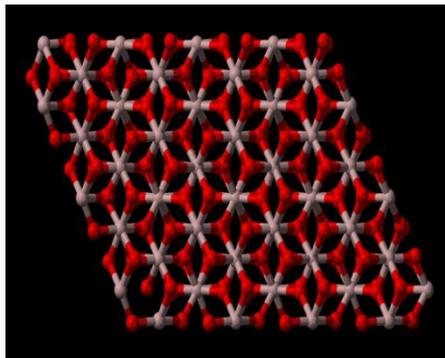


II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Alumina

Aluminium oksida (alumina) adalah senyawa kimia dari aluminium dan oksigen, dengan rumus kimia Al_2O_3 . Secara alami, alumina terdiri dari mineral korondum, dan memiliki bentuk kristal seperti ditunjukkan pada Gambar 2.1.

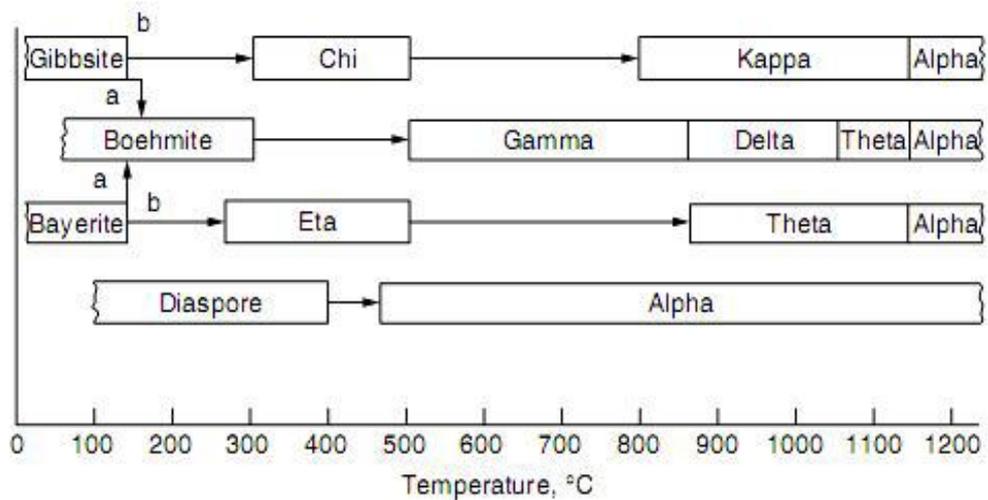


Gambar 2.1. Struktur kristal mineral korondum alumina (Hudson, *et al.*, 2002).

Senyawa ini termasuk dalam kelompok material aplikasi karena memiliki sifat-sifat yang sangat mendukung pemanfaatannya dalam beragam peruntukan. Senyawa ini diketahui merupakan insulator listrik yang baik, sehingga digunakan secara luas sebagai bahan isolator suhu tinggi, karena memiliki kapasitas panas yang besar (Xu, *et al.*, 1994). Alumina juga dikenal sebagai senyawa berpori sehingga dimanfaatkan sebagai adsorben (Ghababazade, *et al.*, 2007). Sifat lain dari alumina yang sangat mendukung aplikasinya adalah daya tahan terhadap

korosi (Mirjalili, *et al.*, 2011) dan titik lebur yang tinggi, yakni mencapai 2053-2072 °C (Budvari, 2001).

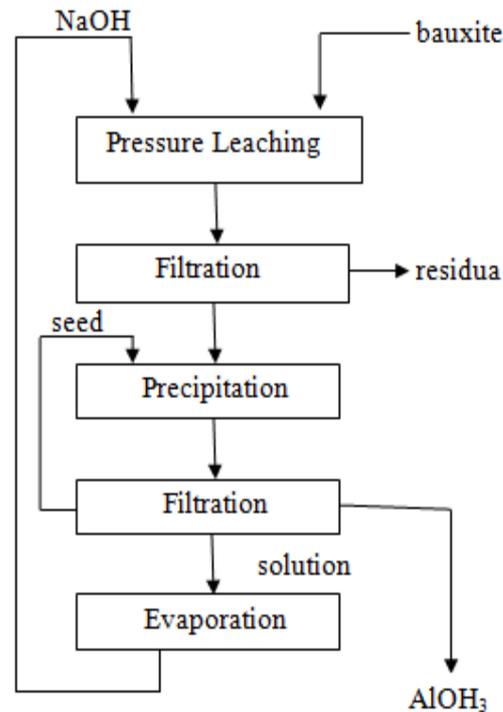
Secara umum alumina ditemukan dalam tiga fasa, yang dikenal sebagai γ , β , dan α alumina. Ketiga fasa di atas diketahui memiliki sifat-sifat yang berbeda, sehingga memiliki aplikasi yang khas (unik). Beta alumina (β -Al₂O₃) memiliki sifat tahan api yang sangat baik sehingga dapat digunakan dalam berbagai aplikasi keramik seperti pembuatan tungku *furnace* (Arribart and Vincent, 2001). Gamma alumina (γ -Al₂O₃) banyak digunakan sebagai material katalis, contohnya dalam penyulingan minyak bumi (Knozinger and Ratnasamy, 1978) dan digunakan dalam bidang otomotif (Satterfield, 1980; Gate, 1995). Alfa alumina (α -Al₂O₃) mempunyai struktur kristal heksagonal dengan parameter kisi $a = 4,7588$ dan $c = 12,9910$ nm. Alfa alumina banyak digunakan sebagai salah satu bahan refraktori dari kelompok oksida, karena bahan tersebut mempunyai sifat fisik, mekanik dan termal yang sangat baik (Mirjalili, *et al.*, 2011). Fasa paling stabil dari alumina adalah fasa Alfa alumina (α -Al₂O₃), dalam proses perlakuan termal α -Al₂O₃ diperoleh melalui transformasi fasa yang diawali dari Boehmite AlO(OH) yaitu: Boehmite \longrightarrow γ -alumina \longrightarrow δ -alumina \longrightarrow θ -alumina \longrightarrow β -alumina \longrightarrow α -alumina (Beitollahi, *et al.*, 2010). Secara lebih jelas transformasi fasa alumina ditunjukkan dalam Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Grafik transformasi fasa alumina (Yang, 2003).

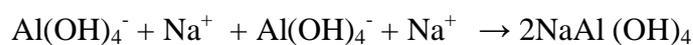
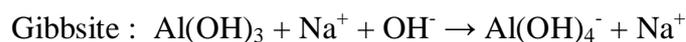
B. Metode Pembuatan Alumina

Karena memiliki aplikasi yang sangat luas, kebutuhan akan alumina terus meningkat, dan diperkirakan pada tahun 2013 kebutuhan alumina di dunia mencapai 280 juta ton (U.S. Geological Survey, 2013). Secara tradisional, alumina terdapat dalam mineral bauksit yang mengandung aluminium dalam bentuk hidroksida, yakni boehmet ($\text{AlO}(\text{OH})$) dan gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, dengan kadar sekitar 30-54%. Sebagai mineral alam, selain aluminium, bauksit juga mengandung berbagai pengotor, misalnya oksida besi, silika, dan mineral lempung. Karena komposisi tersebut, untuk mendapatkan alumina murni, bauksit harus diolah, dan salah satu metode pengolahannya adalah proses Bayer (Amira International, 2001), yang terdiri dari beberapa tahap seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Skema produksi alumina dengan proses Bayer (Ostbo, 2002).

