



# METALURGI

VOLUME 33 NOMOR 2, AGUSTUS 2018  
P-ISSN 0126-3188  
E-ISSN 2443-3926

**AKREDITASI KEMENRISTEKDIKT :  
SK 21/E/KPT/2018**

**Penanggung Jawab :**

Kapuslit Metalurgi dan Material – LIPI

**Ketua Dewan Redaksi :**

Dr. Ika Kartika, M.T, P2MM - LIPI

**Dewan Editor :**

Prof. Dr. Ir. F. Firdiyono (P2MM – LIPI)

Dr. Ir. Rudi Subagja (P2MM - LIPI)

Prof. Dr. Ir. Rochim Suratman (ITB)

Prof. Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono,  
M.Phil. Eng (UI)

Dr. I Nyoman Jujur, M.Eng (BPPT)

**Mitra Bestari :**

Dr. Anawati, M.Sc (Fakultas MIPA,  
Universitas Indonesia)

Dr. Witha Berlian Kesuma Putri S.Si, M.Si  
(Pusat Penelitian Fisika – LIPI)

Dr. Yuliati Herbani, M.Sc (Pusat Penelitian  
Fisika - LIPI)

Dr. M. Zaki Mubarak (Teknik Metalurgi,  
Institut Teknologi Bandung)

Dr. Asep Ridwan S. (Teknik Mesin, Institut  
Teknologi Bandung)

Alfirano, ST, MT, Ph.D (Teknik Metalurgi,  
Universitas Sultan Ageng Tirtayasa)

Nofrijon Sofyan, Ph. D (Teknik Metalurgi  
dan Material, Universitas Indonesia)

Ir. Soesaptri Oediyani, ME (Teknik  
Metalurgi, Universitas Sultan Ageng  
Tirtayasa)

Timotius Pasang (Material Engineering,  
Auckland University of Technology, New  
Zealand)

**Redaksi :**

Lia Andriyah, M.Si

Tri Arini, M.T

**Disain Grafis :**

Arif Nurhakim, S.Sos

**Website :**

Daniel Panghuhutan, M.Si

Adi Noer Syahid, A.Md

M. Satrio Utomo, M.Sc

**Sekretariat dan Penerbit :**

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material –  
LIPI Ged. 470, Kawasan Puspiptek Serpong,  
Tangerang Selatan, 15314

Telp: (021) 7560911

**E-mail:**

[ejurnal.material.metalurgi@gmail.com](mailto:ejurnal.material.metalurgi@gmail.com)

Majalah ilmu dan teknologi terbit berkala setiap  
tahun. satu volume terdiri atas 3 nomor

Pengantar Redaksi.....xiii

Abstrak.....xv

**Analisis Fasa Sistem  $Mn(1-x)Nd_xFe_2O_4$  sebagai  
Kandidat Bahan Penyerap Gelombang Mikro**  
Yunasfi, dkk.....55-60

**Kinetika dan Mekanisme Pelindian Nikel dari  
Bijih Limonit : Pengaruh Waktu dan  
Temperatur**  
Eni Febriana, dkk.....61-68

**Ekstraksi Litium dari  $\beta$  – Spodumen Hasil  
Dekomposisi Batuan Sekismika Indonesia  
Menggunakan Aditif Natrium Sulfat**  
Nadia Chrisayu Natasha, dkk.....69-78

**Sintesis  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  dengan Metode Solid-State  
Reaction dan Hydrothermal**  
Ettv Marti Wigavati, dkk.....79-90

**Lanthanum and Nickel Recovery from Spent  
Catalyst Using Citric Acid: Quantitative  
Performance Assessment Using Response  
Surface Method**  
Himawan Tri Bayu Murti Petrus, dkk.....91-100

Indeks



## PENGANTAR REDAKSI

Puji syukur Majalah Metalurgi Volume 33 Nomor 2, Agustus 2018 kali ini dapat menampilkan 5 buah tulisan.

Tulisan pertama merupakan hasil kegiatan penelitian yang disampaikan oleh Yunasfi dan kawan-kawan tentang *Analisis Fasa Sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  sebagai Kandidat Bahan Penyerap Gelombang Mikro*. Artikel selanjutnya bertemakan metalurgi ekstraksi ditulis oleh Eni Febriana dan kawan-kawan tentang *Kinetika dan Mekanisme Pelindian Nikel dari Bijih Limonit: Pengaruh Waktu dan Temperatur*. Kemudian, Nadia Natasha dan kawan-kawan menulis tentang *Ekstraksi Litium dari  $\beta$ -Spodumen Hasil Dekomposisi Batuan Sekismika Indonesia Menggunakan Aditif Natrium Sulfat*. Masih berkaitan dengan litium, selanjutnya Etty Wigayati dan Ibrahim Purawardi menulis tentang *Sintesis  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  dengan Metode Solid-State Reaction dan Hydrothermal*. Terakhir, Himawan Tri Bayu Murti Petrus dan kawan-kawan menulis artikel tentang *Lanthanum and Nickel Recovery from Spent Catalyst Using Citric Acid: Quantitative Performance Assessment Using Response Surface Method*.

Semoga penerbitan Majalah Metalurgi volume ini dapat bermanfaat bagi perkembangan dunia penelitian di Indonesia.

**REDAKSI**



**METALURGI**  
**(Metallurgy)**

ISSN 0126 – 3188

Vol 33 No. 2 Agustus 2018

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 621.381

Yunasfi<sup>a</sup>, Indri Racmawati<sup>b</sup>, Mashadi<sup>a</sup>, Wisnu Ari Adi<sup>a</sup>, Nurmay Arofah<sup>b</sup> (<sup>a</sup>Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju – BATAN, <sup>b</sup>Program Studi Kimia FST, UIN Syarif Hidayatullah – Jakarta)

Analisis Fasa Sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  sebagai Kandidat Bahan Penyerap Gelombang Mikro

Metalurgi, Vol. 33 No. 2 Agustus 2018

Telah dilakukan analisis fasa sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  sebagai bahan penyerap gelombang mikro hasil sintesis dengan metode *sol-gel*. Sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  (dengan  $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) disintesis dengan mencampurkan serbuk  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_3$  dan  $Nd(NO_3)_3$  sesuai dengan perbandingan molnya. Campuran bahan ini dilarutkan dengan etilen glikol, dikeringkan dengan oven pada suhu  $120\text{ }^\circ\text{C}$  dan kemudian disinter pada  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Identifikasi fasa menggunakan XRD (*x-ray diffractometer*) menunjukkan terbentuknya multifasa yang ditandai dengan munculnya fasa  $MnFe_2O_3$  dan  $FeNdO_3$ . Pengamatan morfologi dengan SEM (*scanning electron microscopy*) menunjukkan terbentuknya struktur yang tidak homogen untuk seluruh sampel dengan ukuran sekitar 200-400 nm. Serapan gelombang mikro yang diukur dengan VNA (*vector network analyzer*) menunjukkan bahwa substitusi ion  $Nd^{3+}$  dapat meningkatkan kemampuan material menyerap gelombang mikro, dengan serapan terbesar  $\sim 93\%$  oleh komposisi  $x = 0,2$  ( $Mn_{0,8}Nd_{0,2}Fe_2O_4$ ).

*Kata Kunci: Sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$ , metode sol-gel, serapan gelombang mikro*

*Phase Analysis of  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  System as Candidate of Microwave Absorber Materials*

*Phase analysis of  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  system as candidate of microwave absorber materials have been carried out.  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  (with  $x = 0.0; 0.1$  dan  $0.2$ ) system was synthesized by mixing the powder of  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_3$  and  $Nd(NO_3)_3$  in mole ratio. The mixture was dissolved with ethyleneglycol, dried at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  and sintered at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 h. Phase identification with XRD (*x-ray diffractometer*) shows that multiphase have been formed which is indicated by the appearance of  $MnFe_2O_4$  and  $NdFeO_3$  phase. According to the morphological observation with SEM (*scanning electron microscopy*), it is known that all of the samples has unhomogeneous structure with particle size is 200-400 nm. The results of microwave absorbing properties measured by VNA (*vector network analyzer*) shows that the increasing substitution of  $Nd^{3+}$  ion will increased the ability of material to absorb microwave with the highest value of  $\sim 93\%$  for the composition of  $x=0.2$  ( $Mn_{0,8}Nd_{0,2}Fe_2O_4$ ).*

*Keywords:  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  system, sol-gel method, microwave absorption*

**METALURGI**  
**(Metallurgy)**

ISSN 0126 – 3188

Vol 33 No. 2 Agustus 2018

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.18

Eni Febriana<sup>a</sup>, Agung Tristiyan<sup>b</sup>, Wahyu Mayangsari<sup>a</sup>, Agus Budi Prasetyo<sup>a</sup> (<sup>a</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI, <sup>b</sup>Teknik Metalurgi Universitas Sultan Ageng Tirtayasa)

Kinetika dan Mekanisme Pelindian Nikel dari Bijih Limonit : Pengaruh Waktu dan Temperatur

Metalurgi, Vol. 33 No. 2 Agustus 2018

Pelindian dengan reagen pelindi asam sulfat untuk mengekstraksi nikel dari bijih limonit Halmahera telah diteliti. Karakterisasi bijih dilakukan dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*), XRF (*x-ray fluorescence*), dan SEM (*scanning electron microscopy*). Percobaan pelindian dilakukan pada tekanan atmosfer. Kinetika pelindian dipelajari dengan mengikuti model *shrinking core*. Pengaruh temperatur dan waktu yang dipelajari yaitu pada temperatur 30, 50, dan 90 °C dengan waktu pelindian hingga 480 menit, dengan konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebesar 1 M dan rasio *o/l* (*ore/ liquid*) 2,5%. Nilai % ekstraksi Ni maksimum diperoleh sebesar 95,9% dengan pelindian selama 480 menit pada temperatur 90 °C menggunakan bijih nikel limonit berukuran -150+200 mesh. Hasil analisis menunjukkan bahwa laju pelindian Ni secara umum dikendalikan oleh difusi melalui lapisan produk dengan energi aktivasi untuk pelindian sebesar 78,0 kJ/mol. Mekanisme pelindian bijih limonit diidentifikasi dari grafik XRD residu hasil pelindian. Semakin tinggi temperatur dan semakin lama waktu pelindian meningkatkan % ekstraksi Ni yang diikuti dengan meningkatnya intensitas puncak kuarsa pada sudut  $2\theta = 26^\circ$ .

*Kata Kunci: Nikel, bijih limonit halmahera, kinetika shrinking core*

*Kinetics and Mechanism of Limonite Nickel Ore Dissolution : Effect of Time and Temperature*

*Leaching by using sulfuric acid for nickel extraction of Halmahera limonite ore was investigated. Characterization of the ore was conducted by XRD (x-ray diffraction), XRF (x-ray fluorescence), and SEM (scanning electron microscopy). The leaching was carried out under atmospheric pressure. Kinetic of leaching was studied by following the shrinking core model. The effect of temperatur and time were studied at various temperatures of 30, 50, and 90 °C with leaching time up to 480 minutes. A maximum 95% Ni extraction value was obtained for 480 min leaching at 90 °C from -150+200 mesh of limonitic nickel ore, with a concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of 1 M and a 2.5% ore / liquid ratio. The results show that the leaching rate of Ni is generally controlled by diffusion through the product layer with activation energy for the leaching of 78.0 kJ/mol. The leaching mechanism of limonite ores was identified from the result of residual leaching XRD graph. With increasing temperatur and the longer of leaching time, % extraction of Ni was increased. This condition followed by increasing of the quartz peak's intensity at  $2\theta = 26^\circ$ .*

*Keywords: Nickel, halmahera limonite ore, shrinking core kinetic*

**METALURGI**  
**(Metallurgy)**

ISSN 0126 – 3188

Vol 33 No. 2 Agustus 2018

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 546.38

Nadia Chrisayu Natasha<sup>a,b</sup>, Latifa Hanum Lalasari<sup>b</sup>, Miftakhur Rohmah<sup>a</sup>, Johny Wahyuadi<sup>a</sup> (<sup>a</sup>Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, <sup>b</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI)

Ekstraksi Litium dari  $\beta$ -Spodumen Hasil Dekomposisi Batuan Sekismika Indonesia Menggunakan Aditif Natrium Sulfat  
Metalurgi, Vol. 33 No. 2 Agustus 2018

Spodumen merupakan salah satu mineral yang terkandung di dalam batuan sebagai sumber litium. Mineral bahan baku litium ditemukan di alam dalam bentuk  $\alpha$ -spodumen. Syarat utama dalam melakukan ekstraksi litium dari spodumen dengan metode pelindian adalah keberadaan fasa  $\beta$ -spodumen dalam bijih. Hal tersebut dapat terjadi karena fasa tersebut mempunyai porositas yang membuatnya menjadi lebih reaktif jika dibandingkan dengan fasa  $\alpha$ -spodumen. Pada penelitian ini pembentukan fasa  $\beta$ -spodumen diperoleh dari batuan sekismika, Kebumen, Jawa Tengah Indonesia dengan metode pemanggangan menggunakan natrium sulfat sebagai aditif pada 650, 700, 750 dan 850 °C selama 20, 40 dan 60 menit. Proses pelindian dilakukan untuk mengetahui pengaruh fasa yang terbentuk pada proses pemanggangan terhadap persen ekstraksi litium pada tahap pelindian. Variasi perbandingan padatan dan cairan pada percobaan pelindian yaitu 1 : 15; 1 : 10; 1 : 5; 1 : 2 dan 1 : 1 (g/mL). Proses pelindian dilakukan menggunakan akuades selama 1 jam pada temperatur kamar. STA (*simultaneous thermal analysis*) digunakan untuk menentukan temperatur reaksi antara sekismika dan natrium sulfat pada saat proses pemanggangan. Analisis XRD (*x-ray diffraction*) dan SEM (*scanning electron microscopy*) dilakukan untuk mengetahui perubahan fasa yang terbentuk, morfologi dan ukuran partikel. Sedangkan komposisi dari sekismika ditentukan dengan ICP (*inductively coupled plasma*). Di dalam batuan sekismika dari Kebumen, Jawa Tengah Indonesia mengindikasikan adanya kandungan mineral spodumen. Fasa  $\beta$ -spodumen mulai terbentuk pada temperatur 700 °C dan waktu pemanggangan 20 menit namun fasa tersebut berubah pada 750 °C dan waktu pemanggangan 40 menit menjadi sanidine (AlLiO<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>). Persen ekstraksi optimum litium yang diperoleh adalah 70,6% pada 700 °C dan waktu pemanggangan 40 menit.

*Kata Kunci: Litium,  $\beta$ -spodumen, batuan sekismika, natrium sulfat*

*Lithium Extraction from  $\beta$ -Spodumene the Decomposition Product of Schist Mica Indonesia Using Sodium Sulphate as Additive*

*Spodumene is one of minerals that present in hard rock as lithium resources. Mineral for lithium resources in nature is  $\alpha$ -phase spodumene. Requirement of lithium extraction from spodumene by leaching is the presence of  $\beta$ -form phase in ore because it has a porosity that makes it more reactive than  $\alpha$ -form. Formation of  $\beta$ -phase spodumene was obtained from schist mica Kebumen, Center Java, Indonesia by roasting method using sodium sulfate at 650, 700, 750 and 800 °C for 20, 40 and 60 minutes. Leaching was done to determine the phase effect on lithium extraction percentage. The variations of solid and liquid ratio on this leaching are 1 : 15; 1 : 10; 1 : 5; 1 : 2 and 1 : 1 (g/mL). Leaching was done using aquadest for 1 h. STA (*simultaneous thermal analysis*) was used to determine reaction temperature between schist mica and sodium sulfate by thermal treatment. XRD (*x-ray diffraction*) and SEM (*scanning electron microscopy*) were used to examine the presence of spodumene phase, morphology and particle size. While the composition of schist mica was determined by ICP (*inductively coupled plasma*). In schist mica from Kebumen, Center Java, Indonesia indicates that spodumene exist in it.  $\beta$ -phase spodumene started to form at 700 °C for 20 minutes and it phase changed at 750 °C for 40 minutes become sanidine (AlLiO<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>). Optimum value of extraction percentage from this investigation is 70.6% at 700 °C for 40 minutes.*

*Keywords: Lithium,  $\beta$ -spodumen, schist mica, natrium sulphate*

**METALURGI**  
**(Metallurgy)**

ISSN 0126 – 3188

Vol 33 No. 2 Agustus 2018

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 541.3

Etty Marti Wigayati, Ibrahim Purawardi (Pusat Penelitian Fisika - LIPI)

Sintesis  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan Metode *Solid State Reaction* dan *Hydrothermal*

Metalurgi, Vol. 33 No. 2 Agustus 2018

Telah dilakukan sintesis senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  melalui metode SSR (*solid state reaction*) dan metode HT (*hydrothermal*). Bahan awal yang dipergunakan adalah  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  untuk metode SSR, dengan temperatur kalsinasi 700 °C dan temperatur sintering 900 °C. Sedangkan untuk metode *hydrothermal* bahan yang dipergunakan adalah  $\text{LiOH}$  dan  $\text{MnO}_2$ , pada temperatur 200 °C selama 90 jam.  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang terbentuk akan dipergunakan sebagai katoda pada baterai ion litium. Dari pola difraksi XRD (*x-ray diffraction*) menunjukkan bahwa pada sintesis dengan metode SSR, fasa yang terbentuk menyerupai fasa  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  dengan struktur kubik spinel dan FCC (*face-centered cubic*)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Hasil analisis sampel metode HT menunjukkan bahwa terbentuk fasa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan struktur kubik spinel dan fasa  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Observasi dengan TEM (*transmission electron microscopy*) memperlihatkan bahwa sampel yang disintesis dengan metode sintesis SSR memiliki bentuk kristalit struktur spinel menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang, sedangkan sampel yang disintesis dengan metode sintesis HT membentuk *multiwalled ring*. Hasil analisis SEM (*scanning electron microscopy*) menunjukkan bahwa morfologi partikel berbentuk pipih memanjang, dengan sebaran yang homogen. Dari analisis PSA (*particle size analyzer*) dapat diketahui bahwa untuk sampel yang dibuat dengan metode SSR mempunyai ukuran partikel 1278,3 nm, sedangkan sampel yang diproduksi oleh metode HT berukuran partikel 643,7 nm. Uji baterai dengan katoda  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  mempergunakan *battery cycler* ditunjukkan oleh kurva siklik voltametrik, yang memperlihatkan adanya proses oksidasi dan reduksi. Hasil pengukuran *charge-discharge* memperlihatkan bahwa senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang disintesis melalui SSR, kapasitas *charge* dan *discharge* berturut-turut sebesar 86,63 mAh/g dan 85,98 mAh/g. Kedua nilai kapasitas ini lebih tinggi dari pada kapasitas *charge* dan *discharge* (66,7 mAh/g dan 59,8 mAh/g) pada sampel  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (HT).

