



Majelis Guru Besar
Institut Teknologi Bandung

Pidato Ilmiah Guru Besar
Institut Teknologi Bandung

Profesor Syoni Soepriyanto

**ZIRCONIA UNTUK KERAMIK MAJU:
PRODUK PENINGKATAN NILAI-TAMBAH
MINERAL IKUTAN**

9 Januari 2009
Balai Pertemuan Ilmiah ITB

Segala puji dan syukur kami persembahkan kehadiran Allah SWT yang menguasai alam semesta dan maha mengetahui rahasia alam beserta isi materialnya. Hanya kepada NYA kami persembahkan amanah dan hasil-hasil upaya hingga saat ini.

Sejak awal pengembangan Mikroskop Elektron tahun 1980an, penulis saat menyelesaikan disertasinya di USA memulai ketertarikan pada mineral zircon dan mulai menelusuri keunggulan senyawa derivatnya dalam kelompok PS (*Partially-Stabilized*)-Zirconia. Kesempatan post-doctoral riset bersama rekan-rekan di Ceramtec Inc. – Salt Lake City, dimana pertama kali dirancang sistem elektrolit padat PSZ, dapat menambah ilmu reaksi *defect* yang melatar-belakangi mekanisme konduktivitas ionik.

Perkembangan penelitian zircon-zirconia hingga saat ini tidak lepas dari dukungan laboratorium baik di University of Utah – USA maupun di ITB, serta fasilitas yang diberikan industri, khususnya PT. Timah Tbk. Potensi zircon yang cukup besar di Indonesia, yang awalnya hanya sebagai sisa pengolahan (*tailing*), kemudian menjadi produk samping (*by-product*), masih membuka peluang untuk pengembangan produk nilai-tambah (*added-value*) mineral ikutan tersebut.

Upaya memahami dan meningkatkan kinerja material oksida berbasis zirconia ini masih berlanjut. Besar harapan penulis dengan penelitian lanjutan dan kajian industri akan dapat menghasilkan produk dengan nilai tambah yang optimal, sesuai harapan UU-Minerba yang baru disahkan DPR-RI Desember 2008. Amiiien.

Bandung, 9 Januari 2009

Syoni Soepriyanto

Hak Cipta dilindungi undang-undang.

Dilarang memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronik maupun mekanik, termasuk memfotokopi, merekam atau dengan menggunakan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin tertulis dari Penulis.

UNDANG-UNDANG NOMOR 19 TAHUN 2002 TENTANG HAK CIPTA

1. Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak mengumumkan atau memperbanyak suatu ciptaan atau memberi izin untuk itu, dipidana dengan pidana penjara paling lama **7 (tujuh) tahun** dan/atau denda paling banyak **Rp 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah)**.
2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta atau Hak Terkait sebagaimana dimaksud pada ayat (1), dipidana dengan pidana penjara paling lama **5 (lima) tahun** dan/atau denda paling banyak **Rp 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah)**.

Hak Cipta ada pada penulis

Data katalog dalam terbitan

Prof. Syoni Soepriyanto

**ZIRCONIA UNTUK KERAMIK MAJU:
PRODUK PENINGKATAN NILAI-TAMBAH MINERAL IKUTAN**

Disunting oleh Prof. Syoni Soepriyanto

Bandung: Majelis Guru Besar ITB, 2009

iv+52 h., 17,5 x 25 cm

ISBN 978-979-19147-0-3

1. Pendidikan Tinggi 1. Prof. Syoni Soepriyanto

Percetakan cv. Senatama Wikarya, Jalan Sadang Sari 17 Bandung 40134

Telp. (022) 70727285, 0811228615; E-mail:paulusuyanto@yahoo.co.id

SINOPSIS

Peningkatan nilai-tambah sumber daya mineral Indonesia baru saja menjadi awal topik aktual dengan disyahkannya UU-Minerba oleh DPR-RI pada 16 Desember 2008 yang menggantikan UU-Pertambangan Umum yang telah berusia lebih dari 40-tahun. Semangat yang ditunjukkan untuk tidak sekedar "menjual tanah-air" dan euphoria otonomi daerah mewarnai penyusunan UU-Minerba ini, membuat para pemangku kepentingan harus mempersiapkan diri memasuki era baru industri ekstraktif metalurgi. Perjalanan sejarah penelitian dan industri ekstraktif metalurgi di Indonesia telah banyak mengalami peningkatan penguasaan dan adaptasi teknologi. Kemampuan merancang dan membangun berbagai tanur peleburan seperti untuk timah dan besi adalah diantara contoh hasil karya bangsa ini. Namun demikian, masih banyak potensi sumber daya mineral Indonesia yang jumlahnya cukup besar dan menyebar, masih belum mendapat peningkatan nilai-tambah, seperti cadangan bijih kadar rendah (low-grade/lateritic ores) dan mineral ikutan.

Keberadaan mineral zircon ($ZrSiO_4$) sebagai mineral ikutan sangat potensial sebagai bahan baku sintesis PS (partially stabilized) - Zirconia (ZrO_2) atau PSZ yang merupakan komponen penting pada keramik maju (*advanced ceramics*). Keberadaan zircon di Indonesia telah dikenal sejak lama di perairan Bangka-Belitung sebagai endapan alluvial bersama pasir timah dan mineral ikutan lainnya. Disamping itu, zircon juga terdapat di sepanjang aliran sungai pedalaman Kalimantan Tengah bersama endapan alluvial emas. Zircon dari daerah Bangka-Belitung hingga awal tahun 2000 masih dianggap sebagai sisa pengolahan bijih timah yang tidak diperhatikan namun secara rutin dapat memberikan hasil yang cukup. Sejak penelitian-penelitian di ITB yang dilakukan kemudian, sisa pengolahan sebagai zircon (kadar < 20 %) tersebut dapat ditingkatkan kadarnya hingga diatas 98% dengan mengubah *flowsheet* pemisahan yang lama diadopsi sejak zaman Belanda. Sementara itu potensi

zircon di Kalimantan Tengah baru dilakukan eksplorasi pada tahun 2007 dengan potensi yang cukup signifikan, sehingga dapat diharapkan sebagai sumber bahan baku jangka panjang. Percontohan proses melalui *pilot plant* untuk produksi zircon *opacifier* telah dibangun dengan kapasitas 5 ton/bulan, menghasilkan produk antara yang lebih siap diserap pasar. Perancangan proses plant pembuatan zirconia dan PSZ dapat ditingkatkan dari skala laboratorium.

Perkembangan teknologi material dalam pemanfaatan senyawa derivat PSZ telah mewujudkan berbagai fungsi *advanced ceramics*, diantaranya yaitu fungsi mekanik, elektrik, kimia, biologi, dan nuklir. Produk teknologi dari beberapa fungsi PSZ tersebut telah banyak digunakan, artinya secara komersial telah dapat diterima, dan masih terus berkembang. Penelitian lebih lanjut lebih diprioritaskan pada uji karakteristik konduktivitas ionik berbagai *doped* PSZ dari bahan mineral ikutan dan proses sintering untuk menghasilkan lapis tipis elektroda PSZ. Untuk menunjukkan rangkaian penelitian dan kerjasama industri yang telah dan sedang berlangsung, maka dalam laporan ini disampaikan rangkuman aliran proses ekstraksi dan sintesis, proses sintering, parameter kunci proses, hingga beberapa hasil pengujian sampel. Kerjasama dengan industri yang telah berlangsung selama ini, seperti dengan Pusat Metalurgi – PT. Timah Tbk dan PT. Mulia Keramik Indahraya diharapkan dapat memberikan masukan tentang orientasi keindustrian dan sponsorship

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	iii
SINOPSIS	v
DAFTAR ISI	vii
1. PENDAHULUAN	1
2. ZIRCON – ZIRCONIA	3
2.1. Peningkatan Nilai-tambah Mineral	3
2.2. <i>From Waste to By-Product</i>	5
2.3. Produk zircon-zirconia	5
2.4. Karakteristik PSZ	6
3. PROSES EKSTRAKSI DAN ANALISIS	7
3.1. Konsentrasi Mineral	7
3.2. Metalurgi Ekstraksi	15
3.3. Analisis Produkta	20
4. APLIKASI FUNGSI ZIRCONIA	26
4.1. Nanopartikel Zirconia	26
4.2. Transformasi <i>Toughening</i>	28
4.3. <i>Fast Ionic Conductance</i>	30
5. PROSES SINTERING	32
5.1. Mekanisme Sintering	32
5.2. Model Penyusutan Linier	33
5.3. Sintering Multikomponen	38
6. PENUTUP	40
UCAPAN TERIMA KASIH	41
DAFTAR PUSTAKA	43
CURRICULUM VITAE	49

ZIRCONIA UNTUK KERAMIK MAJU: PRODUK PENINGKATAN NILAI-TAMBAH MINERAL IKUTAN

1. PENDAHULUAN

Zirconia (ZrO_2) sebagai oksida logam yang sudah cukup lama dikenal, namun akhir-akhir ini cukup banyak menarik perhatian dengan keunggulan fungsinya pada berbagai aplikasi keramik maju (*advanced ceramics*). Salah satu sumber utama yang potensinya cukup besar di Indonesia adalah mineral zircon, sehingga sangat penting untuk menguasai teknologi pengolahan dan pemanfaatannya. Mineral zircon ($ZrSiO_4$) juga telah lama dikenal sebagai sisa pengolahan bijih timah Bangka dan selama itu hanya disimpan tidak dilakukan proses lebih lanjut. Demikian pula potensi zircon di Kalimantan Tengah, selain sebagai mineral sampingan dari pengolahan bijih emas alluvial juga tidak dilakukan pengolahan sama sekali. Seiring dengan permintaan untuk kebutuhan negara lain, beberapa kali pedagang dari China dengan leluasa membawa keluar Indonesia tanpa diproses hanya dicuci saja. Ramainya issue ekspor pasir laut dari perairan Indonesia membuat pemerintah cq. Departement Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM) mengeluarkan peraturan yang lebih ketat mengenai ekspor dan perdagangan bahan galian pasir dan pasir mineral (*mineral sand*) antar pulau. Karena dalam dokumen perdagangan biasanya hanya disebut pasir kuarsa namun sebenarnya didalamnya dapat terkandung berbagai mineral berharga, baik mineral utama misalnya timah, maupun mineral-mineral ikutannya. Pengaruh dari kondisi otonomi daerah juga tidak dapat dilepaskan dari maraknya usaha-usaha perdagangan mineral secara lokal. Sejak beberapa tahun yang lalu pasir mineral dan mineral-mineral berat (*heavy minerals*) seperti ikutan timah antara lain ilmenit ($FeTiO_3$), zircon ($ZrSiO_4$), monazit $\{Ce,La,Y,Th(PO_4)\}$, dan xenotim (YPO_4) menjadi perhatian untuk diolah lebih lanjut.

Dalam kaitan dengan peningkatan nilai-tambah sumber daya mineral ini pula Undang-Undang Pertambangan Mineral dan Batubara (UU-Minerba) yang baru disahkan DPR-RI pada tanggal 16 Desember 2008 sebagai pengganti UU - Pertambangan Umum Tahun No.11-1967, setelah melalui proses penyusunan dan diskusi yang panjang. Terdapat 3-ayat dalam pasal-pasal UU-Minerba ini secara eksplisit mengharuskan peningkatan nilai-tambah sumber daya mineral Indonesia yaitu pasal 1-ayat 18, pasal 107, dan pasal 111 –ayat 1 , diantaranya untuk mengatasi kesan hanya “menjual tanah air” saja tanpa suatu upaya pengolahan yang dapat memberi nilai-tambah. Pengertian sumber daya mineral dalam pasal 1-ayat 18 termasuk dicantumkan “mineral ikutan” didalamnya, sehingga dengan demikian konservasi mineral Indonesia akan dapat terlindungi secara optimal. Konsekuensi berlakunya UU-Minerba ini adalah kesiapan industri metalurgi ekstraksi untuk melakukan proses peningkatan nilai-tambah pada setiap potensi sumber daya mineral di Indonesia, dan pada gilirannya para ahli proses mempersiapkan diri menghadapi tantangan industri ini. Kajian untuk menetapkan proses nilai-tambah ini tentu tidak sekedar menerapkan satu proses saja, namun kaitan dengan pemanfaatan produknya untuk industri hilir yang sesuai juga harus menjadi pertimbangan.^[1,2]

Uraian dalam makalah ini memaparkan proses sistematis yang telah dilakukan terhadap potensi mineral ikutan zircon di Indonesia, sehingga upaya menghasilkan sintesis *Partially-Stabilized Zirconia* (PSZ) atau produk antara lainnya diharapkan dapat mendorong kemandirian industri proses metalurgi yang relevan dengan pengembangan produk hilir. Disisi lain, konservasi sumber daya mineral di Indonesia diharapkan seoptimal mungkin dengan peningkatan pemanfaatan mineral-mineral jarang atau ikutan ini. PSZ ini memegang kontribusi penting dalam berbagai pengembangan rekayasa *advanced-ceramics* karena terwujud oleh peran 3-sistem polimorpnya, yaitu monoklin-tetragonal-kubik, yang dapat memberikan keunikan berbagai fungsinya. PSZ sebagai komponen pembentuk *advanced-ceramics* perannya telah terbukti pada berbagai fungsi, seperti pada fungsi **mekanik**: *transformation-toughening*

membuat material keramik tidak lagi mudah pecah, fungsi **kimia**: bahan super-katalis pada reformasi gas hidrogen, sensor dan generator gas oksigen, elektrolit padat untuk fuel-cell, fungsi **elektrik**: pemancar tabung CRT, *electronic grades*, serta fungsi **biologi**: tulang implant, penguat dental.^[3] Masih terbuka peluang pemanfaatan lebih lanjut PSZ ini, sebagaimana stimulus yang diberikan oleh teknologi nano-partikel dalam berbagai bidang.

2. ZIRCON – ZIRCONIA

2.1. Peningkatan nilai-tambah mineral

Perkembangan teknologi di berbagai sektor industri, seperti industri elektronika, komputer, telekomunikasi, energi, dan transportasi, telah memandu kemajuan inovasi-inovasi dalam rekayasa material. Berbagai kemajuan bidang rekayasa material telah dirasakan dalam pemenuhan kebutuhan manusia sehari-hari, dari pemanfaatan produk logam hingga teknologi nano, telah banyak diimplementasikan. Sumber daya mineral Indonesia yang beraneka ragam dengan kuantitas yang sangat signifikan merupakan potensi yang telah lama merupakan kontributor sangat penting dari berbagai komoditas industri hilir tersebut. Dalam kondisi krisis finansial global saat ini maka ketersediaan bahan baku lokal seperti hasil pengolahan mineral tersebut kedepan akan dapat membantu mengurangi import bahan baku.

