



INVESTIGASI MODEL ISOTERM ADSORPSI LITIMUM DARI *BRINE* WATER-BOGOR MENGGUNAKAN ADSORBEN HYDROUS MANGANESE OXIDE (HMO) DENGAN VARIASI DOSIS ADSORBEN DAN WAKTU ADSORPSI

Muhamad Yasin Siregar¹, Latifa Hanum Lalasari², Soesaptri Oediyani¹, Januar Irawan², Lia Andriyah², Tri Arini², Florentinus Firdiyono²

¹Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jenderal Sudirman Km 3 Cilegon, Banten, Indonesia 42435

² Pusat Penelitian Metalurgi dan Material- LIPI
Gedung 470, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Banten, Indonesia 15343

*E-mail : yasin.siregar36@gmail.com

Masuk tanggal : 3-10-2019, revisi tanggal : 06-10-2019, diterima untuk diterbitkan tanggal 24-11-2019

Abstrak

Telah dilakukan proses adsorpsi litium dari *brine water* yang berasal dari Ciseeng, Bogor. Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan variasi dosis adsorben (5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 g/L) dan waktu proses (0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 jam) dengan menggunakan adsorben sintesis $H_2Mn_2O_4$ (HMO) hasil aktivasi asam dari prekursor $LiMn_2O_4$ (LMO). Hasil penelitian menunjukkan bahwa dosis adsorben dengan persen adsorpsi litium tertinggi didapatkan pada dosis 7,5 g/L dengan persen adsorpsi litium 7,28 % dengan nilai selektifitas $\alpha_{Li/Na}$ 0,92 dan $\alpha_{Li/K}$ 1,18. Persen adsorpsi litium dengan variasi waktu tertinggi yaitu pada waktu 24 jam dengan persen adsorpsi litium sebesar 15,33 % dengan nilai selektifitas $\alpha_{Li/Na}$ 2,38 dan $\alpha_{Li/K}$ 0,89 pada dosis 7,5 g/L. Adsorpsi Li dari *brine water* Bogor ini mengikuti model isoterm Freundlich karena nilai R^2 lebih tinggi daripada model isoterm Langmuir, sehingga adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi fisik (fisisorpsi) dan membentuk lapisan *multilayer*.

Kata Kunci: Adsorpsi, *brine*, dosis, litium, waktu

Abstract

The lithium adsorption process has been carried out from *brine water* from Ciseeng, Bogor. Adsorption was done by using various doses of adsorbent (5; 7.5; 10; 12.5; and 15 g/L) and processing times (0.5; 1; 2; 3; 4; and 24 h) using synthetic $H_2Mn_2O_4$ (HMO) adsorbent from the result of acid activation from the precursors $LiMn_2O_4$ (LMO). The results showed that the highest dose of lithium adsorption was 7.5 g / L with 7.28% lithium adsorption with selectivity values of $\alpha_{Li/Na}$ 0.92 and $\alpha_{Li/K}$ 1.18. Percentage of lithium adsorption with the highest time variation was at 24 h with lithium adsorption percentage of 15.33% with selectivity values of $\alpha_{Li/Na}$ 2.38 and $\alpha_{Li/K}$ 0.89 at a dose of 7.5 g/L. The Li adsorption process from Bogor *brine water* follows the Freundlich isotherm model because the R^2 value is higher than the Langmuir isotherm model, so the adsorption that occurs is physical adsorption (physisorption) and forms a *multilayer*.

Keywords: Adsorption, *brine*, dose, lithium, time

1. PENDAHULUAN

Revolusi industri terkini atau generasi keempat mendorong sistem otomatisasi berbasis komputer. Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi dalam komputer meningkatkan permintaan dalam penggunaan baterai sekunder

Li-ion [1]. Litium adalah bahan baku penting untuk bahan katoda pada baterai isi ulang. Hingga saat ini sumber utama litium berasal dari *brine water* dan bijih litium seperti spodumene.

Brine adalah salah satu sumber litium yang paling penting [2]. Teknologi *recovery* yang dapat digunakan untuk *recovery* litium dari *brine*

adalah *solvent extraction*, *solar evaporation*, dan adsorpsi. Adsorpsi adalah metode yang cukup baik untuk mengambil litium dari air asin (*brine*).

Adsorpsi yang dilakukan dalam usaha mengambil litium adalah dengan menggunakan metode pertukaran ion [3]. Dalam metode ini, ion litium dipisahkan secara selektif dari larutan berair melalui adsorpsi fisik atau kimia.

Salah satu faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah dosis adsorben. Dosis adsorben memiliki pengaruh besar karena dosis adsorben yang ditambahkan dalam larutan menentukan jumlah tempat pengikatan (*binding site*) yang tersedia untuk proses adsorpsi, selain itu dosis adsorben juga menentukan jumlah tempat penyisipan ion Li^+ [4]. Selain dosis adsorben waktu juga mempengaruhi adsorpsi litium sebab semakin lama waktu proses maka litium yang terserap akan semakin banyak.

