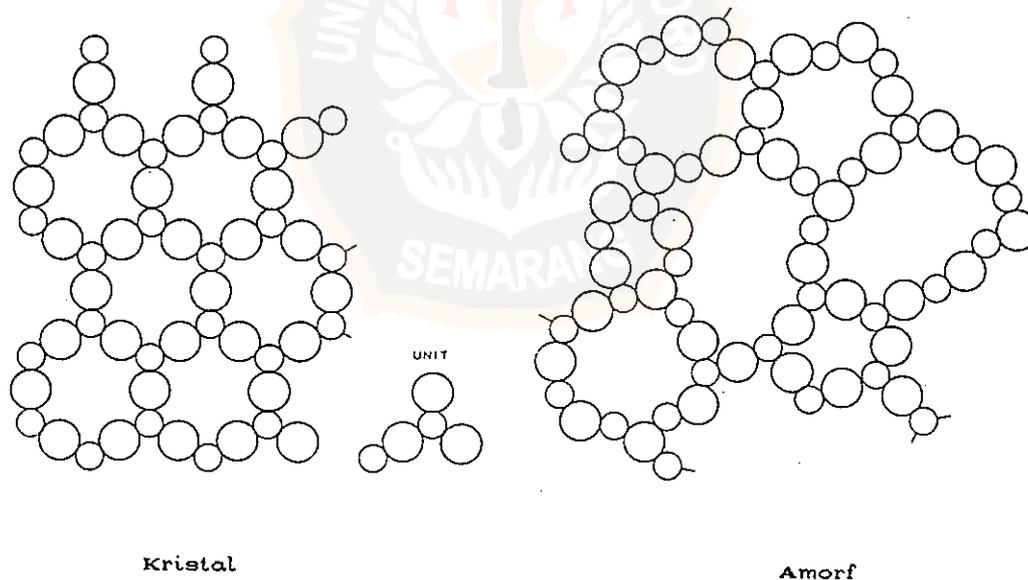


BAB III TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Silika, SiO_2

Silika merupakan mineral yang banyak terdapat di alam, baik dalam keadaan bebas maupun sebagai campuran dengan mineral lainnya membentuk mineral silikat. Dikenal dua macam silika yaitu amorf dan kristalin. Silika amorf bervariasi dalam derajat hidrasinya. Silika sebagai kristal terdiri dari bermacam-macam jenis seperti : kuarsa, tridimit dan kristobalit akibat dari modifikasi temperatur dari rendah ke tinggi yang merubah simetri kristal dan kerapatannya.⁽¹⁾



Kristal

Amorf

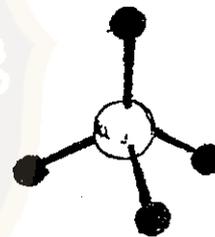
Gb.2.1. Struktur Unit Kristal dan Amorf

Gambar 2.1 memperlihatkan bahwa silika amorf memiliki unit bangun yang sama dengan kristalin, tapi silika amorf memiliki susunan unit yang acak sedangkan silika kristalin memiliki keteraturan yang sempurna. Pada temperatur yang tinggi dan waktu yang lama silika amorf dengan sendirinya akan berubah menjadi padatan kristal.⁽²⁾

Kuarsa merupakan sumber silika di alam. Silika dalam bentuk kuarsa adalah molekul raksasa yang memiliki struktur $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dengan setiap atom Si mengikat 4 atom O yang ikatannya memberikan bentuk tetrahedral (Gambar 2.2.) yang berikatan satu dengan yang lainnya membentuk rantai hingga membentuk cincin heksagonal.