Peningkatan nilai tambah pada sebagian produk tambang Indonesia telah dilakukan dan terus dikembangkan dengan inovasi sesuai permintaan konsumen. Hal ini akan menjadi kewajiban dengan berlakunya UU-Minerba 2008 yang mengharuskan adanya peningkatan nilai-tambah pada setiap produk tambang. Sebagai contoh produk logam timah tidak hanya dalam bentuk logam ingot saja namun telah diproduksi dalam bentuk *tin-shot* hingga *lead-free* solder yang memiliki nilai ekonomis jauh lebih tinggi. Beberapa cadangan bijih kadar rendah seperti nikel dan besi siap dikaji kelayakan peningkatan nilai-tambahnya hingga ke proses peleburan. Namun sebaliknya, beberapa mineral ikutan yang di

dalamnya mengandung berbagai logam jarang atau logam tanah-jarang, masih belum memberikan peningkatan nilai-tambah signifikan, meskipun teknologi prosesnya telah tersedia.^[4,5]

Pengembangan lebih lanjut masih memungkinkan untuk mencari peluang teknis dan ekonomis dalam produk-produk antara (*intermediate*) yang dapat memberikan kontribusi pada industri hilir. Industri ekstraksi yang selama ini diarahkan untuk menghasilkan produk logam utama, untuk beberapa jenis logam tertentu seperti Ti, Zr, Mn, Mg, dan jenis logam tanah-jarang, besar peluang pasar untuk produk *intermediate* -nya sebagai bentuk senyawa oksida. Sektor yang masih perlu dilakukan kajian adalah potensi sumberdaya yang berkadar rendah (*low-grade ore*), karena disamping memerlukan metoda penambangan yang khusus, juga pemilihan proses pengolahan yang ekonomis agar secara menyeluruh memberikan hasil menguntungkan.

Seperti telah disebutkan diatas bahwa, ada 3(tiga) pasal-ayat dalam UU-Minerba 2008 yang menyebutkan secara eksplisit kewajiban tentang peningkatan nilai-tambah pada setiap produk mineral Indonesia. Dalam penerapan dari UU tersebut tentu menunggu peraturan-peraturan pendukungnya yang masih akan disusun. Maka perlu berbagai pertimbangan untuk memberi masukan dalam perangkat peraturan tersebut, mengingat variasi kondisi endapan mineral yang ada dan tingkat eksploitasi yang telah dilakukan. Seperti mineral zircon, sebagai mineral ikutan memang telah diperoleh sebagai produk sampingan yang belum ditingkatkan nilai-tambahnya. Beberapa potensi mineral yang lain bahkan ada yang baru memasuki tahap eksplorasi, sehingga memerlukan pengklasifikasian tentang jenis dan kondisi endapan mineral tersebut. Penerapan sepenuhnya UU-Minerba 2008 ini memang akan melalui masa transisi, sehingga diharapkan cukup waktu untuk mempersiapkan diri pada setiap hal yang terkait.^[6]

2.2. From Waste to By-Product

Telah cukup lama berbagai mineral ikutan dari pengolahan bijih timah kurang diperhatikan dan selama itu dianggap sebagai sisa yang dibuang karena memang sistem pemisahannya tidak di-set dalam rentang mineral ikutan tersebut. Dalam berbagai terak sisa peleburan di Indonesia, seperti nikel, tembaga, dan timah, juga ditemukan kandungan logam-logam jarang dan logam tanah-jarang. Di beberapa negara seperti Jepang dan Thailand, pemilahan logam-logam jarang tersebut sangat intensif sehingga dapat berkontribusi pada perkembangan industri hilir yang lebih maju.^[6,7]

Di Indonesia banyak contoh pemanfaatan mineral-mineral logam logam dan/atau ikutannya diawali dengan upaya pengumpulan oleh penduduk sekitar tambang. Di Kalimantan Tengah misalnya, mineral besi, zircon, dan kuarsa secara perlahan-lahan menjadi komoditas lokal yang dijual ke pembeli dari luar negeri yang langsung datang ke lokasi. Pada awalnya dianggap sebagai batuan biasa atau mineral sisa pengolahan mineral utamanya. Dengan berjalannya waktu dan perubahan sistim pemerintahan daerah yang memberi wewenang lebih pada pemerintah daerah, perijinan telah banyak dikeluarkan yang menetapkan mineral bisa dijual tanpa diolah terlebih dahulu. Akhir-akhir ini, banyak pengusaha dari daerah yang mulai bertanya tentang pengolahan (ekstraksi) mineral-mineral, yang ternyata tidak sekedar proses yang sederhana apalagi yang harus ramah lingkungan.

2.3. Produk Zircon-Zirconia

Dari konsentrat zircon yang dihasilkan selama ini sebagai produk samping, dapat ditingkatkan kualitasnya sehingga memiliki nilai-tambah baik secara tekno dan ekonomi. Pengolahan secara konsentrasi pada zircon dapat meningkatkan kadarnya menjadi zircon *high-grade*. Jenis zircon ini banyak diperlukan untuk bahan abrasive, cetakan pengecoran presisi, pigment, dan refraktori. Karena asal mineralnya alluvial sehingga dalam bentuk butiran sudah

cukup halus tidak perlu diperkecil lagi.

Pengolahan zircon *high-grade* selanjutnya melalui proses pelindian, kalsinasi, dan penghalusan ukuran butir dapat menghasilkan zircon *opacifier* yang telah dibersihkan dari pengotor besi-oksidanya. Produk ini merupakan bahan utama glasir keramik yang banyak dibutuhkan industri ubin keramik, yang saat ini masih banyak diimport. Sifat ekspansi termal zircon yang rendah sangat cocok untuk dipergunakan sebagai pengontrol ekspansi lapisan glasir dan sekaligus memberikan kilap permukaan keramik ubin/sanitari.

Proses ekstraksi lebih lanjut melalui fusi kaustik, pelindian selektif, dan presipitasi akan menghasilkan serbuk zirconia dengan melepas ikatan silika-nya. Tingkat kemurnian dari ion-ion pengotor ditentukan dari pengendalian kondisi prosesnya. Zirconia ini dapat dimodifikasi menjadi berbagai produk PSZ yang merupakan komponen dasar untuk menghasilkan beberapa fungsi keramik maju, seperti fungsi termal, mekanik, elektrik, kimia, biologi, dan nuklir. Beberapa oksida doping yang dipakai antara lain yttria, ceria, magnesia, kalsia, dan lain-lain.^[8,9]

2.4. Karakteristik Zircon-Zirconia

Karena keunggulan sifat yang dimilikinya produk zircon banyak digunakan dalam berbagai produk industri. Sampai saat ini produk zircon merupakan bahan baku yang penting dalam berbagai industri keramik dan lainnya. Sebagai contoh pasir zircon yang merupakan material refraktori dapat bertahan hingga suhu mencapai 1600°C sehingga banyak digunakan pada pengecoran logam. Zircon yang berupa tepung digunakan baik pada badan (*body*) keramik juga sebagai glasir untuk memberikan ketahanan gesekan dan permukaan yang mengkilap. Zircon *opacifier* merupakan bentuk produk zircon glasir yang banyak digunakan untuk aplikasi *sanitary ware, wall tiles, floor tiles, dinnerware, stoneware, porcelain* dan lain-lain. Zirconia yang merupakan hasil pengolahan senyawa zircon memiliki aplikasi yang lebih maju. Keramik zirconia merupakan oksida

keramik yang sangat stabil, biasanya digunakan di industri untuk aplikasi yang membutuhkan kekuatan tinggi dan tahan terhadap serangan kimia. Selain sebagai keramik dasar, zirconia dapat digunakan juga sebagai doping, contohnya doping untuk alumina. Alumina yang didoping dengan zirconia dikenal dengan istilah *zirconia toughened alumina (ZTA)* memiliki kelebihan ketangguhan-retak dari pada penggunaan alumina murni sehingga dapat digunakan untuk berbagai aplikasi teknologi maju.

Pemanfaatan mineral zircon melalui pemurnian, pengolahan ekstraksi, dan pemanfaatannya di bidang keramik (atau aplikasi lain) akan memberikan peningkatan nilai tambah atau *added value* yang signifikan. Sebagai contoh, zircon dalam bentuk zircon *opacifier* memiliki nilai pasar dalam negeri beragam antara USD 600-900 per ton^[1] dan pengolahan lebih lanjut serbuk zircon menjadi serbuk zirconia akan memberikan pertambahan nilai yang lebih tinggi lagi mencapai USD 20-50 per-kg dan hingga PSZ bervariasi USD 10-25 per-gram. Peningkatan nilai tambah ini dan peningkatan permintaan akan material maju berbahan baku zircon telah meningkatkan perhatian terhadap potensi mineral zircon yang dihasilkan dari pusat pengolahan bijih timah.^[10,11]

3. PROSES EKSTRAKSI DAN ANALISIS

3.1. Konsentrasi Mineral

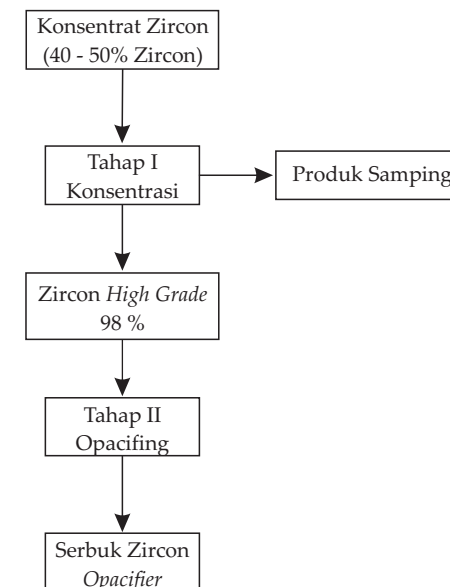
Setiap tahunnya konsentrat zircon dihasilkan sebagai mineral sampingan. Kadar konsentrat zircon yang dihasilkan tidak terlalu tinggi karena selama ini pada pabrik pencucian bijih timah hanya menekankan target pencapaian konsentrat timah diatas 70% sebagai syarat masuk peleburan, tanpa melihat berapa banyak dan seberapa efektif pemisahan tersebut. Sehingga tidak ditekankan secara khusus pemisahan mineral ikutan yang ternyata sebenarnya memiliki nilai ekonomi yang cukup tinggi.

Sebagaimana teknologi pemisahan mineral lainnya, proses pemisahan zircon didasarkan pada perbedaan karakteristik fisik (berat jenis, sifat kemagnitan dan sifat kelistrikan) antara zircon itu sendiri dengan mineral lainnya. Bila kita melihat contoh proses pengolahan zircon di beberapa negara seperti di pantai timur Australia, dapat dilihat bahwa proses pemisahan mineral zircon mengikuti tahap utama yaitu *Tabling – Magnetic Separation – High Tension Separation*^[10]. Ini berbeda dengan flowsheet di pabrik pengolahan yang menerapkan urutan *High Tension Separator* (HTS) terlebih dahulu baru kemudian *Magnetic Separator* (MS). Patut dicatat pula bahwa fasilitas *Magnetic Separator* di pabrik pengolahan bekerja menurut proses kering atau *Dry Magnetic Separator*. Ini berbeda dengan yang umum digunakan pada pemisahan pasir zircon yang menerapkan proses basah, *Wet Magnetic Separator*. Dari hasil pengolahan di pabrik pengolahan dihasilkan konsentrat zircon dengan komposisi yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi mineral pada sampel konsentrat awal zircon.

Komposisi	Rumus Kimia	% grain
Kasiterit	SnO ₂	4.08
Ilmenit	FeTiO ₃	3.66
Monasit	(CeLaYTh) PO ₄	0.65
Pirit	FeS ₂	17.44
Zircon	ZrSiO ₄	41.21
Topaz	Al ₂ SiO ₄ (OH,F) ₂	5.59
Kuarsa	SiO ₂	26.03
Siderit	FeCO ₃	0.1
Turmalin	Na(Mg,Fe)Al ₆ (BO ₃)(Si ₆) ₁₈ (OH) ₁₄	1.24

Konsentrat dari hasil pabrik pengolahan kemudian digunakan sebagai bahan baku untuk menghasilkan zircon *opacifier*. Untuk mendapatkan produk akhir berupa serbuk zircon *opacifier*, ada dua tahap utama pengolahan konsentrat zircon yang dilakukan, yaitu: (i) peningkatan kadar (konsentrasi) zircon hingga 98% (*high grade zircon sand*), dan (ii) pembentukan serbuk zircon *opacifier*. Gambar 1 menunjukkan kedua tahapan utama pengolahan konsentrat zircon tersebut.

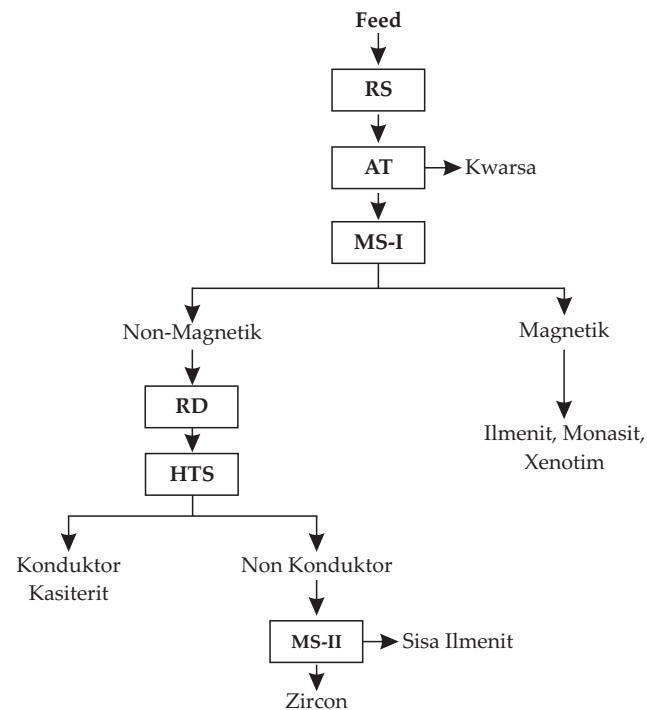


Gambar 1. Tahapan utama pengolahan konsentrat zircon

Untuk menghasilkan zircon *opacifier*, semua tahapan proses harus diupayakan berjalan sebersih mungkin. Seperti disebutkan sebelumnya tahapan tersebut menyangkut tahap separasi fisik (konsentrasi atau *up-grading*) dan tahap *opacifying* (kalsinasi, pelindian asam panas dan *milling*). Untuk mengefisienkan proses pada tahap *opacifying* dimana pada proses ini akan lebih mahal biaya produksinya, maka kualitas operasi pada tahap *up-grading* harus dapat berlangsung maksimal. Penetapan strategi-flowsheet merupakan salah satu langkah penting yang harus dilakukan untuk memaksimalkan tahap *up-grading*.

