

STUDI PENGARUH ANION ASETAT TERHADAP KELARUTAN Li_2CO_3 SEBAGAI DASAR *RECOVERY* LITIUUM PADA KONDISI TERLINDI ASAM ASETAT

MUHAMAD FAJAR WICAKSONO^{1*}, INDRA PERDANA¹, DAN SUTIJAN¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jalan Grafika No. 2, Sinduadi, Mlati, Sleman, Daerah Istimewa Yogyakarta

*alamat email korespondensi: muhamadfajarwicaksono@gmail.com

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Riwayat Naskah: Diterima pada 23 November 2019 Diterima setelah direvisi pada 22 Juni 2020 Diterbitkan pada 30 Juni 2020	Litium karbonat, salah satu bentuk senyawa litium yang paling sering dihasilkan pada proses daur ulang baterai bekas. Pada industri proses mineral, pembentukan senyawa litium karbonat disintesis pada kondisi adanya anion-anion ikutan yang berasal dari proses pelindian. Pada beberapa dekade, penggunaan larutan pelindi anorganik mulai ditinggalkan dan beralih ke pelindi organik. Salah satu asam organik yang memberikan hasil <i>recovery leaching</i> tertinggi adalah asam asetat, akan tetapi pembentukan litium karbonat dalam larutan yang mengandung anion asetat sulit dilakukan yang dikarenakan efek anion asetat terhadap kelarutan litium karbonat belum teridentifikasi. Pada penelitian ini, dipelajari pengaruh anion asetat dalam pengendapan litium karbonat dan dari hasil ini didapatkan bahwa pengaruh konsentrasi asetat bersifat non linear terhadap kelarutan litium karbonat dan disimpulkan bahwa konsentrasi asetat 0,2 mol memberikan kelarutan terendah terhadap litium karbonat. Dengan informasi tersebut, maka diharapkan permasalahan <i>recovery</i> litium karbonat pada larutan pelindi asetat dapat terselesaikan.
Kata Kunci: litium; karbonat; kelarutan; <i>recovery</i> ; efek; asetat; presipitasi.	
<i>Keywords: lithium; carbonate; kelarutan; recovery; acetate; effect; precipitation.</i>	<i>Lithium carbonate, one of the most common form of lithium compounds produced in the recycling of used batteries. In the mineral processing industry, the formation of this compound is carried out in the presence of a confounding anion that follows from its mineral leachant. In recent decades the use of inorganic leachant began to be abandoned and turned to organic leachant, one of the most organic acids that provided the highest recovery leaching was acetic acid, but the formation of lithium carbonate in the solution containing acetic is difficult. This problems arose when the effects of acetic was not yet identified, In this study the effect of acetate in the formation of lithium carbonate was studied, from these results it was found that the effect of acetate concentration is not linear on the solubility of lithium carbonate, and resulting 0.2 moles acetic gives the lowest solubility of lithium carbonate, which this results can be useful information to solve recovery problem in lithium containing acetate solution.</i>

PENDAHULUAN

Litium karbonat (Li_2CO_3) merupakan salah satu bentuk senyawa litium yang paling banyak digunakan sebagai bahan bakupada pembuatan baterai *lithium-ion* (LIBs). Pada dasawarsa ini penggunaan industri kendaraan maupun elektronik berbasis energi listrik sudah mulai dikembangkan, hal demikian menyebabkan lonjakan permintaan litium karbonat (Li_2CO_3) sebagai bahan utama pembuatan baterai *lithium-ion* (LIBs) [1].

Data survei dari Badan Pusat Statistik tahun 1996-2017 [2] menyebutkan bahwa Indonesia tidak memiliki sumber deposit litium sehingga produksi litium karbonat (Li_2CO_3) hanya ditentukan oleh negara-negara penghasil litium dunia. Permasalahan ini semakin besar ketika negara dengan deposit litium lebih menekankan

penggunaannya sebagai basis teknologi elektronik mereka dari pada ekspor ke negara lain.

Salah satu alternatif guna mendapatkan sumber litium adalah dengan daur ulang baterai *lithium-ion* (LIBs). Selama dekade terakhir ini metode daur ulang yang paling populer adalah dengan proses hidrometalurgi [3]. Proses ini meliputi ekstraksi zat dari suatu padatan dengan cara melarutkannya ke dalam suatu medium larutan tertentu [4] yang umumnya merupakan jenis asam.