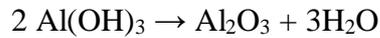
Dalam proses Bayer, bauksit dilebur dengan cara melarutkan bauksit menggunakan larutan natrium hidroksida (NaOH) panas, dengan suhu sekitar 170-180 °C. Hal ini dilakukan untuk mengubah oksida aluminium dalam bijih menjadi natrium aluminat {2NaAl (OH)₄}, menurut persamaan kimia:



Dalam proses di atas komponen lain dari bauksit tidak ikut terlarut, sehingga pengotor tersebut dapat dipisahkan dengan penyaringan. Campuran kotoran padat disebut lumpur merah. Awalnya, larutan alkali didinginkan, kemudian gas karbon dioksida dialirkan ke dalamnya, untuk mendapatkan endapan aluminium hidroksida berdasarkan reaksi:



Untuk mendapatkan alumina, endapan dipanaskan hingga 980 °C (kalsinasi), dimana aluminium hidroksida terurai melepaskan air sesuai dengan reaksi (International Aluminium Institute, 2000):



Dewasa ini telah dikembangkan beberapa cara untuk menghasilkan alumina dari bahan baku yang berbeda menggunakan beragam metode. Mirjalili, *et al.* (2011) mempelajari pembuatan alumina dari bahan baku aluminium isopropoksida (Al P) dan nonahydrate aluminium nitrat (Al N) sebagai template, Sodium bis-2ethylhexyl sulfosuccinate (Na(AOT)) dan Sodium dodecylbenzen sulfonat (SDB S) sebagai surfaktan, menggunakan metode sol-gel. Proses metode sol gel dalam penelitian ini dimulai dengan menyiapkan larutan dengan cara mencampur 0,5 M aluminium nitrat dengan aluminium isopropoksida secara bertahap hingga nisbah molar aluminium isopropoksida dan aluminium nitrat mencapai 3, lalu campuran diaduk hingga homogen. Larutan yang terbentuk diaduk selama 48 jam, setelah itu ditambahkan Sodium bis-2ethylhexyl sulfosuccinate (Na (AOT)) dan Sodium sulfonat dodecylbenzen (SDB S), kemudian larutan diaduk selama 1jam dan ditambahkan surfaktan. Larutan dipanaskan hingga 60°C dan diaduk terus-menerus selama proses penguapan hingga membentuk gel. Gel kemudian dipanaskan pada 90°C selama 8 jam. Gel kering kemudian dikalsinasi pada suhu kisaran 1000-1200°C, dan digerus menggunakan mortar dan pastel.

Sampel alumina yang diperoleh dari metode sol gel tersebut dikarakterisasi menggunakan BET, XRD, TGA, DSC, FTIR, dan SEM. Hasil BET menunjukkan bahwa dengan penambahan jumlah surfaktan maka ukuran partikel menurun sehingga luas permukaan meningkat. Hasil XRD menunjukkan bahwa fasa paling

stabil dari alpha alumina adalah pada suhu 1200 °C. Hasil TGA menunjukkan bahwa terjadi penurunan berat pada suhu dibawah 400 °C sebesar 3-4% dan pada suhu 400-750 °C sebesar 1%. Hasil DSC menunjukkan bahwa fasa gama alumina mulai terbentuk pada suhu 420 °C, fasa alfa alumina mulai terbentuk pada suhu 1035 °C. Hasil FTIR menunjukkan bahwa kedua surfaktan diserap oleh nanoalumina. Hasil SEM menunjukkan bahwa semakin banyak surfaktan yang digunakan, semakin kecil ukuran partikel alumina yang dihasilkan.

Tok, *et al.* (2006) mempelajari pembentukan alumina dengan metode *flame spray pyrolysis* menggunakan bahan baku anhydrous AlCl₃ sebagai prekursor, dan melaporkan bahwa alumina yang dihasilkan mempunyai partikel dengan ukuran nano. Proses pembuatan alumina dengan metode *flame spray* dimulai dengan menyuntikan bubuk AlCl₃ ke pistol api menggunakan pemanasan *chamber* gas nitrogen dengan suhu 300 °C. Dilakukan pirolisis pada suhu di bawah 2000 °C untuk mendapatkan nanoalumina, yang selanjutnya dikalsinasi pada suhu 1100 °C selama 2 jam secara bertahap dengan kenaikan suhu 10 °C/menit untuk menghilangkan air dan mengubah alumina menjadi kristal sempurna. Alumina yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan DSC, XRD, dan TEM. Karakterisasi dengan DSC menunjukkan bahwa pada suhu 760 °C terjadi perubahan fasa γ -Al₂O₃ menjadi α -Al₂O₃. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa untuk mengubah seluruh γ -Al₂O₃ menjadi α -Al₂O₃ sampel perlu dikalsinasi pada suhu di atas 1000°C. Karakterisasi sampel dengan XRD menunjukkan bahwa sebelum kalsinasi sampel terdiri dari campuran α -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃ dan setelah dikalsinasi pada suhu 1100 °C, hasil XRD menunjukkan bahwa sampel merupakan α -Al₂O₃ murni, dalam arti tidak mengandung γ -Al₂O₃

lagi. Karakterisasi dengan TEM menunjukkan bahwa sampel sebelum kalsinasi memiliki ukuran partikel adalah 10-30 nm, sementara setelah dikalsinasi pada suhu 1100°C ukuran sampel menjadi 50-100 nm. Perubahan ukuran partikel ini mengindikasikan bahwa tiga dan empat butir tumbuh menjadi satu partikel fasa alfa alumina setelah kalsinasi dan bentuk partikelnya menjadi lebih bulat dari sebelum dikalsinasi.

