

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. KERAMIK

Secara harafiah, kata keramik berasal dari bahasa Yunani yaitu *keramos* yang berarti tembikar (*pottery*) atau peralatan yang terbuat dari tanah liat melalui proses pembakaran (Petra, 2006). Berdasarkan aplikasinya keramik dibagi menjadi 2 yaitu keramik tradisional dan keramik maju (teknik). Keramik tradisional yaitu keramik yang terbuat dari bahan alam antara lain kuarsa, tanah liat, dan kaolin (Rahman, 2010) seperti barang pecah belah (*dinnerware*), keperluan rumah tangga (ubin, batubata), dan industri (gerabah, genteng, marmer, granit, dan porselin) (Christian, 2008) sedangkan keramik maju adalah keramik yang dibuat dengan menggunakan oksida-oksida logam, seperti Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), dan Magnesium oksida ( $\text{MgO}$ ) (Rahman, 2010). Perbedaan keramik tradisional dan keramik maju dapat dilihat pada Gambar 1.



a



b

**Gambar 1.** a. keramik tradisional, b. keramik maju (Petra, 2006).

Gambar 1 diatas menunjukkan perbedaan antara keramik tradisional dengan keramik maju dilihat dari bahan dasar yang digunakan, teknik pembuatan, temperatur pemanasannya dan sifat bahan yang dihasilkan. Untuk keramik tradisional bahan dasar yang digunakan terbuat dari tanah liat. Dalam pembuatan keramik tradisional ada tiga teknik pembuatan yang sering digunakan (a) teknik pilin (*coil*); (b) teknik putar (*throwing*); dan (c) teknik cetak (*casting*). Sedangkan pembuatan keramik maju seperti silika ( $SiO_2$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ) digunakan teknik peleburan logam (Pearson, 2008), yang banyak digunakan untuk industri maupun penelitian. Berdasarkan sifat mekanik, keramik maju merupakan keramik yang sangat keras, rapuh, kaku dan tahan terhadap korosi, sehingga dapat digunakan sebagai ubin, bata, gelas dan sanitari. Selain itu, berdasarkan karakteristik optik, keramik maju termasuk bahan refraktori yang mempunyai nilai densitas berkisar 2,1-3,3 gr/cm<sup>3</sup> (Smith, 1996) sehingga dapat digunakan sebagai kaca jendela, gelas optik dan peralatan gelas.

## **B. Mullite**

### **1. Sejarah ditemukan Mullite**

*Mullite* merupakan material gabungan dari dua macam oksida yaitu  $Al_2O_3$  dan  $SiO_2$  dengan formula  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (Montanaro, 1997). *Mullite* tidak dijumpai di alam, tetapi merupakan material keramik yang disintesis, dan kegunaanya cukup luas dibidang material keramik. *Mullite* ditemukan pertama kali di Isle of Mull (Skotlandia Barat). *Mullite* semakin menarik untuk diketahui ketika pertama, Oschatz dan Wachter (1924) menjelaskan proses kristalisasi pada fase gelas porselin, dimana hasil penelitian diperoleh adanya suatu mineral yang didominasi

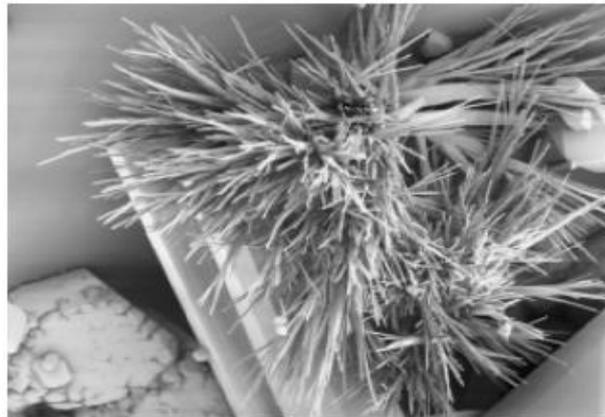
oleh  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan dinamakan *sillimanite* (kelompok polimorf alumino silikat  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$ )). Devile dan Carol (1865) mengidentifikasi adanya senyawa yang mempunyai komposisi 75% berat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang juga dinamakan *sillimanite*. Lebih dari 100 tahun yang lalu para ahli geologis dari British Geological Survey menemukan sampel mineral dari beberapa lokasi aliran lava pada gunung berapi Ben More yang aktif 65 juta tahun yang lalu dan ditemukan suatu mineral yang didominasi oleh  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang tumbuh dalam kristal feldspar, yang awalnya diketahui sebagai *sillimanite* dan kemudian diketahui sebagai *mullite* (Gambar 2).



**Gambar 2.** Mineral *mullite* (Anonim A, 2008)

Diagram fase kesetimbangan sistem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  dipublikasikan pertama kali oleh Shepherd, dkk (1909). Pada tahun 1924 Bowen dan Greig menunjukkan alumino silikat yang stabil pada sistem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  adalah  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Fase 3/2 berasal dari daerah yang berhubungan dengan magma panas batuan sedimen. Adanya suhu tinggi dan tekanan rendah, mengakibatkan *mullite* sangat jarang terjadi di alam. *Mullite* juga dapat ditemukan pada batuan metamorposis (Winkler, 1974). *Mullite* mengandung sejenis batuan terdiri dari *quartz*, *cristobalite*, *trimydit* yang sesuai dengan matriks gelas. Pembentukan *mullite* juga dijelaskan pada *hornfels* (*porcellanite*) yang berkembang pada saat kontak dari bauksit

dengan intrusi *olivine dolirite*. Kemudian *mullite* juga ditemukan dalam bentuk gelas *lechatelierite* didominasi  $\text{SiO}_2$  yang dihasilkan dari tumbukan cahaya dalam pasir *quartz*, selain itu *mullite* juga terdapat dalam batuan vulkanik seperti di pegunungan Eifel (Gambar 3).



**Gambar 3.** Gambar SEM *mullite* yang dibentuk secara hidrotermal yang ditemukan dipegunungan Eifel (Germani. Material: Courtesy B. Ternes, 1969)

Meskipun *mullite* sangat jarang ditemukan dalam batuan alami, tetapi *mullite* dapat dijadikan sebagai bahan keramik tradisional seperti tembikar, porselin, keramik sanitari, refraktori, lempung struktural dan fungsional seperti batu bata, pipa, dan ubin. Di samping itu, *mullite* menjadi salah satu material keramik maju karena *mullite* mempunyai sifat-sifat seperti ekspansi termal rendah, konduktivitas termal rendah, rambatan resistansi yang sangat baik, dapat bertahan pada suhu tinggi, dan dapat stabil pada lingkungan kimia. Morfologi permukaan (mikrostruktur) dan struktur dari keramik *mullite* adalah parameter yang sangat menentukan untuk meningkatkan sifat fisik maupun mekanik, selain tergantung dari pemerosesan dan bahan baku yang digunakan. Sifat-sifat fisik dan mekanik *Mullite* sebagai barang keramik tentu tergantung pula pada jalur proses produksi yang di tempuh mulai dari tahap sintesis bahan baku *Mullite* hingga sintering

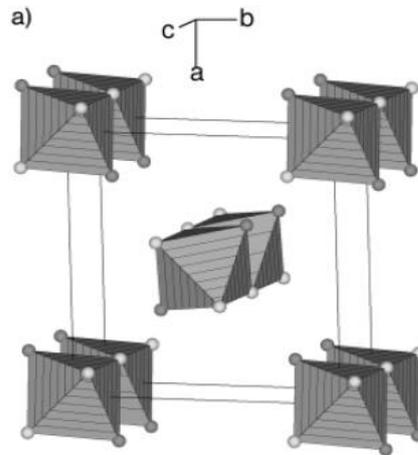
produk akhir (Skoog dan Moore, 1988). Pada Tabel 1 dapat dilihat sebagian dari sifat-sifat fisik dan mekanik *mullite*.