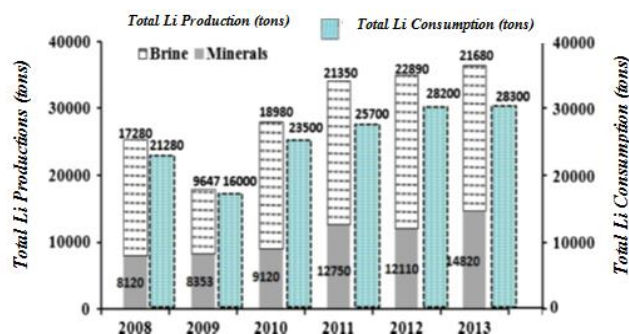
Litium (Li) merupakan unsur kimia dengan atom terkecil dari golongan alkali sehingga litium adalah logam yang paling reaktif karena elektron valensi litium berada pada kulit K sehingga paling dekat dengan inti atom. Litium adalah unsur yang paling ringan ketiga setelah hidrogen dan helium, dengan berat atom rata-rata sekitar 7. Selain itu litium adalah logam paling ringan sekaligus unsur dengan densitas (massa jenis) paling kecil di tabel periodik, sehingga litium dapat mengapung dalam air atau bahkan minyak, di samping natrium dan kalium yang juga dapat mengapung di dalam air atau minyak. Litium mempunyai massa jenis yang sangat rendah, yaitu sebesar $0,534 \text{ g/cm}^3$ [5]. Litium adalah salah satu sumber daya yang paling penting dalam masyarakat modern. Senyawa litium banyak digunakan pada berbagai area, termasuk keramik, kaca, farmasi, aluminium, minyak pelumas, industri nuklir, dan teknologi baterai terkenal. Litium memiliki banyak kegunaan dalam masyarakat industri saat ini. Area penggunaan senyawa litium dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Aplikasi litium [6]

Area Kegunaan	Rasio Penggunaan (%)
Keramik and Kaca	31
Baterai	23
Minyak Pelumas	10
Sistem Ventilasi dan AC	5
Produksi Aluminium	3
Lainnya	28

Industri mineral sangat terkait dengan energi terbarukan dan ramah lingkungan. Oleh karena itu, sangat penting untuk melanjutkan penelitian dalam upaya menjawab pertanyaan terbuka mengenai penambangan litium. Kelayakan

ekonomi dari ekstraksi litium tergantung pada konsentrasi litium dan prosesnya digunakan untuk mengekstrak litium dari sumber litium [7]. Konsentrasi litium dalam *brine* lebih rendah daripada mineral tetapi jumlah total litium dalam *brine* mencapai hingga 66% dari sumber dayalitium dunia. Kontribusi *brine* hampir dua kali lipat mineral yang dapat dilihat pada Gambar 1. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian yang bertujuan untuk mengetahui tentang pengaruh dosis adsorben dan waktu proses terhadap adsorpsi litium.



Gambar 1. Produksi dan konsumsi litium global [2]

2. PROSEDUR PERCOBAAN

Contoh *brine water* hasil penguapan rumah prisma disiapkan 100 ml sebagai sumber adsorbat. Rumah prisma adalah suatu alat untuk pembuatan konsentrat litium dari *brine water* berbentuk rumah prisma. Reagen kimia yang digunakan lainnya adalah mangan (IV) oksida (MnO_2) dan litium hidroksida (LiOH) dengan spesifikasi *grade pro analisis Merck (PA)*.

Tahapan pertama adalah mengidentifikasi konsentrasi awal litium pada larutan contoh *brine water* sebelum adsorpsi menggunakan pengujian ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*). Tahap kedua adalah MnO_2 dipanggang pada temperatur $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 3 jam untuk menghasilkan Mn_3O_4 . Mn_3O_4 dicampurkan dengan LiOH dengan rasio mol Li:Mn (0,5:1) dan dilakukan proses *solid state 1* pada temperatur $425 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam. Produk dari proses *solid state 1* dilakukan proses *solid state 2* pada temperatur $850 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam pada tekanan atmosfer menghasilkan prekursor awal LMO (litium mangan oksida spinel) dan dianalisis dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*) dan SEM-EDS (*scanning electron microscopy – energy dispersive x-ray spectroscopy*). LMO dilakukan proses *acid treatment* dalam HCl 1 M dengan rasio mol Li:H (1:45) selama 24 jam dengan kecepatan putar *magnetic stirrer* 300 rpm untuk menghasilkan adsorben HMO (*hydrous manganese oxide*). Adsorben tersebut dicuci dengan akuades tiga

kali kemudian dikeringkan di dalam oven dan dianalisis kembali dengan menggunakan XRD dan SEM-EDS.

Brine water yang telah disiapkan 100 ml di dalam gelas beaker dan diletakkan di atas *hot plate* lalu dimasukkan *magnetic stirrer*. Selanjutnya kondisi adsorpsi diatur dengan kecepatan putaran *magnetic stirrer* 100 rpm dan waktu adsorpsi 1 jam pada temperatur 30 °C. Adsorben ditambahkan dengan variasi dosis 5; 7,5; 10; 12,5 dan 15 g/L kemudian diperoleh hasil persen adsorpsi terbaik pada dosis adsorben tertentu. Dosis adsorben dengan hasil persen adsorpsi terbaik kemudian diaplikasikan pada percobaan kedua yaitu percobaan dengan variasi waktu proses adsorpsi 0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 jam dan kemudian diperoleh hasil persen adsorpsi pada waktu proses tertentu. Setelah proses adsorpsi selesai, dilakukan penyaringan yang akan menghasilkan residu dan filtrat. Filtrat dianalisis kadar unsurnya dengan ICP-OES untuk mengetahui kandungan litiumnya setelah dilakukan proses adsorpsi. Residu pada dosis adsorben dan waktu proses terbaik dikarakterisasi dengan menggunakan XRD.