Al-Mamun, *et al.* (2011) mempelajari pembentukan alumina dengan metode *laser ablation* menggunakan bahan baku crystal corundum, dan melaporkan bahwa alumina yang dihasilkan mempunyai partikel dengan ukuran nano. Proses metode *laser ablation* dimulai dengan menyiapkan target kristal korondum iradiasi yang memiliki dimensi 10mm × 10mm × 4mm dengan kemurnian 99,9%. Semua percobaan ablasi dilakukan pada suhu kamar pada tekanan atmosfer dalam air suling, menggunakan pembangkit sinar laser *Low Power Thermal Sensor* (Ophir; Model 7Z01560) yang dilengkapi dengan laser power meter (Ophir Vega Model). Target kristal ditempatkan dalam wadah berisi 20 ml air suling, dan dilengkapi dengan pemusing listrik dengan kecepatan rotasi 0-100 rpm. Dalam percobaan, kecepatan rotasi yang digunakan adalah 40 rpm. Tujuan rotasi adalah untuk memastikan sampel dikenai iradiasi secara seragam dan menggerakkan air untuk mendorong difusi partikel alumina yang dihasilkan. Sinar laser mengenai target dengan sudut yang diatur menggunakan bantuan kaca, dan iradiasi dilangsungkan selama 1-2 jam. Setelah alat dan bahan telah siap kemudian dilakukan pengukuran daya laser. Pengukuran ini dilakukan sebelum dan sesudah percobaan dan titik pengukuran berada di bawah lensa setelah dikenai cahaya laser. Pengukuran ini dilakukan untuk memastikan jumlah daya laser yang

sebenarnya bertabrakan dengan target yang berbeda dari jumlah daya laser yang dipancarkan dari sumber karena sinar laser sebelumnya telah mengenai cermin dan udara atau debu. Sampel alumina yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan XRD, TEM dan SEM. Hasil karakterisasi dengan XRD dan TEM menunjukkan bahwa yang dihasilkan adalah α -Al₂O₃ dengan ukuran partikel 9,3 nm. Sedangkan hasil SEM menunjukkan bahwa perlakuan sintering mempengaruhi ukuran sampel dan bentuk partikel dari sampel alumina yang dihasilkan, semakin tinggi suhu sintering maka ukuran partikel semakin besar dan bentuknya semakin bulat.

Pathak, *et al.* (2002) mempelajari pembuatan alumina dengan metode *combustion synthesis* dengan bahan baku aluminium nitrat dan asam sitrat dengan pH yang berbeda. Proses pembuatan alumina dengan metode ini dimulai dengan membuat larutan induk yang terdiri dari campuran larutan aluminium nitrat dengan asam sitrat, selanjutnya campuran dinetralkan (pH 7) dengan menggunakan amonia. Untuk percobaan, dari larutan induk dibuat larutan dengan pH yang berbeda, yakni 2, 4, 6 dan 10 dengan menambahkan larutan amonia atau larutan asam nitrat. Kemudian larutan yang telah terbentuk dipanaskan sampai kering menggunakan sinar inframerah, yang diarahkan dari bagian atas larutan, hingga diperoleh gel berwarna hitam kering, dan akhirnya berubah menjadi alumina berupa serbuk halus dalam bentuk menyerupai busa.

Sampel alumina yang terbentuk dari metode ini dikarakterisasi menggunakan TEM, XRD dan TGA. Dari hasil analisis dengan TEM menunjukkan bahwa sampel alumina yang diperoleh memiliki ukuran partikel 1 μ m. Dari hasil

karakterisasi menggunakan XRD diketahui bahwa sampel yang dikalsinasi pada suhu 700 °C membentuk fasa delta dan gamma alumina, dan pada suhu 1200 °C membentuk fasa tunggal alfa alumina. Hasil analisis dengan TGA menunjukkan bahwa puncak endotermik muncul pada suhu 300 °C dan puncak eksotermik muncul pada suhu 470 °C.

Hosseini, *et al.* (2011) memproduksi gamma alumina (γ -Al₂O₃) dari kaolin. Bubuk kaolin dikalsinasi pada suhu 800°C selama 2 jam dalam tanur listrik untuk melonggarkan komponen alumina. Lalu, bubuk kaolin dicampurkan dengan larutan H₂SO₄. Campuran bubuk kaolin dan asam (250 mL) dimasukkan ke dalam labu reaksi 500 mL. Labu reaksi dilengkapi dengan pendingin refluks, dan campuran dicampur dengan pengaduk magnetik selama 18 jam. Suhu pada saat pencampuran berlangsung adalah 70°C. Setelah campuran kaolin dan asam telah tercampur, selanjutnya larutan didinginkan sampai suhu kamar dan disaring untuk menghilangkan residu, yang terdiri dari silika. Larutan tersebut kemudian ditetesi dengan larutan etanol 6,0 mL/menit hingga larutan mencapai 600 mL sambil terus diaduk dengan pengaduk magnetik. Endapan dicuci lagi dengan etanol dan dengan air suling kemudian dikeringkan pada suhu 70 °C selama 10 jam. Endapan dikalsinasi pada 900 °C selama 2 jam dalam tanur listrik.

Sampel yang dihasilkan dari metode ini kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, dan SEM. Hasil analisis dengan XRD menunjukkan bahwa fasa gamma alumina terbentuk pada suhu 900 °C dengan lama kalsinasi selama 2 jam. Hasil analisis dengan FTIR menunjukkan bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa

gamma alumina. Hasil analisis dengan SEM menunjukkan bahwa ukuran sampel alumina yang terbentuk adalah 0,5-0,9 μm .

Kim, *et al.* (2005) memproduksi alumina dengan metode hidrolisis dari bahan baku alkil karboksilat yang digunakan sebagai *chemical template*. Air digunakan sebagai pelarut pada proses hidrolisis dari aluminium alkoksida. Proses dalam pembuatan alumina dengan metode ini diawali melarutkan sumber aluminium dan surfaktan secara terpisah di *sec-butyl alcohol*, setelah itu dua larutan tersebut dicampur. Kemudian air perlahan-lahan ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran pada tingkat 1 ml/menit hingga menghasilkan endapan putih. Suspensi yang dihasilkan ini kemudian diaduk selama 24 jam. pH larutan reaktan diatur menggunakan larutan HNO_3 1M. Hasilnya kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama 48 jam. Setelah itu dikalsinasi selama 3 jam pada suhu 450°C . Rasio molar dari campuran reaksi ini adalah $1\text{Al}(\text{detik-BuO})_3 : 0.2\text{C}17\text{H}_35\text{COOH} : 0.04\text{NaOH} : 5\text{ detik-BuOH} : 4-50\text{H}_2\text{O}$ (dalam tepat 1 M HNO_3). Alumina disiapkan menggunakan asam stearat sebagai template disebut sebagai MA. Sebagai perbandingan, sampel alumina lainnya disiapkan dengan metode hidrotermal. Prosedur keseluruhan mirip dengan prosedur yang diuraikan di atas, dengan pengecualian non-template yang dibantu sintesis dan persiapan suhu 80°C . Bahan yang dihasilkan ini disebut sebagai HA.

Sampel alumina yang dihasilkan dari metode ini dikarakterisasi menggunakan DTA, TEM dan XRD. Hasil karakterisasi menggunakan DTA menunjukkan bahwa terdapat tiga puncak yang terbentuk pada suhu 110, 220, dan 330°C , dimana puncak pertama menunjukkan menguapnya air dari sampel, puncak kedua

menunjukkan titik dimulainya perubahan fasa dari alumunium hidroksida menjadi fasa alumina aktif dan molekul organik dan puncak ketiga menunjukkan asam stearic dan dehydroxylation dari sampel. Hasil karakterisasi dengan TEM menunjukkan bahwa sampel yang dihasilkan berukuran 20nm. Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan bahwa pada suhu 25 °C fasa yang terbentuk adalah fasa bayerite dan boehmite, pada suhu 250-420 °C fasa yang terbentuk fasa gamma alumina dan pada suhu 450 °C yang terbentuk masih fasa gamma alumina.

