



RECOVERY GARAM LITHIUM PADA AIR TUA (BITTERN) DENGAN METODE PRESIPITASI

Risa Devina Manao, Ronald Alfianto, Sumarno *)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Lithium merupakan salah satu logam yang memiliki nilai jual yang tinggi dan banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri, seperti sebagai anoda pada baterai ion lithium isi ulang. Kandungan lithium yang terdapat dalam air tua berpotensi untuk direcovery dalam bentuk $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan metode presipitasi. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk merecovery lithium dari air tua (bittern) dengan metode presipitasi, serta mengetahui pengaruh konsentrasi reagen pengendap, pH, dan waktu reaksi terhadap persentase kadar lithium yang dihasilkan. Penelitian dilakukan dengan variasi konsentrasi larutan pengendap NaAlO_2 250, 500, 750, mg/L Al^{3+} , pH pencampuran 11, 12, 13, dan waktu reaksi 1, 2, 3 jam. Respon pada penelitian ini adalah persen recovery lithium pada air tua. Penelitian ini dilakukan dengan mencampur 250 ml air tua dan reagen pengendap NaAlO_2 dengan konsentrasi sesuai variabel dalam reaktor berpengaduk. pH larutan disesuaikan dengan penambahan NaOH dan larutan diaduk selama waktu yang telah ditentukan. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dengan air suling dan dilarutkan dengan HF 0,25 N. Larutan ditentukan kadar lithiumnya dengan metode gravimetri. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variabel konsentrasi larutan pengendap NaAlO_2 , pH, dan waktu reaksi berpengaruh secara signifikan terhadap % recovery lithium dalam air tua. Kondisi optimum diperoleh pada konsentrasi pengendap NaAlO_2 500 mg/L Al^{3+} , pH 13, dan waktu reaksi 3 jam, dimana berat lithium yang dihasilkan 0,11 gr ion Li^+ dan % recovery lithium sebesar 96,875%.

Kata kunci: lithium; bittern; presipitasi; gravimetri; $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Abstract

Lithium, a silvery metal, is widely used in various industrial applications, such as the anode in rechargeable lithium ion batteries. The content of lithium in bittern has the potential to be recovered in the form of $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by precipitation method. The purposes of this study were to recover the lithium from bittern by precipitation method and determined the influence of precipitating agent concentration, pH, and reaction time on the percentage of the lithium recovery. The study was conducted with variation of the concentration of precipitating solution NaAlO_2 250, 500, 750, mg/L Al^{3+} , pH 11, 12, 13, and the reaction time of 1, 2, 3 hours. The response was the percent recovery of lithium in the bittern. The study was performed by mixing 250 ml of bittern and precipitating agent NaAlO_2 according to variables in a stirred reactor. The pH solution was adjusted by the addition of NaOH and the solution was stirred for a predetermined time. The precipitate that formed was filtered, washed with distilled water and dissolved with HF 0.25 N. Lithium content in the solution was determined by the gravimetric method. The result showed that concentration of NaAlO_2 as precipitating agent, pH, and reaction time gave significant influence on the percentage of the recovery lithium in bittern. The optimum conditions were obtained in the concentration of precipitating NaAlO_2 500 mg/L Al^{3+} , pH 13, and a reaction time of 3 hours, which produced 0.11 g of ion Li^+ and 96.875% lithium recovery.

Keywords: lithium; bittern; presipitasi; gravimetri; $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

*) Penulis Penanggung Jawab (Email: l2c008100@yahoo.co.id)

1. Pendahuluan

Sumber daya lithium merupakan salah satu elemen yang sangat penting peranannya terutama dalam bidang energi, industri, farmasi, manufaktur, dan sektor ekonomi (Hamzaoui *et al.*, 2003). Lithium juga digunakan dalam berbagai aplikasi teknologi, seperti pada baterai untuk kendaraan dan sebagai anoda pada baterai ion lithium isi ulang (Bardi, 2010). Selain itu, manfaat lithium telah semakin luas pada berbagai macam aplikasi industri seperti:

- a. Lithium dan senyawanya berperan dalam industri nuklir, misalnya dalam produksi tritium, sebagai bahan perisai, dan dalam bentuk campuran garam cair digunakan sebagai pelarut (*solvent*) untuk bahan bakar nuklir lainnya (Wietelmann, 2005).
- b. Pelindung materi dalam reaktor fusi (Hawash *et al.*, 2010).
- c. Sebagai bahan baku utama produksi senyawa organolithium, terutama butyllithium dan hidrida lithium (Wietelmann, 2005).
- d. Dalam aplikasi perpindahan panas digunakan sebagai media pendingin pada alat penukar panas karena panas spesifiknya yang terbesar dari padatan yang ada (Hawash *et al.*, 2010).
- e. Sebagai reduktor pada aplikasi kimia organik, yaitu sebagai larutan dalam amonia cair untuk reduksi Birch, dan dalam sintesis vitamin (Hawash *et al.*, 2010).
- f. Sebagai *deoxidizing* dan *desulfurizing agent* terutama untuk tembaga, nikel, dan paduan baja (Wietelmann, 2005).
- g. Pemurnian aluminium (Yoshinaga *et al.*, 1985)
- h. Dalam bidang medis dan geologi (Yoshinaga *et al.*, 2003)
- i. Manufaktur kaca dan keramik jenis-jenis tertentu (Joyce, 2006).

Lithium merupakan unsur logam alkali yang sangat reaktif. Karena sifat reaktifnya, logam lithium di alam tidak terdapat secara bebas, sehingga logam ini harus dipisahkan terlebih dahulu dari sumber-sumber yang mengandung logam lithium (Chen, 1973). Lithium biasanya terdapat pada batu-batuan berapi dan pada sumber-sumber mineral. Lithium yang diekstraksi dari biji lithium pada umumnya memerlukan proses *recovery* kimiawi dengan energi intensif yang mahal. Selain dari biji lithium, terdapat sumber alternatif lithium yaitu dari *clay* dan air yang memiliki kandungan garam, seperti sumber geothermal berupa *brine* (air asin di bawah permukaan tanah akibat pengeboran panas bumi) dan air laut sisa penguapan dari ladang garam (*bittern*).

Jumlah lithium dari sumber daya mineral saat ini masih mencukupi kebutuhan, tetapi untuk memenuhi kebutuhan yang makin meningkat di masa yang akan datang dibutuhkan sumber-sumber alternatif dan tentunya lebih murah untuk dapat dieksploitasi. Dan sampai saat ini belum ada industri yang menerapkan teknologinya untuk *recovery* lithium dari air laut. Kandungan lithium dalam *bittern* juga belum banyak diteliti dan dimanfaatkan (Hawash *et al.*, 2010). Di Indonesia dimungkinkan untuk mengambil sumber daya lithium dari air tua (*bittern*) mengingat ladang-ladang garam di Indonesia cukup banyak.

Ada banyak cara untuk mengekstrak lithium dari larutan yang mengandung lithium. Metode-metode yang dianggap utama, beberapa diantaranya adalah: ekstraksi menggunakan pelarut (*solvent*), teknik deposisi-elektro, metode pertukaran ion, dan metode kopresipitasi (Hawash *et al.*, 2010). Mengekstraksi lithium dari *bittern* dengan menggunakan pelarut *solvent* merupakan salah satu metode yang efektif sederhana, tetapi proses *recovery* *solvent*nya membutuhkan energi yang besar. Sedangkan untuk teknik deposisi-elektro dan metode pertukaran ion digunakan jika unsur yang akan diambil dalam larutan konsentrasinya kecil, sehingga kurang efisien untuk *recovery* lithium dari *bittern*.