Persen adsorpsi litium yang menunjukkan banyaknya litium teradsorpsi ke dalam adsorben dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$A_{Li}(\%) = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) V \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

A_{Li} = Persen adsorpsi litium (%)

C_o = Konsentrasi awal litium dalam larutan filtrat (mg/L)

C = Konsentrasi akhir litium dalam larutan filtrat (mg/L)

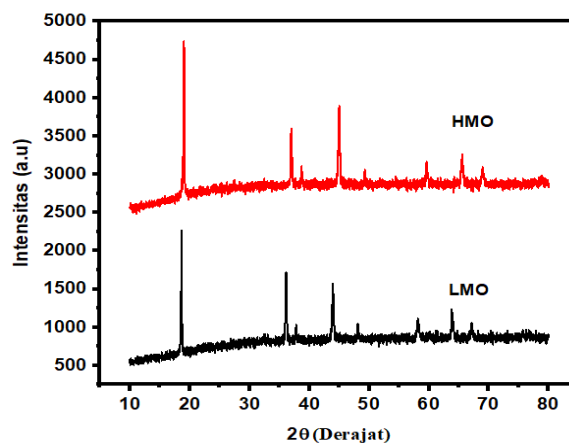
V = volume larutan filtrat (L)

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakteristik Adsorben

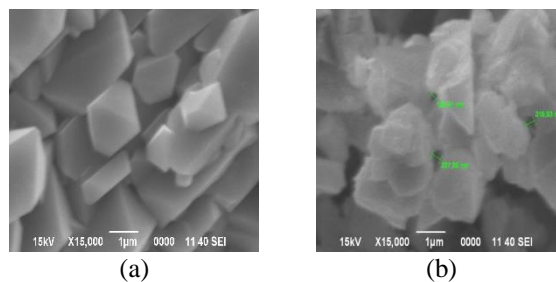
Pola difraksi dari LMO dan HMO dianalisis dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*) yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 2. Pengujian XRD dilakukan dimulai dengan sudut 2θ sebesar 10-80° kemudian diinterpretasi dengan menggunakan perangkat lunak *highscore plus*. Dari hasil analisis dengan menggunakan *highscore plus* terdapat pergeseran puncak adsorben ketika LMO dilakukan perlakuan asam dimana senyawa spinel yang terbentuk pada LMO yang semula berada pada sudut 2θ sebesar 18,63; 36,13; 37,8; dan 43,92° bergeser ke sudut 2θ sebesar 19,04; 36,98; 38,7; dan 44,97° pada HMO. Tingkat pergeseran puncak difraksi

dikaitkan dengan jumlah litium dalam sampel yang diolah. Ketika kandungan litium yang terendah adalah pada HMO maka puncak akan bergeser ke derajat kanan yang lebih besar [8]. Hasil menunjukkan bahwa puncak difraksi yang sesuai dengan struktur spinel tetap setelah ekstraksi Li^+ kecuali sedikit bergeser ke puncak dengan nilai 2θ lebih tinggi. Ini berarti bahwa ekstraksi Li^+ berlangsung secara topotaktik dan tetap menjadi struktur spinel. Topotaktik adalah reaksi dimana struktur unsur-unsur reaktan dipertahankan dalam produknya dengan cara interkalasi dan pertukaran ion yang biasanya disebabkan oleh gaya *Van Der Waals* [8].



Gambar 2. Pola difraksi LMO dan HMO

Untuk mengetahui morfologi dari LMO dan HMO yang terbentuk dilakukan pengujian SEM (*scanning electron microscopy*) pada perbesaran 15000X yang hasilnya terdapat pada Gambar 3.



Gambar 3. Morfologi dari; (a) LMO dan (b) HMO

Hasil SEM dengan perbesaran 15000 X menunjukkan bahwa morfologi baik dari LMO dan HMO terdiri dari partikel kubik spinel dengan agregatnya, sebagian besar morfologi kubik karena pembentukan spinel seperti yang dikonfirmasi oleh pola XRD [9]. Untuk mengetahui komposisi kimia adsorben dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*). Analisis EDS diambil dari foto SEM dengan titik pengambilan yang sama akan tetapi dengan perbesaran yang lebih rendah.

Analisis EDS dilakukan pada perbesaran 3000X agar mampu merepresentasikan persebaran unsur-unsur dalam adsorben LMO dan HMO. Komposisi kimia dari LMO dan HMO dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi kimia adsorben hasil analisis EDS

Sampel	Kadar Unsur (%)	
	Mn	O
LMO	88,64	11,36
HMO	87,02	12,98

Hasil EDS menunjukkan tingginya persentase O dan Mn (elemen spinel utama). Tidak terdeteksi adanya litium atau hidrogen yang sulit dideteksi oleh analisis EDS karena ukuran atomnya yang kecil [9].