C. Metode Elektrokimia

Metode elektrokimia adalah metode yang didasarkan pada reaksi redoks, yakni gabungan dari reaksi reduksi dan oksidasi, yang berlangsung pada elektroda yang sama atau berbeda dalam suatu sistem elektrokimia. Sistem elektrokimia meliputi sel elektrokimia dan reaksi elektrokimia. Sel elektrokimia yang menghasilkan listrik karena terjadinya reaksi spontan di dalamnya disebut sel galvani. Sedangkan sel elektrokimia di mana reaksi tak-spontan terjadi di dalamnya disebut sel elektrolisis. Peralatan dasar dari sel elektrokimia adalah dua elektroda yang umumnya konduktor logam yang dicelupkan ke dalam elektrolit konduktor ion (yang dapat berupa larutan maupun cairan) dan sumber arus. Karena didasarkan pada reaksi redoks, pereaksi utama yang berperan dalam metode ini adalah elektron yang di pasok dari suatu sumber listrik. Sesuai dengan reaksi yang berlangsung, elektroda dalam suatu sistem elektrokimia dapat dibedakan menjadi katoda, yakni elektroda di mana reaksi reduksi (reaksi katodik) berlangsung dan anoda di mana reaksi oksidasi (reaksi anodik) berlangsung (Atkins, 1999).

Metode elektrokimia telah banyak digunakan untuk menghasilkan material yang berukuran nano atau nanomaterial. Secara umum metode ini dikenal sebagai metode elektrosintesis. Teknik atau metode elektrosintesis adalah suatu cara untuk mensintesis atau membuat dan atau memproduksi suatu bahan yang didasarkan pada teknik elektrokimia. Pada metode ini terjadi perubahan unsur atau senyawa kimia menjadi senyawa yang sesuai dengan yang diinginkan. Penggunaan metode ini oleh para peneliti dalam mensintesis bahan didasarkan oleh berbagai keuntungan yang ditawarkan seperti peralatan yang diperlukan sangat sederhana, yakni terdiri dari dua atau tiga batang elektroda yang dihubungkan dengan sumber arus listrik, potensial elektroda dan rapat arusnya dapat diatur sehingga selektivitas dan kecepatan reaksinya dapat ditempatkan pada batas-batas yang diinginkan melalui pengaturan besarnya potensial listrik serta tingkat polusi sangat rendah dan mudah dikontrol. Dari keuntungan yang ditawarkan menyebabkan teknik elektrosintesis lebih menguntungkan dibandingkan metode sintesis secara konvensional, yang sangat dipengaruhi oleh tekanan, suhu, katalis dan konsentrasi (Suwarso, dkk, 2003).

Dewasa ini, salah satu aplikasi metode elektrosintesis yang terus dikembangkan adalah pembuatan berbagai bahan nanopartikel. Fajaroh, dkk (2010) menghasilkan nanopartikel magnetite menggunakan metode elektrokimia. Dari metode ini diperoleh nanopartikel magnetite dengan ukuran 20 nm dan bersimetri bola. Walaupun dari analisis XRD diketahui bahwa hasil sintesis masih mengandung *impurities* FeOOH yang merupakan fase antara pada pembentukan magnetite, namun satu hal penting yang patut dikedepankan adalah bahwa hasil

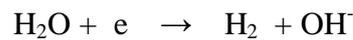
sintesis tersebut bebas surfaktan, karena tidak ditambahkan surfaktan pada proses sintesis seperti pada kebanyakan metode sintesis lainnya. Nur, dkk (2013) memproduksi nano *Hydroxyapatite* menggunakan metode elektrokimia. Bahan yang digunakan adalah $\text{Ca}^{2+}/\text{EDTA}/\text{PO}_4$. Dari metode ini diperoleh nano *Hydroxyapatite* dengan ukuran 19-143 nm.

Penerapan metode elektrosintesis untuk pembuatan alumina yang digagas dalam penelitian ini didasarkan pada reaksi elektrokimia berikut ini.

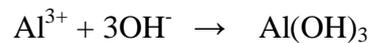
Reaksi anodik:



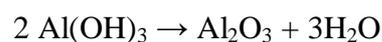
Reaksi katodik:



Ion Al^{3+} yang selanjutnya bereaksi dengan OH^- menghasilkan $\text{Al}(\text{OH})_3$ sesuai dengan persamaan reaksi;



$\text{Al}(\text{OH})_3$ jika dipanaskan akan menghasilkan alumina berdasarkan reaksi:



Selain melibatkan reaksi yang sangat sederhana, metode elektrosintesis ini juga memiliki berbagai kelebihan lain. Metode ini memiliki sejumlah keuntungan dibanding metode konvensional lainnya. Keuntungan pertama adalah tidak memerlukan senyawa aluminium sebagai bahan baku, sehingga lebih murah dari sudut pandang bahan baku yang diperlukan. Keuntungan lainnya adalah prosesnya yang sangat sederhana, yakni hanya memerlukan perangkat

elektrokimia yang sederhana untuk melangsungkan reaksi elektrolisis logam aluminium menghasilkan ion aluminium.

Dalam penerapannya, proses elektrokimia diketahui dipengaruhi oleh berbagai faktor, di antaranya adalah pH dan potensial. Sebagai contoh Araoyinbo, *et al.* (2010) menggunakan metode elektrokimia untuk memproduksi alumina dengan ukuran nano. Potensial yang digunakan selama proses elektrokimia adalah 20V-80V. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa besarnya potensial yang digunakan dalam proses elektrokimia mempengaruhi ukuran partikel dan *current density* alumina yang terbentuk. Pada potensial 20V diperoleh ukuran partikel sebesar 55nm dan rapat arus (*current density*) $2A/cm^2$ - $4A/cm^2$. Pada potensial 40V diperoleh ukuran partikel sebesar 95nm dan *current density* $4A/cm^2$ - $6A/cm^2$. Pada potensial 60V diperoleh ukuran partikel sebesar 125nm dan *current density* $6A/cm^2$ - $8A/cm^2$. Pada potensial 80V diperoleh ukuran partikel sebesar 240nm dan *current density* $8A/cm^2$ - $10A/cm^2$. Basuki, dkk (2009) memproduksi serbuk itrium dengan metode elektrolisis (elektrokimia) dengan variasi pH (4, 5, dan 6) dan variasi potensial (5-10V). Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa semakin besar potensial dan pH yang digunakan maka kadar itrium dan berat itrium yang dihasilkan akan semakin besar, dan sebaliknya. Atas dasar ini, dalam penelitian ini serangkaian percobaan akan dilakukan pada pH dan potensial yang berbeda, untuk melihat pengaruhnya terhadap karakteristik alumina yang dihasilkan serta kaitannya dengan perubahan fasa dan konduktivitas termal alumina yang dihasilkan.