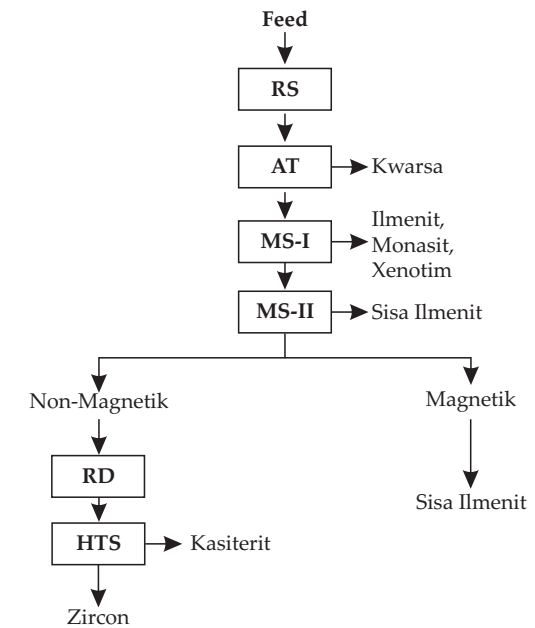
Dalam kaitan strategi flowsheet ini, terdapat dua alternatif flowsheet yang akan dijadikan pedoman pengolahan *up-grading* pasir zircon Bangka untuk dua macam kondisi umpan. Flowsheet pada Gambar 2 digunakan jika umpan yang akan diolah mengandung sejumlah kasiterit sebagai mineral pengotor yang dominan. Keberadaan HTS yang diposisikan setelah MS akan meringankan kerja HTS karena jumlah pengotor lainnya yang bersifat magnetik seperti Ilmenit dan monasit sudah cukup rendah. Jika kondisi umpan yang akan diolah mengandung Ilmenit sebagai pengotor dominan, maka alternatif-flowsheet ke-2 pada Gambar 3 akan lebih tepat untuk digunakan. Hal ini disebabkan keberadaan MS ke-2 akan berperan membersihkan sisa Ilmenit yang masih lolos sebagai produk non-magnetik pada MS pertama.^[7,10]

a. Alternatif-1 (untuk umpan dengan pengotor-dominan: **Kasiterit**).



Gambar 2. Alternatif-Flowsheet-1

b. Alternatif-2 (untuk umpan dengan pengotor-dominan: **Ilmenit**).

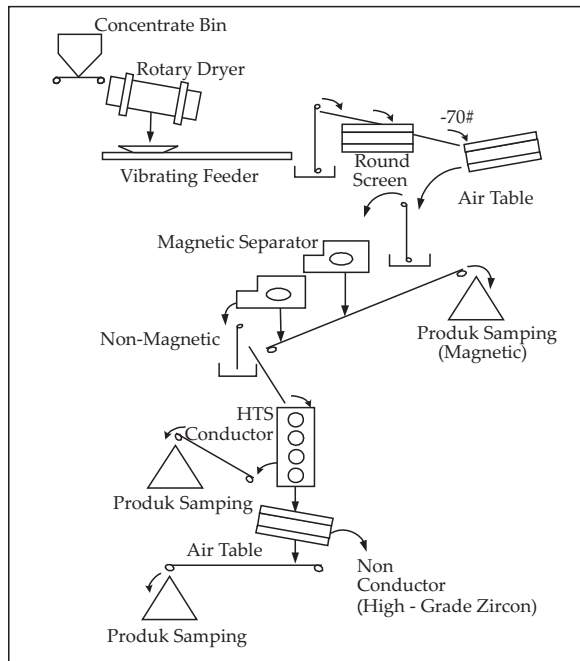


Gambar 3. Alternatif-Flowsheet-2

Keterangan:

- RS = round screen
- AT = air tabling
- HTS = high tension separator
- MS = magnetik separator
- RD = rotary dryer

Flowsheet alternatif 1 diterapkan pada fasilitas pemisahan pabrik konsentrasi (Gambar 4) yang mengolah umpan zircon dari pabrik pengolahan dengan kadar kasiterit lebih besar dari kadar ilmenit. Didalam pabrik konsentrasi ini konsentrat zircon yang berkadar 40-50% zircon dapat ditingkatkan kadarnya lebih lanjut hingga mencapai 98% zircon (*high grade zircon sand*). Selanjutnya, di dalam tahap kedua high grade zircon ini diolah lebih lanjut di dalam instalasi *opacifier* untuk mendapatkan produk antara berupa tepung zircon *opacifier*. Pengolahan tahap kedua akan dijelaskan berikut ini.

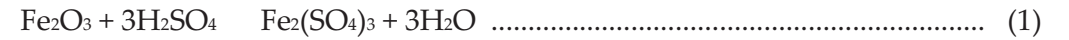


Gambar 4. Diagram alir pengolahan zircon *high-grade*.

Pembuatan Zircon *Opacifier*.

Zircon memiliki ketahanan terhadap perubahan (alterasi) yang berasal dari luar tetapi mudah mengalami alterasi internal. Pengaruh alterasi internal zircon dapat diperbaiki melalui kalsinasi. Perlakuan ini memungkinkan pewarnaan kembali dan penyusunan kembali kisi kristal zircon. Kalsinasi dapat dilakukan pada suhu yang lebih tinggi untuk waktu yang lebih pendek atau sebaliknya.

Apabila pada saat dikalsinasi terjadi perubahan warna zircon menjadi jingga kecoklatan sampai jingga maka pada mineral zircon tersebut terdapat lapisan permukaan butiran (*grain surface coating*) yang merupakan lapisan pengotor senyawa besi. Lapisan ini terbentuk sebagai hasil proses laterisasi yang terjadi di alam. Untuk menghilangkan lapisan pengotor ini biasanya dilakukan pelindian asam panas (*hot acid leaching*). Dengan cara ini pengotor besi akan larut sesuai reaksi sebagai berikut:^[7]



$$\Delta G_{298K}^{\circ} = -44.25 \text{ kkal/mol}$$

Setelah dikalsinasi dan dilindi dengan asam panas, pada tahap akhir dilakukan *milling* sehingga dihasilkan serbuk halus zircon *opacifier*. Serbuk ini sangat sesuai untuk digunakan sebagai umpan proses fusi kaustik karena selain telah bebas dari mineral pengotor ikutannya, serbuk zircon ini sudah dihilangkan dari pengotor besi oksida pada permukaan butirannya. Pada percobaan ini serbuk zircon *opacifier* dihasilkan dengan melakukan kalsinasi pada suhu 600-1000°C selama 1-jam dan pelindian asam panas dengan larutan panas H₂SO₄ 6-12M dengan persen solid 10-30% terhadap zircon *high-grade* hasil konsentrasi. Dilanjutkan dengan penggerusan/*milling* terhadap serbuk zircon hasil kalsinasi dan pelindian asam panas sehingga dihasilkan serbuk halus zircon *opacifier* berwarna putih dengan ukuran butir <30 mikron.

3.2. Metalurgi Ekstraksi

Zircon adalah mineral refraktori yang proses ekstraksinya memerlukan kondisi suhu tinggi dengan penggunaan reagen kimia yang reaktif. Terdapat beberapa metode untuk mengolah mineral zircon menjadi logam atau senyawa zirconium lainnya. Proses fusi kaustik merupakan salah satu proses yang paling efektif. Pada proses ini zircon direaksikan dengan sodium hidroksida. Produk reaksinya kemudian dilindi dan dipresipitasi kembali sehingga pada akhirnya dihasilkan serbuk zirconia yang relatif murni.

3.2.1. Dekomposisi melalui Fusi Kaustik

Reaksi dekomposisi zircon dengan menggunakan sodium hidroksida bertujuan untuk menguraikan ikatan antara zirconia dan silika. Penguraiannya terjadi melalui pembentukan senyawa-antara. Dengan melihat diagram ternary sistem Na₂O-ZrO₂-SiO₂ (lihat Gambar 5) pada rentang suhu 650 - 850°C reaksi fusi

kaustik akan menghasilkan senyawa-antara sebagai berikut^[12,13]:

Pada suhu 650°C



Pada suhu 850°C



Sehingga keseluruhan reaksi menjadi :



$$\Delta G^\circ_{800-1200\text{K}} = -39.32 \text{ s/d } -49.31 \text{ kkal/mol}$$

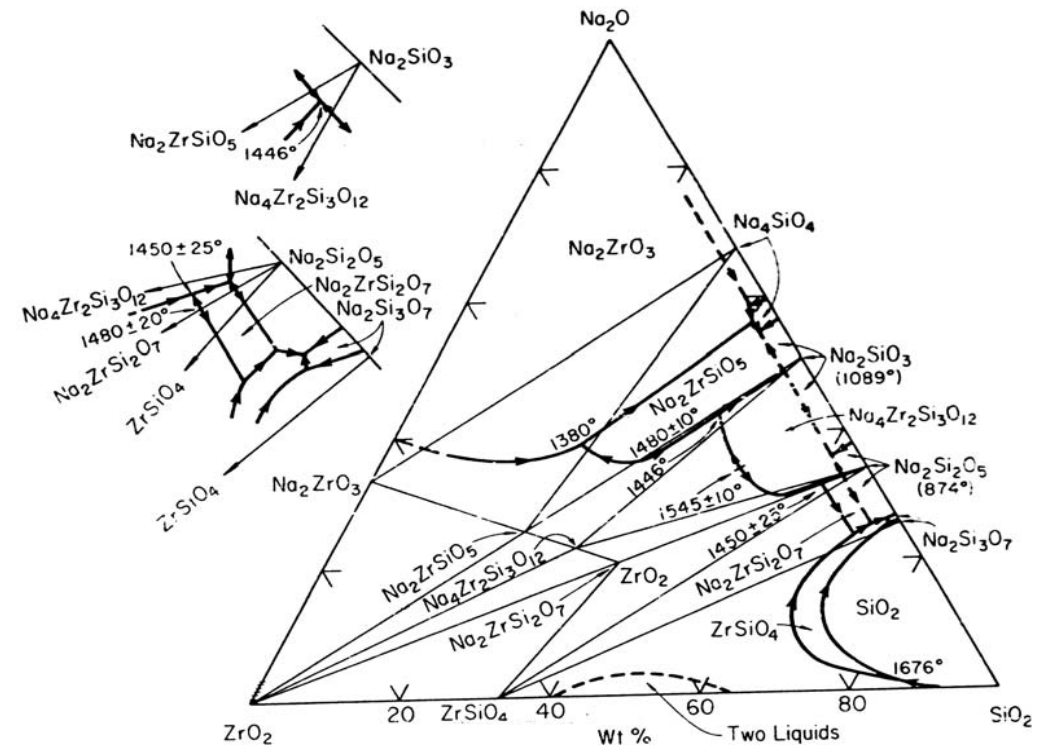
Efektivitas proses fusi kaustik ditentukan oleh pembentukan senyawa antara yang secara selektif memiliki sifat kelarutan yan berbeda.

3.2.2. Pembentukan Fasa Antara

Fusi kaustik berperan untuk memisahkan ikatan kimia antara zirconium dan silikon melalui pembentukan senyawa-antara. Dalam proses ekstraksi zirconium, pembentukan senyawa antara ini berhubungan dengan jumlah zirconium dan silikon yang berhasil diikat oleh pereaksi alkali untuk kemudian dipisahkan melalui pelindian air dan asam. Secara umum senyawa-antara yang terbentuk selama fusi kaustik dibedakan atas senyawa-antara berbasis silicon atau zirconium

Penjelasan mengenai karakteristik dan mekanisme pembentukan kedua jenis senyawa antara tersebut akan diuraikan berikut ini.^[14]

(i). Analisis Diagram Terner Sistem Na₂O-ZrO₂-SiO₂



Gambar 5. Diagram terner sistem Na₂O-ZrO₂-SiO₂

Sebelum meninjau jenis dan karakteristik senyawa antara yang terbentuk pada proses fusi kaustik, diperlukan kajian awal menggunakan diagram terner sistem Na₂O-ZrO₂-SiO₂ (lihat Gambar 5). Dari diagram tersebut dapat dilihat potongan isothermal diagram terner (ditunjukkan oleh garis tipis) yang menunjukkan daerah tempat terdapatnya tiga senyawa-antara tertentu. Garis putus-putus di sekitar garis komposisi ZrO₂-SiO₂ menunjukkan terdapatnya kelarutan sebagian dalam keadaan cair, sehingga terdapat dua cairan yang co-exist pada satu daerah. Dari diagram ini juga dapat dilihat garis liquidus beberapa fasa (ditunjukkan oleh garis tebal). Akan tetapi garis liquidus yang ditunjukkan pada diagram ini hanya sebagian, sehingga informasi tentang titik

lebur beberapa senyawa-antara tidak dapat diketahui. Diagram fasa ini memperlihatkan terdapatnya lebih dari satu senyawa-antara.

(ii). Karakteristik Senyawa-Antara Hasil Fusi Kaustik

Hasil penelitian mengenai jenis dan karakteristik senyawa-antara yang terbentuk dari proses fusi kaustik telah dilakukan penelitian. Dari hasil analisis fasa dalam penelitian tersebut diperoleh jenis dan karakteristik senyawa-antara yang terbentuk pada suhu 600 dan 900°C berdasarkan hasil difraksi sinar-X (lihat Tabel 2). Komposisi senyawa antara yang diinginkan dalam proses ini diharapkan didominasi oleh $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ yang mudah larut dalam tahap pelindian berikutnya.

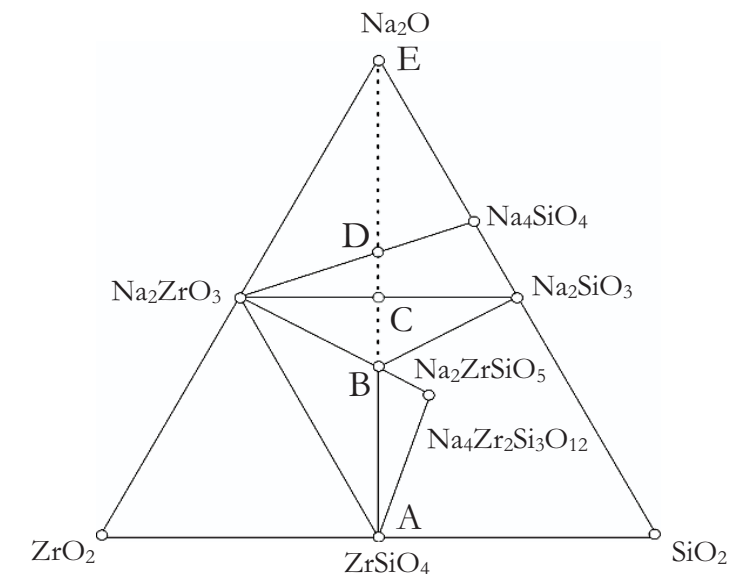
Tabel 2. Komposisi senyawa hasil fusi kaustik.