Daur ulang baterai *lithium-ion* (LIBs) secara hidrometalurgi biasanya menggunakan jenis asam anorganik seperti HCl dan H_2SO_4 yang terbukti memberi tingkat *recovery* yang tinggi [5]. Akan tetapi penggunaan asam anorganik sebagai basis pelindi berdampak buruk terhadap lingkungan dikarenakan buangan gas beracun di udara dan mahalnya biaya *maintenance* peralatan industri akibat tingkat korosifitas yang tinggi [6].

Berdasarkan kasus tersebut pemakaian alternatif lain seperti asam organik perlu dipikirkan, salah satu asam organik yang memiliki tingkat *recovery* yang tinggi adalah asam asetat [7]. Penggunaan asam asetat sebagai agen pelindi telah terbukti memberikan *recovery* tertinggi sebesar 97% jika dibandingkan dengan asam organik maupun anorganik lain [8]. Akan tetapi permasalahan muncul ketika pembentukan litium karbonat (Li_2CO_3) dalam larutan pelindi asam asetat sangat sulit dilakukan.

Tahapan yang umum dalam pengendapan litium karbonat dalam larutan pelindi asam adalah evaporasi guna mengurangi anion pelindi dilanjutkan netralisasi larutan dengan penambahan natrium hidroksida guna mengendapkan logam-logam pengganggu dan pada tahap akhir dilakukan pengendapan litium karbonat dengan penambahan natrium karbonat (Na_2CO_3), akan tetapi dalam praktiknya proses ini sangat sulit dilakukan yang diakibatkan kurangnya identifikasi pengaruh konsentrasi anion pelindi terhadap karakter kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3) [9].

Dalam proses pengendapan kelarutan suatu zat didefinisikan sebagai kondisi di mana terjadi interaksi antara medium pelarut dan zat terlarut di dalam sebuah sistem campuran [10]. Pada sistem kelarutan ideal senyawa terlarut adalah elektrolit kuat dan tanpa adanya interaksi polaritas antara pelarut dan terlarut [11].

Pada sistem kelarutan ideal sejumlah garam akan terdisosiasi sebagian membentuk ion dan sebagian lagi membentuk padatan terdispersi dengan pelarut merupakan ruang kosong tanpa adanya interaksi dengan pelarut [12]. Menurut teori kelarutan Debye-Hückel ketika kondisi mendekati ideal maka fungsi dari kelarutan didefinisikan aktivitas dari substansi zat dalam pelarut sehingga koefisien aktivitas (γ) digunakan sebagai dasar interaksi ion terlarut [13]. Koefisien aktivitas sendiri juga dipengaruhi oleh kekuatan ion (I) yang merupakan nilai yang menunjukkan kemampuan garam terdisosiasi secara ideal di dalam larutan [14].

Pada kenyataannya proses *recovery* pengendapan Li_2CO_3 terdapat kondisi yang tidak ideal dimana terdapat kekuatan ion (I) lain yang mempengaruhi kelarutan Li_2CO_3 . Kekuatan ion lain ini didapatkan ketika pengaturan kondisi terbentuknya garam karbonat terdapat penambahan kation lain agar pH pengendapan mendukung kondisi pembentukan garam karbonat [15].

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi anion asetat dan penambahan sodium karbonat dan temperatur terhadap kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3). Diharapkan identifikasi tersebut dapat membuka wawasan baru guna

penyelesaian masalah proses pembentukan litium karbonat (Li_2CO_3).

EKSPERIMEN

Percobaan dilakukan secara *artificial* dengan penyesuaian kondisi yang sebenarnya guna meminimalisir perubahan standar. Kondisi proses sebenarnya dilakukan dengan proses *leaching* dilanjutkan penetralan dan tahap akhir pengendapan karbonat [1].

Proses penelitian ini dilakukan meliputi pembuatan variasi konsentrasi *artificial* larutan pelindi asam asetat dengan kadar litium yang telah ditetapkan, dilanjutkan dengan netralisasi dengan natrium hidroksida dan tahap ketiga yaitu pengendapan dengan penambahan sodium karbonat.