**Tabel 1.** Sifat-sifat fisik dan mekanik *Mullite* (Skoog dan Moore, 1988)

Sifat	Nilai
Berat molekul	425,94 g/mol
Sistem Kristal	ortombik: a = 0,7584 – 0,003 nm b = 0,7693 – 0,003 nm c = 0,2890 – 0,001 nm
Densitas teoritik	3,16 – 3,22 g/cm <sup>3</sup>
Titik lebur	1830 °C
Kelakuan Kristal	asikular atau prismatic
Posisi dan Intensitas pantulan sinar-x terkuat	d = 3,428; I/I <sup>0</sup> = 95 d = 3,390; I/I <sup>0</sup> = 100 d = 2,206; I/I <sup>0</sup> = 60
Kuat geser pada 1100°C	16,6 Mpa
Modulus Young pada densitas penuh dan Temperatur kamar	230,0 Gpa
Creep pada 8300 kPa dan 1100°C	10,2 x 10 <sup>-3</sup> m/jam
Energi aktivasi difusi kisi Si <sup>4+</sup>	702 kJ/mol
Konduktifitas termal	6,06 w/m/k
Koefisien termal ekspansi	4,5 x 10 <sup>-6</sup> - 5,6 x 10 <sup>-6</sup> C <sup>-1</sup>

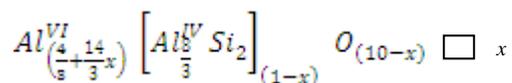
## 2. Struktur kristal *mullite*

Struktur kristal *mullite* (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) adalah orthorombik dengan parameter sel  $a = 0,7540$  nm,  $b = 0,7680$  nm,  $c = 0,2885$  nm pada komposisi stokiometri tersebut. Suatu proyeksi [001] dari suatu unit sel yang ditunjukkan pada Gambar 4, dapat dilihat bahwa *mullite* terdiri dari rantai oktahedra-AlO<sub>6</sub> di bagian sisi-sisi dan di tengah dari unit sel yang sejajar dengan sumbu-*c*. Rantai ini bergabung dengan rantai tetrahedra (Al,Si)O<sub>4</sub> membentuk rantai ganda yang juga sejajar dengan sumbu-*c*.



**Gambar 4.** Struktur rantai *mullite* sejajar sumbu-*c* diputar  $20^\circ$  pada sumbu-*a* dan diputar  $20^\circ$  pada sumbu-*b*. (Baur and Fischer, 2000)

*Struktur Kristal Mullite* dapat mengalami kecacatan (defect) yang tergantung dari perbandingan secara non-stokiometri antara alumina dan silika yakni 3:1 dan 3:2 (Burnham, 1964). Variasi komposisi *mullite* meningkatkan kelarutan  $Al^{3+}$  yang dicapai dengan mensubstitusikan  $Si^{4+}$  dan pergerakan ion oksigen dari tetrahedra- $(Al,Si)O_4$  meninggalkan vakansi oksigen, dan dengan mengubah posisi kation. Pergeseran kation ini sekitar 0,12 nm dan kehilangan koordinat tetrahedra pada kation ini. Hal ini dapat disingkat menjadi:

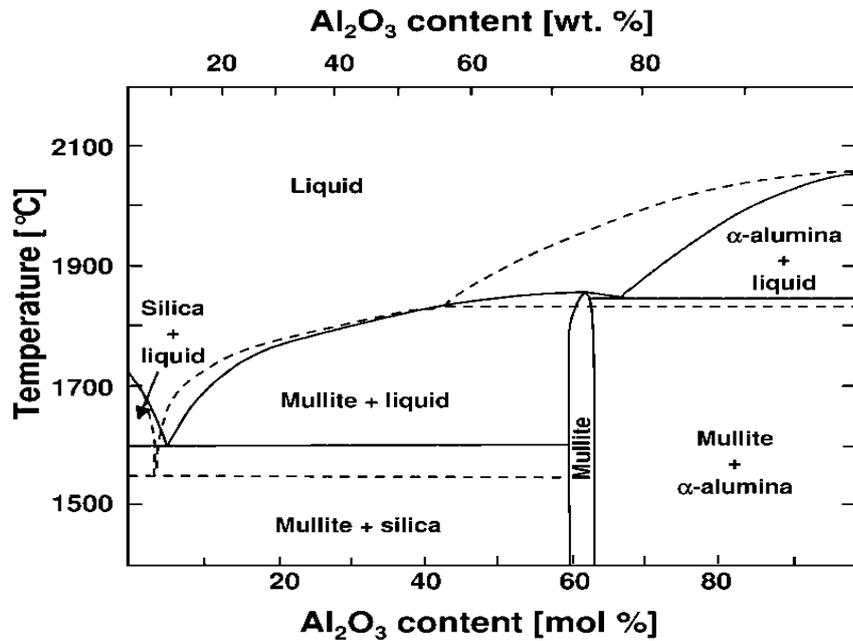


dengan *VI* dan *IV* mewakili kedudukan koordinat oktahedra dan tetrahedra.

$\square$  mewakili vakansi oksigen.

### 3. Diagram Fasa *Mullite*

Gambar 5 menunjukkan diagram fasa kesetimbangan komposisi pembentukan *mullite* dalam system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  dengan perubahan temperatur. Pembentukan *mullite* tergantung dari perubahan temperature dan komposisi alumina/silika.



Gambar 5. Diagram Fasa Sistem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{SiO}_2$  (Chiang, 1977)

Berdasarkan perubahan temperatur, dari diagram kesetimbangan (Gambar 5) di atas dapat dilihat bahwa proses pembentukan *mullite* secara perlahan-lahan terjadi pada suhu  $1470^\circ\text{C}$  yang diikuti silika dan menjadi lebih cepat ketika temperatur naik hingga  $1570^\circ\text{C}$ . Dengan bertambahnya waktu pada proses pembentukan *mullite*, daerah antara alumina dan silika menjadi lebih tebal yang menyebabkan difusi lebih lama pada aluminium dan silikon saat pembentukan *mullite* ( $1580 - 1600^\circ\text{C}$ ). Akhirnya, pada suhu yang lebih tinggi ( $>1600^\circ\text{C}$ ), proses peleburan dari fase padatan menjadi fase cairan dengan cepat. Diatas suhu  $1650^\circ\text{C}$  sampel kembali menyusut dengan cepat disebabkan oleh fase cairan dan silika.

