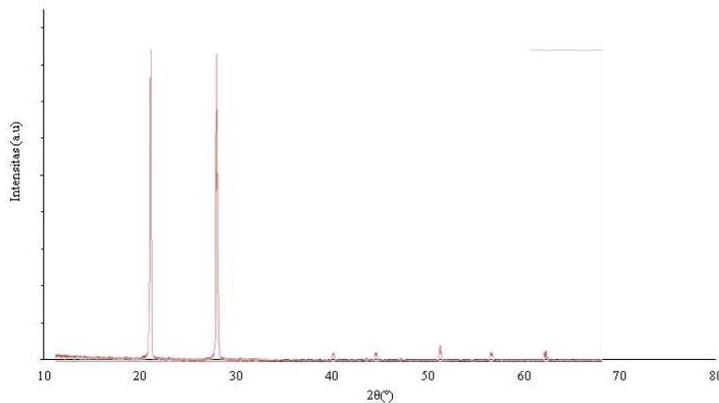
Sampel yang telah diperoleh, selanjutnya dianalisis dengan menggunakan X-ray Diffraction (XRD) tipe X'Pert PRO dan merk PANalytical pada $2\theta = 15-65^\circ$. Instrumen ini dilengkapi dengan perangkat lunak PDF2 dan juga *Software High Score Plus*. Fasa yang terbentuk berdasarkan analisis pola difraksinya, diidentifikasi berdasarkan terbentuk atau tidaknya fasa *amorf* atau fasa Kristal dari sampel (Imamah & Ermawati, 2018). Identifikasi fasa data pola yang terukur dan terhitung digunakan software Match! Pola difraksi terukur merupakan puncak yang diperoleh dari difraktogram material yang diuji, sedangkan pola difraksi terhitung akan dianalisis secara kualitatif berdasarkan database *Powder Diffraction File* (PDF). Adapun langkah-langkah dari analisis menggunakan aplikasi perangkat lunak Match!, yang pertama adalah penentuan *peak*, langkah ini dimaksudkan untuk menentukan posisi puncak. Tahapan kedua adalah *search Match!* yang bertujuan untuk pencarian puncak dan pencocokan basis data PDF menggunakan *Crystallography Open Database* (COD).

Analisis secara kuantitatif kemudian dilakukan dengan perangkat lunak *Rietica* berdasarkan metode Rietveld untuk mengetahui komposisi fasa dari pasir Pantai Dogolan. Menurut (Rahardjo & Budiawan, 2019), analisis dengan metode Rietveld merupakan metode pencocokan basis data dari kurva non linier pola difraksi terhitung dibandingkan dengan pola difraksi terukur. Selain itu juga didasarkan pada data struktur Kristal menggunakan metode kuadrat terkecil (*least-square*). Untuk mendapatkan hasil proses

pencocokan, parameter-parameter persamaan intensitas difraksi, yang mewakili pola difraksi terhitung, lalu dimodifikasi (Singh et al., 2020).