Karakterisasi dilakukan berdasarkan perubahan kadungan litium dalam larutan dengan instrument ICP-OES yang menandakan terbentuknya litium karbonat (Li_2CO_3) pada fase padat.

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi NaOH (p.a Merck), Asam Asetat (p.a Merck), Na_2CO_3 (p.a Merck), LiOH (p.a Merck), membran selulosa ester 0,2 μm .

Instrumentasi

Beberapa peralatan yang dipakai dalam penelitian ini meliputi *Syringe*, *Reusable Syringe filter*, Labu takar, Timbangan Digital, Termometer, satu set labu leher tiga, *Heating mantel*, pH meter dan Instrumentasi ICP-OES PerkinElmer Optima 8300.

Prosedur Percobaan

Pembuatan Larutan Li Terlindi Asam Asetat

Prosedur persiapan dimulai dengan mencampurkan 0,05 mol litium hidroksida (LiOH), variasi asam asetat (0,05, 0,125, 0,2, 0,275, dan 0,35 mol) dan variasi natrium hidroksida (0,05, 0,125, 0,2, 0,275, dan 0,35 mol) dilanjutkan dengan pelarutan akuades hingga 100 mL, lalu dicek pH larutan dan dipastikan pH larutan berkisar 8.

Presipitasi Li_2CO_3 dalam Larutan Terlindi Asetat

Prosedur pengendapan dimulai dengan memasukkan larutan *artificial* pelindi ke labu leher tiga, lalu dipanaskan dengan *heating mantel* dengan pengaturan variasi temperatur sebesar

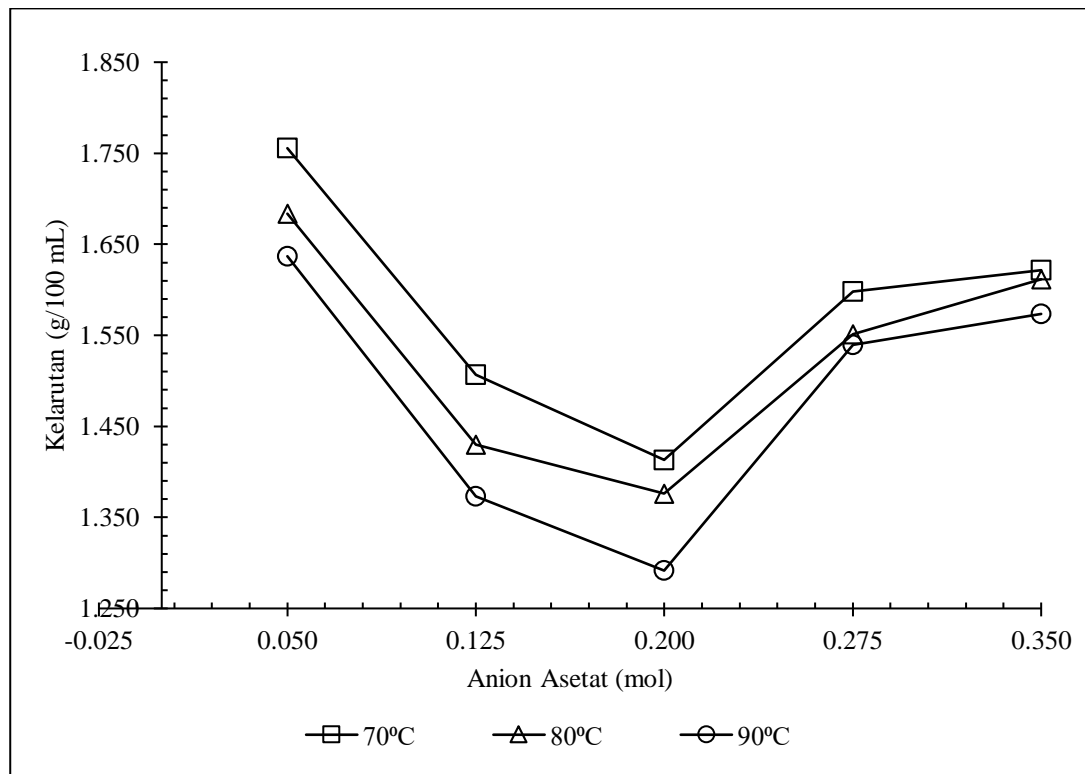
70°C, 80°C, dan 90°C. Setelah mencapai temperatur tersebut tambahkan variasi natrium karbonat 0,026, 0,04, 0,054, dan 0,067 mol dengan interval pengambilan sampel sebesar 20 menit. Sebagai tambahan dilakukan pengecekan pH pada bagian cairnya sebelum proses pengambilan sampel, kemudian sampel dianalisis menggunakan ICP-OES guna melihat perubahan kadar litiumnya. Kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3) dihitung berdasarkan:

$$\text{Kelarutan} = \frac{\text{Massa Li Larutan} \times \frac{\text{BM Li}_2\text{CO}_3}{2 \times \text{BM Li}}}{\text{Volume Larutan}}$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Anion Asetat dan Temperatur Terhadap Kelarutan Li_2CO_3

Pengaruh temperatur terhadap hasil kelarutan Li_2CO_3 pada rentang waktu yang ditentukan dipelajari pada temperatur 70°C, 80°C, dan 90°C. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada **Gambar 1**.



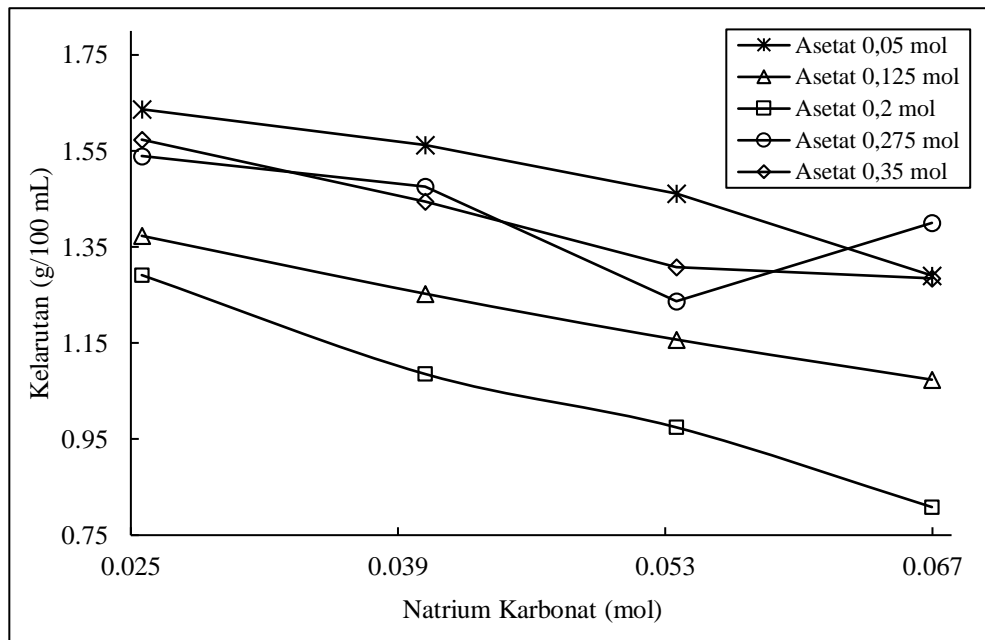
Gambar 1. Kelarutan Li_2CO_3 pada variasi konsentrasi asetat

Pada **Gambar 1** terlihat jelas bahwa pengaruh variasi asetat terhadap kelarutan tidak berlangsung secara linear. Pada variasi anion asetat 0,05 mol didapatkan kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3) yang paling tinggi, sedangkan ketika peningkatan konsentrasi anion asetat sebesar 0,125 mol maka didapatkan kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3) yang terus turun. Penurunan kelarutan maksimal terjadi hingga konsentrasi anion asetat sebesar 0,2 mol, hal demikian kemungkinan disebabkan kesetimbangan pengendapan dipengaruhi oleh kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3) terhadap pelarut air lebih rendah ketika terjadinya penurunan fraksi massa air (H_2O) terhadap larutan campuran lebih berpengaruh dari pada pergeseran ke arah reaktan yang diakibatkan

penambahan asetat. Sementara itu pergeseran kelarutan yang terjadi pada variasi konsentrasi asetat 0,275 mol dan 0,35 mol lebih diakibatkan karena kesetimbangan yang bergeser ke arah reaktan yang diakibatkan pengaruh variasi penambahan anion asetat lebih berpengaruh dari pada penurunan fraksi air (H_2O) terhadap larutan.