3.2. Karakteristik Brine Water

Brine water yang digunakan merupakan hasil proses penguapan rumah prisma yang berasal dari sumber mata air geotermal Tirta Sanita Ciseeng, Bogor. Kadar awal dan akhir brine water (setelah proses konsentrasi) diuji dengan menggunakan instrument ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*) yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi kimia brine hasil penguapan rumah prisma

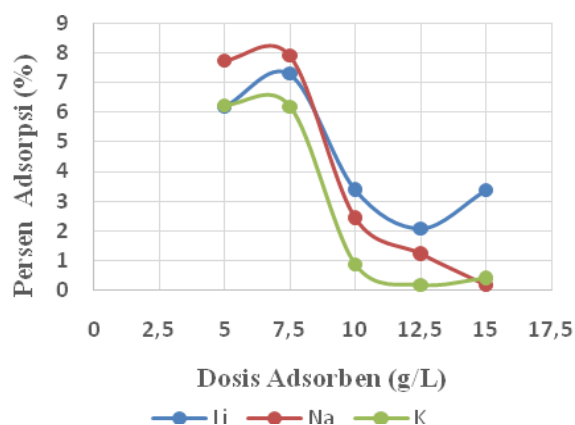
Unsur	Kadar Brine Awal (ppm)	Kadar Brine Akhir (ppm)
Li	17,27	800-1000
Na	1929,87	2000-3000
K	409,98	26000-30000

3.3. Adsorpsi dengan Variasi Dosis Adsorben

Setelah dilakukan adsorpsi, larutan hasil adsorpsi disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan residu dan filtrat. Filtrat hasil adsorpsi dianalisis dengan menggunakan ICP-OES untuk mengetahui pengurangan kadar litium, natrium, dan kalium yang dapat diadsorpsi. Apabila variasi dosis diplot terhadap persen adsorpsi maka akan menghasilkan suatu kurva yang dapat dilihat pada Gambar 4.

Berdasarkan Gambar 4 maka terdapat kenaikan persen adsorpsi litium ketika dosis ditambah dari 5 g/L menjadi 7,5 g/L dengan persen adsorpsi litium sebesar 6,18 % menjadi 7,28% dan kemudian menurun pada dosis 10 g/L, dan 12,5 g/L dan meningkat kembali pada dosis adsorben 15 g/L akan tetapi tidak

melampaui persen adsorpsi pada dosis 7,5 g/L. Hal ini dapat terjadi karena dengan peningkatan dosis adsorben (HMO) terus menerus menyebabkan terlepasnya proton (H^+) dari adsorben ke dalam larutan yang menunjukkan pertukaran reaksi antara proton dan litium dengan semakin banyaknya proton yang terlepas menghasilkan penurunan pH. Pada pH rendah, proton bersaing efektif dengan ion litium untuk situs pertukaran ion adsorben, menghasilkan tingkat adsorpsi litium yang lebih rendah [10]. Selain itu untuk mengetahui selektifitas adsorben dapat ditentukan dengan koefisien pemisahan ($\alpha_{Li/Me}$) pada Tabel 4.



Gambar 4. Pengaruh variasi dosis terhadap persen adsorpsi Li, Na, dan K

Koefisien pemisahan ($\alpha_{Li/Me}$) diidentifikasi sebagai tingkat pemisahan dua zat ketika pertukaran ion mencapai kesetimbangan. Lebih mudah untuk memisahkan dua zat ketika nilai koefisien pemisahan lebih besar dari 1. Nilai $\alpha_{Li/Me}$ dihitung menggunakan persamaan (2) di bawah ini.

$$\alpha_{Li/Me} = \frac{\text{Persen Adsorpsi Litium } (A_{Li})}{\text{Persen Adsorpsi Elemen Na/K } (A_{Na/K})} \quad (2)$$

dimana :

$\alpha_{Li/Me}$ = selektifitas adsorpsi litium terhadap dengan elemen lain seperti natrium (Na) dan kalium (K)

Dari Tabel 4 dapat dilihat bahwa dengan semakin bertambahnya dosis menyebabkan semakin meningkatnya selektifitas adsorben dan jika dilihat selektifitas adsorben terhadap K lebih daripada terhadap Na. Hal ini disebabkan perbedaan ukuran ion dari Li dan Na lebih kecil daripada ion Li dan K.

Tabel 4. Pengaruh dosis terhadap selektifitas

Nama Sampel	Dosis Adsorben (g/L)	α	
		Li/Na	Li/K
AD-A1	5	0,80	0,99
AD-A2	7,5	0,92	1,18
AD-A3	10	1,39	3,85
AD-A4	12,5	1,69	11,29
AD-A5	15	19,59	8,18

Adapun ukuran ion Li^+ sebesar 72 pm, Na^+ sebesar 116 pm, dan K^+ sebesar 152 pm [11].

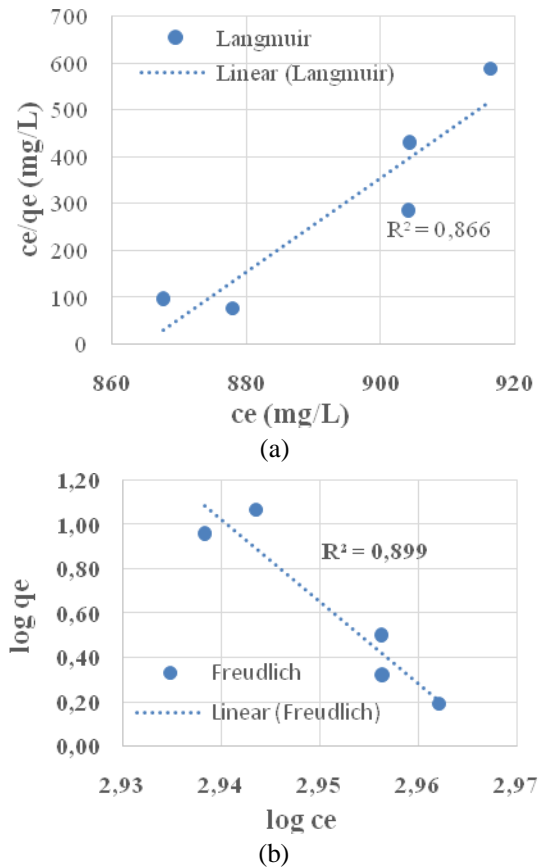
Isoterm adsorpsi adalah untuk menjelaskan hubungan spesifik antara kesetimbangan konsentrasi adsorbat dalam jumlah besar dan jumlah teradsorpsi pada permukaan adsorben. Dua model isoterm adsorpsi yang umum digunakan adalah isoterm Freundlich dan Langmuir digunakan untuk menyelidiki perilaku adsorpsi. Isoterm adsorpsi menyediakan sumber data penting untuk hubungan dengan adsorben dan adsorbat dan desain praktis sistem adsorpsi [12]. Data kesetimbangan dapat ditunjukkan dengan baik isoterm adsorpsi Langmuir atau Freundlich. Adapun isoterm adsorpsi untuk variasi dosis dapat dilihat pada Gambar 5 dengan q_e (mg/g) merupakan kesetimbangan kapasitas adsorpsi ion pada adsorben, C_e (mg/L): kesetimbangan konsentrasi ion di larutan.