Suhu fusi (°C)	Rasio NaOH/ZrSiO ₄	Fasa kristalin
600	2	ZrSiO ₄ , Na ₂ ZrO ₃
	4	Na ₂ ZrO ₃ , ZrSiO ₄
	6	Na ₂ ZrO ₃
	8	Na ₂ ZrO ₃
900	2	ZrSiO ₄ , Na ₂ ZrSiO ₅ , Na ₂ ZrO ₃
	4	Na ₂ ZrO ₃ , Na ₂ ZrSiO ₅ , ZrSiO ₄
	6	Na ₂ ZrO ₃
	8	Na ₂ ZrO ₃

(iii). Mekanisme Pembentukan Senyawa-Antara pada Reaksi Fusi Kaustik

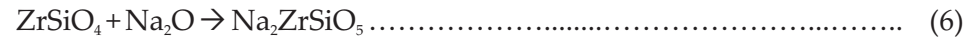
Kajian mengenai mekanisme pembentukan senyawa antara produk fusi kaustik dapat diamati melalui analisis fasa dengan diagram terner. Penyederhanaan diagram terner sistem $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ hasil fusi kaustik pada suhu 850 °C dapat dilihat pada Gambar 6.

Dalam Gambar 6 terlihat bahwa pada suhu 850°C, garis proses fusi kaustik yang berlangsung terletak pada garis lurus A-E. Pada garis A-E yang ditarik dari ujung segitiga Na_2O menuju perpotongan garis $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ditunjukkan bahwa selama proses fusi perbandingan antara kedua fasa ZrO_2 dan SiO_2 konstan (persentase perbandingan ZrO_2 dan SiO_2 terlihat pada titik A) dan jumlah Na_2O berubah (semakin jauh dari titik A jumlah Na_2O semakin bertambah). Kesimpulan ini diambil karena kandungan zirconium dan silikon yang digunakan sebagai umpan dalam fusi memiliki komposisi yang tetap sementara jumlah sodium hidroksida yang digunakan bervariasi sesuai rasio yang diteliti.



Gambar 6. Penyederhanaan diagram terner sistem $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ pada suhu 850°C

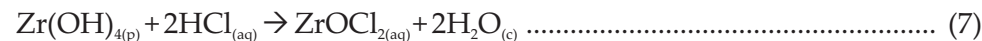
Jika dilihat pada garis *A-E*, penambahan sodium hidroksida (atau pada diagram ini Na₂O) setengah kali dari stokiometri proses fusi kaustik akan menyebabkan campuran memiliki komposisi di titik B. Titik B ini merupakan titik tempat terbentuknya senyawa-antara Na₂ZrSiO₅.



Penambahan sodium hidroksida lebih lanjut akan menyebabkan bergesernya komposisi dari titik B menuju titik C. Berdasarkan aturan "lever rule", dapat dilihat bahwa pergeseran komposisi pada daerah segitiga Na₂ZrO₃-Na₂ZrSiO₅-Na₂SiO₃ akan menyebabkan berkurangnya komposisi Na₂ZrSiO₅ dan bertambahnya komposisi Na₂ZrO₃ dan Na₂SiO₃. Hal ini sesuai keinginan agar diperoleh senyawa antara yang mudah larut dalam proses pelindian.

3.2.3. Pelindian dan Presipitasi

Produk reaksi fusi kaustik pada tahap selanjutnya dilindi dengan menggunakan media air dan asam. Pada pelindian air senyawa-antara silikon akan terpisah dari senyawa-antara zirconium dimana senyawa-antara silikon akan terlarut sementara senyawa-antara zirconium akan mengendap. Endapan yang terbentuk adalah endapan senyawa-antara Na₂ZrSiO₅ dan zirconium hidrat hasil hidrolisis senyawa Na₂ZrO₃. Endapan yang dihasilkan dari pelindian air kemudian dikeringkan lalu dilindi dengan menggunakan larutan asam panas sehingga dihasilkan larutan zirconium oksiklorida. Pada penelitian ini pelindian asam dilakukan dengan menggunakan HCl panas 3M pada suhu 85°C selama 2 jam. Reaksi untuk zirconium hidrat terjadi mengikuti reaksi sebagai berikut:^[13]

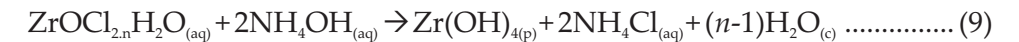


Sementara reaksi untuk sodium zirconium silikat terjadi sebagai berikut^[10]:



Larutan zirconium oksiklorida yang dihasilkan kemudian disaring untuk memisahkannya dengan senyawa zircon yang tidak teruraikan pada proses fusi kaustik dan endapan silika yang dihasilkan dari pelindian senyawa Na₂ZrSiO₅.

Untuk memperoleh kembali zirconia dari larutan zirconium oksiklorida dilakukan presipitasi dengan menggunakan NH₄OH. Reaksinya sebagai berikut^[13]:



Penambahan NH₄OH ini bertujuan untuk mengatur pH sehingga larutan berada di dalam daerah kestabilan Zr(OH)₄ atau ZrO₂·2H₂O seperti dapat dilihat pada diagram Pourbaix sistem Zr-H₂O pada suhu 25°C (Gambar 7).^[15]

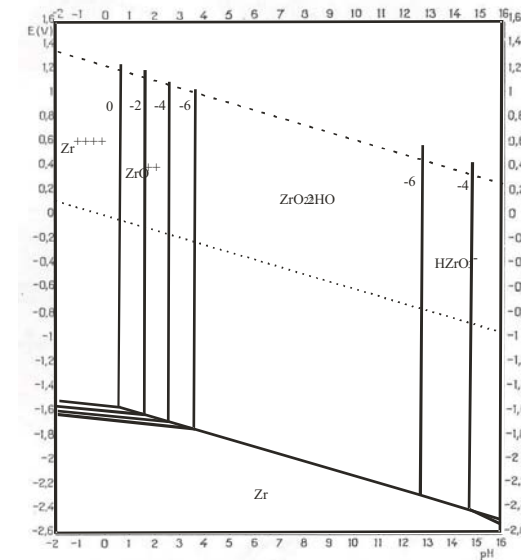


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system zirconium-water, at 25°C. (Considering ZrO₂·2H₂O)

Gambar 7.

Diagram kesetimbangan Eh-pH untuk sistem zirconium-air, pada 25°C

Terhadap gel Zr(OH)₄ yang dihasilkan perlu dilakukan pencucian untuk menghilangkan kontaminasi oleh ion Cl⁻.

3.3. Analisis Produkta

3.3.1. Zircon Opacifier

Hasil zircon *high-grade* dari pabrik konsentrasi selanjutnya dapat diproses menjadi produk dengan nilai-tambah lebih tinggi yaitu zircon *opacifier*. Produk antara ini bila memiliki spesifikasi yang memenuhi persyaratan industri keramik ubin, telah dapat diserap oleh pasar. Proses dilakukan pertama dengan kalsinasi pada rentang suhu antara 600, 800, dan 1000°C selama 1 jam. Hasil kalsinasi pada 800°C memperlihatkan warna permukaan butiran paling cerah yang mengindikasikan eliminasi pengotor oksida besi. Oleh karena itu suhu 800°C dipilih sebagai suhu kalsinasi sampel untuk proses selanjutnya yaitu pelindian.

Proses pelindian dilakukan dalam larutan H₂SO₄ panas dalam waktu 1-2 jam. Dari percobaan pelindian ini pada umumnya terlihat butiran-butiran zircon hasil kalsinasi yang berwarna orange setelah pelindian ini akan berangsur-angsur berubah warna menjadi putih (*colorless*) seiring dengan peningkatan suhu dari larutan H₂SO₄ yang dipakai. Berdasarkan hasil percobaan, zircon paling putih dihasilkan dengan menggunakan pelarut H₂SO₄ dengan konsentrasi 6M.

Hasil pengujian terhadap produk zircon *opacifier* dari laboratorium dengan menggunakan metoda analisa basah dibandingkan dengan zircosil-5, yang merupakan salah satu produk komersial zircon *opacifier* yang digunakan oleh industri keramik di Indonesia. Perbandingan analisis ini menunjukkan kandungan zircon lebih tinggi, walaupun ada beberapa unsur lain yang berbeda. Terdapat komponen lain yang ditambahkan dalam produk komersial yaitu Al₂O₃ 5-8 % untuk mengatur viskositas glasir, sehingga kadar zirconnya menjadi rendah. Dalam Tabel 3 diberikan data hasil analisis terhadap kedua sample tersebut.^[10]

Tabel 3. Hasil analisis *opacifier* produk komersial vs. produk Lab.

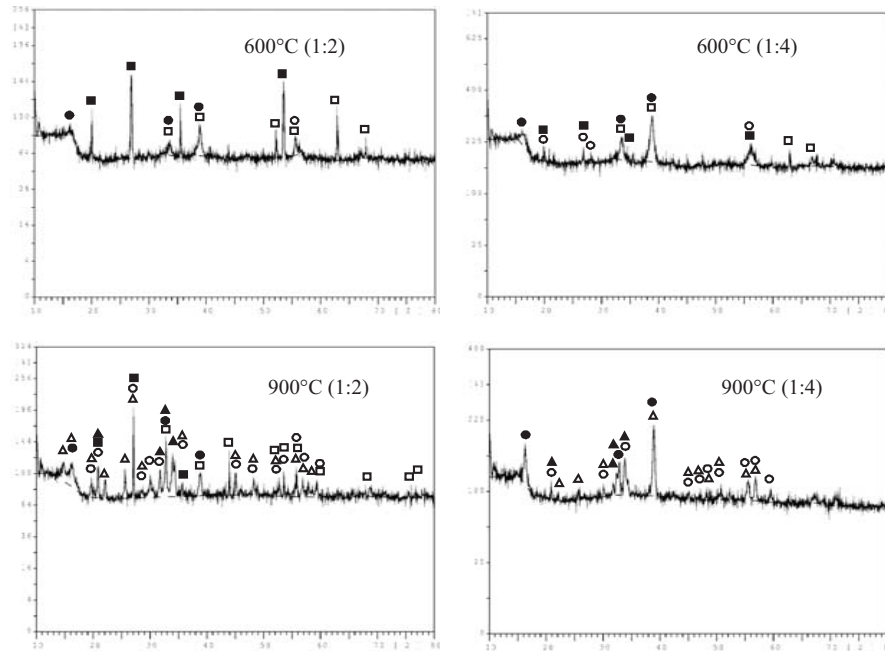
No	Kode	Hasil Analisa			
		Sn	Fe	Ti	ZrSiO ₄
1	Zircosil-5	1.47	0.184	0.99	88.80
2	Zr-Lab	1.68	0.216	1.22	95.08

Dapat dilihat dari tabel tersebut bahwa zircon *opacifier* yang dihasilkan memiliki kemurnian yang cukup tinggi, sehingga sangat sesuai sebagai bahan baku pemrosesan lebih lanjut yaitu proses fusi kaustik.

Zircon *opacifier* hasil percobaan juga dianalisis dengan menggunakan difraksi sinar-X dan hasilnya dibandingkan dengan pola difraksi sinar-X dari zircosil-5. Hasil analisis menunjukkan spektrum kristal zircon hasil percobaan memiliki pola yang sama dengan spektrum XRD produk komersial. Indikasi ini menunjukkan kandungan komponen utama yang sama dalam kedua sampel tersebut.

3.3.2. Produk Dekomposisi

Untuk mengetahui jenis senyawa-antara yang terbentuk didalam produk fusi kaustik dilakukan analisis difraksi sinar-X. Hasil analisis XRD menunjukkan perbedaan jenis senyawa-antara pada perbandingan mol ZrSiO₄:NaOH yang rendah (1:2 dan 1:4). Pada suhu fusi rendah yang terbentuk hanya senyawa-antara Na₂ZrO₃ sedangkan pada suhu fusi tinggi (900°C) dapat terbentuk senyawa-antara Na₂ZrO₃ dan Na₂ZrSiO₅ (Gambar 8).^[14]

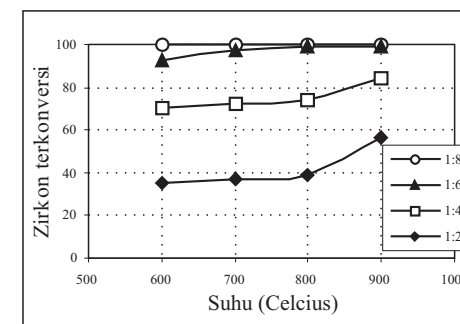


Gambar 8. Pola difraksi sinar-X produk fusi
(□=ZrSiO₄; ●=Na₂ZrO₃; ▲=Na₂ZrSiO₅)

Senyawa-antara tersebut dapat larut dalam media pelarut tertentu seperti telah diuraikan pada sub-bab sebelumnya. Oleh karena itu, untuk melihat seberapa besar jumlah zircon yang berhasil diuraikan menjadi senyawa-antara maka dilakukan pelindian. Jumlah zircon yang berhasil diuraikan dinyatakan dalam besaran zircon terkonversi. Semakin besar jumlah zircon terkonversi menunjukkan semakin banyak jumlah zircon yang berhasil diuraikan. Hasil percobaan menunjukkan peningkatan jumlah zircon terkonversi seiring dengan peningkatan suhu fusi dan penambahan sodium hidroksida hingga rasio optimal 1: 6. Hal ini menandakan bahwa seiring dengan peningkatan suhu fusi dan penambahan sodium hidroksida semakin banyak jumlah zircon yang berhasil diuraikan.