HASIL DAN DISKUSI

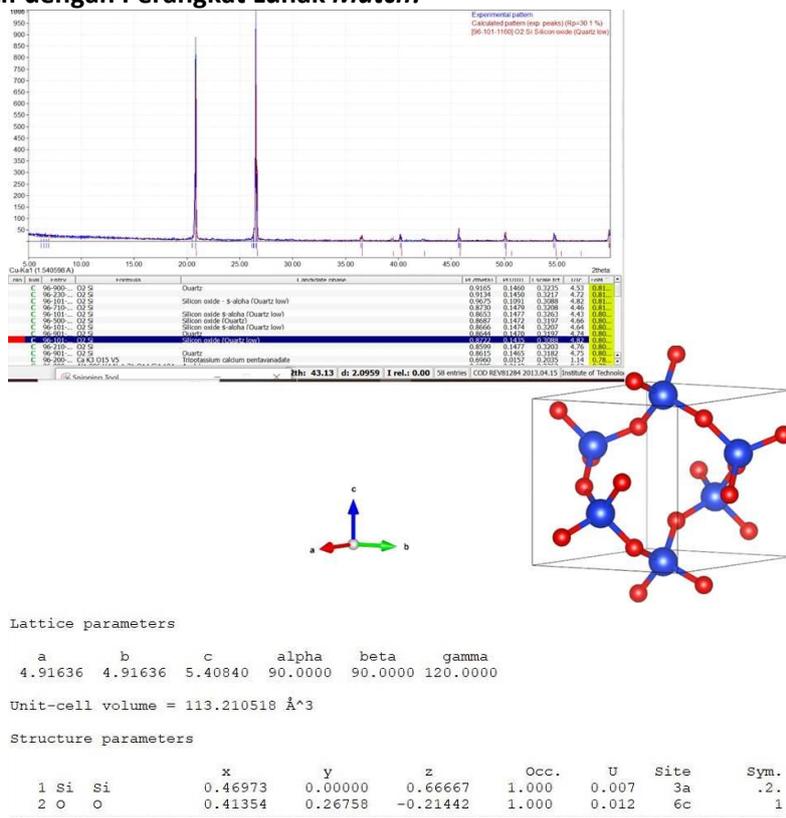
Pola difraksi XRD dari sampel Pantai Dogolan ditunjukkan pada **Gambar 3**. Pengujian ini dilakukan di laboratorium Teknik Material Metalurgi ITS. Pengukuran dilakukan dengan spesifikasi sinar-X K α dari sinar anoda Cu. Menggunakan seting generator tegangan 40 kV dan arus 30 mA serta tipe scan yang *continuous*.



Gambar 3. Pola difraksi XRD sampel Pantai Dogolan

Difraktogram pada **Gambar 3** menunjukkan bahwa sampel pasir Pantai Dogolan, merupakan jenis fase kristalin dengan kandungan mineral utamanya adalah kuarsa. Dengan 2 puncak utama berada pada posisi $2\theta=20,86$ dan $26,51$ (JCPDS no. 05-0490) yang merupakan puncak khas dari kuarsa (SiO $_2$). Fase kristal ditunjukkan dengan hasil intensitas puncak-puncak difraksi yang tinggi dan tegas. Pada penelitian fase *amorf* ditandai dengan adanya punuk-punuk (*humps*) (Wang & Duan, 2019). Namun pada penelitian ini puncak-puncak difraksi memiliki intensitas tinggi dan tegas, tidak ada punuk-punuk *background* yang menunjukkan fase *amorf*. Pada **Gambar 3**, terdapat 2 puncak fasa Kristal yang muncul, sehingga perlu adanya analisis untuk membuktikan. Software yang sesuai, yang dapat digunakan adalah *Match!*

a. Analisis Kualitatif dengan Perangkat Lunak Match!



Gambar 4. Analisis *Search Match!* untuk sampel silika Pasir Dogolan

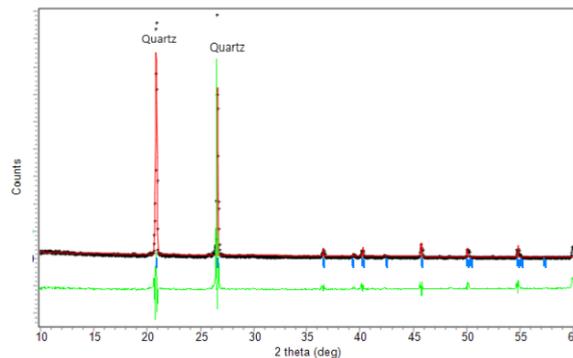
Hasil *search Match!* untuk sampel silika pasir Dogolan ditunjukkan pada **Gambar 4**. Hasil analisis menunjukkan munculnya fasa *quartz low* dengan persentase 100% karena semua puncak sudah terdeteksi dan cocok dengan databased PDF (*Crystallography Open Database* (COD No. 96-101-1098)). Jenis ini memiliki nomor data CIF 101097 dengan bentuk molekul seperti terlihat pada **Gambar 4** (*ball and stick view*). Berdasarkan hasil identifikasi dan analisis, sampel pasir Pantai Dogolan termasuk ke dalam jenis fasa *alpha quartz* dengan sistem kristal trigonal (*hexagonal axes*) dengan *space group* P 31 2 1. Parameter sel satuan *quartz* SiO₂ adalah a = b = 4,91 Å, dan c = 5,40 Å; besar sudut $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$.