○ Silikon
● Oksigen

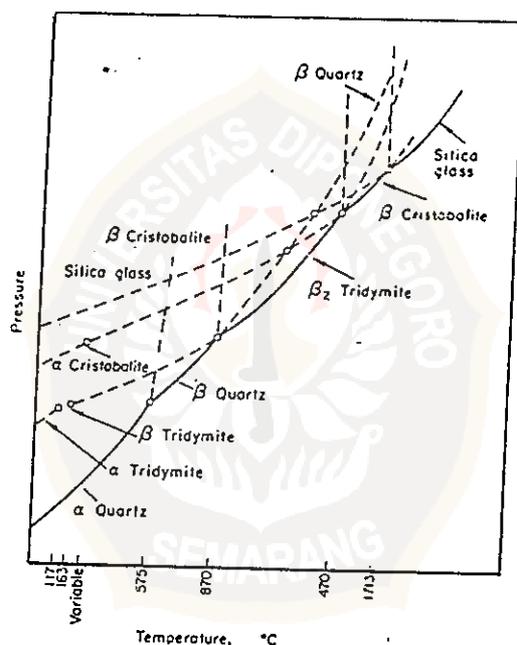


Tampak 3-dimensi

Gb.2.2. Bentuk Tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Kristal α -kuarsa stabil hingga temperatur 573°C dan di atas temperatur itu dengan cepat berubah menjadi β -kuarsa dan reversibel. Pada temperatur 867°C β -kuarsa berubah menjadi β -tridimit, sedangkan jika pemanasan mendadak β -kuarsa akan meleleh pada temperatur 1550°C . Tridimit akan berubah perlahan-lahan menjadi β -kristobalit pada tempera-

tur 1470°C. Pada temperatur 1713°C kristobalit meleleh menjadi cairan bening dengan kekentalan yang tinggi, bila didinginkan mendadak akan membentuk silika amorf dengan koefisien ekspansi yang sangat kecil. Silika amorf ini bersifat metastabil hingga temperatur 1000°C dan jika dipanaskan pada temperatur 1100-1300°C menjadi β-kristobalit bukan menjadi tridimit. Perubahan fasa tersebut digambarkan pada diagram fasa di bawah ini :



Gb.2.3. Diagram Fasa Silika⁽⁴⁾

Beberapa sifat fisik silika dirangkum dalam tabel berikut :

Tabel 2.1. Sifat-sifat fisik dari silika⁽⁴⁾

	α -kuarsa	β -kuarsa	β -tridimit	β -cristobalit	amorf
Titik lebur, °C	1550	*	1703	1713	1500
Titik didih, °C	2950	2950	2950	2950	2950
ΔH_{fus} kcal/mol	2,04	*	*	2,1	*
Konstanta kisi a, Å	4,9127	5,01	5,03	7,11	*
Konstanta kisi c, Å	5,4046	5,47	8,22	*	*
Jarak Si-O, Å	1,61	1,55	*	1,541	1,62
Sudut Si-O-Si, °	142	155	*	*	*
Berat jenis, g/cm ³ , 0°	2,6507	2,533	2,262	2,21	2,1957

* = Sumber tidak memberikan keterangan

Semua bentuk silika bereaksi dengan larutan HF 40% dengan kecepatan yang berbeda-beda. Silika amorf bereaksi lebih cepat dibandingkan kuarsa. Hasil reaksi silika dengan HF adalah SiF₄ dan H₂SiF₆ tergantung pada temperatur dan konsentrasi HF. Reaksinya :



2.2. Sekam Padi Sebagai Sumber Silika.

Sekam padi merupakan limbah pertanian yang jumlahnya cukup melimpah di negara-negara agraris seperti Indonesia. Sebagai bahan berserat sekam padi mengandung silika cukup

besar. Umumnya sekam padi mengandung abu sekitar 13-29% yang bergantung pada varietas padi, iklim dan letak geografis daerah. Abu yang dihasilkan mengandung silika 87-97 % dengan sedikit kandungan logam seperti: aluminium (Al), besi (Fe), kalium (K), kalsium (Ca), magnesium (Mg), mangan (Mn) dan natrium (Na). Silika yang dihasilkan dapat berupa silika amorf atau kristalin tergantung pada kondisi pembakaran.

Jose James dan Suba Rao⁽³⁾ mengamati karakteristik silika dalam abu sekam padi pada temperatur 300-900°C selama 1-30 jam, melaporkan bahwa abu sekam yang diperoleh bervariasi warnanya mulai dari hitam, coklat, dan putih. Warna tersebut timbul dari penguraian senyawa organik yang belum sempurna yaitu adanya sejumlah karbon yang belum teroksidasi dengan baik menjadi CO₂. Temperatur pembakaran minimum untuk mendapatkan abu berwarna putih adalah 400°C dalam waktu 12 jam. Pada kondisi ini senyawa organik terdistruksi sempurna. Dari pola difraksi sinar X diketahui bahwa semua residu terdiri dari silika amorf.