Pengaruh Variasi Na_2CO_3 Terhadap Kelarutan Li_2CO_3

Pengaruh variasi asetat terhadap hasil kelarutan Li_2CO_3 pada rentang waktu yang ditentukan dipelajari pada konsentrasi natrium karbonat (Na_2CO_3) 0,026, 0,04, 0,054, dan 0,067 mol. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada **Gambar 2**.



Gambar 2. Kelarutan Li₂CO₃ pada berbagai konsentrasi natrium karbonat (Na₂CO₃).

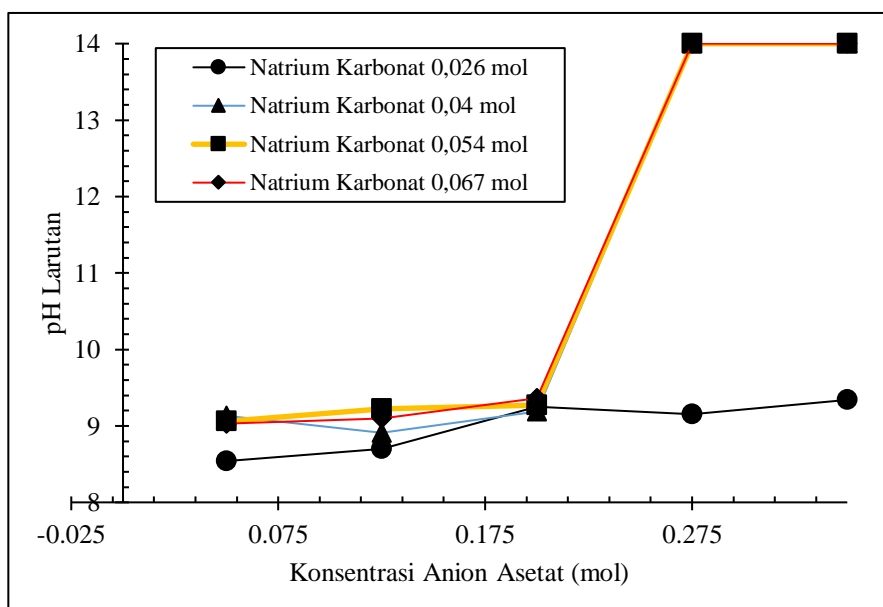
Pada **Gambar 2** teramati pengaruh penambahan natrium karbonat (Na₂CO₃) terhadap kelarutan litium karbonat (Li₂CO₃). Pergeseran profil kelarutan litium karbonat mengalami penurunan seiring dengan variasi natrium karbonat yang semakin besar. Hal demikian lebih disebabkan oleh efek ion senama yang menggeser reaksi menuju ke arah produk. Sementara itu, temperatur berpengaruh terhadap penurunan kelarutan yang berkaitan erat dengan reaksi pengendapan yang bersifat endotermis.

Di samping pergeseran ke arah produk akibat pengaruh ion senama juga terdapat penyimpangan pergeseran kesetimbangan yang tidak linear ke arah reaktan. Pengaruh penyimpangan terjadi pada

penambahan natrium karbonat sebesar 0,067 mol yang ditandai dengan penurunan *recovery* Li₂CO₃. Pergeseran yang tidak linear tersebut dimungkinkan karena terbentuknya garam bikarbonat yang larut dalam air [9].

Pengaruh variasi Na₂CO₃ terhadap pergeseran pH larutan pelindi

Pengaruh Variasi Na₂CO₃ terhadap perubahan pH larutan pada rentang natrium karbonat (Na₂CO₃) 0,026, 0,04, 0,054, dan 0,067 mol. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Efek variasi konsentrasi natrium karbonat (Na₂CO₃) terhadap pH larutan.

Pada **Gambar 3** terlihat hubungan konsentrasi anion asetat terhadap perubahan pH dalam larutan. Dapat dilihat perubahan pH sangat jelas pada konsentrasi anion asetat di atas 0,275 mol. Hal ini menjelaskan fenomena pelepasan karbon dioksida yang memicu terbentuknya senyawa litium bikarbonat (LiHCO_3) [9].