Salah satu teknik yang dianggap paling sederhana dan ekonomis adalah dengan menggunakan metode pengendapan (presipitasi). Kandungan lithium dalam *bittern* dapat diendapkan dengan reagen pengendap dan hasilnya berupa padatan lithium aluminat (Vogel, 1961). Namun, belum diketahui *recovery* lithium dari *bittern* apakah dapat menghasilkan logam lithium yang efisien mengingat ion magnesium dalam *bittern* susah dipisahkan dari ion lithium (Hamzaoui *et al.*, 2003). Selain itu belum diketahui metode yang paling efisien untuk *recovery* lithium dengan hasil yang optimal. Oleh karena itu, *recovery* lithium dari *bittern* dengan metode presipitasi perlu dikembangkan dan diteliti lebih lanjut, sehingga diharapkan dapat memanfaatkan *bittern* yang belum didayagunakan, serta dapat menguntungkan dari segi ekonomi karena logam ini mempunyai nilai jual yang tinggi.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan teknologi *recovery* lithium dari sumber air tua (*bittern*), menentukan variabel yang paling dominan dan kondisi operasi optimum dalam *recovery* lithium dari sumber air tua (*bittern*), menentukan persentase kadar lithium dari hasil *recovery* lithium, serta mengetahui pengaruh konsentrasi konsentrasi larutan pengendap NaAlO_2 , pH, dan waktu reaksi terhadap % *recovery* Li^+ yang dihasilkan.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Material:

Bahan yang digunakan adalah *bittern*, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$ (potash alum/ tawas), NaOH 1M, HF 0,25N, dan aquadest. Alat yang digunakan adalah reaktor berpengaduk dan *filter sintered glass*.

Variabel :

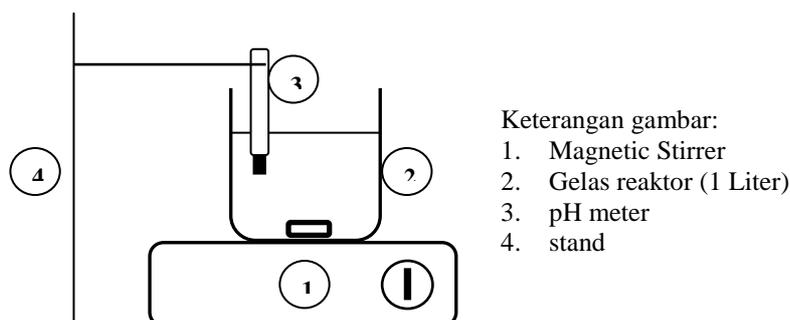
Pada penelitian ini digunakan variabel kendali, yaitu suhu pada suhu kamar, tekanan atmosfer, dan sumber lithium berasal dari air tua (*bittern*) yang berasal dari air laut yang diuapkan sampai 30-33 °B. Sedangkan variabel bebas yang digunakan adalah konsentrasi pengendap $NaAlO_2$ 250, 500, 750 mg/L Al^{3+} ; pH 11, 12, 13 ; dan waktu reaksi 1, 2, 3 jam.

Analisis Bahan Baku.

Analisis bahan baku meliputi analisis pH, densitas, °Baume, TDS, dan kadar lithium menggunakan metode gravimetri. Analisa pendahuluan ini dilakukan untuk mengetahui kadar litium awal di dalam sampel sehingga dapat diketahui berapa litium yang berhasil direcovery pada akhirnya.

Presipitasi Lithium.

Proses presipitasi lithium dilakukan dengan tahapan sebagai berikut, pertama-tama *bittern* dengan masing-masing volume 250 ml ditambahkan reagen pengendap natrium aluminat sebanyak 100 ml dan pH campuran disesuaikan dengan masing-masing variabel dengan penambahan NaOH 1M. Larutan tersebut kemudian diaduk pada reaktor berpengaduk sesuai dengan waktu yang telah ditentukan. Kemudian, endapan yang terbentuk oleh proses presipitasi disaring dengan kertas saring Whatman dan *filter sintered glass*. Endapan yang diperoleh kemudian dilarutkan dengan HF 0,25 N hingga volume 100 ml dan endapan larut. Berat Li^+ yang diperoleh kemudian ditentukan dengan metode gravimetri.



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian Presipitasi Lithium pada *Bittern*

3. Hasil dan Pembahasan

Data hasil dari penelitian dapat dilihat pada tabel 1. dan tabel 2. di bawah ini.