Kondisi pembakaran ini juga berpengaruh terhadap kristalinitas dari silika di dalam abu. Abu hasil pembakaran pada temperatur 700°C kurang dari 30 jam mengandung silika amorf secara keseluruhan. Demikian pula untuk temperatur 800°C kurang dari 18 jam. Tetapi di atas kondisi tersebut kristal mulai tumbuh. Abu hasil pembakaran pada temperatur 800°C selama 30 jam telah menunjukkan adanya kristal dari mineral kristobalit. Demikian pula pada

temperatur 900°C selama 3 jam. Kristobalit adalah kristalin silika yang mudah terbentuk pada temperatur yang rendah dari silika amorf. Hal ini disebabkan adanya logam pengotor yang mampu mengkatalis transformasi fasa dari silika dan logam ini mampu menstabilkan kristobalit yang terbentuk.

Komposisi rata-rata kandungan sekam padi menurut James dan Suba Rao⁽⁴⁾ :

Tabel 2.2. : Komposisi sekam padi hasil pirolisa pada temperatur 900°C

No.	Senyawa	Berat (%)
1.	Abu	46,4
2.	Karbon	53,2
3.	Hidrogen	0,4

Tabel 2.3. : Komposisi rata-rata abu sekam padi menurut James dan Suba Rao

No.	Senyawa	Berat (%)
1.	SiO_2	86,9 - 97,3
2.	K_2O	0,58 - 2,50
3.	Na_2O	0,01 - 1,75
4.	CaO	0,02 - 1,50
5.	MgO	0,12 - 1,96
6.	Fe_2O_3	0,01 - 0,54
7.	P_2O_5	0,20 - 2,85
8.	SO_3	0,10 - 1,13
9.	Cl	0,01 - 0,42

2.3. Silikon.

Secara kimia, silikon adalah unsur nonlogam yang terletak pada golongan IVA bersama dengan karbon (C), germanium (Ge), timah (Sn), dan timbal (Pb). Silikon mempunyai nomor atom 14 dan massa atom 28,086 dengan tiga isotop stabil, masing-masing adalah :

²⁸Si bermassa atom 27,97693 dengan kelimpahan 92,21 %

²⁹Si bermassa atom 28,97649 dengan kelimpahan 4,70 %

³⁰Si bermassa atom 29,97376 dengan kelimpahan 3,09 %

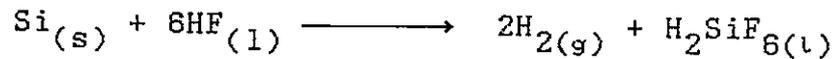
Silikon banyak terdapat di kerak bumi karena silikon merupakan komponen utama dari mineral silikat. Silikon juga terdapat pada hewan dan tumbuhan terutama pada tumbuhan yang bersebat seperti: gandum, jagung dan padi.⁽⁵⁾

Dikenal dua macam jenis silikon yaitu amorf dan kristalin. Silikon kristalin berwarna abu-abu sedangkan silikon amorf berwarna coklat. Silikon memiliki struktur kisi kubus berpusat muka seperti intan dengan parameter kisi $a = 5,419 \text{ \AA}$. Tetapi telah dilaporkan pula adanya silikon yang memiliki struktur kisi heksagonal dengan parameter kisi $a = 6,86 \text{ \AA}$ dan $C = 10,29 \text{ \AA}$.

Silikon memiliki arti semakin penting pada perkembangan teknologi modern. Silikon merupakan salah satu bahan komoditi yang besar. Banyak digunakan dalam pembuatan beton, keramik, gelas, alat listrik sampai pada industri polimer. Keterkaitan antara sifat fisika dan kimia padatnya telah membawa silikon pada banyak perkembangan terutama pada teknologi semikonduktor seperti transistor.

sel surya dan elektronik mikro.

Perbedaan bentuk silikon dapat menyebabkan perbedaan sifat fisik dan sifat kimianya. Silikon amorf tidak dapat larut dalam air dan kebanyakan asam, tetapi dapat larut dalam asam fluorida pekat.⁽⁶⁾



Sedangkan silikon kristalin tidak dapat larut dalam air dan asam termasuk asam flourida, tetapi dapat larut dalam campuran asam nitrat dan asam fluorida.

Semua jenis silikon akan bereaksi dengan larutan alkali dalam keadaan panas, membentuk silikat dan hidrogen.