Selanjutnya dari diagram kesetimbangan (Gambar 5) proses pembentukan *mullite* tergantung dari komposisi alumina/silika, atas dasar perbedaan tingkat kelarutannya, yang terjadi reaksi antara padatan alumina dan butiran silika cair

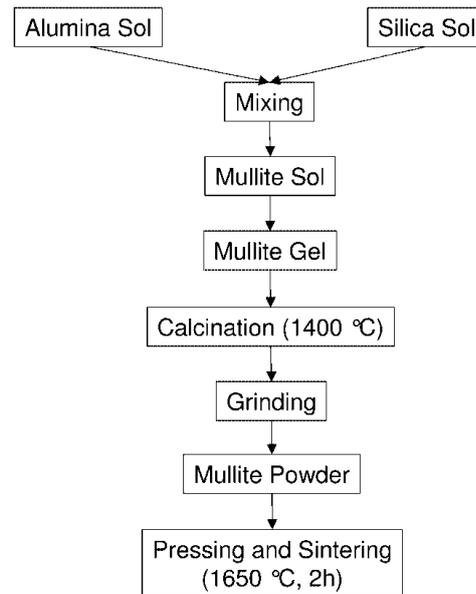
(Schneider, *et al*, 1994). Berdasarkan perbandingan silika dan alumina (Gambar 5) menunjukkan bahwa *mullite* terbentuk dengan komposisi sekitar 60 – 63 % mol alumina dan 37 – 40 % mol silika (Lawrence, 1991). Pada komposisi sekitar 80% mol alumina dan 20% mol silika terbentuk *mullite* dan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 1840°C, selanjutnya diatas suhu 1840°C terjadi perubahan fasa yaitu fasa  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan fasa cairan. Keramik *mullite* dalam sistim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> mengalami perubahan kesetimbangan berdasarkan perubahan temperatur dan perbandingan komposisi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan SiO<sub>2</sub> mengikuti diagram fasa seperti yang ditunjukkan pada gambar 5 (Chiang, 1977).

Berdasarkan perbandingan komposisi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60-%63 mol) dan SiO<sub>2</sub> (37-40% mole) menunjukkan bahwa fasa *mullite* dominan hingga temperatur 1840<sup>0</sup>C. Namun dengan menggunakan proses sol-gel *mullite* dapat dibentuk pada suhu kurang dari 1600°C. Hal ini telah dibuktikan oleh penelitian yang telah dilakukan Horte and Wiegmann (1956) yang menggunakan klorida pada kedua komponen yaitu alumina dan silika, dan juga menggunakan air amonia untuk mempercepat laju reaksi pada kedua komponen tersebut untuk terhindar dari ion alkali pada sistem. Mullitisasi telah terjadi pada rentang suhu 1000°C sampai 1200°C. Bubuk *mullite* memperlihatkan adanya  $\gamma$ -alumina dan kristobalit setelah dikalsinasi pada suhu 800°C dan 1200°C. Dari hasil di atas dapat disimpulkan bahwa ada segregasi komponen selama pencampuran dan kalsinasi. McGee dan wirkus (1972) juga menggunakan klorid untuk kedua komponen dan pada awalnya kedua komponen tersebut dilarutkan dalam methanol 100% dengan katalis amoniumhidroksida.



dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu metode sol – gel, precipitation, hydrolysis, spray pyrolysis, dan *chemical vapour deposition* (CVD).

Dalam penelitian ini, *mullite* disintesis dengan metode sol-gel. Proses ini disintesis dengan reaksi kimia dan mullitilisasi. Kemurnian, homogenitas, suhu kristalisasi, densifikasi, serta sifat *mullite* sangat bergantung pada metode sintesis. Proses larutan sol-gel mengutamakan atomik, molekular, atau pencampuran skala nano dari komponen untuk menyiapkan serbuk *mullite* pada suhu rendah dan waktu yang pendek. Pencampuran komponen dalam larutan dapat diselesaikan menggunakan logam organik, garam logam, oksida, oksihidroksida, hidroksida atau yang lainnya. Penggunaan metode ini sebagai teknik preparasi menggunakan bahan utama sebagai pencampuran sol. Pada dasarnya, metode ini hampir sama dengan metode konvensional yang menggunakan oksida atau silika jika bahan dicampur pada kondisi kering. Sol dapat diperoleh dengan berbagai metode preparasi. Sol silika disiapkan dengan dispersi partikel *ultrafine* seperti *fumed silica*, silika koloid dan hidrolisis silikon aloksida. Sol alumina disiapkan dengan dispersi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *pseudo-boehmite* ( $\gamma$ -AlO(OH)), dan hidrolisis aluminium aloksida. Skema sintesis *mullite* menggunakan proses larutan sol-gel dapat dilihat pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Diagram alir pembuatan *mullite* (Somiya dan Hirata, 1991).

## 5. Aplikasi *mullite*

*Mullite* merupakan senyawa yang paling dominan dalam keramik tradisional seperti bata, tanah liat, mineral lempung, yang dapat digunakan sebagai porselin, keramik lantai dan gypsum. Selain itu *mullite* juga sebagai bahan keramik maju dengan beberapa aplikasi baru seperti bidang penelitian dan industri. Bidang penelitian *mullite* digunakan sebagai bahan nanokomposit (Dabbs *et.all*, 1999), dan sebagai bahan aplikasi laser berenergi tinggi yang memiliki sifat transparan (Duval, 2008) dan bidang industri seperti, (i) material teknik (material refraktori, material teknik bersuhu tinggi, material struktural, material untuk pertukaran panas), (ii) material elektronik, (iii) material optik dan (iv) material berpori sebagai penyaring dan pemyangga katalis.

## C. Silika

### 1. Sumber Silika

Silika dengan nama mineral silika ( $\text{SiO}_2$ ) dapat diperoleh dari silika mineral, silika nabati dan silika sintesis kristal. Silika mineral adalah senyawa yang banyak ditemui dalam bahan tambang/galian yang berupa mineral seperti pasir kuarsa, granit, dan feldspar yang mengandung kristal-kristal silika ( $\text{SiO}_2$ ). Silika mineral biasanya diperoleh melalui proses penambangan yang dimulai dari penambang kemudian dilakukan proses pencucian untuk membuang pengotor yang kemudian dipisahkan dan dikeringkan kembali sehingga diperoleh kadar silika yang lebih besar bergantung dengan keadaan tempat penambangan. Saat ini mineral-mineral tersebut susah didapatkan maka diperlukan alternatif lain dalam pencarian silika seperti silika sintesis dan silika nabati.