Tabel 1. Hasil Analisis Pendahuluan

| Sampel | pH | Densitas (gr/ml) | ° Baume (°Be) | TDS (mg/L) | Kadar Lithium (gr) |
|------------------------|------|------------------|---------------|------------|--------------------|
| <i>Bittern</i> (20 ml) | 7,75 | 1,26 | 29,94 | 0,476 | 0,11 |

Tabel 2. Recovery Lithium (%)

| pH | Waktu Reaksi | Konsentrasi $NaAlO_2$ (mg/L Al^{3+}) | | |
|----|--------------|---|--------|--------|
| | | 250 | 500 | 750 |
| 11 | 1 | 31,696 | 59,375 | 69,196 |
| | 2 | 34,375 | 58,482 | 71,429 |
| | 3 | 42,857 | 66,518 | 75,446 |
| 12 | 1 | 42,857 | 57,589 | 70,982 |
| | 2 | 50,446 | 70,089 | 88,393 |
| | 3 | 52,232 | 79,018 | 94,643 |
| 13 | 1 | 43,750 | 74,554 | 78,571 |
| | 2 | 51,339 | 88,393 | 78,125 |
| | 3 | 54,464 | 96,875 | 85,714 |

Tabel 3. Analisis Variansi Menggunakan ANOVA Tiga Arah

| Sumber Variasi | Jumlah Kuadrat | Derajat Kebebasan | Rataan Kuadrat | F Hitung | F Tabel ($\alpha=0,05$) |
|-------------------------|----------------|-------------------|----------------|----------|---------------------------|
| Pengaruh utama | | | | | |
| A (NaAlO ₂) | 2,97 | 2 | 1,486 | 1486,00 | 3,35 |
| B (waktu) | 0,40 | 2 | 0,198 | 198,00 | 3,35 |
| C (pH) | 0,58 | 2 | 0,290 | 290,00 | 3,35 |
| Interaksi dwifaktor | | | | | |
| AB | 0,01 | 4 | 0,003 | 3,00 | 2,73 |
| AC | 0,21 | 4 | 0,052 | 52,00 | 2,73 |
| BC | 0,05 | 4 | 0,013 | 13,00 | 2,73 |
| Interaksi trifaktor | | | | | |
| ABC | 0,06 | 8 | 0,008 | 8,00 | 2,31 |
| Galat | 0,04 | 27 | 0,001 | | |
| Jumlah | 4,32 | 53 | | | |

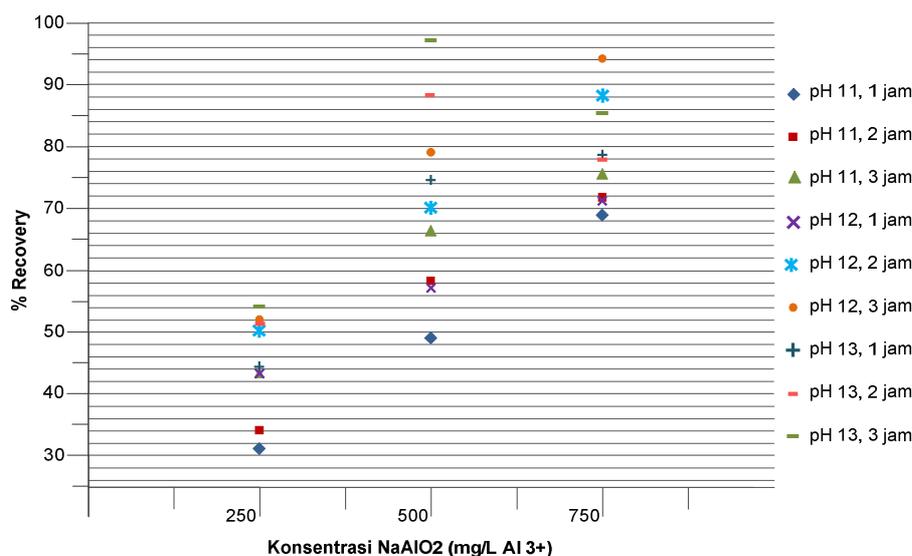
Dari hasil penelitian dengan menggunakan metode ANOVA tiga arah, diperoleh nilai F hitung pada variabel konsentrasi NaAlO₂, waktu, dan pH adalah 1468; 198; dan 290. Dengan derajat bebas pembilang = 2, derajat bebas penyebut = 27, dan menggunakan $\alpha = 0,05$, maka diperoleh F tabel sebesar 3,35. Karena nilai F hitung > F tabel, dapat disimpulkan bahwa Ho ditolak. Dengan kata lain, perlakuan terhadap ketiga variabel (konsentrasi NaAlO₂, waktu, dan pH) berpengaruh terhadap besarnya % recovery lithium yang diperoleh.