Berdasarkan Gambar 5. sebagai bukti dari nilai R^2 , adsorpsi litium dapat dijelaskan dengan lebih baik oleh model isoterm freudlich yang artinya adsorpsi berlangsung secara adsorpsi fisik dan membentuk lapisan *multilayer* [13].

3.4. Adsorpsi dengan Variasi Waktu

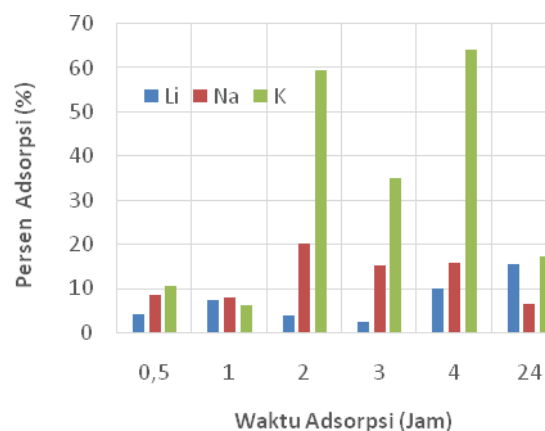
Pada adsorpsi dengan variasi dosis ditemukan bahwa dosis adsorben 7,5 g/L menghasilkan persen adsorpsi litium yang tertinggi namun selektifitasnya rendah, sehingga dilakukan variasi waktu untuk mengetahui pengaruh parameter waktu terhadap adsorpsi dan selektifitas adsorben terhadap litium. Setelah dilakukan adsorpsi dengan variasi waktu yaitu selama 0,5; 1; 2; 3; 4; dan 24 Jam Setelah dilakukan adsorpsi, larutan hasil adsorpsi disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan antara residu dan filtrat.

Filtrat hasil adsorpsi dianalisis dengan menggunakan ICP-OES untuk mengetahui pengurangan kadar unsur litium, natrium, dan kalium yang teradsorpsi pada adsorbat dan apabila variasi waktu diplot terhadap persen adsorpsi maka akan menghasilkan suatu diagram yang dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 5. Isotermal adsorpsi variasi dosis dari (a) Langmuir dan (b) Freundlich

Dari Gambar 6 terlihat persen adsorpsi yang fluktuatif dengan semakin meningkatnya waktu dan didominasi oleh adsorpsi ion-ion yang berukuran lebih besar dari litium, hal ini disebabkan peningkatan waktu meningkatkan kapasitas adsorpsi ion dengan ukuran yang lebih besar. Lebih lama waktu adsorpsi akan memiliki yaitu pembesaran pori. Natrium dan kalium memiliki ukuran ion yang lebih besar dari litium.



Gambar 6. Pengaruh waktu terhadap persen adsorpsi pada dosis 7,5 g/L

Pori yang lebih besar akan menguntungkan untuk ion yang lebih besar untuk diadsorpsi. Pada saat yang sama, pori-pori besar akan memiliki daya tarik yang lebih rendah ke partikel-partikel kecil yang mungkin mengurangi kapasitas adsorpsi ion litium [14]. Adapun pengaruh waktu terhadap selektifitas dapat dilihat pada Tabel 5.

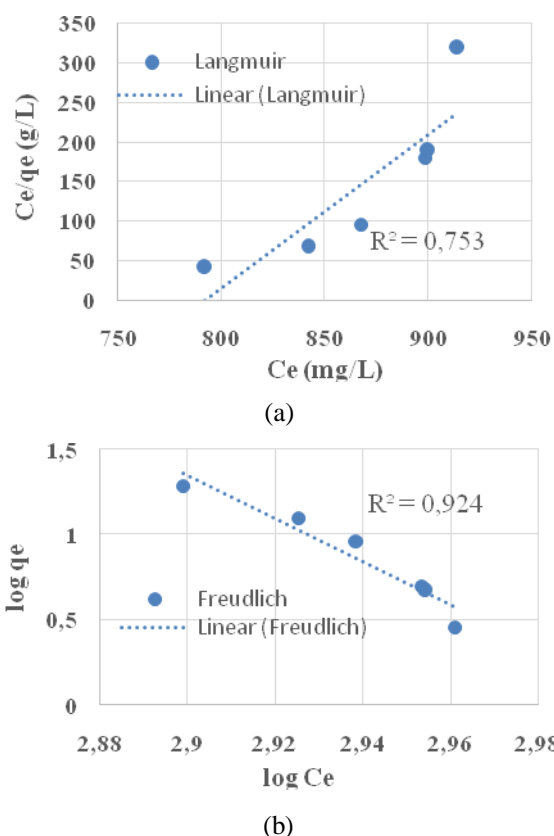
Tabel 5. Pengaruh waktu terhadap selektifitas litium terhadap Na dan K pada dosis 7,5 g/L