Silika sintesis kristal didapatkan menggunakan bahan Fumed silika, TEOS dan TMOS (Naskar dan Chartterjee, 2004) dapat menggunakan metode pelelehan (*melting*). Proses dari pelelehan dimulai dengan pendinginan (*cooling*) dan kekristalisasi yang bersesuaian dengan mineral tersebut. Pelelehan tergantung pada pereduksian suhu leleh, perubahan dalam medium (Pitak, 1997) dan membutuhkan suhu yang sangat tinggi. Namun harganya relatif mahal dan prosesnyapun sangat rumit sehingga diperlukan alternatif pencarian sumber silika sebagai penggantinya yaitu silika nabati yang dapat ditemui pada sekam padi, tongkol jagung, kayu, dan bambu. Silika nabati yang umum digunakan adalah silika sekam padi dengan kadar silika terbesar yaitu sebesar 94 – 96 % (Siriluk

dan Yuttapong, 2005; dan Houston, 1972). Perolehan silika sekam padi dilakukan dengan proses *sol-gel* pada suhu rendah dengan homogenitas tinggi.

## 2. Karakteristik Silika

Silika merupakan mineral yang jumlahnya sangat melimpah yang dapat ditemukan sebagai mineral penyusun batuan. Silika memiliki sifat kimia yaitu tidak larut dalam air, tahan terhadap zat kimia dan memiliki ekspansi termal rendah serta memiliki titik lebur yang tinggi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan refraktori (bahan tahan api), bahan keramik, adsorben dan pendukung katalis yang baik. Tabel 2 memperlihatkan karakteristik yang dimiliki silika amorf dan silika kristal.

**Tabel 2.** Karakteristik fisika, mekanika, termal, dan sifat elektrik silika amorf dan silika kristal (Sigit dan Jetty, 2001)

No	Parameter	Satuan	Silika amorf	Silika kristal
1	Densitas	g/cm <sup>3</sup>	2,65	2,2
2	Konduktivitas termal	W/mK	1,3	1,4
3	Koefisien ekspansi termal	K <sup>-1</sup>	12,3.10 <sup>-6</sup>	0,4.10 <sup>-6</sup>
4	Kekuatan tarik	Mpa	55	110
5	Kekuatan desak	Mpa	2070	690 – 1380
6	Rasio Poisson's		0,17	0,165
7	Kekuatan retak	Mpa	-	0,79
8	Modulus elastisitas	Mpa	70	73
9	Daya tahan kejut termal		Baik sekali	Baik sekali
10	Permitivitas (ε)		3,8 – 5,4	3,8
11	Faktor kehilangan (ε)		0,0015	-
12	Kekuatan bidang dielektrik	kV/mm	15,0 – 25,0	15,0 – 40,0
13	Resistifitas	Ωm	10 <sup>12</sup> - 10 <sup>16</sup>	> 10 <sup>18</sup>

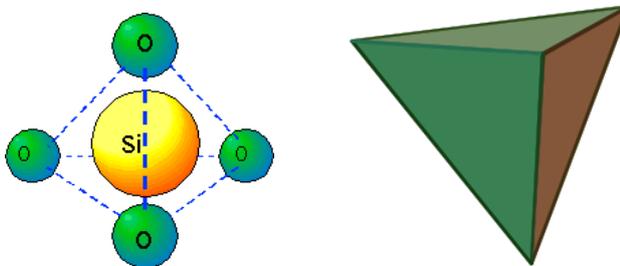
### 3. Struktur Kristal Silika

Pada umumnya struktur silika adalah amorf. Silika amorf dapat berubah bentuk menjadi silika kristal dengan adanya perubahan suhu yakni fasa kuarsa, kristobalit dan tridimit. Ketiga fasa kristal tersebut mempunyai nilai densitas yang berbeda seperti yang disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Nilai densitas kristal silika (Smallman and Bishop, 1999).

No	Struktur kristal	Densitas ( $\rho$ )
1.	Kuarsa	$2,65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
2.	Tridimit	$2,27 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
3.	Kristobalit	$2,33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

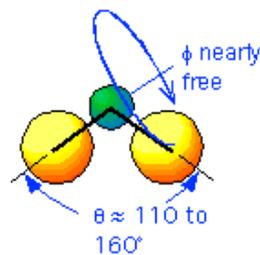
Silika terbentuk melalui ikatan kovalen yang kuat, serta memiliki struktur lokal yang jelas, dan memiliki empat atom oksigen terikat pada posisi sudut tetrahedral di sekitar atom pusat yaitu atom silikon. Gambar 7 memperlihatkan struktur silika tetrahedral.



**Gambar 7.** Struktur silika tetrahedral (Canham, 2002; Shriver, 1999)

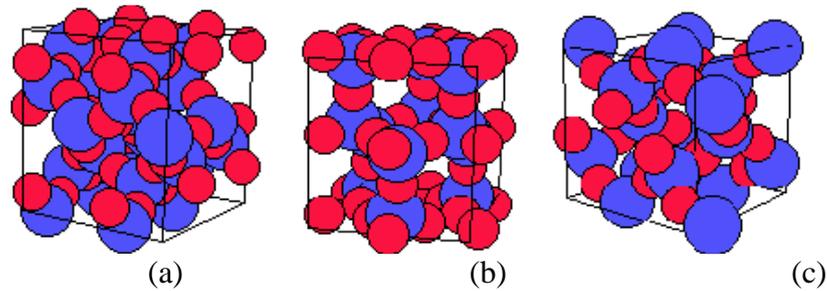
Atom oksigen bersifat elektronegatif dan kerapatan elektron pada atom silikon sebagian ditransfer pada atom oksigen, tetapi tidaklah tepat jika silika dikatakan sebagai garam yang terdiri dari ion  $\text{Si}^{4+}$  dan ion  $\text{O}^{2-}$ , yang terkadang ditemukan dalam beberapa literatur. Untuk memahami hal ini maka dapat dilihat melalui arah ikatan (momen dipol) pada struktur silika.

Sudut ikatan di sekitar O-Si-O merupakan sudut tetrahedral yaitu sebesar  $109^\circ$ ; jarak antara atom Si-O sebesar  $1,61 \text{ \AA}$  ( $0,16 \text{ nm}$ ). Silika memiliki ikatan yang disebut “jembatan” oksigen yang terdapat di antara atom silikon, hal inilah yang memberikan sifat unik pada silika. Sudut ikatan pada Si-O-Si sekitar  $145^\circ$ , tetapi nilai ini sangat bervariasi antara  $100\text{-}170^\circ$  yang dipengaruhi oleh perubahan energi ikatan, sehingga sangat memungkinkan terjadinya rotasi ikatan secara bebas. Gambar 8 memperlihatkan sudut ikat *Si-O-Si*.