Dengan cara yang sama, pada interaksi dwi arah dan tri arah diperoleh nilai F hitung > F tabel, sehingga dapat disimpulkan juga bahwa interaksi antar variabel juga memberikan pengaruh secara nyata terhadap besarnya % recovery lithium yang diperoleh.

Dari hasil pengujian data menggunakan metode anova tiga arah, diperoleh faktor yang berpengaruh secara signifikan untuk memperbesar yield adalah konsentrasi NaAlO₂, waktu, dan pH, sehingga antar variabel dapat diinterpretasikan secara bersama. Kemudian dapat dilakukan optimasi dengan membuat variasi antara konsentrasi NaAlO₂, waktu, dan pH.

Pengaruh Konsentrasi NaAlO₂ Terhadap % Recovery

Besarnya konsentrasi pengendap dalam reaksi presipitasi lithium sangat berpengaruh terhadap lithium yang mampu terendapkan. Dalam hal ini reagen pengendap yang digunakan adalah natrium aluminat (NaAlO₂). Dari ketiga variabel yang digunakan (konsentrasi NaAlO₂, pH, dan waktu pengadukan), variabel konsentrasi NaAlO₂ merupakan variabel yang paling berpengaruh terhadap besarnya lithium yang dapat diperoleh. Pada konsentrasi NaAlO₂ yang tepat, maka reaksi pengendapan dapat berjalan dengan baik dan lithium yang diperoleh juga optimum.

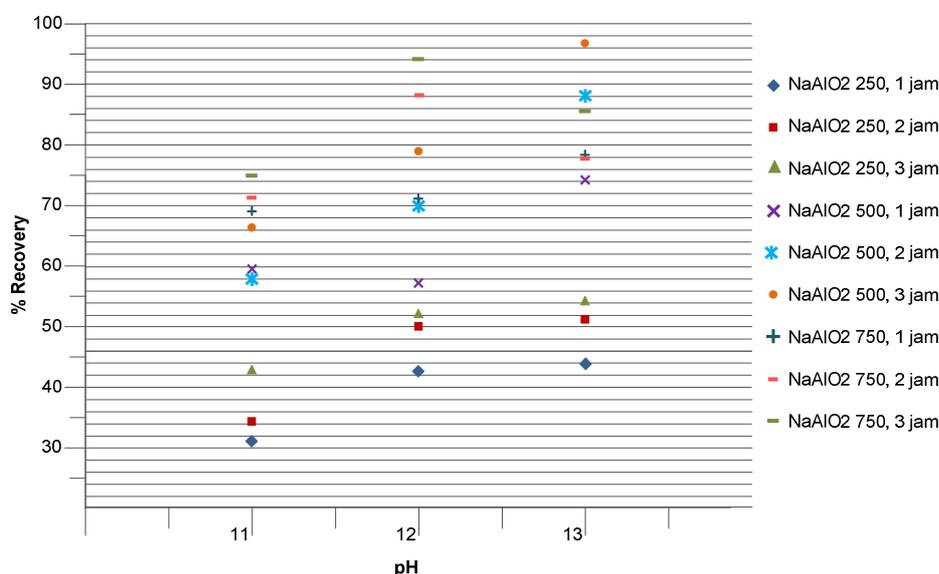


Gambar 2. Grafik Pengaruh Konsentrasi NaAlO₂ terhadap % Recovery pada Berbagai Variasi pH dan Waktu

Gambar 2. menunjukkan pengaruh konsentrasi NaAlO₂ terhadap % recovery pada berbagai variasi pH dan waktu. Dari grafik tersebut terlihat kecenderungan bahwa semakin besar konsentrasi NaAlO₂ maka persen recovery lithium juga semakin meningkat. Hasil recovery lithium maksimum diperoleh pada konsentrasi pengendap NaAlO₂ 500 mg/L Al³⁺, pH 13, dan waktu reaksi 3 jam, dimana berat lithium aluminat yang dihasilkan adalah 2,17 gr (0,11 gr ion Li⁺ dan 96,875 % recovery). Pada kondisi ini lithium yang terendapkan mencapai kadar yang paling optimum. Sedangkan peningkatan konsentrasi pengendap pada NaAlO₂ 750 mg/L Al³⁺, pH 13, dan waktu reaksi 3 jam menunjukkan bahwa hasil lithium aluminat yang diperoleh tidak bertambah atau menunjukkan peningkatan. Hal ini dikarenakan pada konsentrasi pengendap NaAlO₂ tersebut telah excess dan reaksi dianggap telah berjalan sempurna sehingga ion-ion lithium yang terendapkan dapat dikatakan telah mencapai maksimal sehingga penambahan konsentrasi reagen pengendap sudah tidak akan meningkatkan produk (Hawash, 2010).