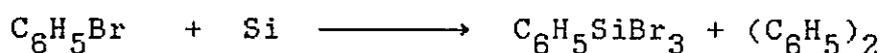
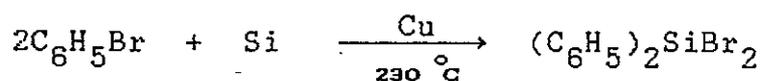
Ion hidroksida dapat mengkatalis pelarutan silikon dalam air.



Uap air pada 600°C mengoksidasi silikon perlahan-lahan membentuk oksida dan membebaskan hidrogen.



Silikon memperlihatkan kereaktifan terbesar terhadap unsur halogen dan senyawanya. Alkil dan aril halida, dalam fasa air akan bereaksi dengan bubuk silikon, terutama dengan adanya bubuk tembaga, membentuk alkil dan aril halosilan. Contohnya pembentukan fenil bromosilan dari bromobenzen.

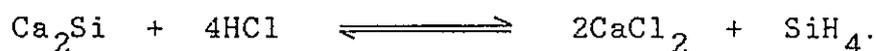


Pada temperatur 1400°C atau lebih nitrogen diudara bereaksi dengan silikon membentuk silikon nitrida, SiN dan Si_3N_4 . Gas fluor bereaksi dengan silikon pada temperatur kamar, sedangkan klorida mulai bereaksi dengan silikon pada temperatur 140°C .

Pada pembentukan SiI_4 , silikon harus dipanaskan sampai 500°C . Uap hidrogen halida bereaksi dengan silikon pada range temperatur $200-400^\circ\text{C}$ membentuk silikon tetrahalida dan silikon hidrogenhalida.

Lelehan silikon sangat reaktif, akan mereduksi hampir semua oksida logam, bereaksi cepat dengan karbon dan mengekstraksi karbon dari karbida, SiC . Juga bereaksi cepat dengan nitrogen dan kebanyakan nitrida.

Berdasarkan sifatnya terhadap silikon, logam dibagi ke dalam tiga kelas: logam yang bereaksi dengan silikon membentuk silisida, logam yang melarutkan atau larut dalam silikon dan logam yang inert terhadap silikon.⁽¹⁾ Semua logam alkali dan alkali tanah kecuali berilium dapat membentuk silisida, yang reaktif yang dapat bereaksi dengan asam encer



Logam transisi dapat membentuk silisida.

Silikon tidak bereaksi dengan Be, Ag, Au, Zn, Co, Al, Ga, In, Sn, dan Sb. Jika campuran silikon dan logam tersebut dipanaskan pada temperatur yang cukup, silikon larut dalam logam itu membentuk eutektik. Sedangkan logam Hg, Bi, Th dan Pb inert terhadap silikon.

Ge membuat larutan padat dengan silikon pada semua perbandingan, karena Ge dan Si memiliki struktur kristal yang sama dan hanya berbeda dalam ukuran unit sel.

2.4. Pembuatan Silikon.

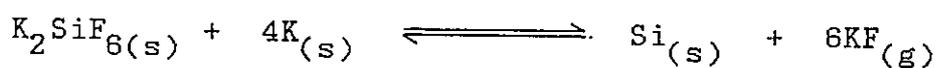
Silikon dibuat dengan cara mereduksi oksidanya maupun senyawa halidanya. Ada beberapa cara pembuatan silikon yang dimasukkan kedalam dua katagori⁽⁶⁾:

2.4.1. Silikon amorf.

Silikon amorf dapat dibuat dengan cara memanaskan kalium atau natrium dalam uap silikon tetraklorida atau silikon tetrafluorida.



Warna coklat yang terbentuk dicuci dengan air dan asam HF, dipanaskan sampai berpijar dan akhirnya kembali dicuci dengan air dan dikeringkan. Silikon amorf dibuat pula dengan cara memanaskan campuran natrium atau kalium silikofluorida dengan kalium.



Warna coklat yang dihasilkan dicuci seperti cara diatas.