SIMPULAN

Penelitian ini telah mengungkap beberapa karakteristik pengendapan litium karbonat (Li_2CO_3) pada kondisi adanya anion pelindi asetat yang menyebabkan pembentukan litium karbonat (Li_2CO_3) sangat sulit dilakukan. Pengaruh yang sangat berpengaruh meliputi kondisi konsentrasi anion asetat, temperatur pengendapan dan *excess* Na_2CO_3 . Pengaruh konsentrasi anion asetat dalam pengendapan litium karbonat (Li_2CO_3) tidak berlangsung linear, dengan simpulan kadar asetat 0,2 mol memberikan kelarutan terendah yang memungkinkan pembentukan litium karbonat (Li_2CO_3) yang lebih besar. Sedangkan pengaruh kenaikan temperatur menyebabkan kelarutan litium karbonat (Li_2CO_3) dalam sistem mengalami penurunan dan pemberian natrium karbonat (Na_2CO_3) secara berlebih memungkinkan pembentukan litium karbonat (Li_2CO_3) terhambat dikarenakan terbentuknya litium bikarbonat yang larut dengan air.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada LPDP atas dukungan pendanaan pada penelitian daur ulang baterai litium UGM tahun 2019.

REFERENSI

- [1] C. Zhao, Y. Zhang, H. Cao, X. Zheng, T.V. Gervenc, Y. Hu, and Z. Sun. "Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 52, pp. 484-492, 2019.
- [2] BPS, "Produksi Tambang dan Mineral 1996-2017", [Online]. Available: <https://www.bps.go.id/dynamictable/2016/01/28/1126/produksi-barang-tambang-mineral-1996-2015.html>. [Diakses 12 10 2019].
- [3] J. Jandová, P. Dvořák, and H.N. Vu, "Processing of Zinnwaldite Waste to Obtain Li_2CO_3 ", *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1-4, pp. 12-18, 2010.
- [4] Q. Tingsheng., F. Xihui., C. Lifeng, and F. Yanxi, "Behavior of Leaching and Precipitation of Weathering Crust Ion-Absorbed Type by Magnetic Field", *Journal of Rare Earths*, vol. 26, no. 2, pp. 274-278, 2008.
- [5] R.C. Wang, Y.C. Lin, and S.H. Wu "A Novel Recovery Process of Metal Values from the Cathode Active Materials of The Lithium-Ion Secondary Batteries", *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3-4, pp 194-201, 2009.
- [6] S. Saeki, J. Lee, Q. Zhang, F. Saito, "Co-Grinding LiCoO_2 with PVC and Water Leaching of Metal Chlorides Formed in Ground Product", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 74, pp. S373-S378, 2004.
- [7] N. Raza, Z. I Zafar., M. Najam-Ul-Haq, and, "Utilization of Formic Acid Solutions in Leaching Reaction Kinetics of Natural Magnesite Ores", *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 183-188, 2014.
- [8] Y. Yongxia, X. Meng, H. Cao, X. Lin, C. Liu, Y. Sund, Y. Zhanga, and Z.H.I. Sun "Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries: A Sustainable Process", *Green Chemistry*, vol. 20, no. 13, 2019.
- [9] Burkert, *Precipitation of Lithium Carbonate From Chloride Solution*, United States Patent Office, 1970.
- [10] B. Coto, C. Martos, J.L. Pena, R. Rodriguez, and G. Pastor, "Effects in the Solubility of CaCO_3 : Experimental Study and Model Description", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 324, pp. 1-7, 2012.
- [11] H. DeVoe, *Thermodynamics And Chemistry*, Prentice Hall, 2001.
- [12] C.-L.L. Jinn-Liang Liua., "A Generalized Debye-Hückel Theory of Electrolyte Solutions", *AIP Advances*, vol. 9, no. 1, 2019.
- [13] V.D.P.M. Athawale, *Experimental Physical Chemistry*, New Dehli: New Age International, 2001.
- [14] T. Xiao and X. Song, "A molecular Debye-Hückel theory and its applications to electrolyte solutions: The size asymmetric case", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 12, 2017.
- [15] H. King, *Precipitation of Lithium Carbonate Crystals to Understand the Behaviour of Li Salt Mine Brines*, Universiteit Utrecht, 2018.