Nama Sampel	Waktu Adsorpsi (Jam)	α	
		Li/Na	Li/K
AD-B1	0,5	0,48	0,38
AD-B2	1	0,92	1,18
AD-B3	2	0,19	0,06
AD-B4	3	0,15	0,07
AD-B5	4	0,64	0,16
AD-B6	24	2,38	0,89

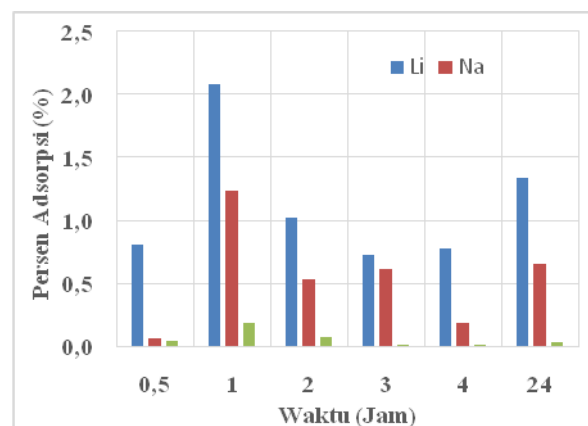
Dari Tabel 5 menunjukkan nilai selektifitas yang rendah yang didominasi dengan nilai selektifitas yang lebih kecil dari 1 hal ini disebabkan dengan meningkatnya waktu adsorpsi maka adsorpsi tiap unsur akan semakin besar akan tetapi selektifitasnya menurun karena ketika ion logam Na dan K yang ukurannya lebih besar dari Li telah terserap sepenuhnya sementara adsorpsi ion Li masih berlanjut ke penyelesaian sehingga celah penyerapan ion semakin tertutup [14]. Dua model isoterm adsorpsi juga digunakan untuk mengetahui jenis adsorpsi yang terjadi pada adsorpsi dengan variasi waktu pada dosis 7,5 g/L yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 7.

Berdasarkan Gambar 7, model adsorpsi litium yang terjadi juga ditentukan menggunakan isotherm Freundlich dan menunjukkan kecocokan dengan nilai R^2 sebesar 0,9234 sehingga jenis adsorpsi yang terjadi dengan variasi waktu adalah adsorpsi fisik dan membentuk lapisan *multilayer*.

Selain pada dosis 7,5 g/L, variasi waktu juga dilakukan pada dosis 12,5 g/L. Adapun pengaruh waktu terhadap kemampuan adsorpsi pada dosis 12,5 g/L juga dihasilkan persen adsorpsi yang fluktuatif baik terhadap litium, natrium, dan kalium, akan tetapi pada dosis 12,5 g/L dihasilkan persen adsorpsi litium yang lebih tinggi disetiap waktu diikuti dengan Na kemudian K. Pada dosis 12,5 g/L adsorben memiliki selektifitas yang lebih tinggi terhadap litium, adapun pengaruh waktu terhadap persen adsorpsi selektifitas dapat dilihat pada Gambar 8 dan Tabel 6.



Gambar 7. Isoterm adsorpsi variasi waktu pada dosis 7,5 g/L untuk ; (a) Langmuir, dan (b) Freundlich



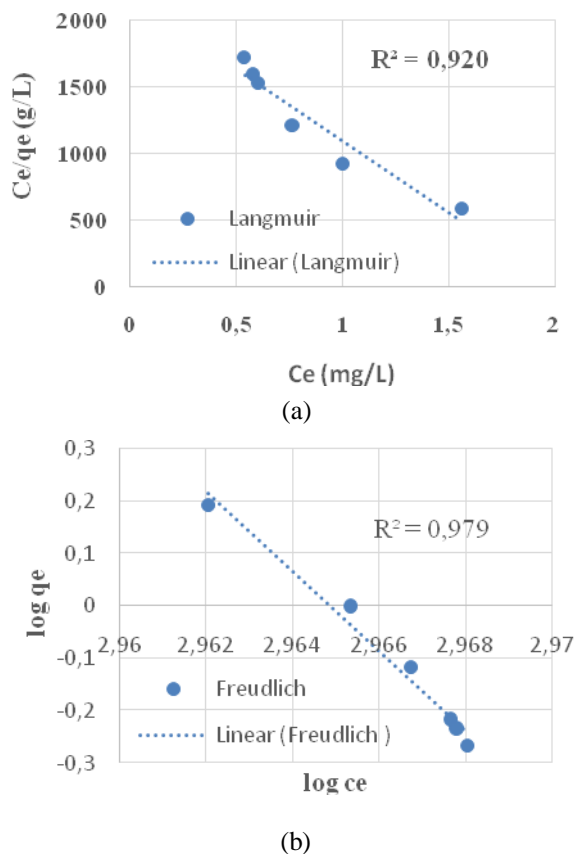
Gambar 8. Pengaruh waktu terhadap persen adsorpsi pada dosis 12,5 g/L

Berdasarkan Tabel 6, maka pada variasi waktu pada dosis adsorben 12,5g/L dihasilkan selektifitas adsorben yang lebih tinggi terhadap K dibandingkan Na, hal ini disebabkan ukuran ion K jauh lebih besar dibandingkan Na, sehingga ion K yang memiliki ukuran yang lebih besar akan sulit untuk masuk kedalam pori adsorben dan mengakibatkan selektifitasnya meningkat. Adsorpsi adsorbat oleh adsorben dengan variasi waktu pada dosis 12,5 g/L juga mengikuti isotherm Freundlich dengan nilai $R^2 = 0,9791$ seperti yang terlihat pada Gambar 9.