**Kata Kunci:**  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , metoda solid-state reaction, metoda hydrothermal

*Synthesis of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  by Using Solid State Reaction and Hydrothermal Methods*

*$\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  as cathode on Lithium ion battery has been synthesized by SSR (solid state reaction) and HT (hydrothermal) methods. The starting materials used were  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{MnO}_2$  for SSR method, with a calcination temperature of 700 °C and a sintering temperature of 900 °C. For the HT method, the starting materials used were  $\text{LiOH}$  and  $\text{MnO}_2$ , at temperature of 200 °C for 90 hours duration. XRD (x-ray diffraction) pattern of SSR sample shows that spinel cubic structure of  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  and FCC (face centered cubic) structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  occurs. For the HT sample, the phases that were formed are spinel cubic structure of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . We can see from the TEM (transmission electron spectroscopy) images, the sample which was synthesized by SSR method, the crystallite of spinel structure resembles to that of elongated multi-walled nanofiber, while the sample fabricated by HT method formed a multi-walled ring. The SEM (scanning electron microscopy) images show that most of the particles have both elongated and roundish ellipsoidal morphology and also distributed homogeneously. From the PSA (particle size analyzer) it can be seen that the sample synthesized by SSR method has particle size of 1278.3 nm, while the sample produced by HT method has particle size of 643.7 nm. Results of cathode battery test of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  with the use of battery cycler are shown in the cyclic voltammetry curve which provides information on oxidation reduction reactions. The charge discharge measurement result shows that for  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (SSR), the charge and discharge capacity are 86.63 mAh/g and 85.98 mAh/g, respectively. These values are higher than those of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sample fabricated by HT method which has charge capacity of 66.7 mAh/g and discharge capacity of 59.8 mAh/g.*

**Keywords:**  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , solid-state reaction method, hydrothermal method



**METALURGI**  
**(Metallurgy)**

ISSN 0126 – 3188

Vol 33 No. 2 Agustus 2018

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.18

Himawan Tri Bayu Murti Petrus<sup>a</sup>, Ardyanto Wijaya<sup>a</sup>, Yusuf Iskandar<sup>b</sup>, Danu Bratakusuma<sup>b</sup>, Hendrik Setiawan<sup>a</sup>, Wiratni<sup>a</sup>, Widi Astuti<sup>c</sup> (<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada, <sup>b</sup>PT. Pertamina Tbk, UP Balongan, West Java, Indonesia, <sup>c</sup>Research Division for Mineral Technology, Indonesian Institute of Sciences (LIPI))

Pengambilan Lantanum dan Nikel dari Katalis Bekas Menggunakan Asam Sitrat: Peninjauan Performa secara Kuantitatif Menggunakan *Response Surface Method*

Metalurgi, Vol. 33 No. 2 Agustus 2018

Pengambilan logam tanah jarang dan logam berat dari sumber sekunder (katalis bekas, limbah padat industri, dan abu terbang) menjadi alternatif karena pertimbangan lingkungan dan ketersediaan bijih di alam yang semakin sedikit. Pertimbangan tersebut yang mendasari studi tentang pengambilan lantanum dan nikel dari katalis bekas dengan menggunakan asam asetat. Bahan untuk penelitian ini adalah katalis bekas dari Penyulingan Pertamina Unit VI, Balongan. Sebelum pelindian dilakukan, katalis bekas didekarbonasi dengan perlakuan panas pada 725 °C selama 10 menit. Proses pelindian dilakukan dengan memvariasikan suhu dan konsentrasi asam asetat. Hasil eksperimen ditinjau menggunakan RSM (*response surface methodology*) dan terbukti sebagai metode yang dapat diandalkan untuk menggambarkan dan menganalisis karakter proses pelindian. Molaritas asam merupakan variabel independen yang secara signifikan mempengaruhi respon dalam pengambilan lantanum. Walaupun begitu, berdasarkan hasil analisis Pareto, tidak ada variabel yang secara signifikan mempengaruhi pengambilan nikel. Model *fitting* polinomial orde dua juga terbukti cocok dengan respon proses pengambilan lantanum daripada nikel. Hasil RSM menunjukkan bahwa kondisi optimum dari ekstraksi lantanum dan nikel adalah pada pH 2 dan suhu 45 °C dimana lantanum dapat 100% terambil dan nikel sebanyak 60%.

*Kata Kunci: Pelindian, katalis bekas, lantanum, nikel, RSM (response surface method)*

*Lanthanum and Nickel Recovery from Spent Catalyst Using Citric Acid : Quantitative Performance Assesment Using Response Surface Method*

*Heavy metals and rare earth elements extraction from secondary sources (spent catalyst, industrial solid waster, fly ash) has become an alternative due to environmental issue and shortage of primary sources. Considering those facts study on lanthanum and nickel from spent catalyst using acetic acid has been conducted. The raw material used in this work is spent catalyst from Pertamina Refinery Unit VI, Balongan. The spent catalyst is decarbonized with a heat treatment at 725 °C for 10 minutes before the leaching process. The leaching process was done with varied temperature and acid concentration. The results were assessed by RSM (response surface methodology) and were proved to be a reliable method to depict and analyze the leaching characteristics. The molarity of the citric acid is the most significant independent variables used in the research for lanthanum recovery response. However, based on the Pareto analysis result, there are no significant variables that affect the recovery of nickel. The second order polynomial fitting model was also proved to be compatible with the response of lanthanum recovery but was less compatible with nickel recovery. Furthermore it is found that the optimum operating condition for lanthanum extraction (100% recovery) is at pH 2 and temperature of 45 °C in which nickel obtains optimum recovery of 60% aside from different leaching characteristic.*

*Keywords: Leaching, spent catalyst, lanthanum, nickel, RSM (response surface method)*





## ANALISIS FASA SISTEM $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$ SEBAGAI KANDIDAT BAHAN PENYERAP GELOMBANG MIKRO

Yunasfi<sup>a\*</sup>, Indri Racmawati<sup>b</sup>, Mashadi<sup>a</sup>, Wisnu Ari Adi<sup>a</sup> dan Nurmaya Arofah<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju – BATAN

Gedung 40 Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15410

<sup>b</sup>Program Studi Kimia FST, UIN Syarif Hidayatullah – Jakarta

Ir. H. Juanda No 95, Ciputat Indonesia 15412

\*Email : [yunasfi@gmail.com](mailto:yunasfi@gmail.com)

Masuk Tanggal : 19-04-2018, revisi tanggal : 20-06-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-08-2018

### Intisari

Telah dilakukan analisis fasa sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  sebagai bahan penyerap gelombang mikro hasil sintesis dengan metode *sol-gel*. Sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  (dengan  $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) disintesis dengan mencampurkan serbuk  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_3$  dan  $Nd(NO_3)_3$  sesuai dengan perbandingan molnya. Campuran bahan ini dilarutkan dengan etilen glikol, dikeringkan dengan oven pada suhu  $120\text{ }^\circ\text{C}$  dan kemudian disinter pada  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Identifikasi fasa menggunakan XRD (*x-ray diffractometer*) menunjukkan terbentuknya multifasa yang ditandai dengan munculnya fasa  $MnFe_2O_3$  dan  $FeNdO_3$ . Pengamatan morfologi dengan SEM (*scanning electron microscopy*) menunjukkan terbentuknya struktur yang tidak homogen untuk seluruh sampel dengan ukuran sekitar 200-400 nm. Serapan gelombang mikro yang diukur dengan VNA (*vector network analyzer*) menunjukkan bahwa substitusi ion  $Nd^{3+}$  dapat meningkatkan kemampuan material menyerap gelombang mikro, dengan serapan terbesar ~93% oleh komposisi  $x = 0,2$  ( $Mn_{0,8}Nd_{0,2}Fe_2O_4$ ).

**Kata Kunci:** Sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$ , metode *sol-gel*, serapan gelombang mikro

### Abstract

Phase analysis of  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  system as candidate of microwave absorber materials have been carried out.  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  (with  $x = 0.0; 0.1$  dan  $0.2$ ) system was synthesized by mixing the powder of  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_3$  and  $Nd(NO_3)_3$  in mole ratio. The mixture was dissolved with ethyleneglycol, dried at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  and sintered at  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 h. Phase identification with XRD (*x-ray diffractometer*) shows that multiphase have been formed which is indicated by the appearance of  $MnFe_2O_4$  and  $NdFeO_3$  phase. According to the morphological observation with SEM (*scanning electron microscopy*), it is known that all of the samples has unhomogeneous structure with particle size is 200-400 nm. The results of microwave absorbing properties measured by VNA (*vector network analyzer*) shows that the increasing substitution of  $Nd^{3+}$  ion will increased the ability of material to absorb microwave with the highest value of ~93% for the composition of  $x=0.2$  ( $Mn_{0,8}Nd_{0,2}Fe_2O_4$ ).

**Keywords:**  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  system, *sol-gel* method, microwave absorption

## 1. PENDAHULUAN

Tantangan yang dihadapi dalam aplikasi elektronik adalah terjadinya medan bias yang biasanya terjadi akibat interferensi gelombang elektromagnetik sehingga dapat mengurangi kinerja dari peralatan elektronik. Untuk menghilangkan medan bias tersebut diperlukan bahan magnet yang dapat beresonansi pada frekuensi tertentu sehingga diharapkan dapat

menyerap radiasi gelombang elektromagnetik yang tidak diinginkan [1]. Prasyarat yang diperlukan sebagai bahan penyerap gelombang elektromagnetik adalah bahan ini memiliki permeabilitas dan permitivitas yang tinggi [2]-[3].

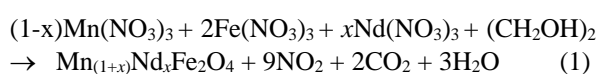
Bahan penyerap gelombang yang sedang dikembangkan saat ini adalah bahan magnet berbasis ferit dengan permeabilitas yang relatif tinggi yang dimodifikasi dengan logam tanah

jarang untuk meningkat permitivitasnya [4]-[5]. Rekayasa bahan ini dapat dimanfaatkan menjadi bahan unggul untuk aplikasi absorber gelombang elektromagnetik [6]. Salah satu bahan ferit yang banyak digunakan sebagai bahan absorber adalah mangan ferit ( $MnFe_2O_4$ ).  $MnFe_2O_4$  banyak digunakan karena memiliki performa elektromagnetik yang tinggi pada rentang frekuensi yang luas dan merupakan komposit magnet yang memiliki keunggulan seperti, bahannya ringan, biaya rendah, fleksibilitas desain, dan memiliki sifat penyerap gelombang [7]-[8].

Sampai saat ini, masih jarang ditemukan literatur yang membahas serapan gelombang mikro oleh logam tanah jarang berbasis sistem ferit ini. Sifat magnetik dari mangan ferit ( $MnFe_2O_4$ ) tergantung pada komposisi, morfologi, ukuran partikel yang sangat berhubungan dengan kondisi preparasi [9]-[10]. Pada penelitian sebelumnya, Mashadi, dkk. [11] telah berhasil mensintesis senyawa  $MnFe_2O_4$  yang memiliki fase tunggal dengan serapan gelombang mikro sekitar 80%. Untuk meningkatkan daya serap gelombang mikro oleh senyawa  $MnFe_2O_4$ , maka dilakukan modifikasi dengan menambahkan logam tanah jarang. Pada penelitian ini dilakukan substitusi ion  $Nd^{3+}$  pada senyawa  $MnFe_2O_4$  untuk membentuk sistem  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  (dengan  $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) dengan metode sol-gel, kemudian dilakukan analisis fasa yang terbentuk, pengamatan struktur mikro dan serapan gelombang mikronya. Pada penelitian sebelumnya, doping ion Nd pada  $MnFe_2O_4$  dengan metode ko-presipitasi menunjukkan serapan maksimum 91% [12]. Diharapkan dari hasil penelitian ini didapatkan sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  yang dapat menyerap gelombang mikro lebih baik dari penelitian sebelumnya.

## 2. PROSEDUR PECOBAAN

Masing-masing bahan serbuk  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_3$  dan  $Nd(NO_3)_3$  dari produk Merck dengan kemurnian  $\geq 99,9\%$  ditimbang sesuai dengan perbandingan molnya dengan berat total 10 gram. Komposisi kimia untuk sampel  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  (dengan  $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) disintesis berdasarkan persamaan reaksi sebagai berikut :



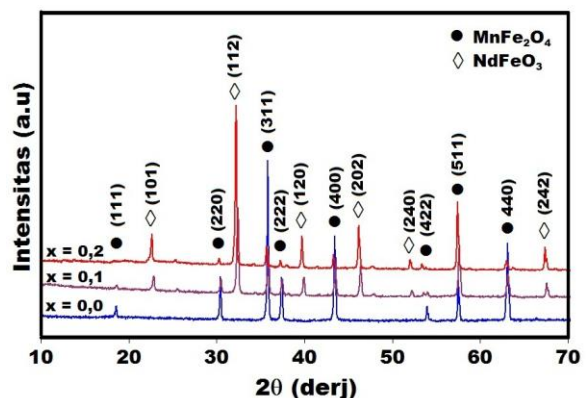
Masing-masing campuran serbuk ini ditambahkan 20 ml larutan polietilen glikol (produk Merck), sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada suhu sekitar  $80^\circ C$

sampai terbentuk *gel* basah. Gel basah yang terbentuk dikeringkan dengan oven pada suhu sekitar  $120^\circ C$ , kemudian dipanaskan dengan *furnace* pada suhu  $1200^\circ C$  selama 3 jam dan digerus.

Masing-masing serbuk  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  yang terbentuk, dilakukan identifikasi fasa dengan peralatan XRD (*x-ray diffraction*) merek Phillips Panalytical Epyrean, dan pengukuran serapan gelombang mikro dilakukan dengan alat VNA (*vector network analyzer*) merek Advatest-R3370 300 KHz - 20 GHz yang terpasang di PPET, LIPI-Bandung.

## 3. HASIL DAN DISKUSI

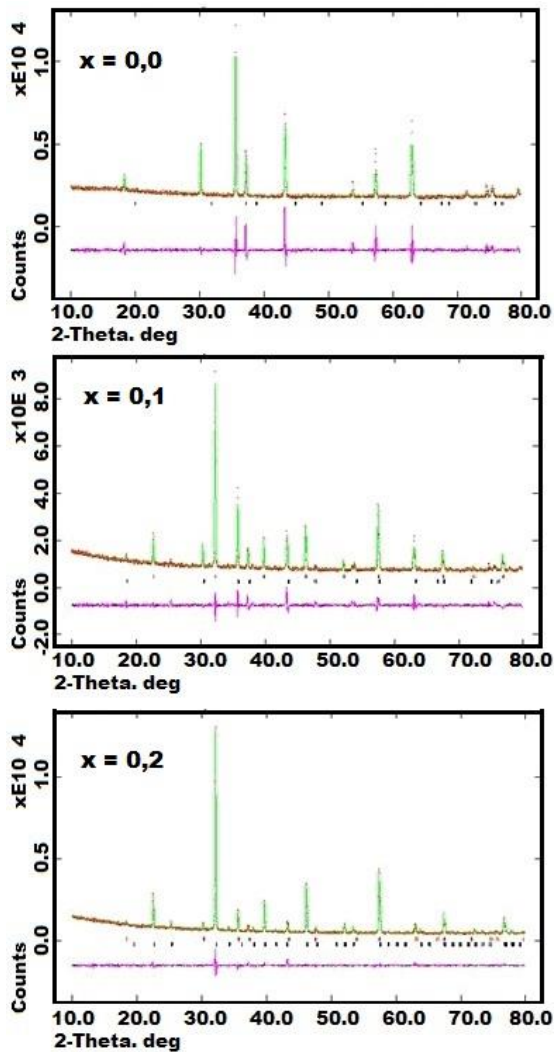
Untuk mengetahui fasa yang terbentuk dari serbuk  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) hasil sintesis dengan metode *sol-gel* dilakukan identifikasi fasa. Hasil identifikasi fasa ini ditunjukkan pada Gambar 1. Pola difraksi yang terbentuk untuk  $x = 0$  ( $MnFe_2O_4$ ) menunjukkan indikasi terbentuknya fasa tunggal dengan sktruktur *ferrite spinel* yang memiliki struktur kristal kubik dengan *space group*  $Fd3m$  dengan parameter kisi adalah  $a = b = c = 0,58836$  nm pada suhu ruang. Puncak utama yang muncul pada sudut  $2\theta$  di sekitar sudut  $35^\circ$  yang merupakan puncak bidang (311) dari  $MnFe_2O_4$  yang berbentuk kubik spinel. Identifikasi fasa ini merujuk pada hasil penelitian Zeng, dkk. [13] dan sesuai dengan database ICDD 96-100-6117.



Gambar 1. Pola XRD serbuk  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  ( $x=0,0; 0,1$  dan  $0,2$ )

Berdasarkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-X dari serbuk  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  (dengan  $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ), menunjukkan bahwa untuk nilai  $x = 0,0$  ( $MnFe_2O_4$ ) adalah membentuk fasa tunggal, yang ditunjukkan pada Gambar 2. Substitusi ion  $Nd^{3+}$  (peningkatan nilai  $x$ ) pada  $MnFe_2O_4$  menimbulkan munculnya puncak baru. Hasil *refinement fitting* dari pola difraksi sinar-x serbuk  $Mn_{1-x}Nd_xFe_2O_4$  untuk  $x = 0,1$  dan  $0,2$  menunjukkan bahwa puncak baru yang muncul adalah puncak dari fasa  $NdFeO_3$ , yaitu puncak

bidang (121) pada sudut sekitar  $32^\circ$ , yang merupakan puncak karakteristik dari  $\text{NdFeO}_3$ , yang merujuk pada hasil penelitian Babu, dkk. [14] dan sesuai dengan database ICDD 96-200-3125. Hasil *refinement* ini menghasilkan kualitas *fitting* yang sangat baik dengan faktor R yang sangat kecil, yang ditunjukkan pada Tabel 1. Faktor R merupakan *criteria of fit* dan faktor S adalah *goodness of fit* yang bernilai sangat kecil, dan menurut Izumi [15] nilai S atau  $\chi^2$  (*chi-squared*) diperkenankan maksimum 1,3.



Gambar 2. *Refinement* pola XRD serbuk  $\text{Mn}_{1+x}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 ; 0,1$  dan  $0,2$ )

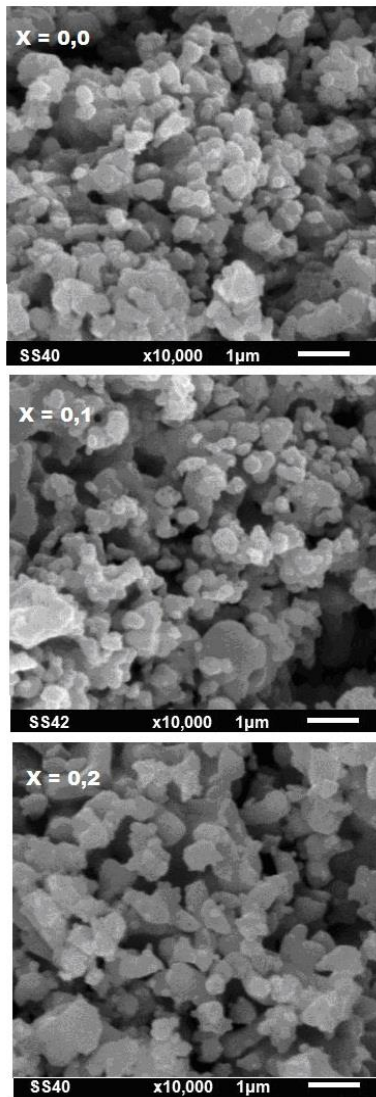
Pada Gambar 2 tampak hasil *refinement* dari pola XRD serbuk  $\text{Mn}_{1+x}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 ; 0,1$  dan  $0,2$ ) yang menunjukkan bahwa antara kurva observasi (kurva hasil pengukuran) dan kurva kalkulasi (kurva hasil perhitungan dengan menggunakan program GSAS (*general structure analysis system*)) terlihat sangat berimpit. Hal ini menunjukkan bahwa kurva hasil pengukuran dengan kurva hasil perhitungan hampir sama, yang didukung dengan nilai  $\chi^2$  sekitar 1,3.