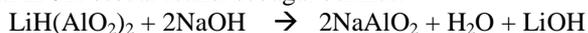
Pengaruh pH terhadap % Recovery

Tingkat keasaman (pH) sangat mempengaruhi reaksi presipitasi karena proses presipitasi sangat bergantung pada pH reaksi. pH yang optimum dalam suatu reaksi akan memberi hasil yang optimum pula karena reaksi akan dapat berjalan secara sempurna. Pada reaksi presipitasi lithium oleh pengendap natrium aluminat, pH optimum berkisar antara 12 sampai 13,5. Namun, variabel pH juga berhubungan erat dengan konsentrasi reagen pengendap dan waktu pengadukan, sehingga recovery lithium yang diperoleh memberikan berbagai variasi bergantung hubungannya dengan variabel yang lain (Hawash, 2010).



Gambar 3. Grafik Pengaruh pH terhadap % Recovery pada Berbagai Variasi Konsentrasi NaAlO₂ dan Waktu

Gambar 3. menunjukkan pengaruh pH terhadap % recovery pada berbagai variasi konsentrasi NaAlO₂ dan waktu. Dari grafik tersebut terlihat kecenderungan bahwa semakin besar pH maka persen recovery lithium juga semakin meningkat. Namun, pada beberapa variabel menunjukkan turunnya hasil recovery setelah pH dinaikkan menjadi 13. Hal ini terjadi karena pada pH yang terlalu basa, endapan Li⁺ dapat melarut kembali dalam NaAlO₂ dan H₂O sebagai LiOH sesuai reaksi sebagai berikut:



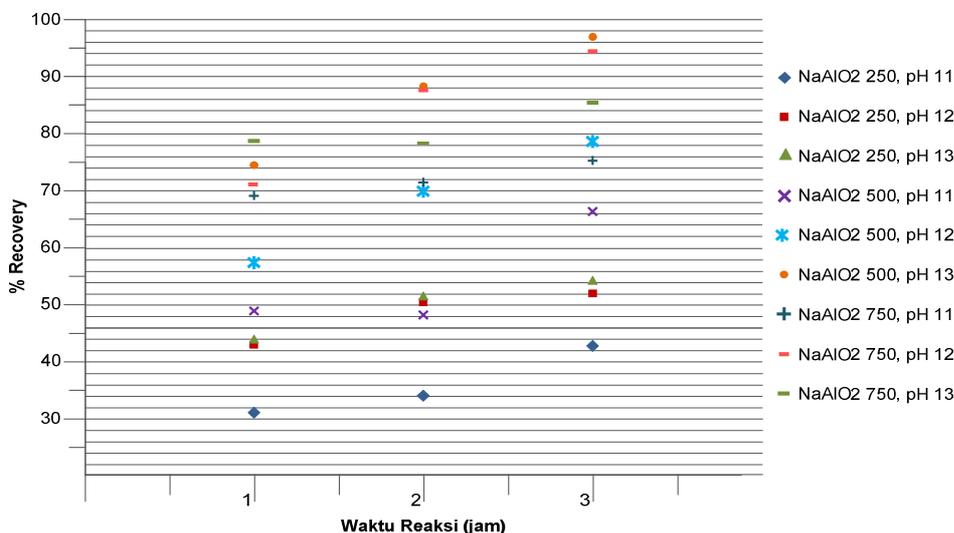
Hasil recovery lithium maksimum diperoleh pada pH 13, konsentrasi pengendap NaAlO₂ 500 mg/L Al³⁺ dan waktu reaksi 3 jam, dimana berat lithium aluminat yang dihasilkan adalah 2,17 gr (0,11 gr ion Li⁺ dan 96,875 % recovery). Hal ini berarti bahwa pH optimum pada reaksi presipitasi lithium ini berlangsung pada pH 13.