Tabel 6. Pengaruh waktu terhadap selektifitas litium terhadap Na dan K pada dosis 12,5 g/L

Nama Sampel	Waktu Adsorpsi (Jam)	α	
		Li/Na	Li/K
AD-B1	0,5	12,43	21,42
AD-B2	1	1,69	11,29
AD-B3	2	1,93	14,89
AD-B4	3	1,19	56,73
AD-B5	4	4,18	55,01
AD-B6	24	2,04	39,83

Data tersebut menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi terjadi secara adsorpsi fisik sehingga ikatan antara adsorbat dan adsorben bersifat lemah dan membentuk lapisan *multilayer*.



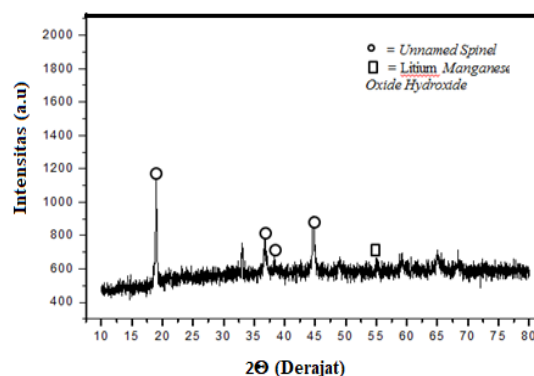
Gambar 9. Isoterm adsorpsi variasi waktu pada dosis 12,5 g/L untuk ; (a) Langmuir, dan (b) Freudlich

3.5. Adsorpsi Litium

Setelah dilakukan proses adsorpsi dengan variasi dosis adsorben dan waktu proses terbaik yaitu pada dosis 7,5 g/L dan waktu proses adsorpsi 24 jam dengan persen adsorpsi sebesar 15,33 % dan nilai selektifitas $\alpha_{Li/Na}$ sebesar 2,38 dan $\alpha_{Li/K}$ sebesar 0,89. Residu dari hasil adsorpsi

dari adsorben tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan analisis XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10.

Dari hasil analisis XRD dengan menggunakan *Highscore Plus* teridentifikasi senyawa dari residu hasil adsorpsi yaitu *unnamed spinel* ($H_{0,304}Li_{0,42}Mn_{1,81}O_4$) dan litium mangan oksida hidroksida ($H_{0,28}Li_{0,72}Mn_{1,8}O_4$). Pola difraksi menunjukkan terdapat pergeseran puncak adsorben ketika HMO mengadsorpsi litium pada *brine* dimana senyawa spinel yang terbentuk pada HMO yang semula berada pada sudut 2θ sebesar 19,04; 36,98; 38,7; dan 44,7 (Gambar 2) bergeser ke sudut 2θ sebesar 18,95; 36,74; 38,35; dan 44,67 pada residu hasil adsorpsi (Gambar 10). Pergeseran puncak dikaitkan dengan kandungan litium dalam sampel yang diolah ketika kandungan litium yang tertinggi ada pada residu hasil adsorpsi maka puncak bergeser ke sudut 2θ dengan nilai yang lebih rendah sebaliknya ketika kandungan litium menurun maka puncak akan bergeser ke derajat kanan yang lebih besar [7].



Gambar 10. Pola difraksi residu adsorpsi

Hasil penelitian menunjukkan persen adsorpsi litium yang diperoleh relatif rendah sebesar 15,33% disebabkan karena litium adalah logam yang paling reaktif dengan elektron valensi litium berada pada kulit K sehingga paling dekat dengan inti atom sehingga cenderung membentuk senyawa dengan unsur lainnya [5]. Hasil ini sesuai dengan pola difraksi pada residu adsorpsi pada Gambar 10 yang menunjukkan tidak terdapat litium tunggal sebagai unsur. Efek adsorpsi residu menunjukkan bahwa puncak difraksi yang sesuai dengan struktur spinel dan tetap setelah adsorpsi kecuali pergeseran *peak* yang dikaitkan dengan kandungan litium yang ada pada residu tersebut.

Indikasi lainnya yang menyebabkan persen adsorpsi litium cukup rendah sebesar 15,33 % adalah ukuran pori adsorben yang membesar dengan semakin lamanya waktu adsorpsi sehingga natrium dan kalium yang memiliki

ukuran ion yang lebih besar dari litium dapat teradsorpsi dengan lebih mudah. Pori yang lebih besar akan menguntungkan untuk ion yang lebih besar untuk diadsorpsi. Pada saat yang sama, pori-pori besar akan memiliki daya tarik yang lebih rendah ke partikel-partikel kecil yang mungkin mengurangi kapasitas adsorpsi ion litium [14].

Dalam upaya meningkatkan persen adsorpsi litium perlu dilakukan penambahan *dopant* logam seperti (Mg, Fe, Co, Ni, dan Ti) untuk meningkatkan stabilitas kimia spinel LiMn_2O_4 sehingga menghasilkan ikatan kimia yang kuat antara kation yang telah tersubstitusi dengan oksigen yang terbentuk. Di samping itu juga perlu dilakukan pengontrolan ukuran pori adsorben sehingga selektif mengadsorpsi litium dibandingkan elemen lain seperti natrium dan kalium, dengan cara optimasi kembali proses aktivasi adsorben menggunakan variasi asam, konsentrasi dan waktu proses aktivasi asam.