Senyawa-antara tersebut dapat larut dalam media pelarut tertentu seperti telah diuraikan pada sub-bab sebelumnya. Oleh karena itu, untuk melihat seberapa besar jumlah zircon yang berhasil diuraikan menjadi senyawa-antara

maka dilakukan pelindian. Jumlah zircon yang berhasil diuraikan dinyatakan dalam besaran zircon terkonversi. Semakin besar jumlah zircon terkonversi menunjukkan semakin banyak jumlah zircon yang berhasil diuraikan. Hasil percobaan menunjukkan peningkatan jumlah zircon terkonversi seiring dengan peningkatan suhu fusi dan penambahan sodium hidroksida hingga rasio optimal 1: 6. Hal ini menandakan bahwa seiring dengan peningkatan suhu fusi dan penambahan sodium hidroksida semakin banyak jumlah zircon yang berhasil diuraikan.

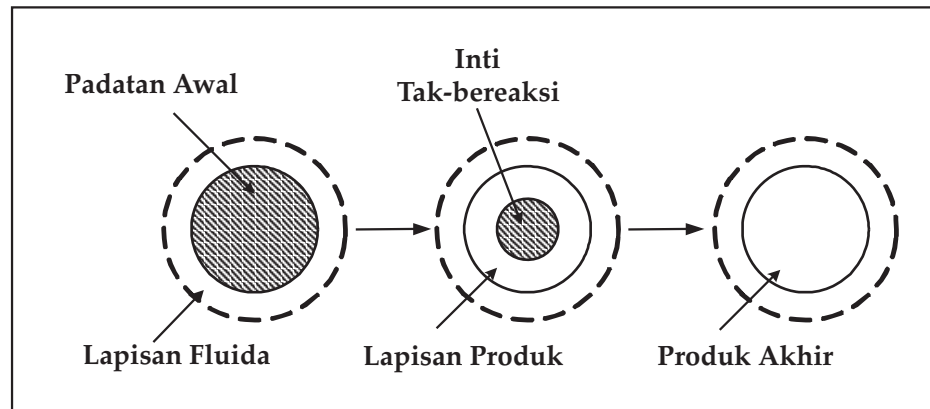


Gambar 9. Pengaruh suhu fusi terhadap jumlah zircon terkonversi.

Pada perbandingan mol ZrSiO₄:NaOH sebesar 1:2 dan 1:4 jumlah zircon terkonversi meningkat secara signifikan seiring dengan peningkatan suhu. Peningkatan ini terjadi karena jenis senyawa-antara yang terbentuk berbeda pada suhu fusi yang berbeda. Pembentukan senyawa-antara Na₂ZrSiO₅ membutuhkan sodium hidroksida yang relatif lebih sedikit daripada untuk membentuk senyawa-antara Na₂ZrO₃. Sehingga pembentukan senyawa-antara Na₂ZrSiO₅ pada perbandingan mol ZrSiO₄:NaOH sebesar 1:2 dan 1:4 dapat meningkatkan jumlah zircon terkonversi. Pada perbandingan mol ZrSiO₄:NaOH lebih tinggi lagi (1:6 dan 1:8), peningkatan suhu tidak mempengaruhi jumlah zircon terkonversi secara signifikan. Hal ini terjadi karena jumlah sodium hidroksida yang ditambahkan sudah melebihi kebutuhan stoikiometri untuk menguraikan keseluruhan zircon.

3.3.3. Analisis Laju Fusi Kaustik

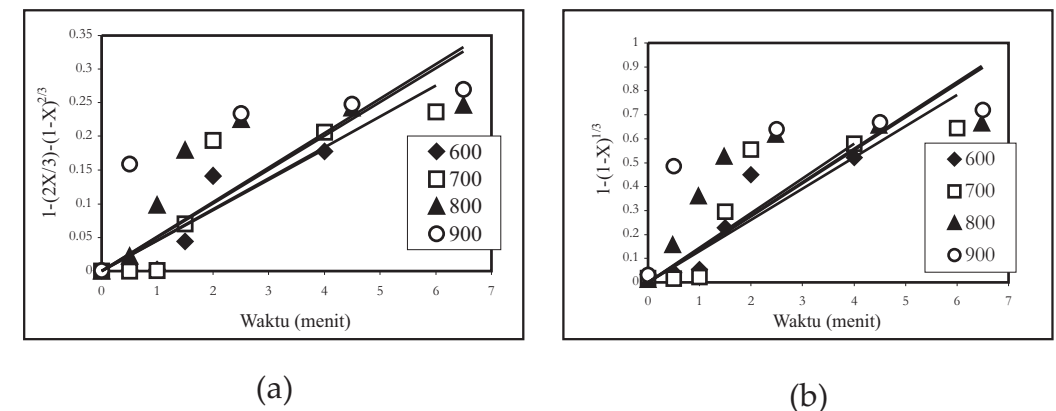
Untuk mempelajari laju proses fusi kaustik zircon pada selang suhu yang lebih tinggi pada mana telah memberikan hasil konversi zircon terbaik, dilakukan analisis kinetika reaksi heterogen (*solid/fluid*) menggunakan model penyusutan inti (*Shrinking un-reacted core model*). Model ini telah banyak diterapkan dalam berbagai proses metalurgi ekstraktif dan menunjukkan kesesuaian dengan verifikasi hasil eksperimental. Dalam Gambar 10 ditunjukkan skematik konsep model penyusutan inti ini, beserta fungsi konversinya untuk partikel padatan berbentuk bola.^[16,17]



Gambar 10. Skematik model penyusutan inti.

Formulasi model ini didasarkan pada dua mekanisme yang membatasi dalam pengendali proses (*governing equation*), yaitu difusi reaktan/produk reaksi melalui lapisan berpori produk padatan dan reaksi kimia di antar-muka. Persamaan model ini dapat diturunkan dalam tiga geometri yang berbeda : pelat, silinder, dan bola, dimana untuk konversi zircon ini lebih sesuai didekati dengan bentuk partikel geometri bola. Kurva linier hasil perhitungan model ini selanjutnya dapat dialurkan grafiknya antara logaritmik fungsi konversi versus waktu proses.

Untuk dapat melakukan verifikasi terhadap hasil perhitungan model, maka dilakukan percobaan fusi kaustik dengan variasi waktu fusi dengan menggunakan perbandingan $ZrSiO_4:NaOH$ sebesar 1:6 dalam rentang suhu 600-900°C.^[14] Hasil percobaan kemudian dipetakan kedalam kurva hasil persamaan model diatas untuk kedua kondisi batas mekanisme. Data dari verifikasi model ini dapat dilihat pada Gambar 11, dimana hasilnya menunjukkan bahwa secara umum nilai korelasi persamaan (r^2) untuk proses yang dikendalikan oleh difusi (0.62) lebih besar dibandingkan dengan persamaan untuk proses yang dikendalikan oleh reaksi kimia (0.48). Akan tetapi rendahnya nilai korelasi yang diperoleh menyebabkan pengendali reaksi proses fusi kaustik zircon pada rentang suhu 600-900°C ini belum dapat diketahui secara pasti. Berbeda dengan hasil analisis pada suhu yang relatif rendah (< 600°C) telah membuktikan bahwa laju proses fusi kaustik ini dikendalikan oleh difusi melalui lapisan produk. Hal ini menyimpulkan bahwa, pada suhu yang relatif tinggi lapisan produk reaksi sudah tidak memenuhi syarat batas yang ditetapkan dalam model penyusutan inti. Sehingga konsekuensinya perlu diformulasikan lagi model persamaan laju proses yang baru, yang mungkin akan lebih kompleks.



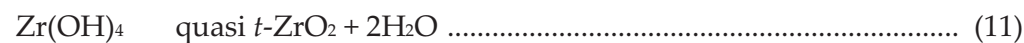
Gambar 11. Penentuan pengendali proses dengan model penyusutan inti: (a) kendali difusi (b) kendali reaksi antar-muka

4. APLIKASI FUNGSI PS-ZIRCONIA

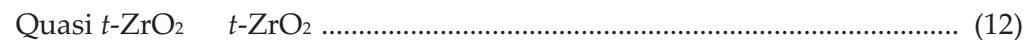
4.1. Nanopartikel zirconia

Zirconia memiliki 3 (tiga) polimorp, yaitu: monoklinik, tetragonal, dan kubik. Masing-masing kristal tersebut memiliki fungsi yang spesifik. Zirconia monoklinik memegang peranan penting sebagai komponen utama untuk glasir keramik dan fungsi elektronik. Zirconia yang telah distabilisasi sebagian (PSZ) dengan menambahkan sejumlah kecil doping akan menyebabkan terbentuknya presipitat fasa tetragonal dan sebagian monoklinik yang terdispersi dalam matriks zirconia kubik, sehingga memperbaiki sifat mekanik khususnya ketangguhan-retaknya pada komponen struktur yang akan dibentuk. Zirconia dalam kristal kubik memiliki *ionic conductivity* yang sangat baik sehingga dapat digunakan pada aplikasi seperti *oxygen sensor/generator* dan *fuel cell*. Semakin halus ukuran butiran zirconia tersebut akan semakin baik fungsinya. Untuk menghasilkan serbuk zirconia dengan struktur kristal tertentu dari zirconium hidrat hasil presipitasi harus dilakukan kalsinasi. Kondisi kalsinasi terhadap zirconium hidrat akan menghasilkan zirconia dengan struktur kristal sebagai berikut^[18]:

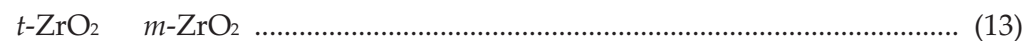
Pada 200-400°C,



Pada 400-500°C,



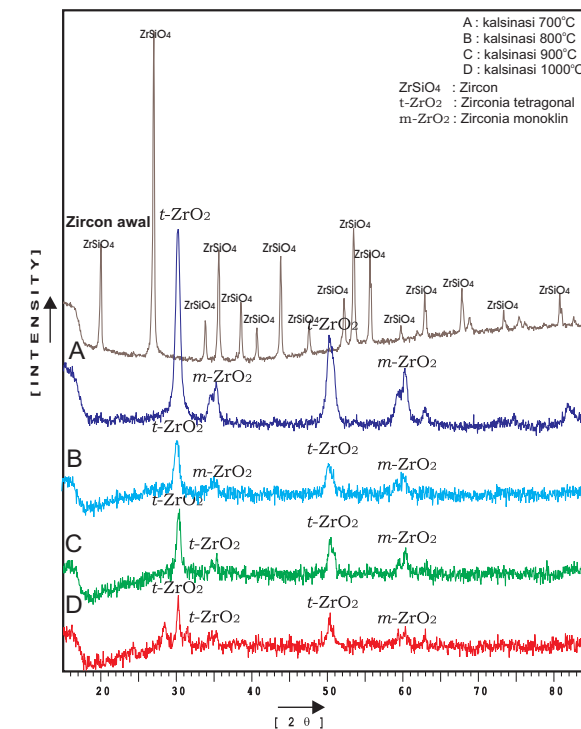
Diatas 600°C,



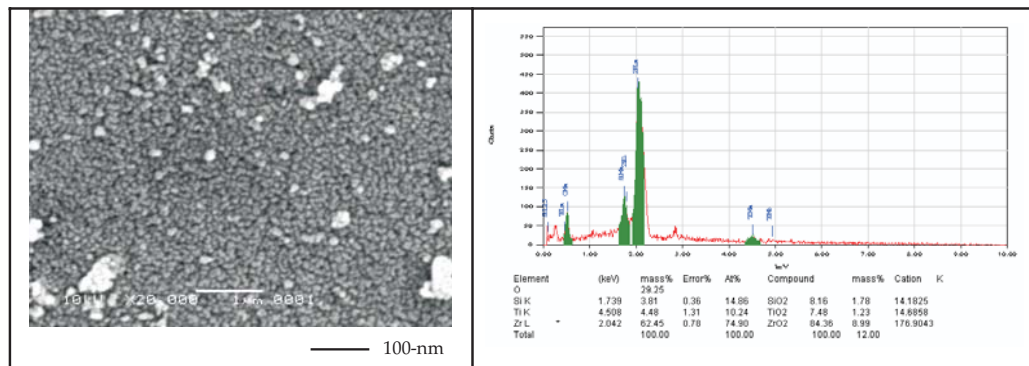
dimana *m* : monoklinik dan *t* : tetragonal.

Dapat dilihat dari uraian reaksi tersebut bahwa struktur kristal zirconia yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh suhu kalsinasi.

Hasil analisa kimia pada produk fusi kaustik yang telah dilakukan menunjukkan bahwa produk zirconia hasil kalsinasi dapat memiliki kemurnian hingga >90%. Terhadap produk tersebut dilakukan juga analisis difraksi sinar-X (Gambar 12). Spektrum XRD menunjukkan bahwa produk zirconia hasil kalsinasi pada selang suhu 800-1000 °C memiliki fasa tetragonal dan monoklinik yang muncul bersama-sama (*coexist*). Penentuan ukuran partikel dari tiap fasa dapat dilakukan dengan menggunakan metode *Scherrer*^[19]. Diperoleh rentang ukuran kristal rata-rata untuk fasa tetragonal sebesar 34.70 nm sampai 70.32 nm dan untuk fasa monoklinik sebesar 21.92 nm sampai 50.00 nm. Pengamatan menggunakan SEM/EDAX pada Gambar 13 juga memperlihatkan ukuran nanopartikel zirconia tersebut beserta komposisi kimianya. Ukuran nanopartikel ini sangat penting manfaatnya untuk keramik maju.^[20,21] Komposisi fasa tetragonal ditentukan dengan metode polimorf^[19]. Diperoleh komposisi fasa tetragonal tertinggi sebesar 87.9% pada sampel hasil kalsinasi pada suhu 900°C.