D. Karakterisasi Alumina

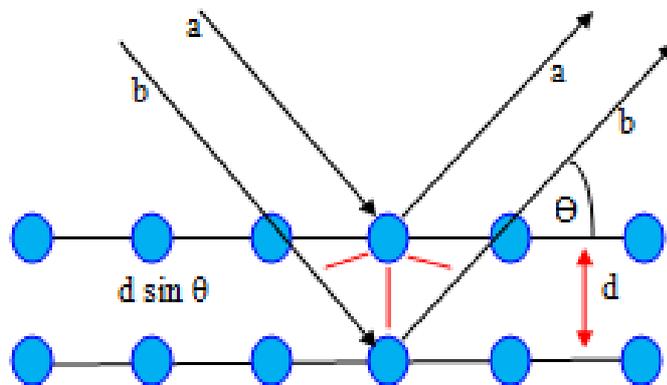
Seperti telah dijelaskan sebelumnya, alumina ditemukan dalam tiga fasa, dan atas dasar ini, alumina pada umumnya dikarakterisasi dengan teknik XRD. Di samping fasa, karakteristik penting lainnya adalah gugus fungsi yang terkandung dalam alumina yang dapat diketahui melalui analisis sampel dengan FTIR, dan morfologi permukaan, yang dapat dievaluasi menggunakan SEM. Salah satu penggunaan alumina adalah sebagai isolator panas, sehingga konduktivitas panas merupakan sifat alumina yang juga harus ditentukan.

1. Karakterisasi dengan Difraksi Sinar- X (XRD)

Sejarah penemuan XRD pertama kali terjadi pada tahun 1895, Roentgen (Wilhelm Conrad Roentgen, Jerman, 1845-1923), seorang profesor fisika dan rektor Universitas Wuerzburg di Jerman dengan sungguh-sungguh melakukan penelitian tabung sinar katoda. Ia membungkus tabung dengan suatu kertas hitam agar tidak terjadi kebocoran fotoluminesensi dari dalam tabung ke luar. Lalu ia membuat ruang penelitian menjadi gelap. Pada saat membangkitkan sinar katoda, ia mengamati sesuatu yang di luar dugaan. Pelat fotoluminesensi yang ada di atas meja mulai berpendar di dalam kegelapan. Walaupun dijauhkan dari tabung, pelat tersebut tetap berpendar. Dijauhkan sampai lebih 1m dari tabung, pelat masih tetap berpendar. Roentgen berpikir pasti ada jenis radiasi baru yang belum diketahui terjadi di dalam tabung sinar katoda dan membuat pelat fotoluminesensi berpendar. Radiasi ini disebut sinar-x yang maksudnya adalah radiasi yang belum diketahui.

Hasil penelitiannya membahas permasalahan yang terkait dengan perjalanan gelombang cahaya melalui periodik dan susunan kristalin partikel. Kemudian dari penelitian ini ditarik kesimpulan bahwa sinar elektromagnetik yang jauh lebih pendek dari sinar-x seharusnya akan menyebabkan semacam fenomena difraksi atau interferensi dan bahwa kristal akan memberikan semacam media (James, 2007).

Sinar-x adalah gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0,5-2,5 Å. Sinar-x dihasilkan dari tumbukan elektron berkecepatan tinggi dengan logam sebagai sasarannya. Oleh karena itu, suatu tabung sinar-x harus mempunyai suatu sumber elektron, voltase tinggi, dan logam sasaran (Warren, 1996). Prinsip dasar teknik XRD ditunjukkan dalam Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Skema alat XRD (Smallman and Bishop, 2000).

Secara umum teknik difraksi sinar-x digunakan untuk mengetahui kristalinitas dari suatu bahan seperti logam, keramik, polimer, dan komposit, dalam arti apakah suatu material memiliki fasa amorf atau kristal. Untuk bahan kristal, teknik ini juga menghasilkan informasi tentang struktur kristal, berupa parameter kisi dan jenis struktur (Smallman and Bishop, 2000). Penentuan

struktur kristal dengan teknik sinar x didasarkan pada hukum Bragg, yang secara matematis dinyatakan dengan:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

dengan:

n bilangan bulat 1, 2, 3

λ adalah panjang gelombang sinar-x

d adalah jarak antar bidang

θ adalah sudut difraksi (Scintag, 1999).

Hukum Bragg menyatakan bahwa perbedaan lintasan berkas difraksi sinar-x harus merupakan kelipatan panjang gelombang. Secara umum pada proses difraksi sinar-x, apabila suatu bahan dikenai sinar-x maka intensitas sinar-x yang ditransmisikan lebih kecil dari intensitas sinar datang. Hal ini disebabkan adanya penyerapan oleh bahan dan juga penghamburan oleh atom-atom dalam material tersebut. Berkas sinar yang dihantarkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasenya sama. Berkas sinar-x yang saling menguatkan disebut sebagai berkas difraksi. Persyaratan yang harus dipenuhi agar berkas sinar-x yang dihamburkan merupakan berkas difraksi inilah yang kemudian dikenal sebagai Hukum Bragg.

Telah banyak penelitian yang menggunakan XRD sebagai alat karakterisasi yang digunakan untuk mempelajari perubahan fasa dari suatu material. Seperti Al-Mamun, *et al.* (2011) mempelajari pembentukan nanoalumina dengan metode *laser ablation* menggunakan bahan baku crystal corondum. Dari hasil

karakterisasi dengan XRD diketahui bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa α -alumina, setelah mengalami proses sintering pada suhu 1200 °C.

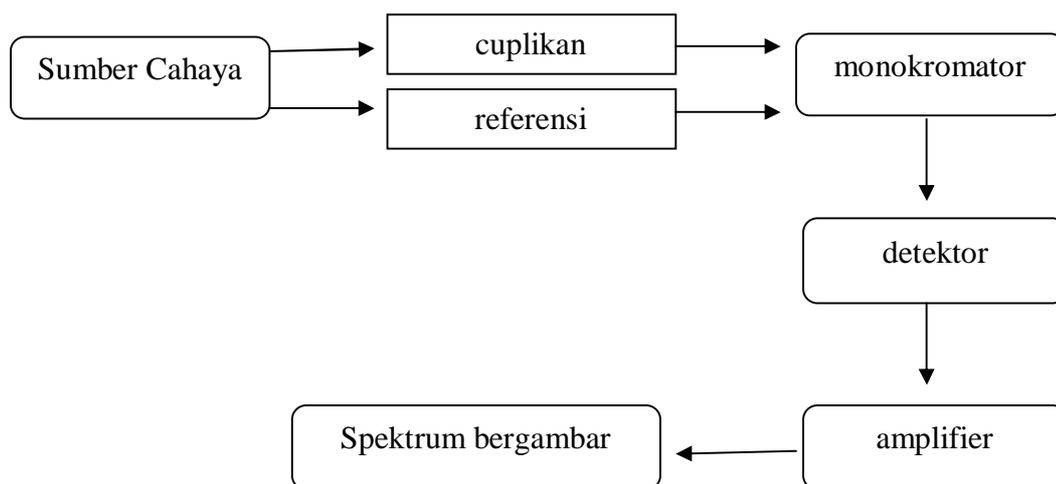
Kim, *et al.* (2005) memproduksi alumina dengan metode hidrolisis dari bahan baku alkil karboksilat yang digunakan sebagai *chemical template*. Air digunakan sebagai pelarut pada proses hidrolisis dari aluminium alkoksida. Dari hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa pada suhu 25 °C fasa yang terbentuk adalah fasa bayerite dan boehmite, pada suhu 250-420 °C fasa yang terbentuk masih fasa gamma alumina dan pada suhu 450 °C yang terbentuk adalah fasa gamma alumina. Atas dasar inilah, maka pada penelitian ini digunakan XRD sebagai alat karakterisasi yang digunakan untuk mempelajari perubahan fasa yang terjadi pada alumina yang terbentuk dari metode elektrokimia.

2. Karakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Seperti lazimnya senyawa kimia, sifat-sifat alumina juga sangat ditentukan oleh sejumlah karakteristiknya. Salah satu sifat mendasar alumina adalah gugus fungsi, yang dapat diketahui melalui analisis sampel dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

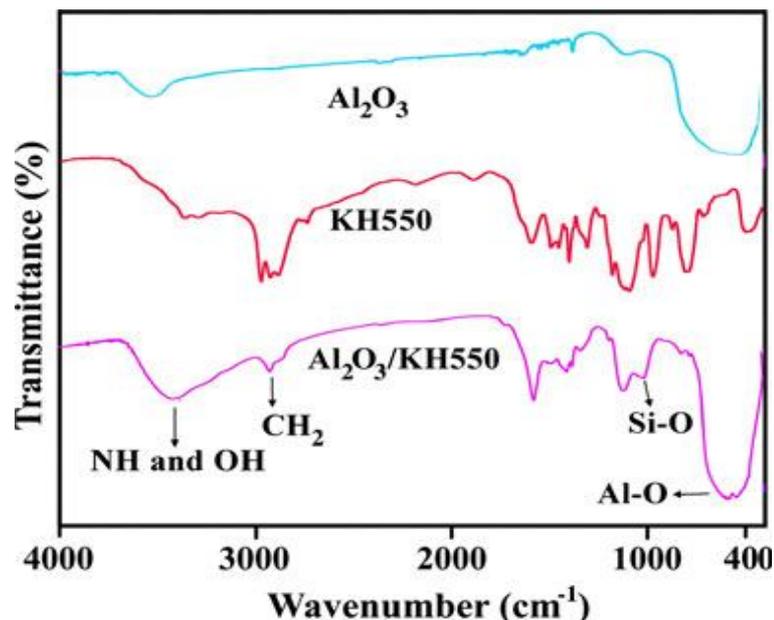
Metode FTIR pada prinsipnya adalah teknik spektroskopi yang didasarkan pada terjadinya vibrasi molekul akibat penyerapan energi, yang dalam hal ini adalah sinar infra merah. Penyerapan energi ini akan mengakibatkan molekul (gugus fungsi) bervibrasi dengan berbagai cara yakni, vibrasi ulur (*stretch*) meliputi vibrasi ulur simetri dan vibrasi ulur asimetri. Selain itu terdapat vibrasi bengkokan (*bending*) meliputi vibrasi goyangan (*rocking*), guntingan (*scissoring*), kibasan (*wagging*) dan vibrasi pelintiran (*twisting*) (Utama, 2009). Jenis vibrasi ini

tergantung pada energi ikat dalam suatu gugus fungsi, sehingga akan memberi sinyal pada tingkat atau besaran energi yang berbeda, yang dalam FTIR dinyatakan dalam bentuk bilangan gelombang. Berikut ini merupakan skema kerja FTIR yang ditunjukkan dalam Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Skema kerja spektrofotometer FTIR (Khasanah, 2006).

Dengan sifatnya tersebut, FTIR dapat memberikan informasi tentang jenis gugus fungsi dalam sebuah senyawa, termasuk alumina. Pemanfaatan teknik FTIR untuk mempelajari fungsionalitas alumina telah dilaporkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Zivar, *et al.* (2012) yang menyatakan bahwa sampel nanopartikel alumina dan modifikasi permukaan sampel nanopartikel memiliki gugus fungsi seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Hasil FTIR nanopartikel alumina dan modifikasi permukaan nanopartikel alumina (Zivar, *et al.*, 2012).

Gambar di atas menunjukkan bahwa sampel nanopartikel alumina terdiri dari gugus fungsi asam amik dan grup karboksil pada bilangan gelombang 2600-3500 cm^{-1} , C-N pada bilangan gelombang 1770 cm^{-1} , C-O pada bilangan gelombang 1720 cm^{-1} , C-N pada bilangan gelombang 1373 cm^{-1} , Al-O-Al pada bilangan gelombang 400-800 cm^{-1} .

3. Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy dispersive X-Ray Spectrometer (SEM-EDS)*

Teori SEM pertama kali dipublikasikan oleh fisikawan Jerman dr. Max Knoll pada tahun 1935, meskipun fisikawan Jerman lainnya Dr. Manfred von Ardenne mengklaim dirinya telah melakukan penelitian suatu fenomena yang kemudian disebut SEM hingga tahun 1937. Mungkin karena itu, tidak satu pun dari keduanya mendapatkan hadiah nobel untuk penemuan itu.

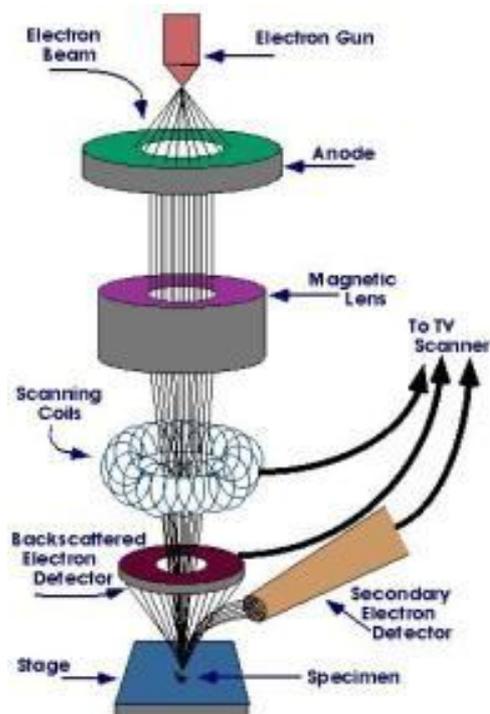
Pada tahun 1942 tiga orang ilmuwan Amerika yaitu Dr. Vladimir Kosma Zworykin, Dr. James Hillier, dan Dr. Snijder, berhasil merancang sebuah

mikroskop elektron metode pemindaian (SEM) dengan resolusi hingga 50 nm atau magnifikasi 8.000 kali. Sebagai perbandingan SEM modern sekarang ini mempunyai resolusi hingga 1 nm atau pembesaran 500.000 kali. Mikroskop elektron cara ini memfokuskan sinar elektron (*electron beam*) di permukaan objek dan mengambil gambarnya dengan mendeteksi elektron yang muncul dari permukaan objek (McMullan, 2006).