Tabel 1. Parameter struktur, *criteria* (faktor R) dan *goodness of fit* (S) serbuk  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ )

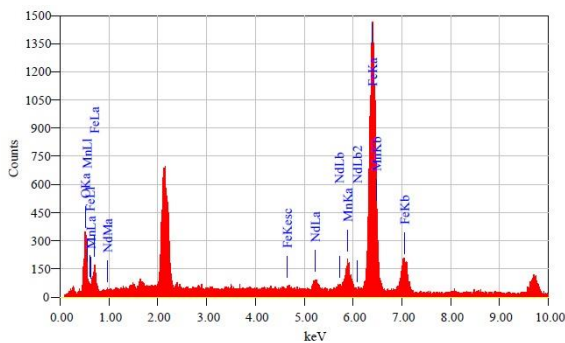
	$x = 0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$
<b>Fasa</b>	<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
Grup ruang	Fd-3m	Fd-3m	Fd-3m
Sistem kristal	Kubik	Kubik	Kubik
Parameter kisi (Å)	$a = b = c = 8,570(1)$	$a = b = c = 8,570(1)$	$a = b = c = 8,570(1)$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )	587,356	585,563	580,583
$\rho$ (gr.cm <sup>-3</sup> )	6,987	6,633	6,575
% Fasa	100	88,7	74,9
<b>Fasa</b>	<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	<b>NdFeO<sub>3</sub></b>
Grup ruang		Pnma	Pnma
Sistem kristal		Ortorombik	Ortorombik
Parameter kisi (Å)		$a = 5,587$	$a = 5,587$
		$b = 7,761$	$b = 7,761$
		$c = 5,540$	$c = 5,540$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
V (Å <sup>3</sup> )		60,284	51,850
$\rho$ (gr.cm <sup>-3</sup> )		6,846	6,686
% Fasa		11,3	25,1
<b>Faktor R:</b>			
Rwp	0,0284	0,0336	0,0414
Rp	0,0221	0,0301	0,0302
$\chi^2$	1,29	1,32	1,37

Hasil pengamatan morfologi permukaan sampel  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) dengan SEM (*scanning electron microscopy*) pada pembesaran 10000 $\times$ , ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 terlihat bahwa  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  dengan  $x = 0,0$  ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) memiliki morfologi hampir sama dan merata di seluruh permukaan sampel dengan ukuran partikel sekitar 200 nm. Sedangkan, dengan adanya penambahan kandungan ion  $\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 0,1$  dan  $0,2$ ) terlihat bahwa morfologi partikel mulai tidak merata dengan ukuran bervariasi (yaitu antara 200-400 nm) dan tidak merata pada permukaan, yang berarti bahwa sampel  $\text{Mn}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dan sampel  $\text{Mn}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  memiliki fasa lebih dari satu (multi fasa). Sesuai dengan hasil identifikasi fasa dengan XRD yang menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan ion  $\text{Nd}^{3+}$  menyebabkan timbulnya fasa baru. Hal ini menunjukkan bahwa substitusi ion  $\text{Nd}^{3+}$  ke dalam senyawa  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dengan metode *sol-gel* membentuk senyawa komposit  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ - $\text{NdFeO}_3$ . Kandungan unsur yang terdapat pada serbuk  $\text{Mn}_{(1+x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 ; 0,1$  dan  $0,2$ ) hasil sintesis dengan metode *sol-gel* dilihat dengan menggunakan EDS (*energy dispersive spectroscopy*) ditunjukkan pada Gambar 4 dan Tabel 3. Pada Tabel 3 terlihat bahwa hanya atom Fe, Mn, Nd dan O yang ada dalam sampel. Kandungan atom Mn semakin berkurang dan

kandungan atom Nd semakin bertambah seiring dengan bertambahnya nilai  $x$ .



Gambar 3. Foto hasil pencitraan dengan SEM untuk serbuk  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$



Gambar 4. Spektrum EDS serbuk  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ )

Tabel 2. Komposisi massa serbuk  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) dari spektrum EDS

Nilai $x$	Persen massa (%)			
	Fe	Mn	Nd	O
0	77,4	11,5	-	11,1
0,1	75,5	8,4	2,1	14,0
0,2	73,2	7,1	3,3	16,4

Untuk mengetahui kemampuan serapan gelombang mikro masing-masing sampel dilakukan pengukuran kehilangan refleksi (*reflection loss*, RL) dengan alat VNA merk Advatest-R3370 yang mempunyai rentang frekuensi pengukuran 300 KHz - 20 GHz. Untuk analisis refleksi dan transmisi gelombang mikro oleh sampel sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) dilakukan pada rentang frekuensi 9 GHz hingga 12 GHz. Hasil pengujian serapan gelombang mikro oleh material sistem  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) yang ditunjukkan pada Gambar 5, yang menunjukkan kurva antara kehilangan refleksi (dB) terhadap frekuensi (GHz). Untuk mengetahui hubungan antara kehilangan refleksi (RL) dengan serapan gelombang mikro dapat digunakan rumus sebagai berikut [16].

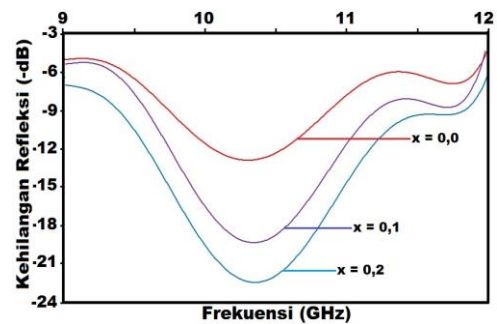
$$RL(dB) = 20 \log \left| \frac{(Z_{in} - Z_0)}{(Z_{in} + Z_0)} \right| \quad (2)$$

$$\text{Absorban (\%)} = (1 - Z) \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan :

$Z_{in}$  = impedansi bahan

$Z_0$  = impedansi kondisi vakum



Gambar 5. Kurva kehilangan refleksi serbuk  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0; 0,2$  dan  $0,4$ )

Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa peningkatan nilai  $x$  (kandungan ion  $Nd^{3+}$ ) menunjukkan penurunan nilai RL, yang berarti gelombang mikro yang diserap semakin besar. Untuk  $x = 0$  ( $MnFe_3O_4$ ) menunjukkan nilai RL sekitar -12 dB dengan serapan gelombang mikro sekitar 80%. Dengan adanya substitusi ion (peningkatan nilai  $x = 0,1$ ), maka nilai RL menjadi lebih rendah yaitu sekitar -19 dB dengan serapan gelombang mikro sekitar 90%. Nilai RL

paling rendah ditunjukkan oleh substitusi ion  $\text{Nd}^{3+}$  dengan  $x = 0,2$  yaitu sekitar -23 dB dengan serapan gelombang mikro sekitar 93%. Berarti bahwa substitusi ion  $\text{Nd}^{3+}$  dapat meningkatkan serapan gelombang mikro oleh bahan. Hal ini disebabkan oleh ion  $\text{Nd}^{3+}$  yang bersifat paramagnetik dan memiliki sifat listrik dan magnet sehingga memiliki nilai permeabilitas dan permitivitas yang tinggi [17]. Pada penelitian sebelumnya, Rachmawati [18] dalam tesisnya melaporkan bahwa bahan sistem  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) yang disintesis dengan metode sol-gel menghasilkan multifasa yaitu fasa-fasa  $\text{MnFe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{NdFeO}_3$ , dengan serapan gelombang mikro paling besar ditunjukkan oleh nilai  $x = 0,2$  yaitu sebesar 90%. Dalam penelitian ini, Rachmawati menggunakan bahan  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  hasil sintesa sendiri dari material  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Kemungkinan,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  yang dihasilkan memiliki kemurnian yang lebih rendah sehingga menghasilkan sistem  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  multi fasa dengan serapan gelombang mikro yang lebih rendah.

Tabel 3. Hasil perhitungan serapan gelombang mikroserbuk  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ )

Nilai x	RL (dB)	Serapan (%)	Frekuensi (GHz)
0,0	14,98	82,18	10,34
0,1	20,89	90,97	10,32
0,2	23,32	93,18	10,36

Mangan ferit ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) merupakan salah satu senyawa spinel ferit yang bersifat *soft magnetic* dan memiliki medan anisotropi sangat kecil sehingga harus ditingkatkan dengan mensubstitusi logam tanah jarang, yang salah satunya adalah neodimium (Nd) [19]. Substitusi ion  $\text{Nd}^{3+}$  (peningkatan nilai  $x$ ) pada  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  menunjukkan peningkatan serapan gelombang mikronya. Berarti bahwa substitusi ion  $\text{Nd}^{3+}$  dapat meningkatkan nilai permeabilitas dan permitivitas bahan sistem  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

#### 4. KESIMPULAN

Sistem  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (dengan  $x = 0,0; 0,1$  dan  $0,2$ ) hasil sintesis dengan metode sol-gel yang dianalisis dengan XRD menunjukkan bahwa nilai  $x = 0,0$  telah terbentuk fase tunggal  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , sedangkan untuk  $x = 0$ , dan  $0,2$  terbentuk dua fasa yaitu fasa  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dan fasa  $\text{NdFeO}_3$ . Fasa  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  membentuk spinel ferit dengan struktur kristal kubik, sedangkan fasa  $\text{NdFeO}_3$  membentuk struktur kristal ortorombik. Hasil pengamatan morfologi dengan SEM menunjukkan terbentuknya partikel yang tidak homogen dengan ukuran antara 200-400 nm.

Substitusi ion  $\text{Nd}^{3+}$  pada  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dapat meningkatkan serapan gelombang mikro dengan serapan terbesar sekitar 93% oleh  $x = 0,2$ . Dengan demikian, sistem  $\text{Mn}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_3\text{O}_4$  dapat diaplikasikan sebagai bahan penyerap gelombang mikro.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih kepada Pusat Sains dan Teknologi Bahan Nuklir (PSTBM) – BATAN yang telah mendanai kegiatan Litbang bahan Smart Magnetik ini melalui DIPA tahun anggaran 2017.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. Jänis, R. T. Olsson, S. J. Savage, U. W. Gedde, dan U. Klement, "Microwave absorbing properties of ferrite-based nanocomposites," *Proc. of SPIE*, 2017, vol. 6526, pp. 65261P-1.
- [2] M. T. Farid, I. Ahmad, S. Aman, M. Kanwal, G. Murtaza, I. Ali, I. Ahmad, dan M. Ishfaq, "Structural, electrical and dielectric behavior of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Nd}_y\text{Fe}_2\text{-yO}_4$  nano-ferrites synthesized by sol-gel method," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 10, no. 1, pp. 265-75, 2015.
- [3] K. Rafeekali, M. Maheen, dan E. M. Mohammed, "Influence of rare earth ( $\text{Tb}^{3+}$ ) on electrical and magnetic studies of nickel ferrite nanoparticles," *IOSR Journal of Applied Physics*, vol. 7, no. 3, pp. 21-25, 2015.
- [4] R. U. Mullai, P. P. Pradeep, dan G. Chandrasekaran. "Synthesis and characterization of lanthanum doped Mg-Zn ferrite nanoparticles prepared by sol-gel method." *International Journal of Recent Trends in Science And Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 78-85, 2012.
- [5] Y. Jamil, M. R. Ahmad, A. Hafeez, Z. ul Haqi, dan N. Amin. "Microwave assisted synthesis of fine magnetic manganese ferrite particles using Co-precipitation technique," *Pak. J. Agri. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 59-64, 2008.
- [6] H. Chakraborty, S. Chabri, dan N. Bhowmik, "Electromagnetic interference reflectivity of nanostructured manganese ferrite reinforced polypyrrole composites," *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 14, no. 6, pp. 295-98, 2013.
- [7] S. H. Hosseini, dan A. Asadnia, "Polyaniline/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated on  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite: Preparation, characterization, and applications in microwave

- absorption,” *International Journal of Physical Sciences*, vol. 8, no. 22, pp. 1209-1217, 2013.
- [8] K. Zipare, J. Dhumal, S. Bandgar, V. Mathe, dan G. Shahane, “Super-paramagnetic manganese ferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties,” *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*, vol. 1, no. 3, pp. 178-82, 2015.
- [9] D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, dan A. Corrias, “Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 5074-5083, 2010.
- [10] U. S. Sharma, R. N. Sharma, dan R. Shah, “Physical and magnetic properties of manganese ferrite nanoparticles,” *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, vol. 4, no. 8, pp. 14-17, 2014.
- [11] Mashadi, Yunasfi, dan A. Mulyawan, “Microwave absorption study of manganese ferrite in x-band range prepared by solid state reaction method,” *Jurnal Teknologi Universiti Teknologi Malaysia (UTM)*, vol. 80, no. 2, pp. 147-151, 2018.
- [12] Yunasfi, M. Adha, dan Nurhasni, “Sifat magnet dan serapan gelombang mikro  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  hasil sintesis dengan metode Ko-Presipitasi,” *Jurnal Ilmu Dasar*, vol. 19, no. 1, pp. 17-22, 2018.
- [13] M. Zeng, J. Liu, M. Yue, H. Yang, H. Dong, W. Tang, dan H. Jiang, “High-frequency electromagnetic properties of the manganese ferrite nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, issue 17, pp. B527, 2015.
- [14] P. R. Babu, dan R. Babu, “Starch assisted sol gel syntheses and characterization of  $NdFeO_3$ ,” *International Journal of ChemTech Research*, vol. 9, no. 4, pp. 364-69, 2016.
- [15] F. Izumi, “A rietveld-refinement program RIETAN-94 for angle-dispersive x-ray and neutron powder diffraction,” National Institute for Research in Inorganic Materials 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan, Tech. Report., 24 Maret 1997.
- [16] A. Teber, K. Cil, T. Yilmaz, B. Eraslan, D. Uysal, G. Surucu, A. H. Baykal dan R. Bansa, “Manganese and zinc spinel ferrites blended with multi-walled carbon nanotubes as microwave absorbing materials,” *Aerospace*, vol. 4, no. 2, pp. 1-18, 2017.
- [17] M. Yousefi dan P. Alimard, “Synthesis of M–Nd doped  $Fe_3O_4$  nanoparticles (M = Co, Ce, Cr, Ni) with tunable magnetic properties,” *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 27, no. 1, pp. 49-56, 2013.
- [18] I. Rachmawati, “Sintesis dan karakterisasi bahan absorber  $Mn_{(1-x)}Nd_xFe_2O_4$  dengan metode sol-gel,” Tesis Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri, Jakarta, 2017.
- [19] S. Mahalakshmi dan K. S. Manja, “Spectroscopic and structural studies of nickel ferrite doped with rare earth ions,” *International Journal of ChemTech Research*, vol. 7, no. 3, pp. 1460-1464, 2015.





## KINETIKA DAN MEKANISME PELINDIAN NIKEL DARI BIJIH LIMONIT : PENGARUH WAKTU DAN TEMPERATUR

Eni Febriana<sup>a,\*</sup>, Agung Tristiyan<sup>b</sup>, Wahyu Mayangsari<sup>a</sup>, Agus Budi Prasetyo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material-LIPI

Gedung 470 Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15310

<sup>b</sup>Teknik Metalurgi Universitas Sultan Ageng Tirtayasa

Jl. Jenderal Sudirman Km 3, Cilegon, Banten, Indonesia 42435

\*E-mail: [astrinit@gmail.com](mailto:astrinit@gmail.com)

Masuk Tanggal : 23-01-2018, revisi tanggal : 19-07-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-08-2018

### Intisari

Pelindian dengan reagen pelindi asam sulfat untuk mengekstraksi nikel dari bijih limonit Halmahera telah diteliti. Karakterisasi bijih dilakukan dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*), XRF (*x-ray fluorescence*), dan SEM (*scanning electron microscopy*). Percobaan pelindian dilakukan pada tekanan atmosfer. Kinetika pelindian dipelajari dengan mengikuti model *shrinking core*. Pengaruh temperatur dan waktu yang dipelajari yaitu pada temperatur 30, 50, dan 90 °C dengan waktu pelindian hingga 480 menit, dengan konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebesar 1 M dan rasio *o/l* (*ore/liquid*) 2,5%. Nilai % ekstraksi Ni maksimum diperoleh sebesar 95,9% dengan pelindian selama 480 menit pada temperatur 90 °C menggunakan bijih nikel limonit berukuran -150+200 mesh. Hasil analisis menunjukkan bahwa laju pelindian Ni secara umum dikendalikan oleh difusi melalui lapisan produk dengan energi aktivasi untuk pelindian sebesar 78,0 kJ/mol. Mekanisme pelindian bijih limonit diidentifikasi dari grafik XRD residu hasil pelindian. Semakin tinggi temperatur dan semakin lama waktu pelindian meningkatkan % ekstraksi Ni yang diikuti dengan meningkatnya intensitas puncak kuarsa pada sudut  $2\theta = 26^\circ$ .

**Kata Kunci :** Nikel, bijih limonit halmahera, kinetika *shrinking core*

### Abstract

*Leaching by using sulfuric acid for nickel extraction of Halmahera limonite ore was investigated. Characterization of the ore was conducted by XRD (x-ray diffraction), XRF (x-ray fluorescence), and SEM (scanning electron microscopy). The leaching was carried out under atmospheric pressure. Kinetic of leaching was studied by following the shrinking core model. The effect of temperatur and time were studied at various temperatures of 30, 50, and 90 °C with leaching time up to 480 minutes. A maximum 95% Ni extraction value was obtained for 480 min leaching at 90 °C from -150+200 mesh of limonitic nickel ore, with a concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of 1 M and a 2.5% ore / liquid ratio. The results show that the leaching rate of Ni is generally controlled by diffusion through the product layer with activation energy for the leaching of 78.0 kJ/mol. The leaching mechanism of limonite ores was identified from the result of residual leaching XRD graph. With increasing temperatur and the longer of leaching time, % extraction of Ni was increased. This condition followed by increasing of the quartz peak's intensity at  $2\theta = 26^\circ$ .*

**Keywords:** Nickel, halmahera limonite ore, *shrinking core kinetic*

## 1. PENDAHULUAN

Mayoritas sumber nikel dunia berupa bijih laterit yang keberadaannya meliputi hampir 70% dari total cadangan nikel dunia [1]. Dari sekian jumlah tersebut, ~70%-nya merupakan jenis bijih limonit yang kadar nikel dan magnesiumnya rendah namun mempunyai kadar Fe yang tinggi [2]. Bijih laterit merupakan bijih yang struktur

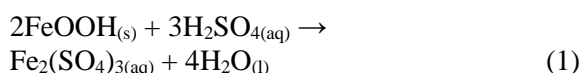
mineraloginya kompleks, kadar nikelnya rendah [3], dan biaya pengolahannya tinggi, baik melalui peleburan konvensional maupun dengan *autoclave* bertekanan tinggi [4].