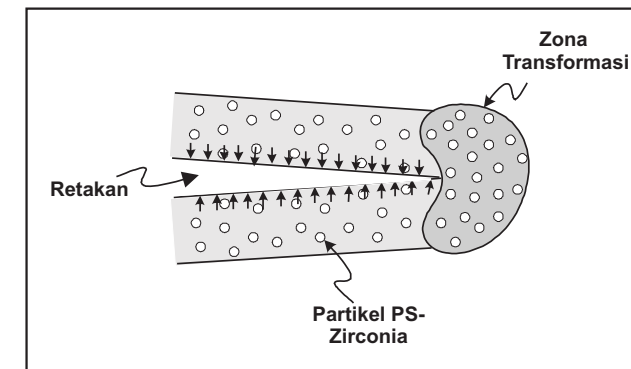
Gambar 12. Pola difraksi sinar-x zircon dan zirconia



Gambar 13. Nanopartikel zirconia dan komposisi fasanya

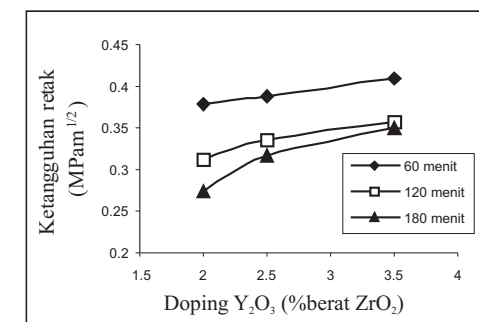
4.2 Transformasi Toughening

Transformasi *toughening* merupakan peningkatan ketahanan material untuk menahan perambatan retakan mikro (ketangguhan-retak) yang terjadi karena transformasi fasa tetragonal \rightarrow monoklin saat pendinginan dari suhu tinggi. Proses ini dicapai dengan mendispersikan partikel suatu material yang mengalami transformasi didalam matriks material yang tidak mengalami transformasi yang sama. Peningkatan ketangguhan-retak ini dialami oleh zirconia yang distabilisasi sebagian (PSZ). Perubahan fasa tetragonal tersebut disertai dengan peningkatan volum sel yang akan meningkatkan regangan disekitarnya, sehingga apabila ada retakan mikro akan menerima tekanan pada permukaan bebasnya yang akan menahan terhadap perambatan retakan tersebut. (lihat Gambar 14) Pengamatan mikro pada sel yang mengalami ekspansi tersebut memiliki karakter seperti transformasi martensitik pada baja, seperti adanya orientasi twinning antara matriks dan presipitat dengan waktu transformasi yang sangat cepat. Hal ini memberi arah kesimpulan bahwa proses transformasi *toughening* ini berlangsung tanpa melalui difusi, tetapi melalui perpindahan bidang slipnya (transformasi secara *displacive*). Fenomena ini selanjutnya menjelaskan terjadinya transformasi karena induksi tegangan (*stress induced transformation*) eksternal, sehingga komposit dengan PSZ menjadi semakin meningkat kekuatannya bila menahan tekanan pada suhu tinggi.^[22,23,24]



Gambar 14. Skematik mekanisme transformasi toughening

Transformasi *toughening* sebagai contoh terjadi pada Al_2O_3 yang kedalamnya ditambahkan PSZ yang selanjutnya disebut Zirconia Toughened Alumina (ZTA).^[7] Pada penelitian zirconia ini telah dilakukan juga proses pembuatan ZTA dengan menggunakan ZrO_2 yang distabilkan dengan Y_2O_3 . Analisis ketangguhan-retak pada percobaan ini dilakukan dengan menggunakan metode indentasi^[25,26]. Hasilnya menunjukkan bahwa ketangguhan-retak ZTA meningkat dengan penambahan penstabil Y_2O_3 2-3,5 % dengan waktu sintering 1 jam (lihat Gambar 15). ZTA ini merupakan material yang memiliki beberapa kelebihan dibandingkan penggunaan alumina murni dalam hal : tingkat ketangguhan retak, ketahanan gesekan, kestabilan pada suhu tinggi dan ketahanan korosi sehingga sangat sesuai untuk berbagai aplikasi keramik maju.^[27,28]

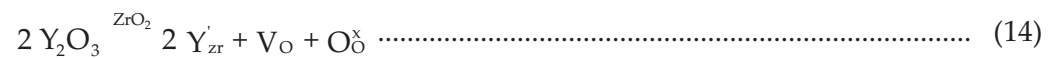


Gambar 15. Pengaruh doping Y_2O_3 terhadap peningkatan ketangguhan retak

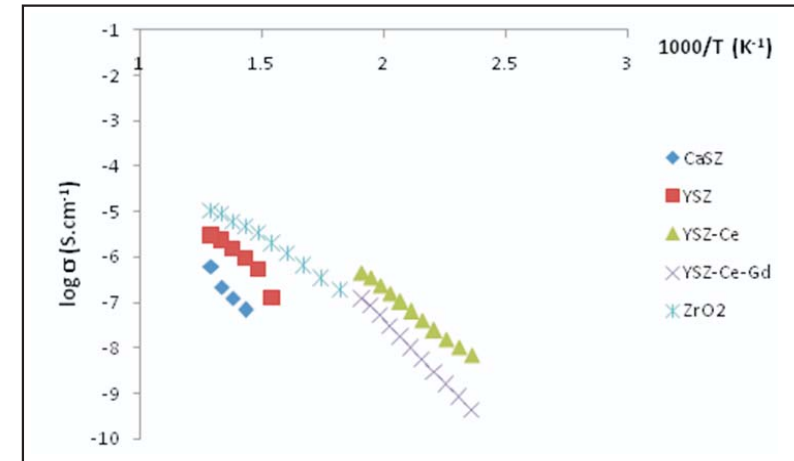
4.3. Fast ionic conductance (FIC)

Sifat konduktivitas listrik pada berbagai material konduktor telah banyak manfaat dalam aplikasinya, seperti kawat tembaga sebagai penghantar arus listrik. Dalam hal ini mekanisme yang terjadi adalah *electronic-conductance* karena peran dari aliran elektronnya. Pada media padatan oksida, selain hantaran elektron juga memungkinkan terjadinya hantaran ion (*ionic-conductance*) melalui mekanisme perpindahan anion/kation *defect*-nya. Konduktivitas ionik pada padatan oksida ini lebih signifikan pada suhu yang semakin tinggi. Dalam pemanfaatan *ionic-conductance* pada beberapa keramik maju, adanya *defect* vakansi oksigen sangat penting untuk menghantar ion oksigen di dalam elektrolit padat. Peran senyawa oksida imbuhan (*doping*) lain dalam elektrolit padat tersebut diharapkan dapat menyediakan vakansi oksigen dengan cukup.^[29,30]

Zirconia murni dengan sistim kristal kubik fluorite pada suhu tinggi meningkat konsentrasi vakansi oksigennya, sehingga telah sangat dikenal PSZ adalah sebagai *Fast ionic-conductance (FIC)*. Adapun oksida-oksida penstabil struktur kubik yang sudah terbukti diantaranya, Y_2O_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , CaO , dan MgO , dengan salah satu reaksi defectnya yaitu :

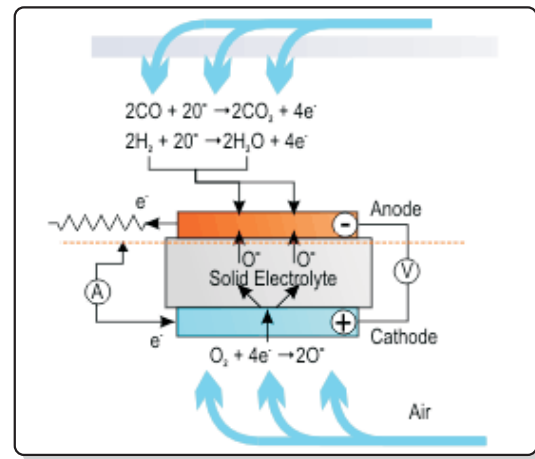


Mobilitas vakansi oksigen (V_o) ini sangat cepat sehingga merupakan karakteristik FIC, yang dapat dimanfaatkan antara lain untuk oksigen sensor dan konsentrator.^[31] Pada beberapa *doped* PSZ hasil penelitian ini telah diukur dengan menggunakan impedance meter, dengan variasi suhu pengukuran diperoleh harga konduktivitas ionik seperti ditunjukkan dalam Gambar 16. Hasil ini mengindikasikan peran oksida doping diharapkan akan lebih meningkatkan nilai konduktivitasnya, yang akan dipilih dalam penelitian lebih lanjut untuk membuat elektrolit padat *fuel-cell* (SOFC: solid oxide fuel-cell).^[32,33] Masih diharapkan pada suhu operasi lebih rendah, PSZ akan memberikan kinerja lebih baik.



Gambar 16. Konduktivitas Ionik Produk PSZ

Fungsi elektrolit pada dalam SOFC secara skematis ditunjukkan dalam Gambar 17, dengan transfer ion oksigen menjadi proses utama. Efek ukuran partikel nano dan densifikasi hasil sintering menentukan tingkat konduktivitas ionik elektrolit padat PSZ. Oleh karena itu, perlu pemahaman tentang kendali proses sintering agar dihasilkan *sintered* PSZ dengan densifikasi tinggi.^[33]



Gambar 17. Skematik Fungsi Elektrolit Padat dalam SOFC

5. PROSES SINTERING

5.1. Mekanisme Sintering

Sintering adalah proses pemanasan hasil kompaksi serbuk keramik tanpa terjadi lelehan hingga diperoleh produk padat dengan pori-pori seminimal mungkin. Produk sintering merupakan salah satu produk pembentukan yang memiliki ketepatan komposisi, toleransi dimensi, dan densifikasi yang tinggi. Tahap akhir dari rangkaian proses sintering akan menentukan terhadap keberhasilan produk seperti kemungkinan adanya retakan, perubahan dimensi karena penyusutan, dan fungsi spesifik material yang diinginkan.

Cukup banyak ilmuwan mempelajari pengembangan mekanisme sintering secara kuantitatif didasarkan pada konsep proses perpindahan massa.^[34,35] Masing-masing jalur perpindahan massa antar butiran diturunkan persamaan lajunya, hingga terbentuk mekanisme sistem sintering yang kompleks. Akhir-akhir ini, dengan bantuan metoda numerik, gambaran dan analisis sintering ini dapat dipelajari dengan lebih mudah namun bisa lebih teliti.^[36]

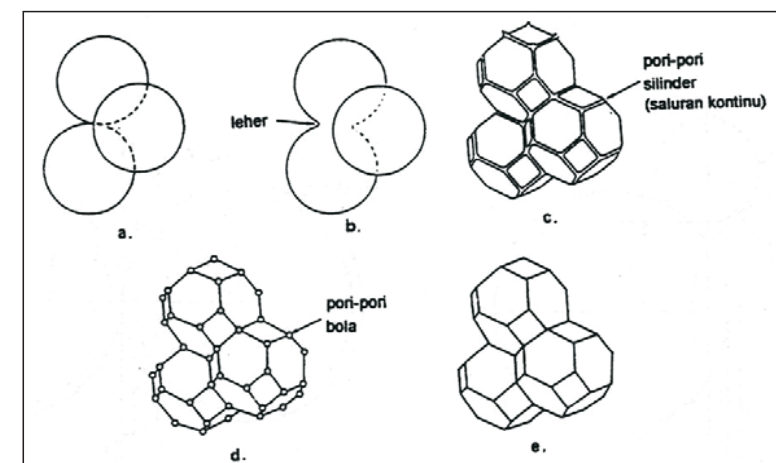
Analisis sintering yang dikembangkan adalah dengan mewakili sistem serbuk kompak dengan pendekatan dua butir serbuk berbentuk bola identik yang saling kontak. Mekanisme difusi atom yang berlangsung dapat diikuti dengan mengetahui perubahan geometrinya, dan dengan verifikasi fisik melalui pengukuran penyusutan linier pada produk sinter. Tahapan metoda analisis ini merangkai perhitungan perubahan mikro selama proses difusi hingga penentuan laju penyusutan geometri yang mengendalikannya. Konsep analisis mekanisme sintering untuk penentuan tingkat densifikasi serta analisis sistem multikomponen akan diuraikan dalam sub-bab berikut ini. Beberapa perkembangan penelitian sintering disampaikan rangkumannya sebagai informasi rujukan.

5.2. Model Penyusutan Linier

Seperti disampaikan sebelumnya bahwa, sintering merupakan proses densifikasi serbuk yang terjadi melalui difusi atom/molekul. Pada produk sinter ini akan terjadi perubahan-perubahan sifat fisiknya seperti, menjadi lebih kuat, porositas berkurang, terjadi penyusutan geometri, dan ukuran butiran menjadi lebih besar (*grain-growth*). Semua karakteristik ini pada akhirnya menentukan fungsi keramik yang akan dihasilkan seperti konduktivitas ionik-nya.

Dari hasil pengamatan pada berbagai kesempatan penelitian terdahulu, proses sintering dapat dibedakan menjadi 3 tahap, yaitu: (lihat Gambar 18)^[37]

1. Tahap awal, dimana terjadi pembentukan dan pertumbuhan leher antar partikel padat.
2. Tahap antara, dimana terbentuk kolom-kolom silinder (saluran kontinu) pada batas butiran dengan poligon yang terbentuk disebut tetrakai-dodecahedron.
3. Tahap akhir, dimana seluruh pori-pori akan berada pada titik temu 3 butiran berbentuk bola, sehingga selanjutnya terjadi penyusutan.



Gambar 18. Perubahan geometri partikel selama sintering

Dari ketiga tahap ini, yang paling berpengaruh besar terhadap penyusutan produk sinter adalah tahap awal, sehingga banyak analisis peneliti difokuskan pada sintering tahap awal saja.

Pembentukan & pertumbuhan leher dimungkinkan dengan adanya mekanisme perpindahan massa dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

1. Evaporasi kondensasi
2. Difusi kisi pada permukaan
3. Difusi permukaan
4. Difusi batas butiran
5. Difusi kisi pada batas butiran

Aliran perpindahan massa untuk kelima mekanisme tersebut dapat dibedakan jalurnya sehingga masing-masing dapat diturunkan persamaan laju perpindahannya. Mekanisme lain yang terjadi pada kondisi khusus adalah difusi kisi selama dislokasi, sedangkan untuk material non kristalin dapat terjadi mekanisme aliran kental (*viscous*) dan aliran plastis.

Mekanisme nomor 1, 2, dan 3 dikenal sebagai mekanisme adhesi dimana hanya menyebabkan degradasi permukaan partikel serbuk, sedangkan nomor 4 dan 5 merupakan mekanisme densifikasi yang menyebabkan penyusutan pada produk sinter. Untuk mempermudah penjelasan kedua kelompok mekanisme tersebut, digunakan permodelan 2 bola dengan ukuran identik sehingga dapat diperoleh parameter geometri butiran.

Pada mekanisme adhesi, perpindahan material terjadi dari permukaan partikel serbuk ke daerah leher. Perubahan geometri yang terjadi dapat ditentukan berdasarkan beberapa hubungan mengenai besaran-besaran geometri antar partikel sebagai berikut.

1. Jari-jari kelengkungan permukaan leher

$$\frac{x^2}{2A} \dots\dots\dots (15)$$

2. Luas daerah lengkungan leher

$$Area \frac{x^3}{A} \dots\dots\dots (16)$$

3. Volum leher

$$Volum \frac{x^4}{2A} \dots\dots\dots (17)$$

Sedangkan untuk mekanisme densifikasi, dapat dinyatakan dalam persamaan-persamaan sebagai berikut.