Metode analisis pencarian kecocokan dengan membandingkan data eksperimen dan referensi untuk menganalisis data hasil pengujian secara kualitatif menggunakan XRD pada materi fasa (Ghani et al., 2022). Hasil analisisnya akan merujuk pada indikasi kecocokan analisis data tertinggi yang ditunjukkan dengan nilai (*Figure of Merit* (FoM 0.809877)).

Dapat dikatakan bahwa data eksperimen dan data referensi cocok ketika nilai FoM mendekati 1 (Silvia & Zainuri, 2020). Sebaliknya, informasi yang diperoleh dari data eksperimen dapat disimpulkan dari data referensi yang dapat diverifikasi. Hasil *search Match!* dijadikan sebagai penentuan data ICSD yang digunakan dalam proses penghalusan (*refinement*) menggunakan metode *Rietveld* dan Software *Rietica*.

b. Analisis Kuantitatif dengan Software *Rietica* Berdasarkan Metode *Rietveld*

Hasil analisis dengan software *Rietica* berdasarkan metode *Rietveld* dari sampel pasir Pantai Dogolan menghasilkan fasa dominan tunggal berupa kuarsa (SiO₂). Hasil pengujian disajikan pada **Gambar 5** dengan *output* penghalusan *Rietveld* pola data difraksi disajikan pada **Tabel 1**.



Gambar 5. Analisis dengan Metode *Rietveld* dan Software *Rietica* sampel silika Pasir Dogolan

Salah satu metode *Rietveld* disebut dengan *Rietica*. Berdasarkan **Gambar 5**, maka metode ini melibatkan pencocokan pola difraksi terukur secara non-linear dalam eksperimen yang ditunjukkan puncak berwarna hitam; dengan kurva pola difraksi terhitung ditandai dengan puncak berwarna merah. Dengan Hukum Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$ didapatkan hasil difraksi 2 puncak tertinggi terjadi pada sudut 21° dan 26,5°. Analisis lanjut didasarkan pada pola difraksi hasil eksperimen struktur kristal puncak posisi Bragg yang ditandai dengan warna biru. Selanjutnya kurva warna hijau menunjukkan selisih/beda antara nilai pola terukur dan nilai pola terhitung atau disebut metode kuadrat terkecil (*least square*).

Tabel 1. Tingkat Kesesuaian Penghalusan Sampel Silika Pasir Dogolan dengan Perangkat Lunak *Rietica*

SiO ₂	FoM (%)			
	GoF	Rwp	Rexp	Rp
	3,956	22,369	11,345	19,875

Tercapainya nilai deviasi terkecil berarti tercapainya kesesuaian antara data difraksi pola yang terukur maupun pola yang terhitung (Imamah & Ermawati, 2018). Pada analisis dengan metode *Rietveld*, untuk menentukan nilai ini, dilakukan beberapa langkah: mengumpulkan data difraksi sampel; mengidentifikasi fase sampel menggunakan data pola yang diukur dan dihitung (ICSD/PDF/Cif); dan membuat refinemat atau penghalusan puncak sampai didapatkan selisih/ beda nilai *least square* (M) antara pola difraksi terukur dan pola difraksi terhitung.

Indeks keberhasilan penentuan nilai kehalusan atau kristalografi dengan menggunakan metode *Rietveld* dinyatakan oleh nilai reabilitas (R). Nilai ini digunakan sebagai tolak ukur apakah hasil refinemat dapat diterima atau tidak. Nilai ini telah disebutkan pada Tabel 1 adalah angka *Figures of Merits* (FoM) yang merupakan suatu metrik kinerja, yang dijadikan sebagai penciri kinerja relatif terhadap baik dari sisi suatu instrumennya, sistemnya, ataupun metodenya. Metode *Rietveld* digunakan untuk memperkecil nilai M, adapun persamaan matematisnya ditunjukkan pada **Persamaan 1 – 5**.

$$M = \sum_i w_i \left\{ y_i^{\text{terukur}} - \frac{1}{c} y_i^{\text{terhitung}} \right\} \tag{Pers. 1}$$