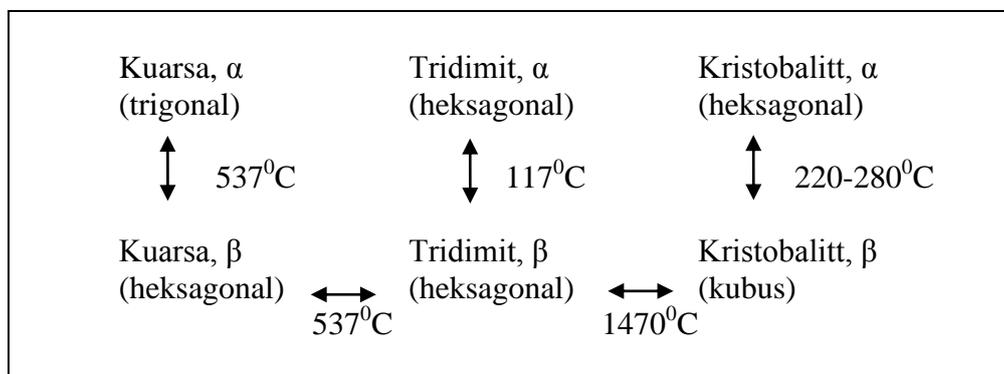
**Gambar 8.** Sudut ikat *Si-O-Si* (Canham, 2002; Shriver, 1999)

Struktur  $\text{SiO}_2$  terbentuk melalui kelompok-kelompok  $\text{SiO}_4$  yang saling berikatan melalui atom oksigen pada sudut-sudut tetrahedralnya, ikatan ini dapat terbentuk dalam berbagai variasi sudut. Variasi sudut yang terbentuk sangat memungkinkan terbentuknya struktur kristalin yang berbeda-beda pada silika, dan dapat dengan mudah membentuk struktur amorfous. Silika memiliki 35 bentuk kristalin dengan berbagai kerapatan yang berbeda-beda ( $17$  sampai  $43$  unit  $\text{SiO}_2$  per  $100 \text{ \AA}^3$ ). Gambar 9 memperlihatkan bentuk unit kristal silika.



**Gambar 9.** Bentuk unit kristal silika (a) kristobolit, (b) tridimit, dan (c) kuarsa (Canham, 2002; Shriver, 1999).

Skema perubahan struktur silika akibat perubahan suhu adalah sebagai berikut:



**Gambar 10.** Skema perubahan struktur silika akibat perubahan suhu (Worrall W.E, 1986)

Kuarsa yang berada dalam dua modifikasi adalah fasa rendah ( $\alpha$ -kuarsa) dan fasa tinggi ( $\beta$ -kuarsa). Pada suhu kurang dari 573<sup>0</sup>C merupakan kuarsa fasa rendah yang kemudian berubah menjadi fasa tinggi pada suhu 867<sup>0</sup>C. Fasa yang stabil mencapai tridimit pada suhu 1470<sup>0</sup>C. Kristobalit mempunyai jangkauan stabil suhu lebur pada suhu 1730<sup>0</sup>C yang kemudian berubah menjadi cairan (*liquid*).

#### 4. Aplikasi silika

Berdasarkan karakteristik ukuran partikel, silika sudah banyak dimanfaatkan untuk keperluan diantaranya, (i) bidang keramik seperti pembuatan gelas, kaca, beton, (ii) bidang kesehatan meliputi, pasta gigi, kosmetik, (iii) bidang industri

seperti pengolahan karet, textil kertas, dan elektronik). Dengan perkembangan teknologi, penggunaan silika pada industri semakin meningkat terutama dalam ukuran partikel yang kecil sampai skala mikron atau nano. Dengan skala mikron silika dapat digunakan sebagai bahan penguatan beton (*mechanical property*), penguat karet (*strength dan stress*) untuk meningkatkan daya tahan (*durability*). Dengan ukuran yang lebih kecil (nano), silika dapat digunakan industri pengolahan ban, cat, kosmetik, elektronik, dan keramik. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan berkaitan dengan pemanfaatan silika, menunjukkan bahwa silika dapat digunakan sebagai bahan penguat (*reinforcing agent*) (Astuti, 2010), silika dalam fasa kaca sebagai penyimpan hydrogen (Pramuditya dan Pertiwi, 2009), dan untuk menurunkan BOD (kebutuhan oksigen biologis) dan COD (kebutuhan oksigen kimiawi) limbah cair (Fatha, 2007).

## **D. Alumina**

### **1. Karakteristik Alumina**

Alumina adalah senyawa yang terdiri dari aluminium dan oksigen, yang membentuk oksida logam. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan jenis keramik yang banyak digunakan didunia industri, karena mempunyai titik lebur (*melting point*) tinggi berkisar  $\pm 2030^\circ\text{C}$  (Lee dan Rainforth, 1994), tahan terhadap zat kimia dan kekuatan serta kekakuan yang tinggi (Fitrullah, 2009). Pada umumnya kemurnian  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cukup tinggi (>90%) sehingga dapat digunakan sebagai bahan dasar keramik tembus cahaya. Secara spesifik karakteristik alumina dengan tingkat kemurnian 94%, 96%, dan 99,5% dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 4.** Perbandingan sifat-sifat alumina kemurnian 94%, 96%, dan 99,5% *Aluminium Oxide* ( $Al_2O_3$ ) <http://www accuratus.com/alumox.html>, 2009)

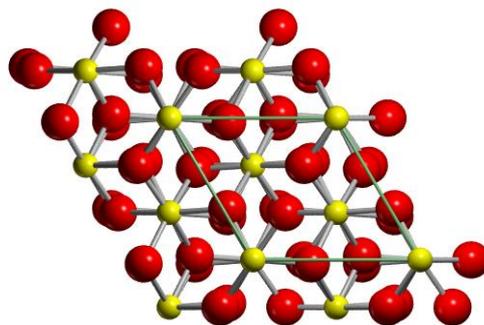
<b>Alumina</b>			
<b>Mechanical</b>	<b>94%</b>	<b>96%</b>	<b>99.5%</b>
Density (gr/cc)	3,69	3,72	3,89
Porosity (%)	0	0	0
Color	White	White	Ivory
Flexural Strength (Mpa)	330	345	379
Elastic Modulus (Gpa)	300	300	375
Shear Modulus (Gpa)	124	124	152
Bulk Modulus (Gpa)	165	172	228
Poisson's Ratio	0,21	0,21	0,22
Compressive Strength (Mpa)	2100	2100	2600
Hardness (Kg/mm <sup>2</sup> )	1175	1100	1440
Fracture Toughness (Mpa • m <sup>1/2</sup> )	3,5	3,5	4
Maximum Use Temperatur (°C)	1700	1700	1750
<b>Thermal</b>			
Thermal Conductivity (W/m • °K)	18	25	35
Coefficient of Thermal Expansion (10 <sup>-6</sup> /°C)	8,1	8,2	8,4
Specific Heat (J/Kg • °K)	880	880	880
<b>Electrical</b>			
Dielectric Strength (ac-kv/mm)	16,7	14,6	16,9
Dielectric Constant (1 MHz)	9,1	9,0	9,8
Dissipation Factor (1 kHz)	0,0007	0,0011	0,0002
Loss Tangent (1 kHz)	-	-	-
Volume Resistivity (ohm • cm)	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>14</sup>

Berdasarkan karakteristik alumina yang disajikan Tabel 4 menunjukkan bahwa semakin tinggi tingkat kemurnian alumina maka semakin tinggi pula karakteristik termal dan listrik sehingga sangat baik digunakan sebagai isolator. Alumina termasuk material yang ringan yang memiliki konduktivitas panas dan listrik yang tinggi, ketahanan korosi tinggi (mudah membentuk lapisan oksida yang kuat), memiliki ukuran dan bentuk yang baik, serta ketahanan terhadap serangan asam kuat dan alkali pada temperatur tinggi (Gibson, 2009). Pembentukan dan

karakteristik keramik alumina tergantung pada kemurnian, partikel *size*, dan unsur penyusunnya yang sesuai dengan yang kita inginkan.