1. Jari-jari kelengkungan permukaan leher

$$\frac{x^2}{4A} \dots\dots\dots (18)$$

2. Luas daerah lengkungan leher

$$Area \frac{x^3}{A} \dots\dots\dots (19)$$

3. Volum leher

$$Volum \frac{x^4}{2A} \dots\dots\dots (20)$$

Dimana, x : tinggi leher, dan A: jari-jari lengkung leher.

Berikut adalah penjelasan masing-masing mekanisme sehubungan dengan perubahan geometri yang terjadi selama proses sintering tahap awal.

Persamaan-persamaan laju perubahan tinggi leher butiran untuk ke-5 mekanisme difusi memiliki kemiripan bentuk, sehingga dapat dirumuskan kedalam persamaan umum pertumbuhan leher yang dapat dinyatakan sebagai berikut.

$$\frac{x^n}{A} = B(T) \cdot \frac{t}{A^m} \dots\dots\dots (21)$$

Dimana, B(T) : konstanta material, t: waktu sintering

Rangkuman parameter-parameter dalam persamaan 19 dari penurunan persamaan masing-masing mekanisme tersebut dapat dilihat pada Tabel 4 berikut.

Tabel 4. Mekanisme pertumbuhan leher

Mekanisme	n	m	B(T)
1. Evaporasi Kondensasi	3	2	$\frac{4 \sqrt{m^2 P_0}}{\sqrt{2} (RT)^{3/2} d^2}$
2. Difusi kisi pada permukaan	5	3	$\frac{32 D_v a_0^3}{kT}$
3. Difusi permukaan	7	4	$\frac{56 D_s a_0^4}{kT}$
4. Difusi batas butiran	6	4	$\frac{32 D_b b a_0^3}{kT}$
5. Difusi kisi pada batas butiran	5	3	$\frac{32 D_v a_0^3}{kT}$

Penggunaan persamaan-persamaan tersebut untuk menganalisis data dari suatu percobaan dapat dilakukan dengan mengalirkan kurva antara perubahan tinggi leher terhadap waktu sintering. Kemiringan garis linier yang diperoleh menunjukkan dominasi mekanisme sintering yang terjadi. Untuk memperoleh data x/A yang harganya sangat kecil dari pengamatan percobaan sangat sulit dilakukan karena harus menggunakan SEM yang dilengkapi dengan *hot-stage* untuk *insitu* sintering. Oleh karena itu perlu diambil besaran lain yang lebih mudah diukur di laboratorium yaitu penyusutan liniernya yang dinyatakan dalam $\Delta L/L_0$. Untuk menentukan hubungan antara besaran x/A dan $\Delta L/L_0$ dapat dijelaskan sebagai berikut.

Dari hubungan geometri antar butiran dapat ditunjukkan bahwa, $\Delta L = 2r$, dan bila harga r didekati dengan persamaan (18) maka :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{2x^2}{4A} \dots\dots\dots (22)$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{4} \frac{x^2}{A} \dots\dots\dots (23)$$

Mengingat penyusutan hanya berlangsung untuk mekanisme difusi batas butiran dan difusi kisi pada batas butiran, maka dengan mensubstitusikan persamaan (21) ke (23) akan diperoleh bentuk umum persamaan penyusutan linier sintering, sebagai berikut.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = Z(T) \cdot \frac{t^2}{A^m} \dots\dots\dots (24)$$

dimana $Z(T)$ adalah konstanta material.

Dari persamaan laju penyusutan tersebut dapat diperoleh parameter-parameter untuk masing-masing mekanisme seperti tercantum dalam Tabel 5 berikut.

Tabel 4. Mekanisme pertumbuhan leher

Mekanisme	n	m	Z(T)
1. Difusi batas butiran	6	8	$\frac{0,5.D_b. b. a_0^3}{kT}$
2. Difusi kisi pada batas butiran	5	6	$\frac{D_v a_0^3}{kT}$

Data dalam Tabel 5 tersebut dapat digunakan untuk menganalisis hasil suatu percobaan sintering. Pengaluran kurva linier antara $\Delta L/L_0$ dan waktu sintering akan memberikan kemiringan yang mencirikan mekanisme sintering tersebut. Dengan demikian, perubahan struktur sintering dalam skala mikro

dapat dianalisis menggunakan pengukuran makro pada sampel produk sintering.

5.3. Sintering Multikomponen

Sintering pada umumnya sering dilakukan pada sistem multi-komponen tidak hanya satu unsur/senyawa, sehingga pengetahuan tentang mekanisme yang terjadi sangat penting untuk dipelajari. Tujuan dari sintering ini tidak hanya untuk memperoleh sifat fisis yang lebih baik tetapi juga untuk mendapatkan sifat-sifat baru seperti untuk fungsi elektrik, magnetik dan lainnya yang seringkali merupakan fungsi unggul yang diharapkan pada produk akhir sinter.

Biasanya sifat-sifat unggul tadi timbul karena adanya reaksi selama sintering berlangsung, baik dengan pembentukan larutan padat, senyawa baru atau lainnya. Ternyata perubahan energi yang terlibat selama reaksi jauh lebih besar dari perubahan energi sintering sehingga untuk sistem multi-komponen, reaksi akan berlangsung terlebih dahulu sehingga terjadi proses homogenisasi, baru mekanisme sintering seperti dibahas didepan berlangsung.^[38]

Pengetahuan mengenai mekanisme sintering komponen tunggal dapat digunakan dalam mempelajari mekanisme sintering multi komponen. Dengan model yang sama untuk campuran serbuk A dan B yang sempurna

$$\Delta L_T = \Delta L_{AA} + \Delta L_{BB} (1-N_A)^2 + 2 \cdot \Delta L_{AB} \cdot N_A \cdot (1-N_A) \dots\dots\dots (25)$$

dimana :

ΔL_{AA} = penyusutan partikel serbuk A-A

ΔL_{AB} = penyusutan partikel serbuk A-B

ΔL_{BB} = penyusutan partikel serbuk B-B

N_A = fraksi mol A

Harga ΔL_{AA} dan ΔL_{AB} dapat ditentukan dengan persamaan sintering komponen tunggal, sedangkan ΔL_{AB} baru terjadi setelah kedua butiran mengalami homogenisasi, minimal pada suatu lapisan dengan ketebalan tertentu.

Untuk model partikel serbuk A dan B yang berbentuk bola dan berukuran sama, homogenisasi akan terjadi karena saling difusi masing-masing komponen pada kulit bola menuju intinya. Setelah terhomogenisasi, proses sintering mulai berlangsung.

Dalam model multikomponen ini, proses homogenisasi dinyatakan sebagai reaksi antar komponen-komponennya membentuk fasa baru. Hal-hal yang perlu diperhatikan selama tahap ini adalah sebagai berikut:

1. Perubahan entalpi reaksi dapat mempengaruhi suhu sintering
2. Fraksi volum reaktan dan produk berubah terhadap waktu; demikian juga koefisien difusivitasnya berubah terhadap waktu.
3. Pengaruh pencampuran sangat besar dalam proses homogenisasi sistem.
4. Koefisien saling difusi mengatur interpenetrasi masing-masing komponen.
5. Perbedaan koefisien difusivitas yang besar akan menimbulkan pembentukan porositas Kirkendall.

Dari uraian sebelumnya dapat dirumuskan suatu model laju sintering sederhana untuk butiran A dan B yang berukuran sama. Dengan asumsi geometrinya tidak berubah selama proses homogenisasi, selanjutnya dapat dikembangkan:

1. Persamaan kinetika laju pembentukan lapisan homogen, sehingga ketebalan lapisan homogen dan waktu homogenisasi efektifnya dapat ditentukan.
2. Parameter-parameter persamaan laju pertumbuhan leher yang baru

untuk material homogen, sehingga persamaan umum untuk mekanisme sintering komponen tunggal dapat digunakan kembali.

Analisis sintering untuk sistem multikomponen dan multipartikel telah dikembangkan, seiring dengan kemajuan penelitian sintering serta bantuan metode analisis numerik. Secara umum hasil penelitian menunjukkan bahwa, setiap proses sintering kelima mekanisme perpindahan massa berlangsung secara bersamaan namun dengan derajat kuantitatif yang berbeda. Prediksi laju sintering ini dapat membantu dalam perancangan pembentukan produk sinter dengan hasil yang baik.

6. PENUTUP

Setelah mencermati UU-Minerba 2008 dan rencana penyusunan peraturan-peraturan pendukungnya, maka kedepan secara bertahap perlu mempersiapkan peta jalan (*road map*) peningkatan nilai-tambah mineral ikutan di Indonesia. Beberapa catatan dari rangkaian penelitian ini dapat disampaikan rangkumannya sebagai berikut.

- UU-Minerba telah menetapkan kewajiban mengolah semua jenis mineral ikutan sehingga akan memiliki nilai-tambah saat masuk pasar.
- Secara sistematis perlu dilakukan kajian pemetaan potensi dan pemanfaatan mineral ikutan sehingga diperoleh relevansi dengan penggunaan produk hilir.
- Alur penanganan mineral ikutan dengan mengambil contoh kasus zircon-zirconia ini diharapkan dapat membuka peluang bisnis dalam skala kelompok usaha menengah hingga besar.
- Konsentrat zircon hasil pengolahan dapat diproses lebih lanjut untuk menghasilkan zircon *high-grade*, zircon *opacifier*, serbuk zirconia, hingga PSZ yang memenuhi syarat untuk masuk pasar.
- Produksi *opacifier* dari zircon *high-grade* memberikan hasil yang baik

pada kondisi pelindian dan kalsinasi yang tepat.

- Pada proses fusi kaustik, rasio mol zircon/NaOH yang tepat melalui penelusuran fasa dalam diagram terner, dapat meningkatkan zircon terkonversi secara optimal karena pembentukan fasa yang mudah larut secara selektif.
- Produk zirconia hasil kalsinasi terdiri dari komposisi fasa tetragonal relatif tinggi, sehingga baik sebagai bahan dasar formulasi PSZ dengan *doped yttria*, kalsia, ceria, atau gadolinia.
- PSZ hasil proses sintesis menunjukkan peran oksida *doping* yang dapat meningkatkan konduktivitas ioniknya, sebagai prasyarat aplikasi sebagai elektrolit padat.
- Ukuran butiran berskala nano dan pengendalian proses sintering diharapkan dapat menghasilkan produk yang memiliki tingkat transfer vakansi oksigen yang tinggi.
- Pemanfaatan zirconia dan PSZ pada waktu yad. dapat menjadi bahan baku atau bahan doping dalam berbagai pengembangan fungsi keramik maju. ♦

UCAPAN TERIMA KASIH

Perjalanan panjang penulis sejak mengemban jabatan Asisten Ahli hingga memperoleh amanah Guru Besar di ITB ini tentu tidak terlepas dari peran keluarga, para guru dan senior di ITB, rekan-rekan sejawat di kampus, pembimbing dan mentor penulis selama tugas belajar di USA, serta rekan dan kolega penulis di industri.

Ungkapan syukur pertama yang ingin penulis sampaikan adalah kepada keluarga besar penulis yang telah memberikan suasana silaturahmi yang sangat baik. Secara khusus ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada isteri tercinta Hj. Ida Siti Sundari, yang telah mendampingi penulis saat menyelesaikan tugas

belajar ditengah kesulitan dan kebahagiaan hingga meraih gelar PhD. di USA. Ketika penulis menerima amanah GB ini isteripun juga merasakan pencapaian yang patut dimaknai sebagai bagian titian karir seorang guru/pendidik, dimana isteri penulis juga dari keluarga seorang guru. Kedua putri penulis, Siti Aisyah Rifayanti dan Siti Latifa Rahmawati, yang keduanya dibawa pulang bersama selesainya tugas belajar penulis, juga ikut mensyukuri pencapaian ini.

Kesempatan yang baik ini penulis juga sangat tepat waktunya untuk menyampaikan ucapan terima kasih yang tak terhingga kepada para guru dan senior penulis di Prodi Teknik Metalurgi, Prof. Waspodo Martoyo, Prof. Djamhur Sule, Prof. Waryono Soemodinoto (Alm.), Dr. Rozik Boedioro Soetjipto, Prof. Faraz Umar (Alm.), dan Ir. Alwi Ibrahim. Ungkapan terima kasih secara tulus juga ingin penulis sampaikan kepada para senior ITB yang telah membentuk penulis al. Prof. Ambyo Mangunwijaya, Prof. Lilik Hendrajaya, Prof. Wiranto Arismunandar, Dr. Indrajati Sidi, Prof. Satriyo Sumantri Brodjonegoro, Prof. Sudarto Notosiswojo, Prof. Irwandy Arief, serta secara khusus terima kasih kepada Bapak Rektor ITB Prof. Djoko Santoso. Pembimbing dan kolega penulis di luar negeri juga patut disampaikan penghargaan tinggi, antara lain Prof. C.H. Pitt, Prof. H.Y. Sohn (Univ. of Utah), Prof. Julian Szekely (MIT/Alm.), dan Prof. W.D. Callister (Author: Introduction to Materials Science & Engineering), Prof. T. Shu (Arizona State Univ.) serta kolaborasi dengan Prof. Matsui (Univ. of Kyushu-Jepang), Prof. Mutoh (Nagaoka Univ. of Tech. - Jepang), Prof. Khairunnisa, dan Prof. Azizan (Univ. Science Malaysia).

Kerjasama dan dukungan segenap rekan sejawat di ITB tentu tidak kecil artinya bagi perjalanan karir penulis. Kegiatan akademik dan penelitian di ITB terselenggara dengan baik atas kerjasama semua rekan-rekan sejawat, khususnya se-prodi Teknik Metalugi dan prodi Teknik Material dimana penulis juga mendapat tugas mengajar dan membimbing. Kerjasama dengan rekan-rekan di industri dalam pengembangan kompetensi metalurgi sangat dihargai, seperti dengan PT. Timah, Tbk., PT. Aneka Tambang, PT. Freeport Indonesia, PT.

Krakatau Steel, PT. Mulia Keramik, PT. Perusahaan Gas Negara, PT. Pertamina Gas, dan lain-lain. Peran dan kontribusi para mahasiswa program sarjana, magister, dan doktor yang pernah dan sedang penulis bimbing juga mempunyai arti yang luar biasa bagi penulis, disamping penulis bisa berkesempatan memberi motivasi untuk terus belajar dan meneliti di bidang minatnya masing-masing. Akhirnya, hanya permohonan maaf yang ingin penulis sampaikan kepada semua pihak atas segala khilaf dan kesalahan selama penulis berinteraksi di ITB, semoga Allah SWT dapat memberikan balasan yang lebih kepada mereka. Amiiien.