Pengaruh Waktu Reaksi terhadap % Recovery

Pada proses presipitasi lithium dibutuhkan waktu untuk mengendapkan ion-ion lithium. Semakin lama waktu reaksi, maka lithium yang terendapkan akan semakin banyak. Namun saat reaksi telah berjalan dengan sempurna, tidak akan ada penambahan ion lithium yang mengendap dan lithium yang diperoleh telah optimum, sehingga memperpanjang waktu reaksi sudah tidak akan menambah hasil lithium yang diperoleh.

Gambar 4. menunjukkan pengaruh waktu reaksi terhadap % recovery pada berbagai variasi konsentrasi NaAlO₂ dan pH. Dari grafik tersebut terlihat kecenderungan bahwa semakin lama waktu reaksi maka persen recovery lithium juga semakin meningkat. Hal ini berarti pada saat waktu reaksi hanya satu jam, reaksi belum

berjalan sempurna dan ion-ion lithium belum terendapkan sepenuhnya sehingga memperpanjang waktu reaksi masih dapat menambah jumlah persen recovery. Hasil recovery lithium maksimum diperoleh pada waktu reaksi 3 jam, konsentrasi pengendap NaAlO_2 500 mg/L Al^{3+} dan pH 13, dimana berat lithium aluminat yang dihasilkan adalah 2,17 gr (0,11 gr ion Li^+ dan 96,875 % recovery). Hasil ini sesuai dengan teori pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, bahwa ion lithium dapat teradsorpsi maksimum setelah mencapai waktu pengadukan selama tiga jam (Hawash, 2010).



Gambar 4. Grafik Pengaruh Waktu Reaksi terhadap % Recovery pada Berbagai Variasi Konsentrasi NaAlO_2 dan pH

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini diperoleh kesimpulan bahwa *recovery* lithium pada *bittern* menggunakan metode presipitasi dapat menghasilkan % recovery sebesar 96,875 % dan ketiga variabel (konsentrasi NaAlO_2 , pH, dan waktu reaksi) berpengaruh terhadap recovery lithium. Kondisi optimum diperoleh pada NaAlO_2 500 mg/L Al^{3+} , pH 13, dan waktu reaksi 3 jam.

Ucapan Terima Kasih

Dalam kesempatan ini penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada bapak Ir. Sumarno, M.Si selaku dosen pembimbing dan semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian artikel ini.

Daftar Pustaka

- Bardi, Ugo. 2010. *Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis*. Sustainability Article. Italy. ISSN 2071-1050.
- Chen, David T. Y.. 1973. *Solubility Products of Aluminium Hydroxide in Various Ionic Solutions*. Can. J. Chem. Vol 51; pp. 3528-3533.
- Hamzaoui, A.H., A. M'nif, H. Hammi, dan R. Rokbani. 2003. *Contribution to the Lithium Recovery from Brine*. Tunisia. Desalination 158. pp. 221-224.
- Hawash, S., E. Abd El Kader, dan G. El Diwani. 2010. *Methodology for Selective Adsorption of Lithium Ions onto Polymeric Aluminium (III) Hydroxide*. Egypt. Journal of American Science. Vol. 6(11). pp. 301-309.
- Joyce A. Ober. 2006. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*. United States.
- Vogel, A.I.. 1961. *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*. Third Edition. London: Longmans, Green and Co Ltd. pp. 564-566.
- Wietelmann, Ulrich. 2005. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.
- Wigayati, Ety Marty, Erfin Yundra Febrianto, dan Andika Fajar. 2008. *Pembuatan Senyawa LiMnO untuk Elektroda Baterai Padat Lithium*. Tangerang. Jurnal Sains Materi Indonesia. ISSN : 1411-2098. pp. 201-204.
- Yoshinaga, Tetsutaro, Kentaro Kawano, dan Hirotsugu Imoto. 1986. *Basic Study on Lithium Recovery from Lithium Containing Solution*. Bulletin Chemical Society of Japan, 59. pp. 1207-1213.