Dimana, w_i adalah nilai secara statistik dan c adalah rasio antara $y^{\text{terhitung}}$ dibandingkan $c y^{\text{terukur}}$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left\{ y_i^{\text{terukur}} - \frac{1}{c} y_i^{\text{terhitung}} \right\}^2}{\sum_i w_i \left\{ y_i^{\text{terukur}} \right\}^2}} \tag{Pers. 2}$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N-P+C}{\sum_i w_i \left\{ y_i^{\text{terukur}} \right\}^2} \right\} \tag{Pers. 3}$$

Dimana, N adalah banyaknya data, P adalah banyaknya parameter penghalusan, dan C adalah jumlah konstrain untuk penghalusan

$$R_p = \sum \frac{|y_i^{\text{terukur}} - y_i^{\text{terhitung}}|}{\sum y_i^{\text{terukur}}} \tag{Pers. 4}$$

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \tag{Pers. 5}$$

Adapun beberapa parameter dari FOM yaitu *R-weighted profile* (R_{wp}) yang menunjukkan nilai indeks terhadap kecocokan bobot; *R-expected* (R_{exp}) merupakan perkiraan nilai yang diharapkan dari proses penghalusan; *R-profile* (R_p) yang memberikan nilai indeks kecocokan dari seluruh proses tanpa pertimbangan bobot nilai secara statistik; *Goodness of Fit* (GoF) adalah nilai parameter yang akan memberikan hasil diterima atau tidaknya proses penghalusan yang telah diperoleh. Saat membandingkan pola difraksi terukur dan terhitung, perbandingan puncak menjadi tolak ukur. Selama proses *refinement*, nilai FoM akan berubah-ubah dan akan menjadi stabil ketika mencapai nilai tertentu. Ketika selisih/beda nilai penghitungan dan pengukuran, maka tingkat kecocokannya keduanya semakin tinggi dan harga indeks yang akan diperoleh akan semakin kecil.

Model SiO_2 (fasa kuarsa) yang digunakan dalam penelitian ini adalah dari Cif 1011097. Langkah selanjutnya adalah mencocokkan pola difraksi terhitung dan pola difraksi terukur yang disebut dengan proses *refinement* (penghalusan). Hasil penghalusan yang telah dilakukan, dapat dikategorikan *acceptable* atau diterima jika nilai kesesuaian parameter (FoM) pada kriteria nilai R_{wp} adalah <20% dan kriteria nilai GoF yaitu <4% (Singh et al., 2020). Penghalusan puncak dengan rietica yang dilakukan penulis memiliki tingkat kecocokan yang lebih tinggi yakni memiliki nilai GoF lebih kecil dari 4%.

Selanjutnya, jika plot perbedaan antara pola difraksi terukur dan pola difraksi terhitung tidak terjadi perbedaan yang mencolok, maka tingkat kesesuaian antara pola difraksi data terukur dan terhitung dianggap cukup baik. Proses penghalusan dikatakan selesai, ketika telah diperoleh nilai FoM dan juga plot fluktuasi telah dihasilkan serendah mungkin. Selanjutnya nilai parameter yang telah dihasilkan, dapat digunakan untuk analisis berikutnya (Silvia & Zainuri, 2020).

Berdasarkan data analisis parameter yang diperoleh, menunjukkan pembentukan fasa tunggal SiO_2 . Tabel I menunjukkan bahwa kriteria kecocokan yang dapat diterima telah terpenuhi. Selain itu, selisih/beda antara plot pola difraksi terukur dan plot pola difraksi terhitung yang dihasilkan, cukup baik. Hal ini dikarenakan tidak terjadi fluktuasi yang mencolok. Namun, pada sampel fasa tunggal, prosentase (fraksi berat) tidak dapat dihitung. Dari penjabaran di atas, dapat dikatakan bahwa sampel pasir Pantai Dogolan mempunyai kandungan SiO_2 yang dominan dengan kemurnian tinggi mencapai 100%, tidak adanya penyak lain yang menunjukkan senyawa selain SiO_2 .