4. KESIMPULAN

Pada proses adsorpsi litium dari *brine water* dengan menggunakan adsorben hasil aktivasi asam dari prekursor dengan metode *solid state* dapat disimpulkan bahwa semakin banyak dosis adsorben yang ditambahkan maka kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi Li dibandingkan Na dan K semakin tinggi ditunjukkan dengan selektifitas Li terhadap Na $\alpha_{\text{Li/Na}}$ sebesar 19,59 dan selektifitas Li terhadap K $\alpha_{\text{Li/K}}$ sebesar 8,18 pada dosis 15 g/L. Persen adsorpsi litium tertinggi sebesar 7,28% didapatkan pada dosis 7,5g/L dengan waktu adsorpsi 1 jam, $T = 30^\circ\text{C}$, dan kecepatan pengadukan 100 rpm. Semakin lama waktu proses adsorpsi maka persen adsorpsi litium juga cenderung meningkat. Persen adsorpsi litium tertinggi pada dosis 7,5 g/L pada waktu 24 jam dengan persen adsorpsi litium sebesar 15,33 % dengan nilai selektifitas $\alpha_{\text{Li/Na}}$ sebesar 2,38 dan $\alpha_{\text{Li/K}}$ sebesar 0,89 dan pada dosis 12,5 g/L dengan waktu proses adsorpsi 1 jam persen adsorpsi litium sebesar 2,08 % dengan nilai selektifitas $\alpha_{\text{Li/Na}}$ sebesar 1,69 dan $\alpha_{\text{Li/K}}$ sebesar 11,29. Hasil proses adsorpsi Li dari *brine water* Bogor mengikuti model isoterm Freundlich karena nilai R^2 yang lebih tinggi daripada model isoterm Langmuir.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ucapkan terima kasih pada Program Insinas Riset Pratama Kemitraan Tahun 2019 yang telah membiayai terlaksananya penelitian ini yang merupakan bagian dari penelitian “Ekstraksi Lithium dari Bahan Alam Indonesia Sebagai Bahan Baku Baterai Lithium”.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] E. M. Wigayati dan I. Purwariyadi, “Sintesis $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dengan metode solid state reaction dan hydrothermal,” *Metalurgi*, vol. 33, no. 2, pp. 79-90, 2018.
- [2] P. K. Choubey, M. S. Kim, R. R. Srivastava, J. C. Lee, dan J. Y. Lee, “Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources,” *Minerals Engineering*, vol. 89, pp 119-137, 2016.
- [3] Sumarno, Ratnawati, dan A. Nugroho, “Recovery garam lithium dari air asin (brine) dengan metoda presipitasi,” *Teknik*, vol. 33, no.2, pp. 66-70, 2012.
- [4] L. Tian, W. Ma, dan M. Han, “Adsorption behavior of Li^+ onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide,” *Journal Chemical Engineering*, vol. 156, pp. 134-140, 2010.
- [5] R. E. Krebs, “*The history and use of our earth’s chemical elements : a reference guide*”, United States of America : Greenwood Press, pp. 47, 2006.
- [6] Baris Erdogan, “*Separation of Lithium from brines*,” Chemical Engineering Department: Middle East Technical University, pp. 2, 2015.
- [7] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi dan A. Sonoda, “Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 ,” *Dalton Transaction*, vol. 43, pp. 8933-8939, 2014. Doi: 10.1039/c4dt00467a.
- [8] Z. Y. Ji, M. Y. Zhao, J. S. Yuan, J. Wang, J. Q. Zhou, H. B. Yin, dan B. Y. Sun, “ Li^+ extraction from spinel-type LiMn_2O_4 in different eluents and Li^+ isertion in the aqueous phase,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 34, no. 6, pp. 549-557, 2016.
- [9] M. H. Sorour, H. A. Hani, M. M. H. El-Sayed, A. A. Mostafa, dan H. F. Shaalan, “Synthesis, characterization and performance evaluation of lithium manganese oxide spinels for lithium adsorption,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 60, no. 4, pp. 697 – 710, 2016.
- [10] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, dan A. Sonoda, “Selective uptake of lithium ion from brine by $\text{H}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ and $\text{H}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$,” *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 1647-1649, 2012.
- [11] T. Wajima, K. Munakata, dan T. Uda, “Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent,” *Journal of Plasma and Fusion Research*, vol. 7, pp. 2405021.1-2405021.4, 2012.

- [12] D. Kim, dan K. S. Ryoo, "A study on adsorption of Li from aqueous solution using various adsorbents," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 36, pp. 1089-1095, 2015. Doi.org/10.1002/bkcs.10200
- [13] C. W. Purnomo, E. Kusuma, S. K. Wirawan, dan H. Hinode, "The development of lithium ion recovery method by activated carbon and natural zeolite based adsorbent," *AjChe*, vol. 17, no. 1, pp. 91-98, 2017.
- [14] R. A. Sari, M. L. Firdaus, dan R. Elvia, "Penentuan kesetimbangan, termodinamika dan kinetika adsorpsi arang aktif tempurung kelapa sawit pada zat warna reactive red dan direct blue," *Jurnal Pendidikan dan Ilmu Kimia*, vol. 1, no. 1, pp. 10-14, 2017.