## 2. Struktur Alumina

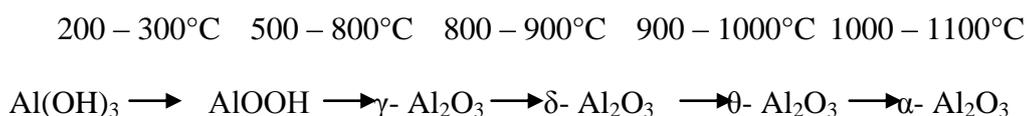
Alumina mempunyai stabilitas fisik seperti temperatur lebur, kekerasan dan kekuatan tarik yang tinggi. Hal ini disebabkan karena kuatnya ikatan kimia antara ion aluminium dan ion oksigen didalam struktur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dalam struktur kristal alumina fasa korondum kation ( $\text{Al}^{3+}$ ) menempati  $\frac{2}{3}$  bagian dari sisipan oktahedral sedangkan anion ( $\text{O}^{2-}$ ) menempati HCP. Bilangan koordinasi dari struktur korondum adalah 6 maka tiap ion  $\text{Al}^{3+}$  dikelilingi 6 ion  $\text{O}^{2-}$  dan tiap ion  $\text{O}^{2-}$  dikelilingi oleh 4 ion  $\text{Al}^{3+}$  untuk mencapai muatan yang netral (Worrall, 1986). Struktur  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mempunyai struktur dasar spinel yaitu  $\text{A}_3\text{B}_6\text{O}_{12}$  atau  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . A dan B masing – masing adalah kation valensi dua dan tiga (Worrall, 1986). Bentuk struktur kristal korondum ditunjukkan pada Gambar 11.



**Gambar 11.** Struktur Kristal Korondum ( $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Worrall, 1986)

Selain karakteristik yang dipaparkan di atas, senyawa alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan material *polimorfi* yang *irreversibel* dan stabil dengan titik lebur  $2050^\circ\text{C}$ . Dengan perlakuan termal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dapat mengalami perubahan bentuk struktur Kristal

yakni,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Struktur Kristal  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terbentuk melalui penguraian *gelatin* Al(OH)<sub>3</sub> pada suhu 200°C-300°C dan bohmite (AlOOH) pada suhu 500°C-800°C. Sementara struktur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berubah menjadi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melalui dua fasa yaitu  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 900°C-1000°C dan  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 1000°-1100°C dengan reaksi sebagai berikut (Clifton *et all*, 2000).



Struktur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan senyawa alumina yang stabil pada suhu kurang dari 1000<sup>0</sup>C dan umumnya lebih reaktif dibandingkan dengan struktur  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Transformasi dari fasa  $\gamma$  menjadi  $\alpha$  pada suhu 1000<sup>0</sup>C mnghasilkan struktur berukuran mikro dengan tingkat porositas yang tinggi.

### 3. Aplikasi Alumina

Berdasarkan karakteristik yang dimiliki alumina seperti konduktivitas panas tinggi, kekerasan tinggi (*hard*), kekuatan (*strength*), kekakuan (*stiffness*) tinggi, ukuran dan bentuk yang baik, sehingga dapat digunakan sebagai isolator panas seperti *Gas laser tubes* (tabung laser gas), *wear pads* (Baju anti peluru), *seal rings*, isolator lisrik temperatur dan voltase tinggi seperti, *Furnace*, Senjata dan media gerinda (Ronald, 2009).

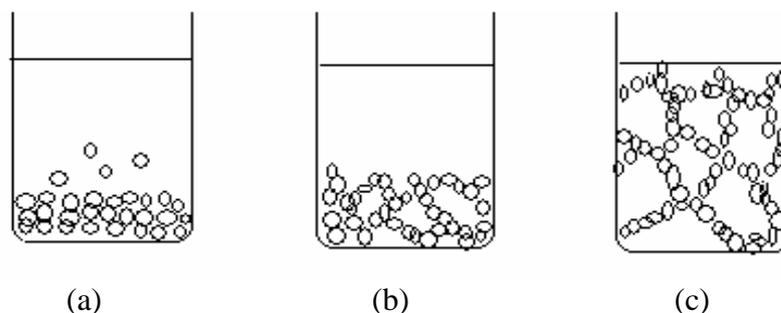


**Gambar 12.** Aplikasi Alumina (Petra, 2006)

### **E. Proses *Sol-Gel***

Proses *sol-gel* adalah proses pencampuran secara kimia seperti bahan anorganik dalam sintesis keramik dan gelas (Rahman, 1995) yang memiliki kemurnian dan kekuatan yang lebih tinggi serta temperatur yang rendah dibandingkan dengan bahan yang dibuat dengan metode konvensional atau yang lainnya (Petrovic, 2001). Proses ini meliputi transisi sistem dari fasa larutan sol menjadi fasa padat gel. Secara umum, proses *sol-gel* bisa dibagi menjadi beberapa tahap yang meliputi pembentukan larutan, pembentukan gel, penuaan (*aging*), pengeringan dan pemadatan (*densification*) (Zubardiansar, 2005). Melalui proses tersebut produksi material keramik dalam berbagai jenis dan bentuk dapat dilakukan. Sebagai contoh adalah partikel koloid  $\text{SiO}_2$  mempunyai struktur yang sama seperti

gelas silika yang dihasilkan dengan cara pengenceran. Dari reaksi kimia hidrolisis, kondensasi dan polimerisasi dari logam alkoksida seperti yang terlihat dalam Gambar 13.



**Gambar 13.** Proses pembentukan jaringan koloid gel (a) Pengendapan koloid gel yang satabil, (b) Penyusunan koloid gel, (c) Jaringan koloid gel.

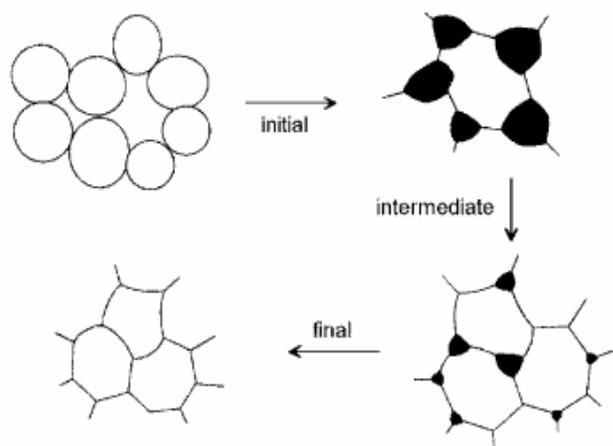
Pada pembuatan silika  $\text{SiO}_2$  atau sintesis pembuatan keramik, temperatur sintering diperlukan untuk membentuk silika atau sintesis keramik secara umum pada gel koloid. Keuntungan yang didapat dari metode sol-gel adalah prosesnya yang dapat berlangsung pada suhu kamar, sehingga tidak memerlukan energi dan biaya yang besar seperti yang dibutuhkan pada metode pelelehan.