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu jenis mikroskop elektron yang dapat menggambarkan permukaan sampel. Dalam proses kerjanya alat ini memanfaatkan interaksi elektron berenergi tinggi dengan permukaan sampel. Elektron berenergi tinggi ini dihasilkan dari suatu filamen yang dipanaskan hingga suhu tinggi, dan arus elektron tersebut akan berinteraksi dengan atom di permukaan sampel. Interaksi ini akan menghasilkan pantulan elektron secara inelastis maupun elastis. Pantulan inelastis ini akan menghasilkan sinyal, yakni elektron sekunder. Elektron sekunder memberikan informasi topografi permukaan. Pantulan elastis akan menghasilkan dua sinyal, yakni berupa *backscattered electron* dan karakteristik sinar X. Elektron *Backscattered* memberikan informasi mengenai komposisi dari sampel dan informasi permukaan sampel. Karakteristik X-ray radiasi-hasil Mikroanalisis dan distribusi unsur-unsur sampel yang diberikan (Goldstein, *et al.*, 1991).

SEM dilengkapi dengan sistem pencahayaan yang menggunakan energi radiasi elektron yang memiliki daya pisah $\lambda = 200 \text{ \AA}$ sampai dengan 1 \AA , sehingga mikroskop elektron dapat difokuskan ke dalam bentuk titik (spot) yang sangat kecil dengan ukuran mencapai orde 100 \AA atau dengan pembesaran 100.000 kali.

Selain itu SEM juga memiliki daya pisah sekitar 0,5 nm dengan perbesaran maksimum sekitar 500.000 kali (Griffin and Reissen, 1991). Secara umum skema alat *Scanning Electron Microscopy* ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Skema alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Griffin and Reissen, 1991).

Prinsip kerja dari alat *Scanning Microscopy* di atas adalah dengan menembakkan sinar elektron melalui sebuah pistol elektron kemudian sinar elektron tersebut dipercepat dengan anoda. Selanjutnya lensa magnetik memfokuskan elektron menuju ke sampel. Sinar elektron yang terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor (CRT) (Wagiyo dan Handayani, 1997).

Telah banyak penelitian yang menggunakan SEM sebagai alat karakterisasi yang bertujuan untuk mengetahui ukuran sampel yang dihasilkan, seperti Vollath

(2007) menggunakan SEM untuk melihat ukuran sampel yang dihasilkan dari metode *plasma synthesis*. Dari hasil karakterisasi tersebut diketahui bahwa ukuran sampel alumina yang dihasilkan dari metode plasma adalah 10 nm. Hosseini *et al.* (2011) menggunakan SEM untuk mengetahui ukuran butir dari gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) yang dihasilkan dengan metode sol gel. Dari hasil karakterisasi menggunakan SEM diketahui bahwa ukurannya adalah 0,5-0,9 μm .

Pada umumnya, karakterisasi dengan SEM digabung dengan analisis EDX. EDX didasarkan pada analisis spektral radiasi sinar-X karakteristik yang dipancarkan dari atom sampel pada iradiasi dengan berkas elektron difokuskan dari SEM. Sinar X ditembakkan pada posisi yang ingin kita ketahui komposisinya. Maka setelah ditembakkan pada posisi yang diinginkan akan muncul puncak-puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung di dalamnya. Dengan EDX dapat dibuat sebuah *elemental mapping* (pemetaan elemen) dengan memberikan warna berbeda-beda dari masing-masing elemen di permukaan bahan. EDX bisa digunakan untuk menganalisa secara kuantitatif dari persentase masing-masing elemen (Middleton, 1999).

3. Karakterisasi PSA (*Particle Size Analyzer*)

Ada beberapa cara yang bisa digunakan untuk mengetahui ukuran suatu partikel yaitu:

1. Metode ayakan (*Sieve analyses*)
2. *Laser Diffraction (LAS)*
3. Metode sedimentasi
4. *Electronical Zone Sensing (EVS)*

5. Analisa gambar (mikrografi)
6. Metode kromatografi
7. Ukuran aerosol submikron dan perhitungan

Sieve analyses (analisis ayakan) dalam dunia farmasi sering kali digunakan dalam bidang mikromeritik, yaitu ilmu yang mempelajari tentang ilmu dan teknologi partikel kecil. Metode yang paling umum digunakan adalah analisa gambar (mikrografi). Metode ini meliputi metode mikroskopi dan metode holografi. Alat yang sering digunakan biasanya SEM, TEM dan AFM. Namun seiring dengan berkembangnya ilmu pengetahuan yang lebih mengarah ke era nanoteknologi, para peneliti mulai menggunakan *Laser Ablation Spectroscopy (LAS)*. Metode ini dinilai lebih akurat bila dibandingkan dengan metode analisa gambar maupun metode ayakan (*sieve analyses*), terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer maupun submicron (Lusi, 2011).

Contoh alat yang menggunakan metode *LAS* adalah *particle size analyzer (PSA)*.

Metode *LAS* bisa dibagi dalam dua metode:

1. Metode basah: metode ini menggunakan media pendispersi untuk mendispersikan material uji.
2. Metode kering: metode ini memanfaatkan udara atau aliran udara untuk melarutkan partikel dan membawanya ke *sensing zone*. Metode ini baik digunakan untuk ukuran yang kasar, dimana hubungan antarpartikel lemah dan kemungkinan untuk beraglomerasi kecil.

Pengukuran partikel dengan menggunakan *PSA* biasanya menggunakan metode basah. Metode ini dinilai lebih akurat jika dibandingkan dengan metode kering

ataupun pengukuran partikel dengan metode ayakan dan analisa gambar, terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer dan submicron yang biasanya memiliki kecenderungan aglomerasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam media sehingga partikel tidak saling beraglomerasi (menggumpal). Dengan demikian ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu hasil pengukuran dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel. Beberapa analisa yang dilakukan, antara lain:

1. Menganalisa ukuran partikel.
2. Menganalisa nilai zeta potensial dari suatu larutan sampel
3. Mengukur tegangan permukaan dari partikel *clay* bagi industri keramik dan sejenisnya. Dimana hal ini akan berpengaruh pada struktur lapisan *clay*. Struktur lapisan *clay* ini sangat berpengaruh pada metode *slip casting*.
4. Mengetahui zeta potensial coagulant untuk proses coagulasi partikel pengotor bagi industri WTP (*Water Treatment Plant*)
5. Mengetahui ukuran partikel tegangan permukaan dari densitas pada emulsi yang digunakan pada produk-produk industri *beverage* (Rusli,2011).