Seiring dengan meningkatnya kebutuhan nikel akhir-akhir ini, diperlukan metode pengolahan nikel laterit yang lebih ekonomis. Untuk bijih nikel laterit jenis limonit lebih cocok diolah secara hidrometalurgi [5]-[6], seperti pelindian

pada tekanan atmosfer [4]. Proses pelindian atmosferik dipilih karena membutuhkan biaya investasi dan mempunyai resiko teknis yang rendah, memberikan *recovery* logam-logam bernilai yang tinggi [7] seperti Ni dan Co [8] serta memerlukan energi rendah [8]-[11].

Pelindian dengan berbagai asam seperti asam sulfat, asam klorida dan asam nitrat pada tekanan atmosfer telah dilakukan [4],[7],[8],[10]-[23]. Pada penelitian ini, asam sulfat digunakan untuk pelindian atmosferik bijih limonit. Teir *et al*, 2007 [16] menyatakan bahwa untuk pelindian bijih saprolit, asam sulfat merupakan asam yang paling efisien dibandingkan dengan jenis asam yang lain. Asam sulfat 10% (v/v) cukup korosif untuk mengubah struktur lizardit dan mendekomposisi silikat sehingga mampu melarutkan nikel [10]. Selain itu temperatur pelindian merupakan faktor yang berpengaruh secara signifikan dalam proses pelindian [14], [23]. Temperatur yang optimum untuk pelindian dengan menggunakan asam sulfat pada tekanan atmosfer adalah pada 95 °C untuk nikel laterit jenis limonit [14] maupun jenis saprolit [23] dengan % ekstraksi nikel sekitar 80%.

Kinetika dan mekanisme reaksi merupakan faktor yang penting untuk dipelajari agar dapat mengontrol proses yang terjadi [6]. Salah satu faktor yang mempengaruhi mekanisme reaksi adalah mineralogi bijih nikel yang digunakan. Untuk bijih nikel limonit yang mempunyai fase mayor goethit, mekanisme reaksi yang umum terjadi pada proses pelindian dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ditunjukkan pada reaksi (1), sedangkan nikel yang diasumsikan dalam bentuk oksida akan terlarut sesuai dengan reaksi (2) [24].



Proses pelindian dengan menggunakan pelarut H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> merupakan sistem reaksi heterogen (*solid-liquid*). Laju reaksi pada umumnya dikendalikan oleh salah satu tahapan berikut: difusi melalui lapisan pelarut, difusi melalui permukaan produk reaksi, atau reaksi kimia pada permukaan partikel yang bereaksi [25]-[26]. Proses yang terjadi dikendalikan oleh tahapan yang paling lambat, apakah reaksi kimia pada permukaan partikel, difusi melalui lapisan produk, atau kombinasi keduanya [17]. Kinetika reaksi pelindian untuk partikel pada umumnya dapat ditinjau dengan menentukan laju pengendali reaksi menggunakan dua persamaan *shrinking core model* [6],[15],

[27]-[29] yang dinyatakan dengan dua persamaan sebagai berikut [10]:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_r t \quad (3)$$

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} = k_{dif} t \quad (4)$$

Dengan x adalah fraksi yang bereaksi, k adalah konstanta laju reaksi, dan t adalah waktu pelindian. Persamaan (3) mengasumsikan bahwa pengendali laju reaksi adalah reaksi kimia yang terjadi pada permukaan partikel, sedangkan persamaan (4) mengasumsikan bahwa pengendali proses pelindian adalah difusi melalui lapisan produk [6],[10].  $k_r$  dan  $k_{dif}$  menandakan konstanta laju reaksi untuk proses pelindian yang berturut-turut dikendalikan oleh reaksi kimia dan difusi. Konstanta laju reaksi dapat digunakan untuk menentukan tingkat pengaruh temperatur terhadap reaksi pelindian dengan menggunakan persamaan Arrhenius (5) sebagai berikut:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (5)$$

dengan R = konstanta gas ideal (8,314 J/mol.K), T = temperatur (K) dan E = energi aktivasi (kJ/mol) [10],[15]. Dengan memplotkan konstanta laju reaksi untuk setiap percobaan pada berbagai temperatur terhadap (1/T), dapat ditentukan energi aktivasi untuk reaksi tersebut.

Kinetika pelindian laterit dalam berbagai kondisi telah dipelajari oleh beberapa peneliti sebelumnya. Pelindian nikel dengan asam sulfat pada tekanan tinggi dikendalikan oleh difusi pelarut melalui pori-pori limonit dengan mengikuti *grain model* [30]. Proses pelindian bijih nikel laterit jenis saprolit dapat dikendalikan oleh difusi [6],[28] maupun reaksi kimia [10], [23]. Untuk bijih nikel laterit berkadar rendah dengan kandungan silika tinggi, proses pelindian dapat dikendalikan oleh reaksi kimia [15] atau kombinasi reaksi dan difusi [27], sedangkan jenis limonit terutama limonit terdehidroksilasi, proses pelindian lebih dikendalikan oleh difusi [29],[31].

Pada penelitian ini, asam sulfat digunakan untuk pelindian atmosferik bijih limonit. Untuk dapat mengontrol proses pelindian, maka perlu untuk mengetahui kinetika dan mekanisme reaksinya. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu dan temperatur reaksi ditinjau dari kinetika pelindian bijih limonit dengan menggunakan pelarut asam sulfat pada tekanan atmosfer sehingga dapat diketahui keefektifan asam sulfat untuk pelindian bijih nikel limonit. Mekanisme pelindian diinterpretasikan dari analisis terhadap data mineralogi hasil pengukuran XRD terhadap residu hasil pelindian.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

### 2.1 Bahan dan Analisis Material

Bijih laterit dari Halmahera, Maluku Utara, Indonesia mula-mula dikeringkan terlebih dahulu menggunakan oven yang diatur pada temperatur 110 °C selama 24 jam kemudian digerus dan diayak. Ukuran butiran yang digunakan dalam serangkaian proses percobaan adalah bijih yang lolos ayakan 150 mesh dan tertahan pada fraksi ayakan 200 mesh. Pemilihan penggunaan ukuran sampel ini berdasarkan pada fraksi ukuran terbesar dari hasil *sieve analysis* yang telah dilakukan. Sampling bijih dilakukan dengan menggunakan metode *coning and quartering*. Analisis kimia dan mineralogi sampel bijih laterit dilakukan dengan menggunakan XRF (*x-ray fluorescence*) dan XRD (*x-ray diffraction*) Shimadzu MAXima XRD-7000 dengan radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$ ). Struktur morfologi dianalisis menggunakan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*) JEOL JSM 6390 A. Penentuan kadar Ni di dalam sampel dilakukan dengan menggunakan AAS (*atomic absorption spectroscopy*) Jena.

### 2.2 Percobaan Pelindian

Pelindian dilakukan di dalam reaktor labu berleher tiga yang dilengkapi penutup dan kondenser untuk mengembunkan kembali pelarut yang menguap. Bijih limonit yang telah kering dan dihaluskan dimasukkan ke dalam labu reaktor, kemudian ke dalam labu tersebut dimasukkan sejumlah tertentu larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan konsentrasi yang telah ditentukan. Labu reaktor diletakkan di atas *hot plate*, diatur temperatur dan kecepatan pengadukannya. Temperatur reaksi diamati dari termometer yang dipasang pada salah satu leher labu dan dicelupkan ke dalam *slurry*. Untuk memastikan *slurry* tercampur homogen dan tidak mengendap, ke dalam labu juga dimasukkan batang magnet pengaduk berlapis teflon. Setelah proses pelindian selesai, *slurry* disaring, dicuci dengan aquademin. Filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk menentukan fraksi logam yang terlarut, residu dikeringkan dan dianalisis dengan XRD untuk analisis mekanisme pelindian.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1 Analisis Mineralogi Bijih Limonit

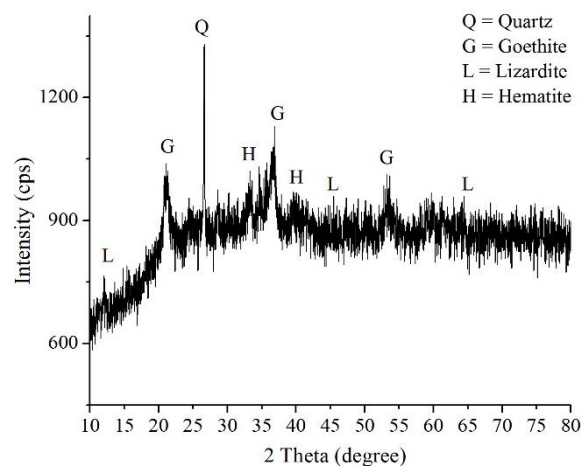
Analisis kimia unsur-unsur yang terkandung di dalam bijih dari hasil pengukuran menggunakan XRF ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi bijih nikel limonit

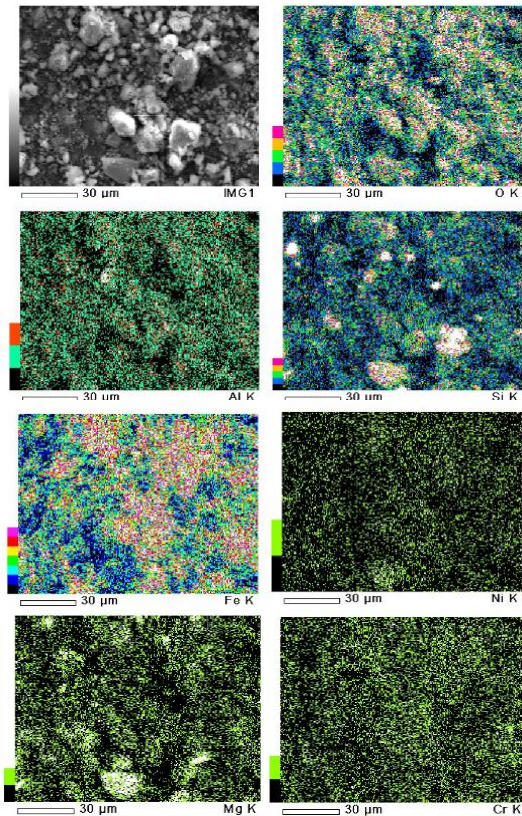
Komposisi	Kadar (%)
Besi oksida	69,6
Nikel oksida	1,42
SiO <sub>2</sub>	14,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,63
MgO	3,04

Komposisi bijih dengan oksida besi yang tinggi dan magnesium oksida rendah menunjukkan bahwa bijih laterit yang digunakan adalah jenis limonit [27]. Grafik XRD bijih limonit ditunjukkan pada Gambar 1. Di samping goethite (FeO(OH)), dan kuarsa (SiO<sub>2</sub>) sebagai mineral utama penyusun limonit, juga terdeteksi adanya hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dan lizardit (Mg<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>). Sesuai dengan hasil XRF dan XRD, dapat dikatakan bahwa di dalam bijih limonit besi oksida terdapat dalam struktur goethite dan hematit, sedangkan unsur Si tersebar dalam bentuk kuarsa ataupun lizardit. Goethite merupakan mineral yang dominan pada sebagian besar laterit jenis limonit [32].

Struktur morfologi dari data SEM-EDS dari bijih limonit mengkonfirmasi adanya senyawa-senyawa yang ditunjukkan dari analisis XRD tersebut. Pola persebaran unsur hasil *mapping* dengan SEM-EDS ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 1. Pola grafik XRD bijih limonit dari Halmahera yang digunakan pada studi ini

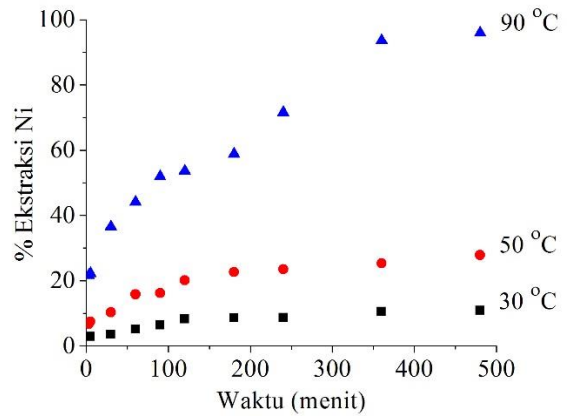


Gambar 2. Hasil *mapping* unsur penyusun limonit dengan menggunakan pencitraan SEM-EDS

Distribusi elemen-elemen penyusun bijih limonit pada Gambar 2 menunjukkan bahwa Fe dan O mendominasi struktur morfologi sampel baik dalam bentuk goethite maupun hematit sesuai dengan hasil analisis XRD. Mg, Si, dan O terdapat sebagai senyawa yang cukup terpisah dari besi oksida dengan membentuk fasa lizardit ( $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ ), sementara Si dan O ada dalam bentuk mineral kuarsa dengan kristalinitas yang tinggi, diindikasikan dengan terdeteksinya unsur Si pada hasil *mapping* SEM dan puncak yang tajam pada grafik XRD. Unsur Ni yang tersebar secara merata terdapat dalam asosiasi dengan Fe dalam bentuk isomorfisme dari goethite [14]. Adapun Ni yang berikatan dengan Mg, Si, dan O berisomorfisme di dalam lizardit.

### 3.2 Pelindian Atmosferik Bijih Limonit dalam Media Asam Sulfat

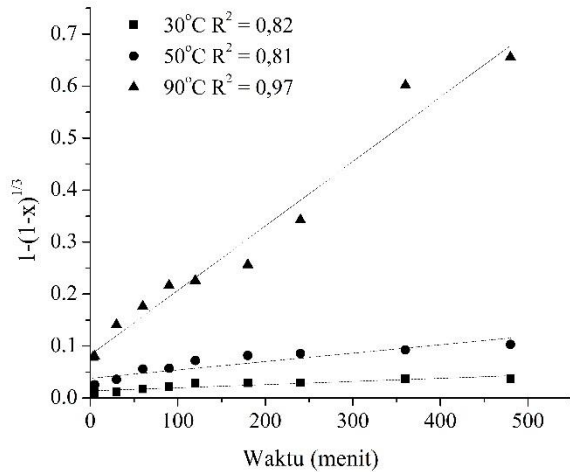
Pengaruh temperatur dan waktu pada pelindian Ni dari bijih limonit dipelajari selama 480 menit pada temperatur 30, 50, dan 90 °C dengan kecepatan pengadukan 400 rpm, *o/l* (*ore/liquid*) 2,5%, konsentrasi pelarut  $H_2SO_4$  1 M. Besarnya % ekstraksi Ni pada berbagai temperatur pelindian dapat dilihat dari grafik pada Gambar 3.



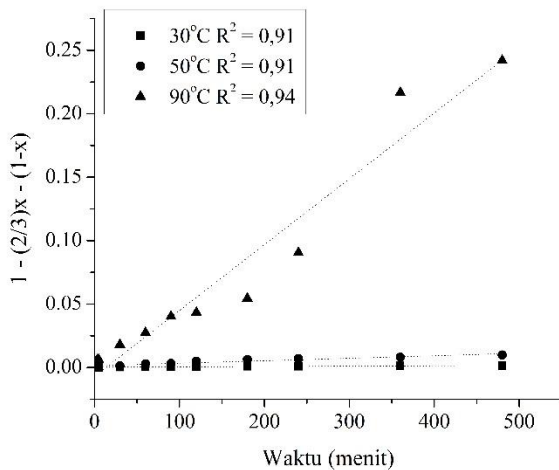
Gambar 3. Pengaruh temperatur pelindian terhadap % ekstraksi Ni selama 480 menit pelindian

Temperatur mempunyai pengaruh yang cukup besar dalam proses ekstraksi logam [10]. Dengan menjaga kondisi operasi lainnya tetap konstan, logam Ni yang terlarut semakin meningkat seiring dengan kenaikan temperatur pada rentang waktu reaksi yang sama. Dari grafik pada Gambar 3 tersebut, terlihat bahwa pada temperatur 30 °C, ekstraksi Ni hanya mencapai 10,8% setelah 480 menit waktu pelindian. Kenaikan temperatur pelindian hingga 50 °C hanya mampu meningkatkan % ekstraksi Ni tiga kali lipat dibanding pelindian pada temperatur 30 °C dengan nilai maksimum 27,8%. Kenaikan yang cukup signifikan diperoleh pada kondisi pelindian dengan temperatur 90 °C. Sebanyak 95,9% Ni dapat diekstrak pada kondisi pelindian ini.

Untuk lebih detail mengenai proses yang terjadi pada pelindian bijih limonit ini perlu ditinjau mengenai aspek kinetika reaksinya. Analisis kinetika dilakukan berdasarkan data persentase nikel yang terlarut selama proses pelindian dengan asumsi reaksi berlangsung sesuai dengan mekanisme pada persamaan (2). Persamaan (3) dan (4) diaplikasikan terhadap data hasil percobaan sehingga diperoleh nilai koefisien korelasi untuk masing-masing temperatur yang hasilnya disajikan pada Gambar 4 untuk proses yang dikendalikan oleh reaksi kimia dan Gambar 5 untuk proses yang dikendalikan oleh difusi. Nilai-nilai konstanta laju reaksi dan koefisien korelasi dari data percobaan diringkas pada Tabel 2.



Gambar 4. Grafik  $1-(1-x)^{1/3}$  terhadap waktu untuk pelindian limonit pada berbagai temperatur



Gambar 5. Grafik  $1-(2/3)x-(1-x)$  terhadap waktu untuk pelindian limonit pada berbagai temperatur

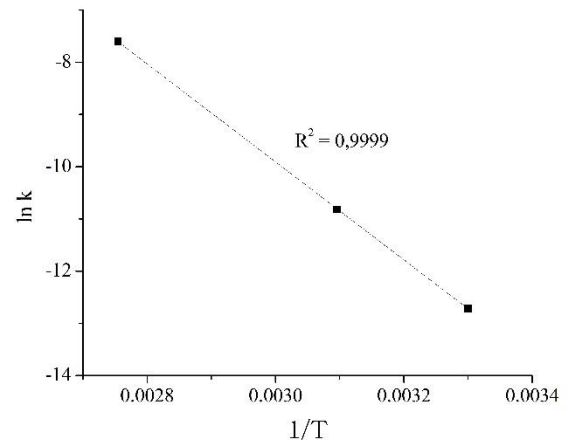
Tabel 2. Konstanta laju reaksi dan koefisien korelasi

Temperatur (°C)	Konstanta laju reaksi (/mnt)		Koefisien korelasi (R <sup>2</sup> )	
	<i>k<sub>dif</sub></i>	<i>k<sub>r</sub></i>	difusi	reaksi
30	0,000006	0,00006	0,91	0,82
50	0,00002	0,0002	0,91	0,81
90	0,0005	0,0012	0,94	0,97

Berdasarkan nilai koefisien korelasi dari data yang diperoleh, secara keseluruhan reaksi pelindian bijih limonit dikendalikan oleh difusi melalui lapisan produk. Nilai konstanta laju reaksi pada Tabel 2 yang menunjukkan bahwa nilai  $k_r$  lebih tinggi dibandingkan  $k_{dif}$ . Reaksi kimia berjalan sangat cepat, membentuk lapisan berpori pada permukaan partikel yang mana asam sulfat harus melewatinya untuk mencapai inti partikel yang belum bereaksi [28]. Dengan demikian difusi menjadi pengendali proses pelindian. Kondisi yang sedikit berbeda terjadi pada pelindian pada temperatur 90 °C. Pada

Gambar 3 terlihat bahwa % ekstraksi Ni cenderung terus meningkat seiring dengan bertambahnya waktu hingga mencapai kondisi maksimumnya, ditandai dengan nilai koefisien korelasi pada temperatur 90 °C hampir berimbang untuk kondisi yang dipengaruhi difusi maupun reaksi.