Selain dengan cara di atas silikon amorf juga dibuat dengan mereduksi kuarsa oleh magnesium.⁽⁶⁾

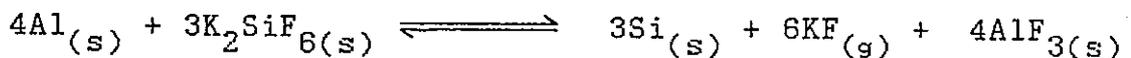


2.4.2. Silikon kristalin.

Silikon kristalin dapat dibuat dengan cara melarutkan silikon dalam lelehan logam. Jika larutan didinginkan silikon akan terpisah dalam fasa kristal. Dengan mengalirkan uap silikon tetraklorida pada lelehan Al maka akan terbentuk silikon dengan membebaskan AlCl_3



Silikon yang terbentuk dilarutkan dalam lelehan aluminium. Ketika lelehan aluminium mendingin silikon akan terpisah dalam bentuk kristal. Aluminium bisa dipisahkan dari silikon dengan perlakuan asam klorida (HCl) hingga larut. Silikon kristalin bisa juga dibuat dengan cara pemanasan campuran kalium atau natrium silikofluorida atau silika yang dicampur dengan Al berlebih.



Silikon yang diperoleh dilarutkan dalam lelehan aluminium berlebih, setelah larutan dingin, dicuci dengan asam HCl untuk menghilangkan Al. Untuk menghilangkan silika dicuci dengan asam fluorida, HF .

Selain menghasilkan silikon amorf, pemanasan campuran silika dan Mg juga menghasilkan silikon kristalin.



Jika digunakan magnesium berlebih, maka akan terbentuk magnesium silisida, Mg_2Si . Dengan perlakuan asam klorida maka MgO dan Mg_2Si dapat dipisahkan dari Silikon.

Dalam pembuatan silikon dengan Mg , E Vigrouroux⁽⁷⁾ telah meneliti kondisi yang tepat untuk menghasilkan silikon dengan kemurnian yang tinggi. Penggunaan silika berlebih untuk menghindari adanya Mg_2Si akan menyulitkan penghilangan sisa silika dari produk. Silikon kristal juga dibuat dengan cara memanaskan campuran silika dan karbon atau campuran silika kalsium karbida dalam tungku listrik.



Reduksi silika dengan karbon, yang terjadi sekitar temperatur 2000°C , selain didapat Si mungkin juga didapat silikon karbida, SiC . Untuk mencegahnya digunakan silika berlebih, karena dengan demikian SiC yang terbentuk akan bereaksi kembali dengan silika membentuk silikon dan karbonmonoksida.



2.5. Reduksi Silika Oleh Magnesium.

Setelah banyak mengetahui kegunaan silika, maka banyak orang yang mempelajari reaksi silika dengan senyawa lain. Sampai sekarang reaksi zat padat merupakan suatu fenomena

yang menarik untuk dipelajari. Kurangnya literatur dan informasi mengenai reaksi tersebut adalah merupakan salah satu kesulitan untuk mempelajarinya. Pengetahuan tentang elektron, yang memiliki peranan yang sangat penting dalam perkembangan ilmu kimia, diharapkan mampu menjelaskan reaksi silika dengan senyawa lain.

Dengan pengetahuan yang ada sekarang kita bisa mengkorelasikan hubungan antara konfigurasi elektron dengan sifat-sifat unsur maupun senyawanya. Ada banyak sifat dari unsur dan senyawanya yang menunjukkan periodisitas berdasarkan konfigurasi elektron. Tabel berikut mencantumkan konfigurasi elektron untuk unsur O, Mg dan Si beserta beberapa sifat yang penting yang dapat digunakan untuk menjelaskan dan meramalkan sifat unsur-unsur.

Tabel 2.4. Sifat-sifat dari atom O, Mg dan Si⁽⁸⁾

	O	Mg	Si
Konfigurasi elektron	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ²	[Ne]3s ² 3p ⁴
Ruji atom, pm	74	160	117
Ruji ion, pm	140	65	42
Tenaga ionisasi, eV	13,614	7,644	8,149
Tenaga afinitas, eV	1,47	-0,32	1,39
Elektronegativitas	3,44	1,31	1,90
Titik lebur, °C	-210	660	1410
Titik didih, °C	-196	1170	2680

Dari tabel di atas kita diharapkan bisa memahami pembentukan silikon melalui reaksi berikut:



Dari harga elektronegativitas untuk masing-masing unsur, bisa diprediksikan jenis ikatan apa yang ada pada silika. Merujuk pada petunjuk sederhana yaitu jika perbedaan elektronegativitas kedua unsur yang berikatan lebih besar dari 1,7 maka ikatan itu memiliki sifat ionik yang lebih besar dan jika perbedaan elektronegativitasnya lebih kecil dari 1,7 maka memiliki sifat ikatan kovalen. Dari sini bisa diprediksikan bahwa silika dalam bentuk tetrahedralnya, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ memiliki sifat kovalen yang lebih besar. Sifat ikatan yang lainnya adalah ionik tapi sumbangannya lebih kecil. Pada umumnya jika suatu ikatan kimia memiliki sifat ikatan campuran maka ikatan itu harus diselesaikan secara mekanika kuantum.⁽⁸⁾ Fungsi gelombangnya harus dinyatakan dalam bentuk