#### **F. Sintering (Pembakaran Keramik)**

*Sintering* (pembakaran keramik) adalah suatu metode pemadatan material dari serbuk menjadi partikel yang menyatu satu sama lainnya dengan pemanasan suatu material (titik leleh), dan dapat menaikkan adhesi antara partikel ketika material tersebut dipanaskan (Anonim B, 2005). Pemanasan ini dilakukan dengan suhu tinggi supaya partikel-partikel halus saling beraglomerasi menjadi bahan padatan. Pemilihan temperatur sintering harus disesuaikan dengan besarnya tingkat energi permukaan (*surface energi*), distribusi ukuran butir dan dopan yang digunakan

selama proses *sintering*, serta harus disesuaikan dengan ketebalan dinding sampel yang akan *sintering*. Hampir semua bentuk keramik melalui proses pembakaran dengan temperatur tinggi sehingga dapat menghasilkan suatu tingkatan mikrostruktur yang diinginkan. Melalui proses *sintering* ini ditandai dengan adanya perubahan struktur mikro seperti pengurangan jumlah dan ukuran pori, pertumbuhan butir (*grain grown*), peningkatan *densitas* dan penyusutan (Ristic, 1989).

Penyusutan yang terjadi pada *sintering* tergantung pada *densitas* bahan sesaat sebelum mencapai harga *densitas* maksimum (*precompaction*). *Densitas* maksimum (*precompaction*) yang tidak seragam dalam sebuah sampel yang sama akan menyebabkan terjadinya penyusutan yang berbeda pula pada setiap tempat, sehingga akan menimbulkan keretakan (*cracking*) pada saampel (Vebrina, 2005). Pada Gambar 14 menunjukkan proses *sintering* dalam suatu sampel. Proses *sintering* dibagi menjadi 3 tahapan adalah tahapan awal, tahapan medium(pertengahan), dan tahapan akhir. Selama tahap awal, kontak titik antar partikel terus meningkat hingga membentuk pertumbuhan leher (*neck growth*). Pada tahap pertengahan, penggabungan antar butir terus terjadi sehingga membentuk saluran pori yang kontinu, rongga mulai hilang dari saluran silinder. Pada tahap akhir, saluran pori yang kontinu menghilang dan berubah bentuk menjadi pori-pori individu dan dapat dilihat pada Gambar 14 (Barsoum, 1997).



**Gambar 14.** Tahapan terbentuknya pertumbuhan leher (*neck growth*) dalam proses sintering.

## G. Karakterisasi Struktur Kristal dan Mikrostruktur

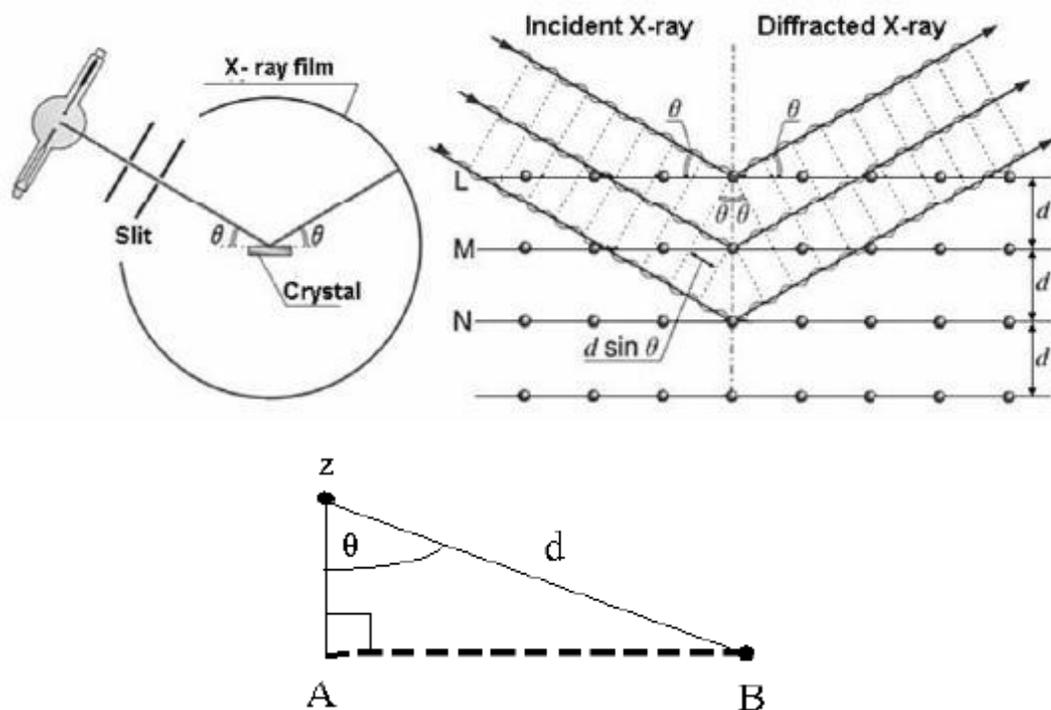
### 1. Difraksi Sinar-X (XRD)

Teknik difraksi sinar-x sangat penting untuk mengetahui sifat-sifat bahan seperti logam, keramik, polimer dan komposit. Teknik ini digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal pada sampel dan gambaran umum struktur kisi yaitu parameter kisi dan jenis struktur (Smallman, 1995). Adanya struktur kristal dapat diketahui dalam percobaan difraksi sinar-x.

Sinar-x memiliki panjang gelombang sekitar  $0,5-2,5 \text{ \AA}$  yang mendekati jarak antar atom (Hassen dan Chan, 1992). Pada proses difraksi sinar-x terjadi interaksi antara sinar-x dengan atom-atom pada bidang kristal sehingga dihasilkan interferensi yang konstruktif berupa puncak-puncak intensitas. Sinar-x yang dihamburkan, ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasenya sama. Berkas sinar yang saling

menguatkan ini yang disebut sebagai berkas difraksi. Fungsi difraksi sinar-X itu sendiri untuk menentukan geometri atau bentuk senyawa menggunakan sinar-X, selain itu juga berfungsi untuk menentukan struktur kristal, ukuran kristal (ukuran butir), dan berorientasi pada polikristal atau sampel bubuk padatan. Metode ini sering juga disebut *powder diffraction* (difraksi menggunakan serbuk/bubuk) yang dapat mengidentifikasi unsur yang belum diketahui dengan membandingkan data difraksi dan mencocokkannya dengan database yang dibuat oleh International Center for Diffraction Data (Anonim C, 2009).