Data konstanta laju reaksi pada Tabel 2 diplotkan ke persamaan (5). Hasilnya ditampilkan sebagai grafik hubungan antara  $1/T$  dengan  $\ln k$  pada Gambar 6.

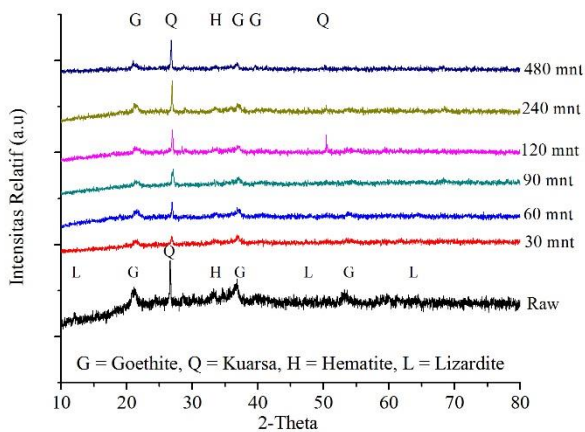


Gambar 6. Arrhenius plot untuk pelindian Ni sesuai data pada Tabel 2

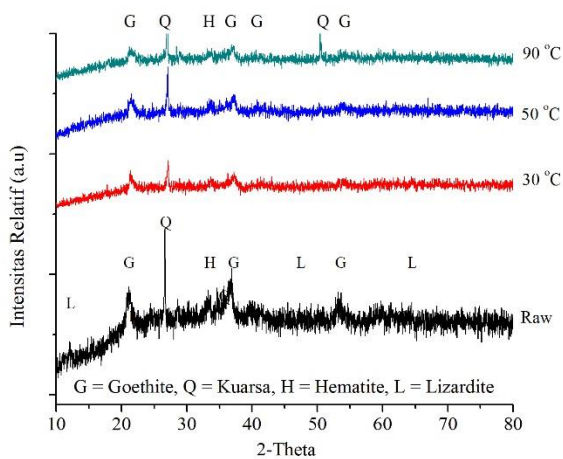
Dari plot grafik pada Gambar 6 diperoleh harga energi aktivasi sebesar 78,02 kJ/mol (18,6 kkal/mol). Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya oleh Tevfik Agacayak dan Veysel Zedef [29] bahwa rekasi pelindian laterit dengan asam sulfat dikendalikan oleh difusi dengan energi aktivasi sebesar 68,7 kJ/mol. Kinetika ekstraksi Ni, Co, dan Fe dari mineral berbasis goethite juga dilakukan oleh Kursunoglu dan Kaya [15] dengan energi aktivasi sebesar 51,6 kJ/mol pada rentang temperatur 30-90 °C.

### 3.3 Mekanisme Pelindian Bijih Limonit

Mekanisme pelindian bijih limonit dipelajari berdasarkan pola difraksi residu pelindian setiap waktu dan temperatur. Grafik hasil XRD tersebut dapat dilihat pada Gambar 7 dan 8. Dari pola XRD pada Gambar 7 dapat dilihat bahwa pada awal proses pelindian, fasa lizardite pada sudut 2θ sudah tidak terdeteksi sejak 30 menit pelindian karena fasa ini mudah larut dalam suasana asam [10],[21],[27].

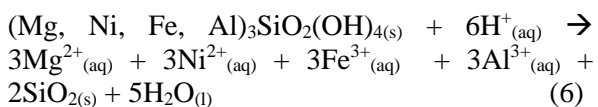


Gambar 7. Pola XRD residu hasil pelindian pada berbagai waktu pada temperatur 90 °C



Gambar 8. Pola XRD residu hasil pelindian selama 120 menit pada berbagai temperatur

Ekstraksi nikel dari fasa lizardit di dalam pelarut asam dapat terjadi dengan mengikuti persamaan reaksi (6) [12] :



Kemudian pada residu yang dihasilkan setelah 30 menit masih tampak adanya puncak goethite sebagai mineral berbasis Fe maupun yang di dalamnya terdapat isomorfisme Ni. Reaksi pelarutan besi dan nikel di dalam goethite kemungkinan mengikuti reaksi pada persamaan (1) dan (2) sehingga dalam larutan hasil pelindian terurai dalam bentuk  $NiSO_4$  dan  $Fe_2(SO_4)_3$ . Fasa goethite ini masih terdeteksi hingga 480 menit pelindian dengan intensitas yang semakin kecil. Perilaku pelindian sangat tergantung pada mineralogi bijih, komposisi kimia, dan kondisi proses. Beberapa peneliti [13],[27],[33] melaporkan bahwa pelarutan Ni berlangsung lebih cepat pada bijih yang didominasi oleh

lempung reaktif (misalnya, smektitite dan saprolite) dibandingkan dengan bijih yang kaya oksida seperti goethite. Dalam bijih goethite di mana Ni tergabung dalam kisi mineral berbasis Fe, pelarutan partikel goethite secara menyeluruh diperlukan agar ekstraksi Ni bisa maksimum [4], [13]. Sementara itu, seiring dengan bertambahnya waktu pelindian, terdeteksi puncak kuarsa yang semakin dominan. Hal ini jelas karena fasa kuarsa tidak larut dalam larutan pelindi asam sulfat sehingga semakin lama waktu pelindian, semakin banyak logam yang terlarut di dalam larutan pelindi, sementara silika tertinggal di dalam residu.

Pengaruh temperatur terhadap mekanisme pelindian bijih limonit dapat dipelajari dari grafik XRD pada Gambar 8. Untuk waktu yang sama, temperatur yang lebih tinggi memudahkan pelarutan fasa lizardite dan goethite. Fasa lizardite larut pada semua variasi temperatur pelindian dari 30 hingga 90 °C, sementara fasa goethite mengalami penurunan intensitas seiring dengan meningkatnya temperatur pelindian. Sebaliknya, terjadi peningkatan intensitas kuarsa pada residu yang dihasilkan dari pelindian. Meningkatnya intensitas fasa kuarsa ini sebagai akibat dari semakin banyaknya logam yang terlarut selama pelindian. Hasil ini sesuai dengan apa yang telah dijelaskan sebelumnya yaitu profil % ekstraksi Ni terhadap waktu pada Gambar 3.

#### 4. KESIMPULAN

Semakin tinggi temperatur pelindian, % ekstraksi Ni yang diperoleh juga semakin tinggi. Kenaikan temperatur hingga 50 °C dan 90 °C menyebabkan kenaikan % ekstraksi Ni masing-masing tiga dan sembilan kali lipat dari % ekstraksi Ni pada temperatur 30 °C untuk waktu pelindian hingga 180 menit.

Berdasarkan perhitungan kinetiknya, reaksi pelindian bijih limonit dari Halmahera dalam larutan asam sulfat pada tekanan atmosfer dikendalikan oleh difusi melalui lapisan produk pada permukaan partikel.

Ni dalam fasa lizardit paling mudah terlarut di dalam pelindian dengan asam sulfat, diikuti dengan fasa goethit. Semakin banyak fasa logam yang terlarut ditandai dengan meningkatnya intensitas kuarsa pada residu hasil pelindian.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI yang telah mendanai kegiatan penelitian ini melalui Kompetensi Inti tahun anggaran 2017.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. D. Dalvi, W. G. Bacon, dan R. C. Osborne, "The past and the future of nickel laterites," *PDAC 2004 International Conference Trade Show and Investors Exchange*, 2004, pp. 1-27.
- [2] M. G. King, "Nickel laterite technology-finally a new dawn," *JOM*, vol. 57, no. 7, pp. 35-39, 2005.
- [3] Y. V. Swamy, B. B. Kar, dan J. K. Mohanty, "Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites," *Hydrometallurgy*, vol. 69, no. 1-3, pp. 89-98, 2003.
- [4] J. Maccarthy, A. Nosrati, W. Skinner, dan J. Addai-Mensah, "Acid leaching and rheological behaviour of a siliceous goethitic nickel laterite ore: Influence of particle size and temperature," *Miner. Eng.*, vol. 77, pp. 52-63, 2015.
- [5] D. Dreisinger, "Keynote address: hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates," *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 109, pp. 253-271, 2009.
- [6] C. K. Thubakgale, R. K. K. Mbaya, dan K. Kabongo, "A study of atmospheric acid leaching of a south african nickel laterite," *Miner. Eng.*, vol. 54, pp. 79-81, 2013.
- [7] L. Meng, J. Qu, Q. Guo, K. Xie, P. Zhang, dan L. Han, "Recovery of Ni, Co, Mn, and Mg from nickel laterite ores using alkaline oxidation and hydrochloric acid leaching," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 143, pp. 80-87, 2015.
- [8] R. G. McDonald dan B. I. Whittington, "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. sulphuric acid technologies," *Hydrometallurgy*, vol. 91, no. 1-4, pp. 35-55, 2008.
- [9] J. Li, D. Xiong, H. Chen, R. Wang, dan Y. Liang, "Physicochemical factors affecting leaching of laterite ore in hydrochloric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 129-130, pp. 14-18, 2012.
- [10] W. Luo, Q. Feng, L. Ou, G. Zhang, dan Y. Chen, "Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure," *Miner. Eng.*, vol. 23, pp. 458-462, 2010.
- [11] R. G. McDonald dan B. I. Whittington, "Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. chloride and biotechnologies," *Hydrometallurgy*, vol. 91, no. 1-4, pp. 56-69, 2008.
- [12] W. Astuti, T. Hirajima, K. Sasaki, dan N. Okibe, "Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different indonesian saprolitic ores," *Hydrometallurgy*, vol. 161, pp. 138-151, 2016.
- [13] J. H. Canterford, "Leaching of some australian nickeliferous laterites with sulphuric acid at atmospheric pressure," *Proc. Australasia Inst. Min. Metall.*, 1978, pp. 19-26.
- [14] F. Mohammadreza, N. Mohammad, dan S. S. Ziaeddin, "Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure," *Int. J. Miner. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 543-548, 2014.
- [15] S. Kursunoglu dan M. Kaya, "Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 150, pp. 1-8, 2016.
- [16] S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva, R. Fogelholm, dan C. J. Zevenhoven, "Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 83, pp. 36-46, 2007.
- [17] W. Luo, Q. Feng, G. Zang, dan Y. Cheng, "Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure," *Miner. Eng.*, vol. 23, pp. 458-462, 2010.
- [18] M. Z. Mubarok dan J. Lieberto, "Precipitation of Nickel Hydroxide from Simulated and Atmospheric-leach Solution of Nickel Laterite Ore," *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 6, pp. 457-464, 2013.
- [19] F. Mohammadreza, N. Mohammad, dan S. S. Ziaeddin, "Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure," *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 543-548, 2014.
- [20] X. Guo, D. Li, K. H. Park, Q. Tian, dan Z. Wu, "Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation-roasting-leaching process," *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3-4, pp. 144-150, 2009.
- [21] B. Wang, Q. Guo, G. Wei, P. Zhang, J. Qu, dan T. Qi, "Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of a limonitic laterite from Indonesia," *Hydrometallurgy*, vol. 129-130, pp. 7-13, 2012.

- [22] J. Luo, G. Li, M. Rao, Z. Peng, Y. Zhang, dan T. Jiang, "Atmospheric leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite," *Miner. Eng.*, vol. 78, pp. 38-44, 2015.
- [23] J. MacCarthy, A. Nosrati, W. Skinner, dan J. Addai-Mensah, "Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore," *Hydrometallurgy*, vol. 160, pp. 26-37, 2016.
- [24] D. Georgiou dan V. Papangelakis, "Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics," *Hydrometallurgy*, vol. 49, no. 1-2, pp. 23-46, 1998.
- [25] O. Levenspiel, "Heterogeneous reactions-introduction," *Chemical Reaction Engineering, second ed. Wiley, New York*, chapter 17, pp. 369-376, 1972.
- [26] E. O. Olanipekun, "Kinetics of leaching laterite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 60, no. 1, pp. 9-14, 2000.
- [27] I. Girgin, A. Obut, dan A. Üçyıldız, "Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 7, pp. 603-609, 2011.
- [28] S. Stopic, B. Friederich, dan R. Fuchs, "Kinetics of sulfuric acid leaching of the serbian nickel laterite ore," *Metal. - J. Metall.*, pp. 235-244, 2002.
- [29] T. Agacayak dan V. Zedef, "Dissolution Kinetics of Lateritic Iron Ore in Sulphuric Acid Medium," *9th Int. Multidiscip. Sci. GeoConference SGEM2009*, vol. 1, 2009, pp. 397-404.
- [30] D. Georgiu dan V. G. Papangelakis, "Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics," *Hydrometallurgy*, vol. 49, no. 1-2, pp. 23, 1998.
- [31] M. Landers, R. J. Gilkes, dan M. Wells, "Dissolution kinetics of dehydroxylated nickeliferous goethite from limonitic lateritic nickel ore," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3-4, pp. 615-624, 2009.
- [32] Q. Guo, J. Qu, T. Qi, G. Wei, dan B. Han, "Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting method using sodium carbonate," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 8, pp. 825-832, 2011.
- [33] E. Büyükakinci dan Y. A. Topkaya, "Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 97, no. 1-2, pp. 33-38, 2009.





## EKSTRAKSI LITIUM DARI $\beta$ – SPODUMEN HASIL DEKOMPOSISI BATUAN SEKISMIKA INDONESIA MENGGUNAKAN ADITIF NATRIUM SULFAT

Nadia Chrisayu Natasha<sup>a,b,\*</sup>, Latifa Hanum Lalasari<sup>b</sup>, Miftakhur Rohmah<sup>a</sup>, Johny Wahyuadi Sudarsono<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik Universitas Indonesia  
Jln Margonda Raya, Depok, Indonesia, 16424

<sup>b</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material-LIPI  
Gedung 470 Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15310

\*Email: [nadia\\_natasha90@yahoo.com](mailto:nadia_natasha90@yahoo.com)

Masuk Tanggal : 27-04-2018, revisi tanggal : 02-07-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-08-2018

### Intisari

Spodumen merupakan salah satu mineral yang terkandung di dalam batuan sebagai sumber litium. Mineral bahan baku litium ditemukan di alam dalam bentuk  $\alpha$ -spodumen. Syarat utama dalam melakukan ekstraksi litium dari spodumen dengan metode pelindian adalah keberadaan fasa  $\beta$ -spodumen dalam bijih. Hal tersebut dapat terjadi karena fasa tersebut mempunyai porositas yang membuatnya menjadi lebih reaktif jika dibandingkan dengan fasa  $\alpha$ -spodumen. Pada penelitian ini pembentukan fasa  $\beta$ -spodumen diperoleh dari batuan sekismika, Kebumen, Jawa Tengah Indonesia dengan metode pemanggangan menggunakan natrium sulfat sebagai aditif pada 650, 700, 750 dan 850 °C selama 20, 40 dan 60 menit. Proses pelindian dilakukan untuk mengetahui pengaruh fasa yang terbentuk pada proses pemanggangan terhadap persen ekstraksi litium pada tahap pelindian. Proses pelindian dilakukan menggunakan akuades selama 1 jam pada temperatur kamar. STA (*simultaneous thermal analysis*) digunakan untuk menentukan temperatur reaksi antara sekismika dan natrium sulfat pada saat proses pemanggangan. Analisis XRD (*x-ray diffraction*) dan SEM (*scanning electron microscopy*) dilakukan untuk mengetahui perubahan fasa yang terbentuk, morfologi dan ukuran partikel. Sedangkan komposisi dari sekismika ditentukan dengan ICP (*inductively coupled plasma*). Di dalam batuan sekismika dari Kebumen, Jawa Tengah Indonesia mengindikasikan adanya kandungan mineral spodumen. Fasa  $\beta$ -spodumen mulai terbentuk pada temperatur 700 °C dan waktu pemanggangan 20 menit namun fasa tersebut berubah pada 750 °C dan waktu pemanggangan 40 menit menjadi sanidine ( $AlLiO_8Si_3$ ). Persen ekstraksi litium tertinggi yang diperoleh adalah 70,6% pada 700 °C dan waktu pemanggangan 40 menit.

**Kata Kunci:** Litium,  $\beta$ -spodumen, batuan sekismika, natrium sulfat

### Abstract

*Spodumene is one of minerals that present in hard rock as lithium resources. Mineral for lithium resources in nature is  $\alpha$ - phase spodumene. Requirement of lithium extraction from spodumene by leaching is the presence of  $\beta$ -form phase in ore because it has a porosity that makes it more reactive than  $\alpha$ -form. Formation of  $\beta$ -phase spodumene was obtained from schist mica Kebumen, Center Java, Indonesia by roasting method using sodium sulfate at 650, 700, 750 and 850 °C for 20, 40 and 60 minutes. Leaching was done to determine the phase effect on lithium extraction percentage. Leaching was done using aquadest for 1 hour. STA (*simultaneous thermal analysis*) was used to determine reaction temperature between schist mica and sodium sulfate by thermal treatment. XRD (*x-ray diffraction*) and SEM (*scanning electron microscopy*) were used to examine the presence of spodumene phase, morphology and particle size. While the composition of schist mica was determined by ICP (*inductively coupled plasma*). In schist mica from Kebumen, Center Java, Indonesia indicates that spodumene exist in it.  $\beta$ - phase spodumene started to form at 700 °C for 20 minutes and it phase changed at 750 °C for 40 minutes become sanidine ( $AlLiO_8Si_3$ ). The highest value of extraction percentage from this investigation is 70.6% at 700 °C for 40 minutes.*

**Keywords:** Lithium,  $\beta$ -spodumen, schist mica, natrium sulphat

## 1. PENDAHULUAN

Litium merupakan suatu elemen yang digunakan dalam banyak aplikasi seperti karet, keramik dan baterai. Lebih dari beberapa tahun belakangan ini, kegunaan litium pada produksi baterai telah meningkat tajam dalam pasar global. Berdasarkan Guthern Martin [1], lebih dari 30% konsumsi litium secara keseluruhan digunakan untuk baterai pada tahun 2015 dan sejak tahun 2000 konsumsi litium meningkat sekitar 20% setiap tahunnya. Untuk dapat memenuhi pasar global pada baterai litium untuk kendaraan listrik dan peralatan elektronik, litium menjadi sebuah elemen yang penting untuk dikembangkan. Keuntungan litium yang membuatnya menjadi komponen penting untuk baterai adalah litium mempunyai potensial reduksi standar yang sangat negatif dan densitasnya rendah [2]. Hal ini membuat baterai menjadi ringan dan dapat menyimpan energi dalam jumlah besar. Terdapat 3 jenis bahan baku yang dapat digunakan untuk ekstraksi litium yaitu *brine water*, lumpur dan batuan [3].