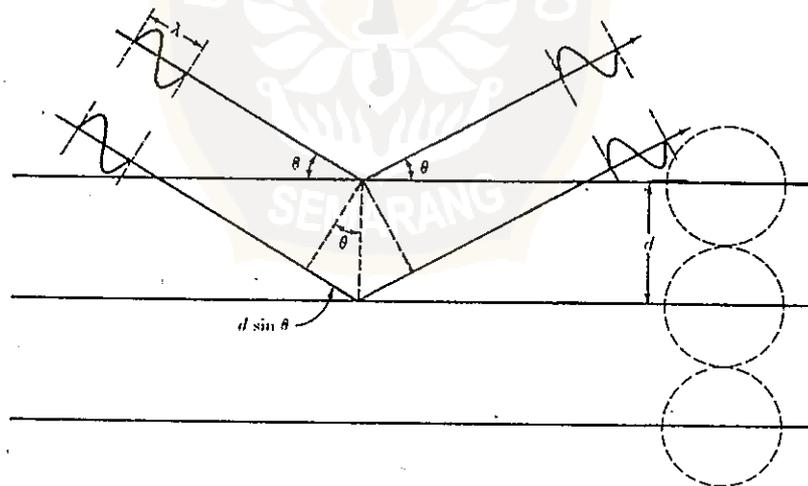
$$\psi = \psi_{\text{ionik}} + \psi_{\text{cov}}$$

Energi kristal yang dimiliki oleh silika sangat besar sehingga untuk mereduksinya dengan magnesium diperlukan energi yang tinggi. Kesetabilan silika akan mempengaruhi besarnya energi yang dibutuhkan sehingga untuk mereduksi silika dalam bentuk amorf dengan silika dalam bentuk kristal memerlukan energi yang berbeda.

2.6. Difraksi Sinar-X.

Jika suatu foton dengan energi yang tinggi dijatuhkan pada kisi kristal, maka foton tersebut akan dihamburkan pada sudut-sudut tertentu. Pada arah tertentu gelombang hamburan akan mengalami interferensi konstruktif dan pada arah lainnya mengalami interferensi destruktif sehingga membentuk pola difraksi yang khas untuk masing-masing materi yang dikenai.⁽⁹⁾

Pola difraksi yang dihasilkan ini pertama kali diamati oleh WC. Bragg pada tahun 1913, yang kemudian diperoleh hubungan antara sudut hamburan yang dihasilkan dengan jarak antara atom-atom dalam kisi kristal.



Gambar 2.4. Hamburan sinar X pada kristal kubus.

Persamaan difraksinya :

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

dengan , n = bilangan bulat, menyatakan orde 1,2,3...

θ = sudut datang atau hamburan

λ = panjang gelombang sinar X

d = jarak antar atom dalam kristal.

Harga d diketahui setelah θ diketahui dari pengukuran dan setelah harga d diketahui kemudian diidentifikasi jenis kristalnya. Pola difraksi dapat dikarakterisasi dengan bantuan tabel yang berisi kumpulan pola difraksi sinar X dari sejumlah zat mineral yang dihimpun oleh Hanawalt tahun 1936. Adanya tiga harga d yang khas untuk beberapa mineral akan membantu dalam mengidentifikasi molekul-molekul senyawa dari mineral yang diteliti.

Tabel 2.5. Tabel tiga harga d dari beberapa mineral⁽¹⁰⁾

Mineral	Sistem	Harga d (Å)
SiO ₂ (Coesit)	Monoklin	3,09 ; 3,43 ; 1,7
SiO ₂ (α -kuarsa)	Heksagonal	3,34 ; 4,26 ; 1,8
SiO ₂ (β -kuarsa)	Heksagonal	3,40 ; 4,34 ; 1,8
SiO ₂ (α -Tridimit)	Ortorombik	4,30 ; 4,08 ; 3,8
SiO ₂ (α -kristobalit)	Tetragonal	4,04 ; 2,49 ; 2,8
Si	Kubus	3,14 ; 1,92 ; 1,6