DAFTAR PUSTAKA

1. Setiawan, B., Keynote Paper Direktur Jenderal Minerba-Departemen ESDM RI: "Undang-Undang Pertambangan Mineral dan Batubara" (2008), Indonesian Process Metallurgy: Workshop and Conference, Aula Timur – ITB.
2. Kiroyan, H. (2000), "Peluang dan Tantangan Pertambangan Mineral dalam Era Otonomi Daerah", Prosiding Kongres ke IV Perhapi, Jakarta.
3. Soepriyanto, S. (1994), Keynotes – "Advanced Ceramics: Penelitian dan Prospek Pengembangannya", Seminar Lustrum VII - ITB, Aula-Barat – ITB.
4. Soepriyanto, S. (1999), Keynotes – "Peningkatan Nilai Tambah dan Daya Saing Bahan Galian Industri Indonesia sebagai Prasyarat Pemenuhan Pasar", Prosiding - Kolokium Pengolahan Bahan Galian untuk Bahan Baku Industri di Indonesia, Puslitbang Teknologi Mineral - DJPU, Bandung.
5. Soepriyanto, S. (2000), Keynotes – "Indonesian Industrial Minerals: Potential Resources and Problems for Industry Utilization", Proceedings of Higher Education Development Support - JICA, Seminar on Science & Technology – Batam.
6. Soepriyanto, S., Basuki, E.A., Purwadaria, S., dan Ekawan, R. (2008), "Peningkatan nilai-tambah sumber daya mineral untuk mengurangi kesenjangan industri hilir di Indonesia", Proceeding - Indonesian Process

Metallurgy : Workshop and Conference, ITB – Bandung.

7. Soepriyanto, S., Korda, A.A., and Hidayat, T. (2005), "Development of zircon base industrial product from zircon-sand concentrate of Bangka tin processing", Proceedings - The 3rd International Workshop on Earth Science and Technology. Fukuoka – Japan.
8. Martoyo, W. dan Soepriyanto, S. (1997), "Komponen mineral bahan baku keramik ubin dan fungsinya dalam proses", Prosiding - Kolokium P3TM-Bandung.
9. Soepriyanto, S., Ihsanudin, D., Arma, M., dan Martoyo, W. (2003), "Karakteristik glasir-zirkon dengan memanfaatkan konsentrat zirkon hasil samping pengolahan bijih timah Bangka", Jurnal JTM, Vol. X, No. 1.
10. Soepriyanto, S. (2004), "Pemanfaatan konsentrat zirkon untuk berbagai aplikasi industri", Laporan Penelitian PT. Tambang Timah.
11. E. I. DuPont de Nemours & Co. Inc.(2004), Chemicals product price list.
12. Manhique A., Kwela Z., and Focke W. W. (2003), "De Wet Process for the Beneficiation of Zircon: Optimization of the Alkali Fusion Step", American Chemical Society Journal.
13. MacDonald D. J., Guidotti R. A., Henry H. G.(1982), "Method for Producing Zirconyl Sulfate Solution From Zircon Sand", Report Investigation U. S. Bureau Mines RI 8718.
14. Soepriyanto, S., and Hidayat, T. (2006), "Pengolahan Zircon Opacifier menjadi Zirconia untuk Aplikasi Teknologi Maju", Laporan Riset Unggulan KK-LPPM ITB.
15. Pourbaix M., "Atlas of Electrochemical Equilibria" (2002), National Association of Corrosion Engineers.
16. Soepriyanto, S. (1993), "Kinetics of fluid-solid reaction : analysis of shrinking un-reacted model", Proceeding - Workshop on Asia-Pacific Mineral Engineering - ITB.

17. El Barawy, K. A., El Tawil, S. Z., and Francis, A. A.(2004), "Alkali Fusion of Zircon Sand", Transaction Institution Mineral & Metallurgy. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), v.109.
18. Soepriyanto, S. (2006), "Synthesis of nanocrystallite zirconia from by product of tin processing", Proceeding - The 4th Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education on Materials Engineering, Center of Excellent, ITB - Nagaoka University of Technology, Nagaoka – Japan.
19. Cullity, B.D., "Elements of X-Ray Diffraction" (1978), 2nd Edition, Addison Wesley Publishing Co.
20. Wang, J.A, Valenzuela, M.A, Salmones, J., Vazquez, A., Garcia-Ruiz, A., Bokhimi, X.(2001), "Comparative Study of Nanocrystalline Zirconia Prepared by Precipitation and Sol-Gel Methods", Catalysis Today, 68, 21-30, Elsevier.
21. Miodrag, O., Radenka, M., Subu, S., Andrew, H. (2003) "Nanomaterials for Solid Oxide Fuel Cells", American Ceramic Society Bulletin, Jan, 82, 1.
22. Lange, F.F. (1982) "Transformation Toughening", Journal of Materials Science, vol. 17, pp.240-246.
23. Evans, A.G., and Heur, A.H. (1978) "Transformation Toughening in Ceramics, Martensitic Transformation in Crack Tip Stress Field", Journal of American Ceramic Society, Vol. 63 [5-6].
24. Garvie, R.C., Hanink, R.H., and Swain, M.V. (1982) "X-Ray Analysis of The Transformed Zone in Partially Stabilized Zirconia (PSZ) ", Journal of Material Science Letter 1, 437-440.
25. Evans, A.G., and Charles, E.A. (1976) "Fracture-toughness Determination by Indentation", Journal of American Ceramic Society, no 59.
26. Niihara, K. (1983) "A fracture Mechanics Analysis of Indentation – induced Palmqvist Crack in Ceramics", Journal of Materials Science Letters 2.

27. Claussen, N., and Steeb, J. (1976) "Toughening of Ceramic Composite by oriented Nucleation of Microcrack", *Journal of American Ceramic Society*, vol.59 [9-10].
28. Claussen, N., Steeb, J., and Pabst, R.F. (1977) "Effect of Induced Microcracking on The Fracture Toughness of Ceramic", *American Ceramic Society Bulletin*, vol.56, no.6.
29. Ramarayanan, T.A., Singhal, S.C., Wachsman, E.D. (2001) "High Temperature Ion Conducting Ceramics", *The Electrochemical Society Interface*, Summer Edition.
30. Ying, L., Zilong, T., Zhongtai, Z. (1999) "Electrical Conductivity of Zirconia Stabilized with Yttria and Calcia", *Journal of Materials Science Letters* 18, p. 443-444.
31. Fergus, J.W. (2003) "Doping and Defect Association in Oxides for Use in Oxygen Sensors", *Journal of Materials Science* 38, p. 4259-4270.
32. Steele, B.C.H. and Butler, E.P. (1985) "Electrical Behaviour of Grain Boundaries in Zirconia and Related Ceramic Electrolytes", *British Ceramic Proceedings*, p. 45-55.
33. Chen, X.J., Khor, K.H., Chan, S.H., and Yu, L.G. (2002), "Influence of Microstructure on the Ionic Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte", *Material Science and Engineering*, A335, p.246-252.
34. Johnson, D.L. and Cutler, I.B. (1963), "Diffusion Sintering I : Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compact", *Journal of American Ceramic Society*, vol.46, no.11, p.541-550.
35. Coble, R.L. (1961) "Sintering Crystalline Solids I : Intermediate and Final Stage Difussion Models", *Journal of Applied Physics*. Vol.32, No.32, p.787-792.
36. Hansen, J.D., Rusin, R.P., Teng, M.H., and Johnson, D.L. (1992), "Combined Stage Sintering Model", *Journal of American Ceramic Society*, vol.75, no.5, p.1129-35.
37. Soepriyanto, S., Lumanauw, D., dan Swandajani, J. (1995), "Analisis penyusutan linier pada produk sintering", *Jurnal JTM*, Vol. II, No.2.
38. Soepriyanto, S. (2004) "Pemodelan dan simulasi geometri penyusutan pada produk sintering : sistem multipartikel dan multikomponen", *Jurnal JTM*, Vol. XI, No.3.



CURRICULUM VITAE

1. Nama : **Syoni Soepriyanto**
2. Tempat & tanggal lahir : Jember, 18 Maret 1952
3. Nama Isteri dan Anak :
 Isteri : Dra.Hj. Ida Siti Sundari
 Anak : Siti Aisyah Rifayanti
 Siti Latifa Rahmawati

4. Alamat Kantor : KK – Teknik Metalurgi
 Fak. Teknik Pertambangan & Perminyakan ITB
 Jalan Ganesha 10 – Bandung 40132
 Tel. 022 – 250 4209, Fax. 022 – 250 4209
 Email : syoni@metallurgy.itb.ac.id.
5. Alamat Rumah : Jalan Awiligar Ria II / 18 – Bandung 40191
 Tel. 022 – 250 5762 ; mobile : 081 123 5985

I. Riwayat Pendidikan:

No.	Jenjang Pendidikan	Perguruan Tinggi	Tahun Lulus	Gelar	Bidang
1.	S1	ITB	1977	Ir.	Tambang Metalurgi
2.	S2	Univ. of Utah - USA	1986	M.Sc.	Process Metallurgy
3.	S3	Univ. of Utah - USA	1991	Ph.D.	Metallurgy & Materials Science

II. Riwayat Kepangkatan

No.	Pangkat	Golongan	TMT
1.	Penata Muda CPNS	II/b	1 Pebruari 1976
2.	Penata Muda PNS	III/a	1 Oktober 1977
3.	Penata Muda Tk. I	III/b	1 Oktober 1979
4.	Penata	III/c	1 April 1985
5.	Penata Tk. I	III/d	1 Oktober 1993
6.	Pembina	IV/a	1 Oktober 1997
7.	Pembina Tk. I	IV/b	1 Oktober 1999

II. Riwayat Kepangkatan

No.	Nama Jabatan	TMT
1.	Asisten Ahli Madya	1 Juni 1977
2.	Asisten Ahli	1 Oktober 1979
3.	Lektor Muda	1 Oktober 1982
4.	Lektor	1 Juli 1993
5.	Lektor Kepala Madya	1 Oktober 1998
6.	Lektor Kepala	1 Januari 2001
7.	Guru Besar	1 April 2008

IV. Jabatan Struktural/Penugasan di ITB

No.	Nama Jabatan	Tahun
1.	Ketua KK – Teknik Metalurgi	2006 - 2009
2.	Manager Laboratorium Metalurgi Fisika & Keramik	2006 - 2009
3.	Wakil Ketua Tim Penyusun Renstra FIKTM 2005-2010	2005 - 2006
4.	Ketua Dewan Redaksi Jurnal Teknologi Mineral FTTM-ITB	2006 - 2009
5.	Ketua Bidang Khusus Magister - Rekayasa Mineral & Metalurgi	2005 - 2007
6.	Anggota Senat Fakultas Teknologi Mineral	1998 - 2001
7.	Ketua Jurusan Teknik Pertambangan FIKTM-ITB	1998 - 2001
8.	Sekretaris TPB-ITB Bidang Kemahasiswaan	1995 - 1998
9.	Ketua Bidang Kajian Material, Pusat Studi Energi & Material	1995 - 1997

IV. Jabatan Struktural/Penugasan di ITB

No.	Organisasi Profesi
1.	The Metallurgical Society TMS – AIME, USA
2.	American Ceramic Society - USA
3.	Indokor – Asosiasi Korosi Indonesia
4.	Perhapi – Perhimpunan Ahli Pertambangan Indonesia
5.	MMI – Masyarakat Material Indonesia
6.	IEEE – Microwave, Seksi Indonesia
7.	PIRG – Pipeline Integrity Research Group

VI. Kegiatan Penelitian Utama

No.	Penelitian	Judul Penelitian	Periode / Sumber dana
1.	Riset Unggulan Terpadu – II/Bidang Material Baru	Fabrikasi Mg-Zn-Magbetik Ferrite Dengan Doping Oksida Logam Tanah Jarang untuk Aplikasi Telekomunikasi Microwave	1994-1997 / Menristek-RI
2.	Penelitian Dasar Dikti	Peningkatan Kualitas Grasiir Pada Struktur Badan Ubin Keramik Hasil Pembakaran Ganda	1998-1999 / Dikti-Depdiknas
3.	Penelitian Dasar Dikti	Interelasi Struktur Sistem BaO-TiO ₂ Dalam Sintesis Sintering Material Ba _x Ti _{4-x} O _{10-x} Pada Suhu > 1400 OC	1998-1999 / Dikti-Depdiknas
4.	Penelitian Hibah Bersaing	Kontrol Pembentukan Fase Mineral Dengan Memanfaatkan Breksi Batuapung Sebagai Bahan Baku Tambahan Pada Pembakaran Keramik	1999-2001 / Dikti-Depdiknas
5.	Penelitian Industri	Penelitian Pemanfaatan Konsentrat Zircon untuk Berbagai Aplikasi Industri, Tahap 1 : Alternatif Produk dan Prospek Market. ; Tahap 2 : Perencanaan pabrik dan Training Persiapan.	2002 – 2004 / PT. Tambang Timah.
6.	Riset Unggulan KK	Studi pengolahan Zirkon Opacifier Menjadi Zirkonia Untuk Aplikasi Teknologi Maju	2004-2005 / LPPM-ITB
7.	Riset Unggulan ITB	Studi Ketahanan Creep pada Baja Tahan Karat untuk Aplikasi Boiler PLTU	2005-2006 / LPPM-ITB

No.	Penelitian	Judul Penelitian	Periode / Sumber dana
8.	Riset Program Insentif – Bidang Energi Terbarukan	Fabrikasi dan Karakterisasi Material Oksida Dengan Basis Struktur Perovskit dan Aurivillius Sebagai Bahan Anoda dan Elektrolit Pada Sel Bahan Bakar Padatan	2006-2009 / Menristek-RI

VII. Penghargaan

No.	Nama Penghargaan	Pemberi penghargaan	Tahun
1.	Award for Excellent Poster Presentation - the 4th Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education on Materials Engineering	Nagaoka University of Technology - Japan	2006
2.	Pengabdian 25 Tahun di ITB	Rektor ITB	2002
3.	Ganesha Wira Aditama Sek. Bid. Kemahasiswaan Program TPB	Rektor ITB	2001
4.	Program Due-Like TPB-ITB Bidang Konsep	Dikti	1999 - 2000
5.	Teknologi Bhakti Wira madya	Rektor ITB	1998
6.	Satyalancana Karya Satya XX tahun	Presiden RI	1996
7.	World Bank XVII Graduate Scholarship in Material Science	USAID	1988 - 2001
8.	University of Utah – Teaching Assistanship	U. of Utah - USA	1985 - 1987
9.	PT. Aneka Tambang – Graduate Fellowship	PT. Antam	1983 - 1985
10.	Satyalancana Karya Satya X tahun	Presiden RI	1986

Bandung, 9 Januari 2009