Spodumen adalah mineral yang paling banyak digunakan sebagai sumber litium karena kadar  $\text{Li}_2\text{O}$ -nya mencapai 8% [4]. Spodumen mempunyai struktur monoklinik dan termasuk ke dalam kelompok piroksen [5]. Tiga perubahan fasa spodumen yang disebabkan oleh temperatur yaitu  $\alpha$ -spodumen yang mempunyai struktur monoklinik pada temperatur *ambient*,  $\beta$ -spodumen yang mempunyai struktur tetragonal pada temperatur  $> 800^\circ\text{C}$  dan  $\gamma$ -spodumen yang mempunyai struktur heksagonal pada temperatur yang lebih tinggi [5]. Fasa spodumen harus dirubah dari  $\alpha$ -spodumen menjadi  $\beta$ -spodumen karena  $\beta$ -spodumen mempunyai porositas yang membuatnya menjadi lebih reaktif jika dibandingkan dengan  $\alpha$ -spodumen sehingga litium dapat dilakukan pelindian dengan mudah [5]. Metode yang dapat digunakan untuk merubah fasa adalah dengan proses pemanasan seperti pemanggangan.

Nasim [6] pada tahun 2016 melakukan percobaan dengan proses pemanasan dalam sebuah *muffle furnace* untuk merubah fasa spodumen pada batuan di tambang Greenbushes, Western Australia dan hasilnya adalah pada rentang  $950$  dan  $1100^\circ\text{C}$  dalam waktu pemanasan yang lebih lama  $\alpha$ -spodumen berubah secara keseluruhan menjadi  $\beta$ -spodumen. Chili, Bolivia, Argentina diketahui sebagai negara yang memiliki cadangan *brine water* berlimpah sedangkan USA, Rusia dan Cina mempunyai mineral berlimpah yang mengandung litium [7]. Pada sisi yang lain, ketersediaan bahan baku litium masih belum diketahui sehingga hal ini menjadi kesempatan untuk melakukan penelitian mengenai potensi

mineral litium Indonesia menjadi senyawa kimia litium yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan aktif baterai litium. Tujuan dari penelitian ini adalah menginvestigasi keberadaan spodumen di dalam batuan sekismika Indonesia, mengetahui pengaruh temperatur dekomposisi terhadap perubahan fasa spodumen di dalam batuan sekismika, menghitung persen ekstraksi litium dari proses pelindian  $\beta$ -spodumen hasil dekomposisi batuan sekismika. Penelitian ini difokuskan pada proses pemanggangan yang dilakukan menggunakan *furnace carbolite*. Media pelindian yang digunakan untuk mengetahui persen ekstraksi litium yaitu akuades.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

Sampel batuan yang digunakan sebagai bahan baku litium adalah sekismika dari Kebumen, Jawa Tengah, Indonesia dengan kadar awal litium  $3,14$  ppm. Tahapan percobaan adalah batuan sekismika dihancurkan terlebih dahulu menggunakan *disc mill* dan diayak sehingga menghasilkan serbuk sekismika dengan fraksi ukuran  $-100$  mesh. Natrium sulfat digunakan sebagai aditif dalam proses pemanasan yaitu pemanggangan untuk mendekomposisi batuan sekismika menjadi  $\beta$ -spodumen yang mudah larut dalam pelarut. Sekismika dan natrium sulfat dicampurkan dengan perbandingan  $1 : 1,5$  (g/g), kemudian dilakukan proses pemanggangan. Proses pemanggangan dilakukan di *furnace carbolite* pada temperatur  $650$ ,  $700$ ,  $750$  dan  $850^\circ\text{C}$  selama  $20$ ,  $40$  dan  $60$  menit. Penentuan variabel temperatur tersebut berdasarkan hasil analisis STA (*simultaneous thermal analysis*) pada campuran sekismika dan natrium sulfat dengan rasio  $1 : 1,5$  (g/g).

Proses pelindian dilakukan pada setiap hasil pemanggangan untuk mengetahui atau menguji pengaruh fasa yang terbentuk terhadap jumlah litium yang dapat diekstraksi menggunakan akuades setelah pemanggangan. Akuades digunakan sebagai media pelindian supaya dapat meminimalisir penggunaan asam sehingga tidak menyebabkan terjadinya permasalahan lingkungan dan mempunyai nilai ekonomis tinggi. Perbandingan padatan dan cairan yang digunakan pada proses pelindian adalah  $1 : 10$  (g/mL). Waktu proses pelindian dilakukan selama  $1$  jam dengan kecepatan pengadukan  $500$  rpm. Kemudian dilakukan proses penyaringan untuk memisahkan filtrat dan residu. Sebelum dilakukan proses pemanggangan, sekismika telah dianalisis menggunakan ICP-OES (*induction couple plasma-optical emission spectroscopy*) untuk mengetahui komposisi kimia dan XRD (*x-ray diffraction*) untuk menentukan fasa yang terbentuk dari produk dekomposisi. Analisis komposisi, temperatur

reaksi dan senyawa yang terbentuk dapat dilihat pada bagian 3. Hasil dari proses pemanggangan dianalisis menggunakan XRD, SEM (*scanning electron microscopy*) dan ICP-OES untuk mengetahui perubahan fasa, morfologi dan ukuran partikel. Sedangkan filtrat dari proses pelindian dianalisis menggunakan ICP-OES untuk mengetahui kadar litium yang dapat diekstraksi oleh akuades. Parameter dari proses pemanggangan dalam penelitian ini diberikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter pada proses pemanggangan

No	Aditif	Perbandingan aditif dan sekismika (gram)	T (°C)	t (menit)
1				20
2			650	40
3				60
4				20
5	Natrium sulfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,5 : 1	700	40
6				60
7				20
8			750	40
9				60
10				20
11			850	40
12				60

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1 Sekismika sebagai Sumber Litium

Komposisi kimia sampel sekismika sebagai bahan baku litium diberikan pada Tabel 2.

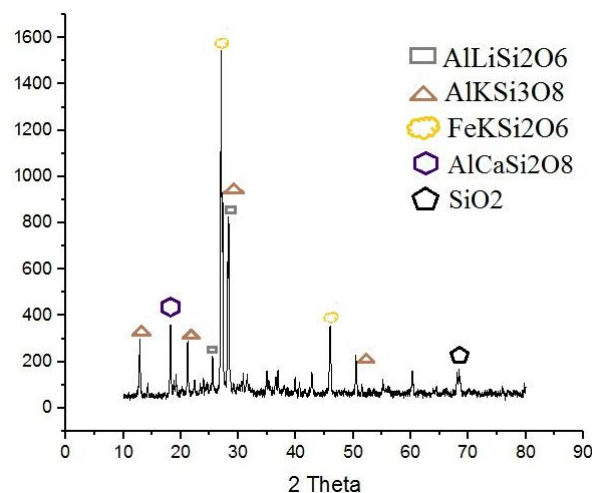
Tabel 2. Komposisi batuan sampel sekismika yang digunakan dalam penelitian

No	Elemen	Konsentrasi (%)
1	Al	1,03
2	Si	0,06
3	Fe	1,71
4	Na	0,07
5	Mg	0,58
6	Ca	0,84
7	K	0,2
8	Li	0,006

Berdasarkan Tabel 2, elemen yang paling dominan dalam batuan sekismika adalah Fe, Al, dan Ca berturut-turut yaitu 1,71%, 1,03% dan 0,84%. Sedangkan elemen minor yang terdapat dalam batuan tersebut adalah litium. Kadar litium pada batuan sekismika Kebumen adalah berkisar 0,006%. Indikasi ini cukup menguntungkan karena hingga saat ini penelitian khususnya elemen litium di Indonesia belum dikembangkan. Penelitian saat

ini masih difokuskan pada elemen kadar tinggi yang terdapat di dalam bijih, sedangkan elemen kadar rendah hampir diabaikan. Padahal, elemen kadar rendah ini apabila ditingkatkan konsentrasinya akan bernilai ekonomis yang tinggi karena dapat mengurangi impor bahan baku khususnya senyawa kimia litium. Senyawa tersebut merupakan bahan baku dalam pembuatan bahan aktif baterai litium (katoda, anoda dan elektrolit) yang saat ini menjadi *trend* untuk pengembangan mobil listrik nasional.

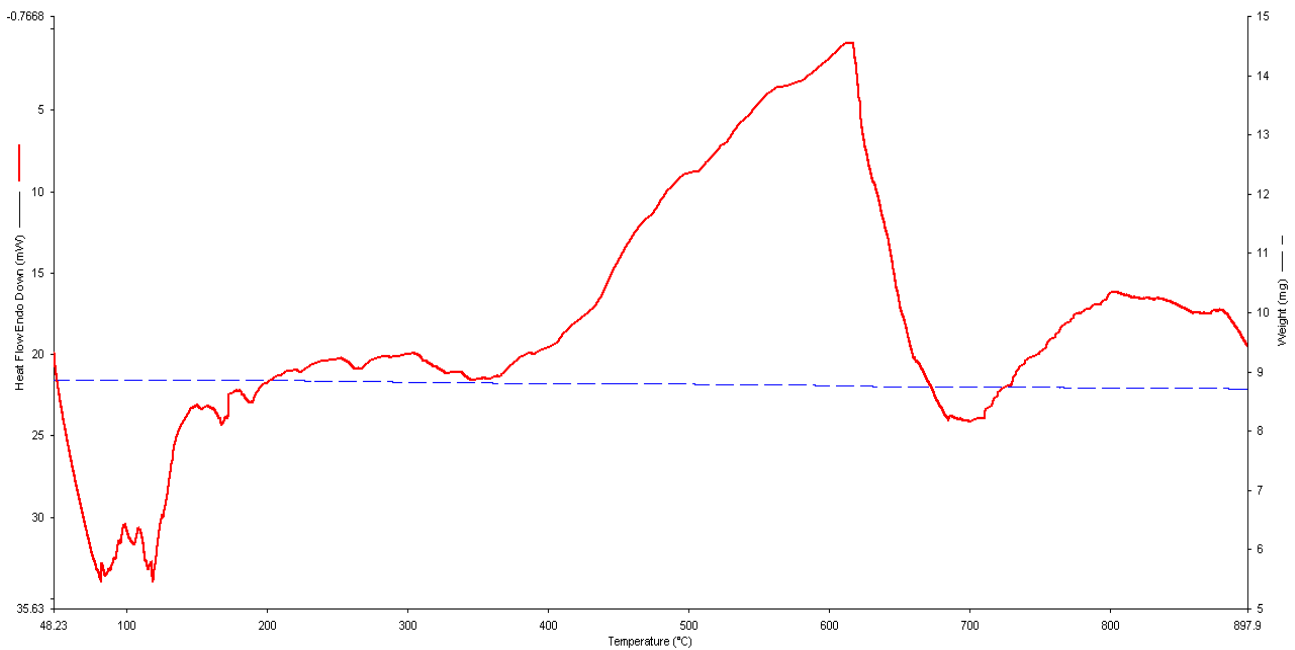
Kadar litium yang rendah pada batuan disebabkan karena litium jarang ditemukan secara bebas di alam namun litium sering berasosiasi dengan elemen lainnya [3]. Tabel 2 di atas juga menunjukkan adanya kandungan alumunium, potassium, silika dan besi dalam batuan sekismika. Hal ini mengindikasikan bahwa mineral spodumen (AlLiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) terkandung di dalam batuan sekismika. Untuk membuktikan atau mengkonfirmasi lebih lanjut dilakukan analisis XRD. Hasil analisis XRD dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola XRD pada batuan sekismika

Berdasarkan Gambar 1, terindikasi beberapa fasa yang terkandung di dalam batuan sekismika yaitu AlLiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, AlKSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, SiO<sub>2</sub>, AlCaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dan FeKSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Pola XRD ini juga sekaligus mengkonfirmasi analisis ICP-OES bahwa sekismika mempunyai alumunium dan besi sebagai penyusun dasar senyawanya. Litium di dalam sekismika berikatan dengan alumunium dan silika untuk membentuk AlLiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Seperti yang dijelaskan dalam prosedur percobaan bahwa sebelum dilakukan proses pemanggangan atau dekomposisi, campuran sekismika dan aditif Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> perlu dilakukan analisis STA untuk mengetahui sifat *thermal* sampel terhadap kenaikan temperatur.



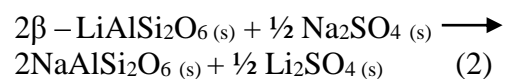
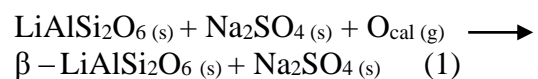
Gambar 2. Hasil analisis panas batuan sekismika dengan STA

Pada Gambar 2 terlihat perubahan entalpi pembentukan senyawa yang signifikan yang menunjukkan adanya reaksi endotermik pada temperatur reaksi antara 680-710 °C dalam campuran sekismika dan natrium sulfat. Oleh sebab itu berdasarkan hasil analisis STA ini maka temperatur percobaan yang digunakan pada percobaan pemanggangan adalah dalam rentang 650-850 °C untuk mengetahui temperatur mulai terbentuknya fasa  $\beta$ -spodumen.

### 3.2 Proses Pemanggangan

Metode asam (*sulfation*) dalam proses pemanggangan merupakan salah satu teknik yang paling umum digunakan untuk mengekstraksi litium dari spodumen. Hal ini dapat terjadi karena dengan metode asam akan menghasilkan  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  yang berdasarkan kelarutannya (Tabel 3) mempunyai kestabilan tinggi dalam larutan [2]. Aditif yang biasa digunakan ketika melakukan proses pemanggangan mineral spodumen dengan metode asam adalah dengan garam alkali ataupun alkali sulfat. Namun, dalam proses pemisahan unsur litium dari mineral spodumen lebih efektif ketika menggunakan garam alkali sulfat [8]. Jenis garam alkali sulfat yang biasa digunakan yaitu natrium sulfat dan kalium sulfat. Namun, aditif yang paling sering digunakan adalah natrium sulfat karena proses pemanggangan dengan kalium sulfat akan membutuhkan temperatur yang lebih tinggi sedangkan silika akan mengalami penguraian pada temperatur yang lebih tinggi dan proses ekstraksi litium akan terhambat efek dari reaksi yang disebabkan oleh terurainya silika [4].

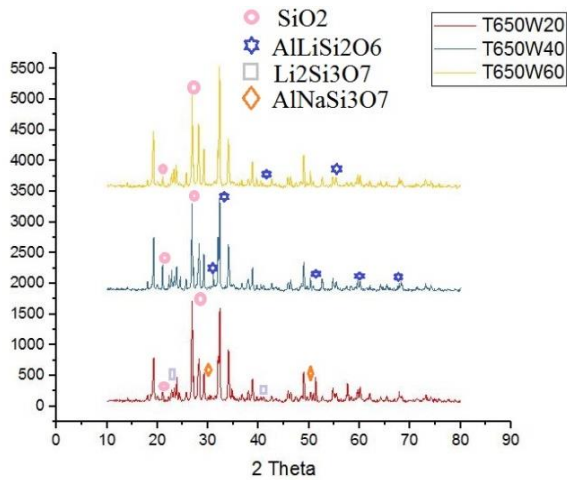
Hal yang terjadi setelah dilakukan proses pemanggangan adalah fasa  $\alpha$ -spodumen ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) yang mempunyai struktur kristal monoklinik berubah menjadi fasa  $\beta$ -spodumen yang mempunyai struktur kristal tetragonal. Selama perubahan fasa, atom litium masuk ke dalam rongga yang mempunyai struktur tetragonal. Dengan demikian maka terjadi peningkatan volume sel serta kadar litium dan  $\beta$ -spodumen dihasilkan setelah proses pemanggangan yang dilakukan mempunyai properti perubahan kation [2]. Setelah dilakukan pemanggangan sekismika dengan natrium sulfat, akan membentuk litium sulfat yang disebabkan oleh adanya proses pertukaran ion, atom natrium dari natrium sulfat akan menggantikan litium untuk membentuk litium sulfat [2]. Kemungkinan reaksi yang terjadi pada proses pemanggangan sebagai berikut :



Tabel 3. Kelarutan garam litium dalam larutan (g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) [2]

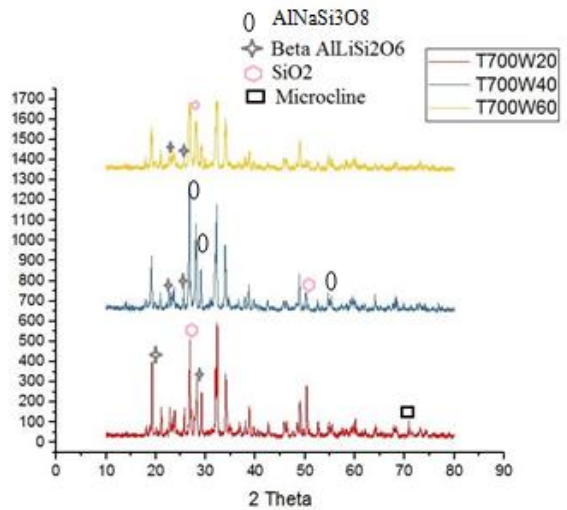
	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	1,54	1,33	1,17	1,01	0,85	0,72
$\text{LiCl}$	69,2	83,5	89,2	98,4	112	128
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	36,1	34,8	33,7	32,6	31,4	-
$\text{LiHCO}_3$	5,80	5,74	-	-	-	-

Pola XRD pada batuan sekismika dapat dilihat pada Gambar 3 s. d Gambar 6.

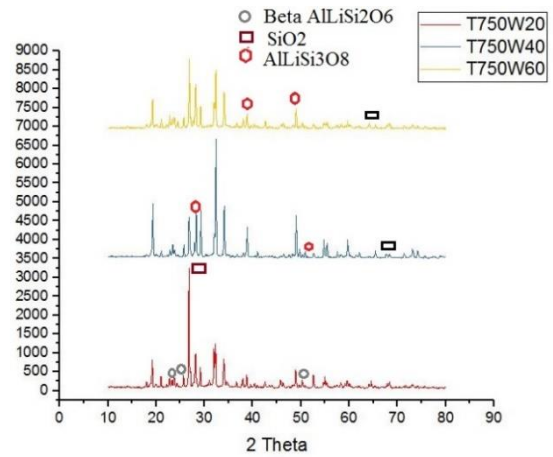


Gambar 3. Pola XRD dari batuan sekismika, Kebumen setelah dipanggang pada 650 °C selama 20, 40 dan 60 menit

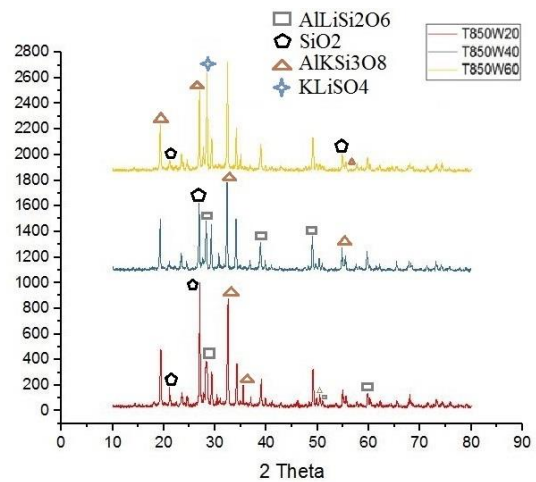
Gambar 3 menunjukkan bahwa proses pemanggaan pada 650 °C selama 20, 40 dan 60 menit menyebabkan terbentuknya fasa – fasa lain terbentuk SiO<sub>2</sub>, AlLiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> dan AlNaSi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Namun, fasa β-spodumen belum terbentuk pada temperatur ini.