3. Karakterisasi Konduktivitas Termal

Salah satu aplikasi alumina adalah sebagai bahan isolator panas. Sifat materi yang berkaitan dengan panas ini umumnya dinyatakan dalam tiga sifat, yakni konduksi, radiasi, dan konveksi. Sebagai bahan isolator, konduktivitas panas merupakan sifat yang sangat penting karena merupakan ukuran kemampuan bahan untuk mencegah aliran panas. Pengukuran konduktivitas panas didasarkan pada

hubungan dasar untuk proses perpindahan yang diusulkan oleh J.B.J Fourier, yang secara garis besar dapat dijelaskan sebagai berikut:

$$\frac{Q}{t} = k A \frac{(T_1 - T_2)}{l}$$

Keterangan:

Q = kalor (J)

t = waktu (s)

k = nilai konduktivitas termal (W/m K)

A = luas penampang (m²)

T₁-T₂ = perbedaan suhu (K)

l = panjang (m)

Dimana rumusan untuk menghitung kalor (Q) dituliskan dalam persamaan berikut:

$$Q = m c \Delta T$$

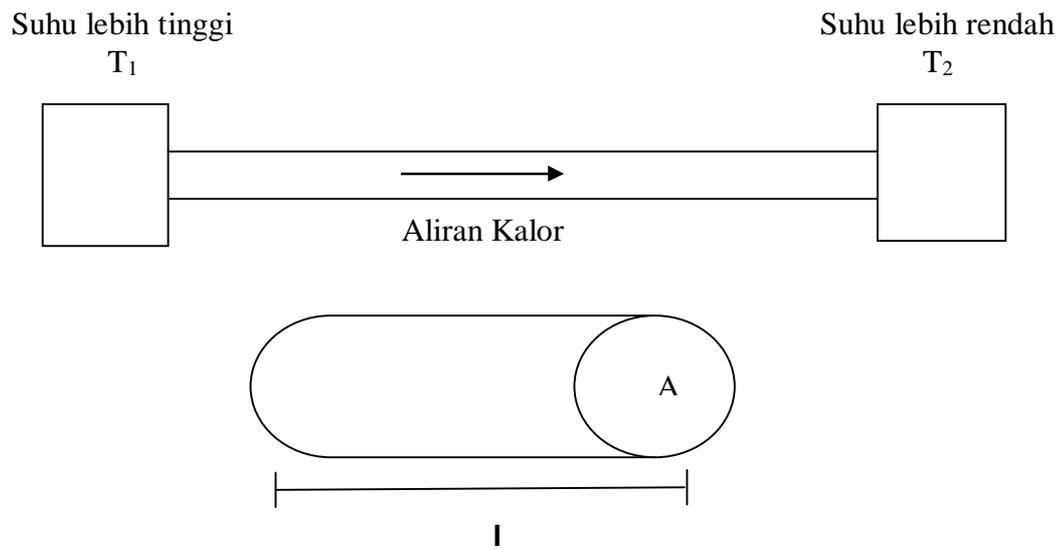
Sehingga bila dikaitkan dengan rumusan awal, maka rumusan tersebut menjadi:

$$\frac{Q}{t} = m c \Delta T$$

Untuk menentukan nilai konduktivitas termal, maka persamaannya menjadi:

$$k = \frac{Q l}{A \Delta T}$$

Dalam prakteknya, penentuan konduktivitas termal (k) dapat dijelaskan dengan rangkaian alat sederhana seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.9.

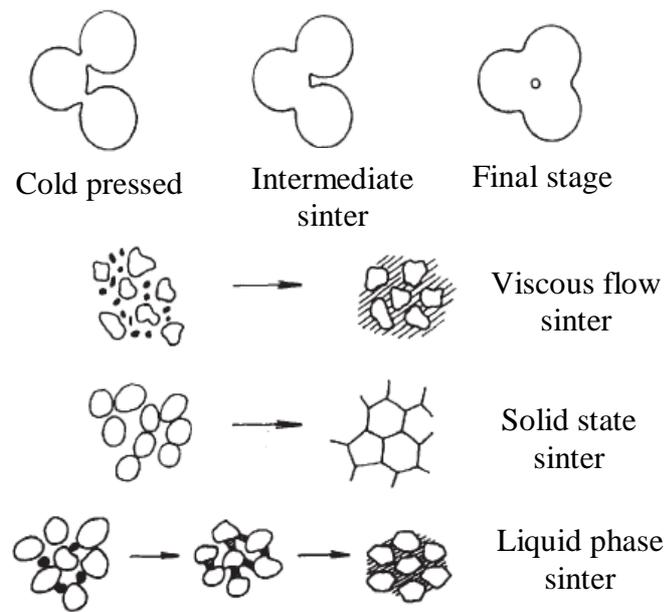


Gambar 2.8. Rangkaian alat untuk pengukuran konduktivitas termal (Setiadi, 2006).

Dari Gambar 2.8 diketahui bahwa, T_1 memiliki suhu lebih tinggi dan T_2 memiliki suhu yang lebih rendah. Karena adanya perbedaan suhu ($T_1 - T_2$), maka kalor berpindah dari T_1 ke T_2 . Benda yang dilewati kalor memiliki luas penampang (A) dan panjang (l). Hasil perhitungan nilai konduktivitas termal dari percobaan adalah: diketahui bahwa kalor yang berpindah selama selang waktu tertentu (Q/t) berbanding lurus dengan perbedaan suhu ($T_1 - T_2$), luas penampang (A), nilai konduktivitas termal (k) dan berbanding terbalik dengan panjang (l) (Setiadi, 2006).

D. Sintering

Proses sintering adalah suatu proses pemadatan sekumpulan serbuk pada suhu di bawah titik leburnya sehingga selama proses sintering terjadi pengurangan pori, penyusutan, dan perubahan ukuran butir (William, 1991). Skema representasi dari tahap sintering dan jenis proses sinter ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.9. Skema representasi tahap sintering dan jenis proses sinter (McClom and Clark, 1998).

Terjadinya pengurangan pori dan pertumbuhan butir selama proses sintering akibat proses difusi diantara butir. Jenis proses difusi akan memberikan efek terhadap perubahan sifat-sifat fisis, yaitu perubahan densitas, pengurangan pori, dan ukuran butir. Umumnya peningkatan densitas, pengurangan pori, dan penyusutan disebabkan karena adanya difusi volume dan difusi batas butir (Randall, 1991).

Benda setelah mengalami proses sintering akan mengalami perubahan mikrostrukturnya sehingga sifat-sifat fisis maupun kemagnetannya akan ikut mengalami perubahan pula. Jelas bahwa suhu sintering memberikan pengaruh yang besar terhadap perubahan sifat fisis maupun sifat magnet. Suhu sintering semakin tinggi maka kerapatan atau kepadatannya akan semakin meningkat akibat adanya proses difusi selama proses sintering sehingga densitasnya cenderung meningkat dengan naiknya suhu sintering (Ristic, 1989).