Dari Gambar 15 menunjukkan adanya jarak yang harus dilewati oleh berkas sinar (dianggap  $AB + BC$ ),  $d$  sebagai jarak antar bidang,  $\theta$  sebagai sudut yang terbentuk oleh berkas sinar yang terhambur, atom-atom pada bidang (dianggap  $x$ ).



**Gambar 15.** Skema difraksi sinar-X oleh atom-atom kristal.

Dari gambar 15 dapat dilihat bahwa sinar yang menumbuk titik pada bidang pertama dan dihamburkan oleh atom  $x$ . Sinar datang yang kedua menumbuk bidang berikutnya dan dihamburkan oleh atom pada bidang berikutnya, sinar ini harus menempuh jarak  $AB + BC$ , bila kedua sinar tersebut paralel dan satu fasa (saling menguatkan). Jarak tempuh ini merupakan kelipatan ( $n$ ) dari panjang gelombang ( $\lambda$ ), sehingga dapat dituliskan ke dalam persamaan berikut

$$n\lambda = AB + BC \quad (1)$$

dari gambar diatas, dapat dilihat bahwa  $AB = d \sin \theta$  karena  $AB = BC$ , maka persamaan 1 akan berubah menjadi persamaan

$$n\lambda = 2 AB \quad (2)$$

Dari persamaan 1 disubstitusikan ke persamaan  $AB = d \sin \theta$ , maka akan didapatkan persamaan 3 yang biasanya dikenal dengan hukum Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Dengan  $n$  adalah orde difraksi ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),  $\lambda =$  panjang gelombang (nm),  $d$  adalah jarak antara bidang, dan  $\theta$  adalah sudut difraksi.

## **2. Scanning Electron Microscopy (SEM)**

*Scanning electron microscopy* (SEM) adalah suatu jenis mikroskop elektron yang menggambarkan permukaan sampel. Elektron akan berinteraksi dengan atom pada material yang membuat sampel menghasilkan sinyal yang mengandung informasi, seperti topografi permukaan sampel, komposisi, konduktivitas listrik, dan sifat lainnya yang terkait dengan sampel tersebut. SEM juga dilengkapi dengan sistem pencahayaan menggunakan radiasi elektron yang mempunyai daya pisah  $\lambda=200\text{\AA}$

sampai dengan 1 Å sehingga mikroskop elektron dapat difokuskan kedalam bentuk titik (spot) yang sangat kecil (orde 100 Å) atau dengan perbesaran sampai 100.000 kali. SEM mempunyai daya pisah sekitar 0,5 nm dengan perbesaran maksimum sekitar 500.000 kali (Griffin dan Riessen, 1991).

Secara sederhana, prinsip kerjanya hampir sama dengan mikroskop optik (MO), hanya saja SEM memiliki resolusi yang sangat tinggi dan kedalaman fokus dibandingkan dengan mikroskop optik, sehingga tekstur, morfologi, topografi serta tampilan permukaan sampel dapat dilihat dalam ukuran mikron. Keunggulan SEM terutama disebabkan oleh beragam sinyal yang dihasilkan oleh interaksi berkas elektron dengan sampel, deteksi dan pengolahan terhadap sinyal yang beragam

itu

menghasil

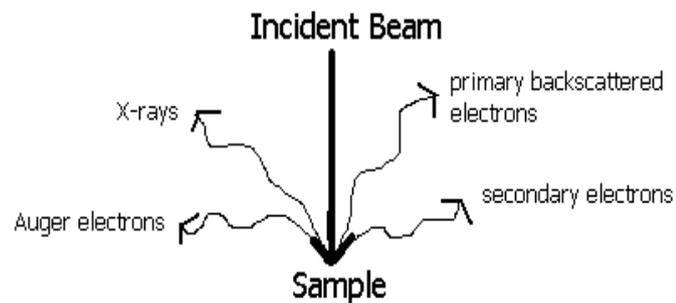
kan

berbagai

data,

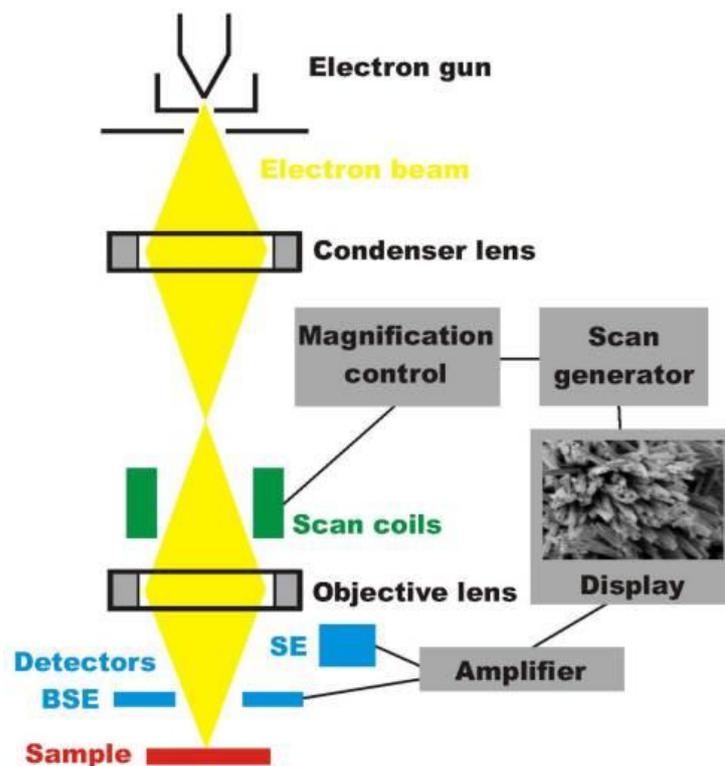
seperti

terlihat pada Gambar 16.



**Gambar 16.** Sinyal hasil interaksi berkas elektron dengan sampel.

Data atau tampilan yang diperoleh adalah data dari permukaan atau lapisan yang tebalnya sekitar  $20\ \mu\text{m}$  dari permukaan. Gambar permukaan yang diperoleh merupakan gambar topografi dengan semua tonjolan dan lekukan permukaan. Gambar topografi diperoleh dari penangkapan elektron sekunder yang dipancarkan oleh sampel. Sinyal elektron sekunder yang dihasilkan adalah dari titik pada permukaan yang selanjutnya ditangkap oleh secondary electron detector dan kemudian diolah dan ditampilkan pada layar CRT (TV). Scanning coil yang mengarahkan berkas elektron bekerja secara sinkron dengan pengarahannya pada tabung layar TV, sehingga didapatkan gambar permukaan sampel pada layar TV. Skema kerja alat SEM dapat dilihat pada Gambar 17.



**Gambar 17.** Skema kerja alat *scanning electron microscopy* (SEM).

Sinyal lain yang penting adalah elektron terhambur balik (*backscattered electron*) yang intensitasnya tergantung pada nomor atom yang ada pada permukaan sampel. Cara ini akan memberikan gambar yang menyatakan perbedaan unsur kimia, warna terang menunjukkan adanya unsur kimia yang lebih tinggi nomor atom.