Gambar 4. Pola XRD dari batuan sekismika, Kebumen setelah dipanggang pada 700 °C selama 20, 40 dan 60 menit

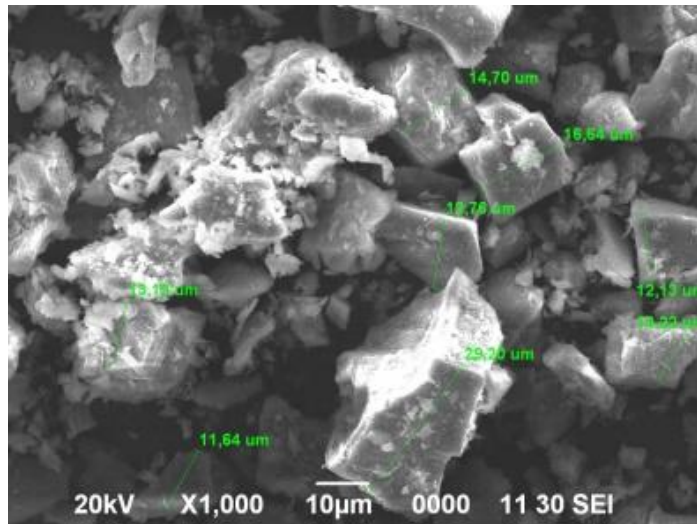


Gambar 5. Pola XRD dari sampel batuan sekismika, Kebumen setelah dipanggang pada 750 °C selama 20, 40 dan 60 menit

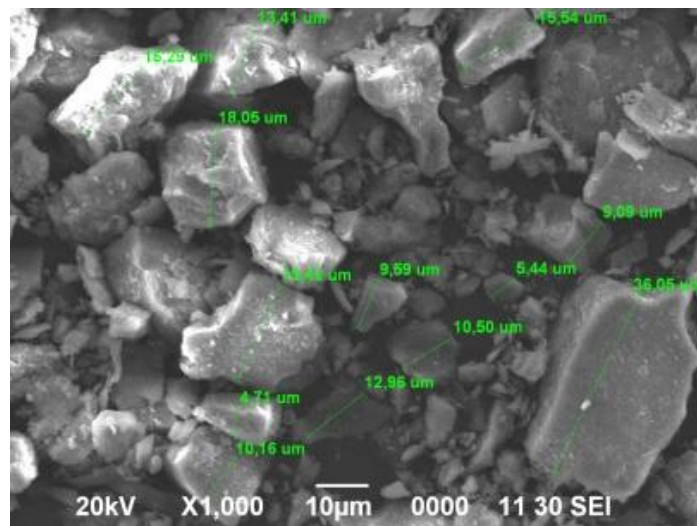


Gambar 6. Pola XRD dari sampel batuan sekismika, Kebumen setelah dipanggang pada 850 °C selama 20, 40 dan 60 menit

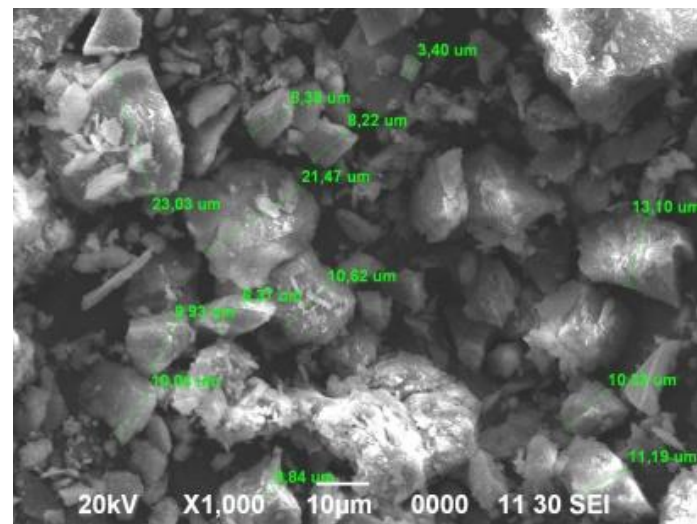
Menurut Gambar 3-6, fasa β-spodumen mulai terbentuk ketika proses pemanggaan dilakukan pada temperatur 700 °C selama 20 menit namun fasa tersebut tidak terbentuk lagi ketika temperatur pemanggaan 750 °C dan waktu pemanggaan 40 menit. Fenomena ini sesuai dengan analisis STA yaitu temperatur reaksi antara batuan sekismika dan natrium sulfat ketika dipanggang berada di sekitar temperatur 700 °C. Hal tersebut tidak jauh berbeda dengan yang diperoleh oleh Nasim [6] ketika melakukan penelitian mengenai perubahan konsentrat spodumen dari Greenbushes dengan proses kalsinasi pada tahun 2016 yaitu fasa β-spodumen terbentuk selama 30 menit pada temperatur 950 °C. Beberapa pengotor pada batuan sekismika Kebumen ini juga terdeteksi oleh analisis XRD seperti SiO<sub>2</sub> (quartz), AlNaSi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (albite), AlKSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (feldspar) and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (microcline). Analisis visual pada pembentukan fasa β-spodumen terlihat pada Gambar 7 hasil pencitraan dengan SEM.



(a)



(b)



(c)

Gambar 7. Analisis SEM hasil pemanggangan pada  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 20, 40 dan 60 menit

Gambar 7 menunjukkan bahwa sampel hasil pemanggangan pada  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 20, 40 dan 60 menit mempunyai bentuk-bentuk kristal yang

heterogen. Gambar di atas juga menunjukkan bahwa proses pemanggangan akan mengurangi ukuran partikel. Partikel-partikel tersebut

mempunyai ukuran masing-masing yaitu 15,06  $\mu\text{m}$ , 13,939  $\mu\text{m}$  dan 11,225  $\mu\text{m}$  ketika batuan sekismika dilakukan proses pemanggangan pada temperatur 700 °C selama 20, 40 dan 60 menit secara berurutan.

Pengurangan ukuran partikel sampel hasil pemanggangan disebabkan pada temperatur 700 °C terbentuk fasa  $\beta$ -spodumen [6]. Hal tersebut dapat terjadi karena dalam pembentukan fasa  $\beta$ -spodumen akan menyebabkan sel menjadi bertambah besar dan dengan demikian tekanan internal mengalami peningkatan sehingga partikel di dalam mineral tersebut akan berubah bentuk [6]. Tekanan internal tersebut disebabkan oleh ekspansi volumetrik dan menyebabkan partikel aslinya menjadi rusak sehingga terjadi pengurangan ukuran partikel.

### 3.3 Proses Pelindian

Setiap hasil pemanggangan dilakukan proses pelindian dengan akuades untuk mengetahui pengaruh fasa yang terbentuk dalam sekismika terhadap ekstraksi litium dan mengetahui persen ekstraksi litium tertinggi yang diperoleh dalam proses pelindian. Kadar litium yang berhasil diekstraksi melalui proses pelindian dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil pelindian pada setiap sampel pemanggangan

No	Waktu panggang (menit)	T (°C)	Kadar awal (ppm)	Konsentrasi Li terlarut (ppm)	% Ekstraksi litium
1	20	650	0,20	0,10	25,55
2		700	0,30	0,23	38,21
3		750	0,23	0,28	62,01
4		850	0,40	0,25	31,69
1	40	650	0,28	0,14	25,31
2		700	0,33	0,46	70,64
3		750	0,28	0,24	42,40
4		850	0,52	0,41	39,07
1	60	650	0,28	0,09	16,24
2		700	0,36	0,43	60,12
3		750	0,29	0,22	36,90
4		850	0,52	0,42	40,74

Berdasarkan hasil percobaan yang disajikan pada Tabel 4, terlihat bahwa persen ekstraksi litium tertinggi diperoleh pada proses pelindian selama 1 jam dengan perbandingan padatan dan cairan 1 : 10 (g/mL) yaitu sebesar 70,6%. Nilai persen ekstraksi tersebut diperoleh ketika sampel dilakukan proses pemanggangan pada temperatur 700 °C selama 40 menit. Data hasil percobaan pada Tabel 4 di atas juga menunjukkan bahwa nilai persen ekstraksi litium pada temperatur dan waktu pemanggangan yang menghasilkan fasa  $\beta$ -spodumen lebih tinggi jika dibandingkan pada temperatur dan waktu pemanggangan yang tidak menghasilkan fasa  $\beta$ -spodumen. Hal ini dapat dilihat pada temperatur 750 °C dan waktu 20 menit yang menghasilkan persen ekstraksi Li sebesar 62,01% ketika dilakukan pemanggangan pada temperatur 750 °C dan waktu 40 menit yang menghasilkan persen ekstraksi 42,401%.

Fenomena ini membuktikan bahwa ekstraksi Li lebih mudah dilakukan dari bijih spodumen dengan fasa dominannya adalah fasa beta. Oleh sebab itu, ekstraksi litium dari spodumen membutuhkan perubahan menjadi  $\beta$ -spodumen karena fasa  $\alpha$ -spodumen merupakan fasa yang relatif padat dan kurang reaktif sedangkan fasa  $\beta$ -spodumen merupakan material berporos yang mempunyai area permukaan lebih besar dan jauh lebih reaktif dibandingkan dengan fasa  $\alpha$ -spodumen [5]. Perbandingan antara litium dengan pengotor-pengotor yang ada di dalam batuan sekismika pada kondisi awal dapat dilihat pada Tabel 5. Sedangkan perbandingan antara litium dengan pengotor-pengotor yang ada di dalam batuan sekismika yang dipengaruhi oleh proses pelindian dapat dilihat pada Tabel 6 dan 7.

Tabel 5. Perbandingan konsentrasi litium dengan unsur-unsur pengotor yang ada di batuan sekismika pada kondisi awal

Perbandingan	Nilai
Li/Al	0,006
Li/Fe	0,004
Li/Si	0,112
Li/Ca	0,007
Li/Na	0,088
Li/Mg	0,01
Li/K	0,031

Tabel 6. Perbandingan konsentrasi litium dengan unsur-unsur pengotor yang tidak larut oleh akuades setelah proses pelindian

No	t (menit)	T (°C)	Li/Mg	Li/Al	Li/Fe	Li/Si
1	20	650	0,03	3,98	149,98	0,01
2		700	0,09	0,42	6,01	0,28
3		750	0,09	2,32	27,69	0,19
4		800	0,04	2,29	22,64	0,25
5		850	0,01	4,63	19,76	0,71
1	40	650	0,06	0,18	1,58	0,03
2		700	0,12	1,35	155,18	0,79
3		750	0,09	3,54	15,74	0,24
4		800	0,23	0,42	3,50	0,52
5		850	0,01	9,25	86,69	3,82
1	60	650	1,45	0,39	10,27	0,61
2		700	0,12	1,36	119,09	0,62
3		750	0,06	5,30	41,22	0,56
4		800	0,30	0,46	10,58	1,00
5		850	0,01	11,04	217,97	0,30

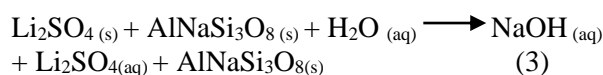
Tabel 7. Perbandingan konsentrasi litium dengan unsur-unsur pengotor yang larut oleh akuades setelah proses pelindian

No	t (menit)	T (°C)	Li/K	Li/Ca	Li/Na
1	20	650	0,004	0,002	4,8.10 <sup>-5</sup>
2		700	0,005	0,005	0,0002
3		750	0,003	0,006	0,0002
4		800	0,003	0,004	0,0001
5		850	0,002	0,006	0,0002
1	40	650	0,004	0,003	7,9.10 <sup>-5</sup>
2		700	0,005	0,01	0,0004
3		750	0,003	0,005	0,0002
4		800	0,01	0,01	8,1.10 <sup>-5</sup>
5		850	0,002	0,01	0,0003
1	60	650	0,015	0,10	0,0004
2		700	0,004	0,01	0,0004
3		750	0,003	0,01	0,0001
4		800	0,01	0,01	0,0001
5		850	0,002	0,01	0,0003

Seperti yang ditampilkan pada Tabel 5, 6 dan 7 terdapat unsur-unsur pengotor yang tidak larut dengan akuades dan tertinggal di dalam residu yaitu Al, Fe, Si dan Mg. Hal ini ditunjukkan dengan adanya peningkatan nilai antara Li/Al, Li/Fe, Li/Si dan Li/Mg pada kondisi awal dan setelah dilakukan proses pelindian. Pada sisi yang lain, terdapat unsur-unsur pengotor yang larut dengan akuades yaitu K, Ca dan Na. Kondisi ini dibuktikan dengan adanya penurunan nilai antara Li/K, Li/Ca dan Li/Na pada kondisi awal dan setelah dilakukan proses pelindian.

Peristiwa ini terjadi disebabkan oleh nilai kelarutan tiap-tiap unsur terhadap larutan yang berbeda-beda. Na di dalam garam natrium terbentuk sebagai ion Na<sup>+</sup> serta bersifat larut dalam air. Sama halnya dengan Na, elemen K di dalam

garam kalium terbentuk sebagai ion K<sup>+</sup> dan juga bersifat larut dalam air. Elemen lain yang memiliki kelarutan yang tinggi di dalam air adalah kalsium (Ca) yang mana di dalam larutan encer, kalsium akan terbentuk sebagai Ca<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> [9]. Oleh sebab itu ketika melakukan proses pelindian batuan sekismika dengan akuades, Na, Ca dan K ikut larut ke dalam filtrat. Dengan demikian, kemungkinan reaksi yang terjadi pada proses pelindian sebagai berikut :



Meskipun selektivitas proses pelindian terhadap pengotor di batuan sekismika yaitu elemen Al dan Fe tinggi pada temperatur pemanggangan 850 °C dan waktu 60 menit, namun persen ekstraksi Li dalam produk dekomposisi tersebut lebih rendah jika dibandingkan dengan temperatur pemanggangan 700 °C dan waktu 40 menit. Rendahnya persen ekstraksi Li pada temperatur pemanggangan 850 °C dan waktu 60 menit disebabkan oleh adanya senyawa LiKSO<sub>4</sub> yang terdeteksi oleh analisis XRD pada produk pemanggangan (Gambar 6). Hal ini dapat terjadi karena LiKSO<sub>4</sub> merupakan salah satu produk senyawa Li hasil dari proses dekomposisi yang mempunyai sifat kelarutan rendah dalam air. Sehingga dengan adanya senyawa ini dalam suatu sampel dapat mengontrol pelepasan elemen Li ke dalam akuades [10].

#### 4. KESIMPULAN

Untuk dapat melakukan proses pelindian litium menggunakan batuan dengan mineral spodumen dibutuhkan suatu proses perubahan fasa α-spodumen. Perubahan tersebut dapat terjadi ketika dilakukan proses pemanggangan pada temperatur 700 °C selama 20 menit. Pembentukan fasa β-spodumen dalam batuan sekismika dari Kebumen, Jawa Tengah Indonesia diperoleh ketika melakukan proses pemanggangan dengan bantuan aditif natrium sulfat pada temperatur 700 °C dan waktu 20 menit. Namun, semakin tinggi temperatur yang diberikan maka fasa tersebut tidak terbentuk. Sedangkan persen ekstraksi tertinggi diperoleh ketika proses pemanggangan dilakukan pada temperatur 700 °C dan waktu 40 menit yaitu 70,6%.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada INSINAS program dari Kementerian Riset dan Teknologi yang telah membiayai penelitian ini sehingga dapat terlaksana dengan baik. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada teknisi



P2MM LIPI yang juga ikut membantu dalam penelitian ini yaitu Bapak Muhammad Yahya.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. Martin, L. Rentsch, M. Hack, dan M. Bertau, "Lithium market research-global supply, future demand and price development," *Energy Storage Materials*, vol. 6, pp. 171-179, 2016.
- [2] P. K. Choubey, M. Kim, R. R. Srivastava, J. Lee, dan J. 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] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium : A review," *Separation and Purification Technology*, vol.172, pp. 388-403, 2016.
- [4] N. K. Salakjani, A. N. Nikoloski, dan P. Singh, "Mineralogical transformations of spodumene concentrate from greenbushes, western australia. Part 2 : Microwave heating," *Minerals Engineering*, vol. 100, pp. 191-199, 2016.
- [5] O. Peltosaari, P. Tanskanen, E. Heikkinen, dan T. Fabritius, " $\alpha$ - $\gamma$ - $\beta$  phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces," *Minerals Engineering*, vol. 82, pp. 54-60, 2015.
- [6] N. K. Salakjani, P. Singh, dan A. N. Nikoloski, "Mineralogical transformations of spodumene concentrate from greenbushes, western australia. Part 1 : Conventional heating," *Minerals Engineering*, vol. 98, pp. 71-79, 2016.
- [7] J. W. An, D. J. Kang, K. T. Tran, M. J. Kim, T. Lim, dan T. Tran, "Recovery of lithium from uyuni salar brine," *Hydrometallurgy*, vol. 117-118, pp. 64-70, 2012.
- [8] Rohib, "Studi ekstraksi litium dari mineral sugilite dengan metode *roasting* menggunakan kalium sulfat dan pelindian air," Skripsi: Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia, 2013.
- [9] G. Svehla dan A. Vogel, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, 7th ed. Longman Singapore Publisher (Pte) Ltd. 1997.
- [10] V. T. Luong, D. Jun, J. Woong, D. Anh, M. Jun, dan T. Tran, "Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite," *Hydrometallurgy*, vol. 141, pp. 8-16, 2014.