KESIMPULAN

Berdasarkan data penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa sampel Pasir Dogolan memiliki kandungan mineral utamanya adalah kuarsa. Selanjutnya dianalisis dengan *search Match!* menunjukkan fasa *quartz low* dengan persentase 100%. Meski demikian, nilai FoM yang dihasilkan sudah mendekati ambang batas minimal. Oleh karena itu, perlu ada penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan kemurnian. Misalnya dengan pencucian menggunakan aktivator untuk meningkatkan kemurniannya, atau dilakukan variasi suhu kalsinasi untuk mengetahui evolusi struktur fasa, komposisi fasa, dan atau perubahan distribusi ukuran partikelnya. Namun demikian, berdasarkan hasil penelitian pendahuluan ini dapat diketahui bahwa pasir Pantai Dogolan memiliki cadangan SiO_2 , sehingga diharapkan mempunyai potensi untuk dijadikan penerapan material berteknologi tinggi dan meningkatkan nilai ekonomisnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih diucapkan kepada Universitas Bojonegoro atas dukungan material melalui hibah penelitian internal LPPM dengan nomor kontrak 005/LPPM-LIT/UB/II/2023.

DAFTAR PUSTAKA

- Artha, I. K. R. W. (2024). *Sintesis dan Karakterisasi Mineral Silika (SiO₂) Batuan Vulkanik Gunung Batur di Bali* [Universitas Pendidikan Ganesha]. <http://repo.undiksha.ac.id/id/eprint/19325>
- Feng, L., Luo, H., Wang, F., Zhao, T., Wei, X., Zhu, J., & Qin, Y. (2022). The Development of New Catalytic Pigments Based on SiO₂ Amorphous Photonic Crystals via Adding of Dual-Functional Black TiO₂-x Nanoparticles. *ACS Omega*, 7(14), 12089–12097. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00346>
- Ghani, U., Hussain, S., Ali, A., Tirth, V., Algahtani, A., Zaman, A., Mushtaq, M., Althubeiti, K., & Aljohani, M. (2022). Hydrothermal Extraction of Amorphous Silica from Locally Available Slate. *ACS Omega*, 7(7), 6113–6120. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06553>
- Imamah, N., & Ermawati, F. (2018). Analisis Struktur dan Komposisi Fasa serta Distribusi Ukuran Partikel Serbuk ZnTiO₃ Hasil Preparasi dengan Metode Pencampuran Larutan. *Jurnal Inovasi Fisika Indonesia*, 7(2018), 83–86.
- Kaya, G. G., Aznar, E., Deveci, H., & Martínez-Mañez, R. (2021). Low-cost silica xerogels as potential adsorbents for ciprofloxacin removal. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22(June). <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100483>
- Pattanashetti, N. A., Biscaia, S., Moura, C., & Mitchell, R. (2019). *Development of novel 3D sca ff olds using BioExtruder by the incorporation of silica into polycaprolactone matrix for bone tissue engineering*. 21(May), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100651>
- Rahardjo, D. T., & Budiawan, S. (2019). Analisis Refinement Struktur Kristal Superkonduktor BscCo 2223 Dengan Doping Pb Melalui Metode Reitveld. *Seminar Nasional Pendidikan Sains*, 133–142.
- Silvia, L., & Zainuri, M. (2020). Analisis Silika (SiO₂) Hasil Kopresipitasi Berbasis Bahan Alam menggunakan Uji XRF dan XRD. *Jurnal Fisika Dan Aplikasinya*, 16(1), 12. <https://doi.org/10.12962/j24604682.v16i1.5322>
- Singh, V., Batra, S., & Bhushan Sharma, I. (2020). Rietveld analysis for crystal structure determination of polycrystalline materials. *Materials Today: Proceedings*, 29, 832–835. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.867>
- Stepien, A., Leśniak, M., & Sitarz, M. (2019). A sustainable autoclaved material made of glass sand. *Buildings*, 9(11), 1–19. <https://doi.org/10.3390/buildings9110232>
- Wahab, R. A., Gowon, J. A., & Elias, N. (2019). On the Renewable Polymers from Agro-industrial Biomass: A Mini Review. *Journal of the Indonesian Chemical Society*, 2(1), 24. <https://doi.org/10.34311/jics.2019.02.1.24>
- Wang, M., & Duan, B. (2019). *Materials and Their Biomedical Applications* (R. B. T.-E. of B. E. Narayan (ed.); pp. 135–152). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.99860-X>
- Zhuang, Y. F., Zhong, S. H., Liang, X. J., Kang, H. J., Li, Z. P., & Shen, W. Z. (2019). Application of SiO₂ passivation technique in mass production of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193(December 2018), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.038>