## SINTESIS $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ DENGAN METODE *SOLID STATE REACTION* DAN *HYDROTHERMAL*

Etty Marti Wigayati\*, Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Fisika - LIPI

Gedung 422 Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15310

\*Email: [etty001@lipi.go.id](mailto:etty001@lipi.go.id)

Masuk Tanggal : 29-05-2018, revisi tanggal : 01-08-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-08-2018

### Intisari

Telah dilakukan sintesis senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  melalui metode SSR (*solid state reaction*) dan metode HT (*hydrothermal*). Bahan awal yang dipergunakan adalah  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{MnO}_2$  untuk metode *solid-state reaction*, dengan temperatur kalsinasi 700 °C dan temperatur sintering 900 °C. Sedangkan untuk metode *hydrothermal* bahan yang dipergunakan adalah  $\text{LiOH}$  dan  $\text{MnO}_2$ , pada temperatur 200 °C selama 90 jam.  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang terbentuk akan dipergunakan sebagai katoda pada baterai *lithium-ion*. Dari pola difraksi XRD (*x-ray diffraction*) menunjukkan bahwa pada sintesis dengan metode SSR, fasa yang terbentuk menyerupai fasa  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  dengan struktur kubik spinel dan FCC (*face centered cubic*)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Hasil analisis sampel metode HT menunjukkan bahwa terbentuk fasa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan struktur kubik spinel dan fasa  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Observasi dengan TEM (*transmission electron microscopy*) memperlihatkan bahwa sampel yang disintesis dengan metode sintesis SSR memiliki bentuk kristalit struktur spinel menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang, sedangkan sampel yang disintesis dengan metode sintesis HT membentuk *multiwalled ring*. Hasil analisis SEM (*scanning electron microscopy*) menunjukkan bahwa morfologi partikel berbentuk pipih memanjang, dengan sebaran yang homogen. Dari analisis PSA (*particle size analyzer*) dapat diketahui bahwa untuk sampel yang dibuat dengan metode SSR mempunyai ukuran partikel 1278,3 nm, sedangkan sampel yang diproduksi oleh metode HT berukuran partikel 643,7 nm. Uji baterai dengan katoda  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  mempergunakan *battery cycler* ditunjukkan oleh kurva siklus voltametrik, yang memperlihatkan adanya proses oksidasi dan reduksi. Hasil pengukuran *charge-discharge* memperlihatkan bahwa, senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang disintesis melalui SSR, kapasitas *charge* dan *discharge* berturut-turut sebesar 86,63 mAh/g dan 85,98 mAh/g. Kedua nilai kapasitas ini lebih tinggi dari pada kapasitas *charge* dan *discharge* (66,7 mAh/g dan 59,8 mAh/g) pada sampel  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (HT).

**Kata Kunci:**  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , metoda *solid state reaction*, metoda *hydrothermal*

### Abstract

$\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  as cathode on Lithium ion battery has been synthesized by SSR (*solid state reaction*) and HT (*hydrothermal*) methods. The starting materials used were  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{MnO}_2$  for SSR method, with a calcination temperature of 700 °C and a sintering temperature of 900 °C. For the HT method, the starting materials used were  $\text{LiOH}$  and  $\text{MnO}_2$ , at temperature of 200 °C for 90 hours duration. XRD (*x-ray diffraction*) pattern of SSR sample shows that spinel cubic structure of  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  and FCC (*face centered cubic*) structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  occurs. For the HT sample, the phases that were formed are spinel cubic structure of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . We can see from the TEM (*transmission electron spectroscopy*) images, the sample which was synthesized by SSR method, the crystallite of spinel structure resembles to that of elongated multi-walled nanofiber, while the sample fabricated by HT method formed a multi-walled ring. The SEM (*scanning electron microscopy*) images show that most of the particles have both elongated and roundish ellipsoidal morphology and also distributed homogeneously. From the PSA (*particle size analyzer*) it can be seen that the sample synthesized by SSR method has particle size of 1278.3 nm, while the sample produced by HT method has particle size of 643.7 nm. Results of cathode battery test of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  with the use of battery cycler are shown in the cyclic voltammetry curve which provides information on oxidation-reduction reactions. The charge-discharge measurement result shows that for  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (SSR), the charge and discharge capacity are 86.63 mAh/g and 85.98 mAh/g, respectively. These values are higher than those of  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sample fabricated by HT method which has charge capacity of 66.7 mAh/g and discharge capacity of 59.8 mAh/g.

**Keywords:**  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , *solid state reaction method*, *hydrothermal method*

## 1. PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi dalam komputer, telepon seluler pintar, kamera digital dan kendaraan listrik menimbulkan peningkatan permintaan dalam penggunaan baterai sekunder Li-ion. Salah satu bahan aktif katoda baterai Li-ion yang prospektif adalah litium mangan oksida yang memiliki karakteristik profil dengan tegangan (*voltage*) yang sangat bagus, harga relatif murah dan aman bagi lingkungan dibandingkan dengan penggunaan material  $\text{LiCoO}_2$  dan  $\text{LiNiO}_2$ , sehingga sangat banyak digunakan pada aplikasi baterai sekunder Li-ion [1]-[4].

Senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  merupakan bahan baterai yang banyak dipergunakan sebagai bahan katoda untuk baterai primer dan baterai litium yang *rechargeable*. Selain itu,  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  juga dianggap paling berpotensi untuk bahan katoda pada generasi selanjutnya dari baterai litium karena ketersediaan bahan baku yang melimpah. Sifat elektrokimia  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sangat ditentukan struktur kristal dan morfologi oksidanya [4].

Litium mangan oksida memiliki sifat stabilitas kimia yang tinggi dan ekstraksi  $\text{Li}^+$  secara *topotactical*. Litium mangan oksida spinel dapat disintesis dengan berbagai cara, seperti *solid-state*, sol-gel, HT (*hydrothermal*) dan *spray-pyrolysis* [5]-[9]. Metode HT memiliki banyak keuntungan seperti kemurnian dan homogenitas produk yang tinggi, temperatur sintering yang lebih rendah, kebutuhan energi yang lebih rendah, waktu reaksi cepat, serta untuk pertumbuhan kristal dengan modifikasi polimorfik [10]. Menurut Jiang, dkk. [8] dengan metode *hydrothermal* dapat menghasilkan litium mangan oksida spinel berukuran nanopartikel.

Sintesis senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dipengaruhi oleh berbagai hal seperti jenis prekursor, metode sintesis, temperatur kalsinasi, durasi (waktu kalsinasi), komposisi mol antara prekursor dan bahan pengendap. Jenis prekursor yang baik akan mempengaruhi hasil kristal yang terbentuk [11]. Metode yang digunakan bertujuan untuk mendapatkan senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan fasa geometri yang paling stabil sehingga dapat diaplikasikan sebagai bahan baterai yang dapat digunakan untuk sumber energi alternatif di masa depan. Untuk mendapatkan kristal murni  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dilakukan kalsinasi pada temperatur tertentu sehingga ada perbedaan struktur kristal  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang terbentuk.

Senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sudah banyak dibuat dengan metode SSR (*solid-state reaction*), namun memiliki banyak kekurangan seperti tidak homogen, bentuk tidak teratur dan ukuran partikel yang besar [7]. Umumnya  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$

berukuran agak besar dan biasanya memiliki konduktivitas elektrik yang rendah. Oleh karena itu banyak dikembangkan metode lain untuk mengatasi masalah tersebut, salah satunya adalah dengan menggunakan metode *hydrothermal* yang memiliki beberapa keuntungan seperti homogenitas, kemurnian, temperatur *sintering* yang lebih rendah dan hasil berukuran nanopartikel [12].

Sintesis *hydrothermal* secara umum dapat didefinisikan sebagai metode sintesis suatu kristal yang sangat ditentukan oleh kelarutan suatu mineral dalam air yang bersuhu (temperatur maksimum pada alat 400 °C) dan bertekanan tinggi (tekanan maksimum pada alat 400 Bar). Proses pelarutan dan pertumbuhan kristalnya dilakukan dalam tabung *autoclave*, yaitu berupa suatu wadah terbuat dari baja yang tahan pada suhu dan tekanan tinggi. Pertumbuhan kristal terjadi karena adanya gradien temperatur yang diatur sedemikian rupa sehingga pada bagian yang lebih panas akan terjadi reaksi larutan, sedangkan pada bagian yang lebih dingin terjadi proses supersaturasi dan pengendapan kristal [13].

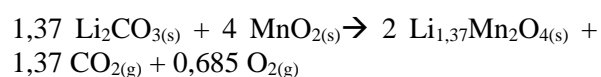
Sintesis  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan metode HT pada umumnya dilakukan di dalam *autoclaves* tipe *morey*. Kelebihan dari alat ini adalah menggunakan teflon sebagai reaktor. Kondisi sintesis dapat dilakukan pada rentang temperatur di bawah 200 °C dan tekanan di bawah 100 bar ( $T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P < 100 \text{ bar}$ ). Penggunaan teflon membantu untuk mengoptimalkan kemurnian dan homogenitas  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  nanopartikel. Meskipun dengan menggunakan temperatur yang rendah, sudah cukup untuk mendapatkan  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan kristalinitas tinggi dan ukuran partikel yang seragam tentunya dengan melalui media HT yang benar. Pada makalah ini akan dipaparkan penelitian yang dilakukan untuk mensintesis  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan metode SSR dan metode HT. Karakterisasi struktur mikro dan morfologi dilakukan dengan XRD (*x-ray diffraction*), SEM (*scanning electron microscopy*) dan TEM (*transmission electron microscopy*) beserta analisisnya. Produk  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  selanjutnya dipergunakan sebagai katoda pada sel baterai litium dan diuji sifat kebaterraianya.

## 2. PROSEDUR PERCOBAAN

### 2.1 Preparasi Sampel

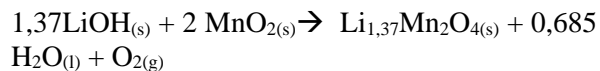
Bahan baku yang dipergunakan adalah  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{MnO}_2$  (dari produk merck) dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Sintesis komposit  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan metode SSR berdasarkan reaksi berikut:



Kedua bahan baku dicampur dan diaduk hingga homogen, dikalsinasi pada temperatur 750 °C selama 4 jam, kemudian sampel dihaluskan kembali dan disintering pada temperatur 900 °C selama 6 jam.

Pada sintesis komposit  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dengan metode HT berdasar reaksi berikut:



Bahan baku dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan media  $\text{H}_2\text{O}$  selama 1 jam, kemudian campuran dimasukkan ke dalam *autoclave*. Untuk memperlancar terjadinya reaksi ditambahkan karbon. Selanjutnya dilakukan pemanasan pada temperatur 200 °C selama 90 jam. Kemudian sampel disaring dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 100 °C.



Gambar 1. Reaktor *autoclave* dari baja dengan *container* teflon di dalamnya

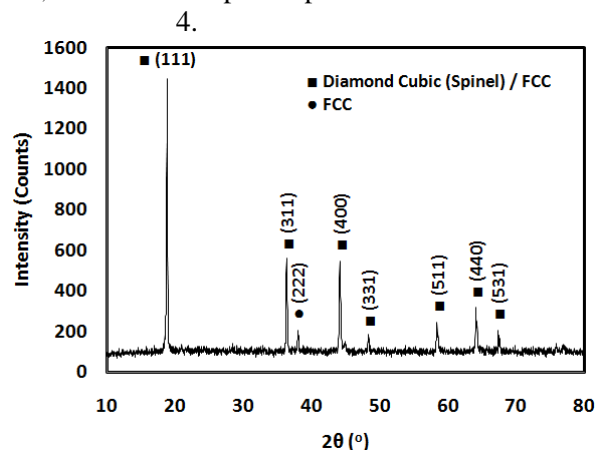
## 2.2 Karakterisasi Sampel

Untuk mengetahui struktur kristal, fasa yang terbentuk, senyawa  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dalam bentuk serbuk dianalisis dengan XRD (*x-ray diffraction*) Rigaku tipe *Smart Lab* dengan target  $\text{CuK}\alpha$ , panjang gelombang  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  dan *step width*  $0,01^\circ$ . Struktur mikro diamati dengan SEM (*scanning electron microscopy*) Hitachi SU-350 dan TEM (*transmission electron microscopy*) dari FEI tipe Tecnai  $\text{G}^2$  20S-Twin dengan tegangan akselerasi 200 kV. Ukuran partikel diukur dengan alat *nanoplus particulate systems*. Selanjutnya dilakukan pembuatan setengah sel baterai koin (tipe 2032) dengan katoda  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  hasil sintesis, anoda logam Li, dan elektrolit  $\text{LiPF}_6$ . Keseluruhan proses dari pencampuran pelarut hingga penyusunan baterai setengah sel dilakukan di dalam *glove box* merek Vigor dengan aliran gas argon. Uji performa elektrokimia yang dilakukan adalah CV (*cyclic voltammetry*). Pada tahap ini sel dihubungkan dengan *battery cyler* (merek WonAtech WBCS3000) yang merupakan gabungan dari alat *potentiostatic* dan *galvanostatic*. Tegangan sel sebagai input, dinaik-turunkan secara bergantian

pada rentang 2 - 4,8 volt. Uji kapasitas dilakukan juga dengan alat WonAtech WBCS3000 dan *rate capability* baterai. Berdasarkan kapasitas sel dari hasil CV, dilakukan uji *discharge capacity* sel yang menunjukkan kapasitas listrik yang dapat dihasilkan sel.

## 3. HASIL DAN DISKUSI

Pola XRD untuk hasil sintesis SSR sampel  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola difraksi sampel  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (SSR) beserta sebaran bidang-bidang spinel dan FCC

Pada Gambar 2 terdapat dua probabilitas struktur kristal yang terbentuk dari hasil sintesis menggunakan metode SSR. Dari kedua probabilitas tersebut, keseluruhannya merupakan struktur kubik dengan bidang-bidang terkalkulasi antara lain (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440) dan (531), sehingga seluruh puncak difraksi berstruktur FCC [14]-[16]. Struktur FCC memiliki probabilitas menjadi struktur *diamond cubic* (spinel). Dari kedelapan bidang FCC yang terdeteksi, tujuh bidang merupakan karakteristik dari struktur spinel, dimana hanya bidang (222) yang bukan merupakan karakteristik spinel. Dengan demikian, dua probabilitas struktur kristal yang ada pada sampel hasil sintesis melalui metode ini adalah spinel dan FCC.

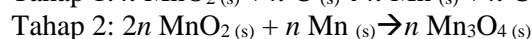
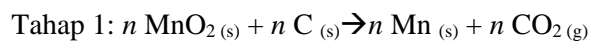
Parameter kisi presisinya dihitung menggunakan metode Nelson-Riley [17] dan didapat nilai parameter kisi presisi untuk struktur FCC adalah  $8,230728 \text{ \AA}$ . Struktur spinel yang terbentuk memiliki sedikit keunikan karakteristik. Pada satu sisi, nilai parameter kisi presisi struktur spinel sebesar  $8,230603 \text{ \AA}$  memberikan indikasi struktur menyerupai fasa  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yang juga berstruktur spinel (grup ruang  $\text{Fd-3m}$ ) dengan parameter kisi standard sebesar  $8,238 \text{ \AA}$  (COD # 1513965) [18], namun berbeda nilai *d-spacing* dan indeks Miller bidang-bidangnya. Di sisi lain, nilai-nilai *d-spacing* dan bidang-bidang yang terdeteksi justru menyerupai struktur spinel fasa

$\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  (COD # 1514049) [19], akan tetapi berbeda dari nilai parameter kisinya dimana fasa standar  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$  memiliki kisaran pada 8,1452 Å (COD # 1514049) [19]. Fasa yang diinginkan adalah berstruktur spinel dengan rumus kimia  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Struktur target dari  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sebetulnya adalah salah satu rekayasa dari struktur basis spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  menjadi  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , dengan  $x = 0,37$ . Struktur  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  pada dasarnya hanya mengalami substitusi antara okupansi atom Li dan Mn, dimana sebagian okupansi atom Mn digantikan dengan okupansi atom Li. Tujuan rekayasa substitusi okupansi ini untuk meningkatkan jumlah interkalasi atom-atom Li tanpa harus merubah struktur spinel basisnya (yaitu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Oleh karena itu, struktur spinel yang terbentuk (dengan tujuan  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) memiliki parameter kisi yang lebih identik dengan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Sedangkan secara rumus kimia,  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  lebih mendekati  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  dibandingkan dengan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , sehingga panjang ikatan antar atomnya lebih mendekati  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang menyebabkan jarak antar bidang yang dibentuk oleh ikatan atom-atomnya (*d-spacing*) lebih identik dengan  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$ . Identiknya nilai *d-spacing* yang terkalkulasi pada target  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  tentunya berimplikasi pada indeks Miller-nya (*hkl*) [14].

Jika struktur FCC terbentuk pada bidang (222) saja, maka nilai parameter kisi milik bidang (222) bernilai 8,204503 Å. Meskipun satu puncak difraksi ini berstruktur FCC, nilai parameter kisinya tersebut mendekati nilai parameter kisi standar  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$  yang bernilai 8,19 Å dan berstruktur spinel (COD # 4029203) [20]. Sehingga struktur spinel yang terbentuk merupakan hasil transformasi dari struktur FCC dan struktur FCC yang tersisa dari hasil sintesis merupakan impuritas hasil ketidaksempurnaan sintesis SSR. Struktur target  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  dari metode SSR ini menghasilkan dua struktur, yaitu spinel dan FCC, dimana karakteristik struktur spinel menyerupai struktur basis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pada parameter kisinya dan menyerupai struktur  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_{1,667}\text{O}_4$  pada bidang-bidangnya sedangkan karakteristik struktur FCC menyerupai struktur  $\text{Li}_{1,333}\text{Mn}_2\text{O}_4$  pada parameter kisinya.

Pola difraksi hasil sintesis HT sampel  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ditampilkan Gambar 3. Pada Gambar 3 terdapat tiga probabilitas struktur kristal yaitu spinel (*diamond cubic*), tetragonal dan kubik primitif. Struktur tetragonal yang dihasilkan dari metode HT memiliki nilai parameter kisi *a* sebesar 8,341178 Å dan *c* sebesar 9,485084 Å. Nilai-nilai parameter kisi tersebut mendekati karakteristik fasa  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

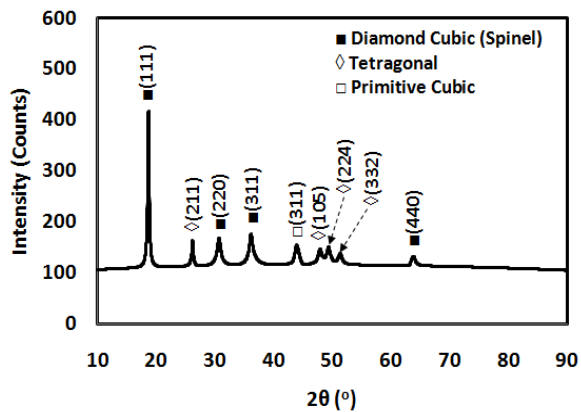
berstruktur tetragonal yang memiliki parameter kisi standar dengan nilai *a* sebesar 8,16 Å dan *c* sebesar 9,44 Å serta grup ruang I 41/amd (COD # 8103496) [21]. Perbedaan selisih angka di belakang koma pada parameter kisi antara hasil sintesis dengan standar menunjukkan pembentukan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tetragonal yang terjadi belum sempurna karena durasi penahanan dan temperatur sintesis belum cukup untuk merapatkan jarak antar atom-atom penyusun struktur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tetragonal, terutama pada sumbu-*x* dalam sel satuan tetragonalnya. Reaksi pembentukan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bukan merupakan reaksi dominan pada sampel ini, tetapi merupakan salah satu reaksi *disorder*. Maka, reaksi pembentukan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hanya merupakan pembentukan fasa impuritas saja dengan prediksi sebagai berikut ini:



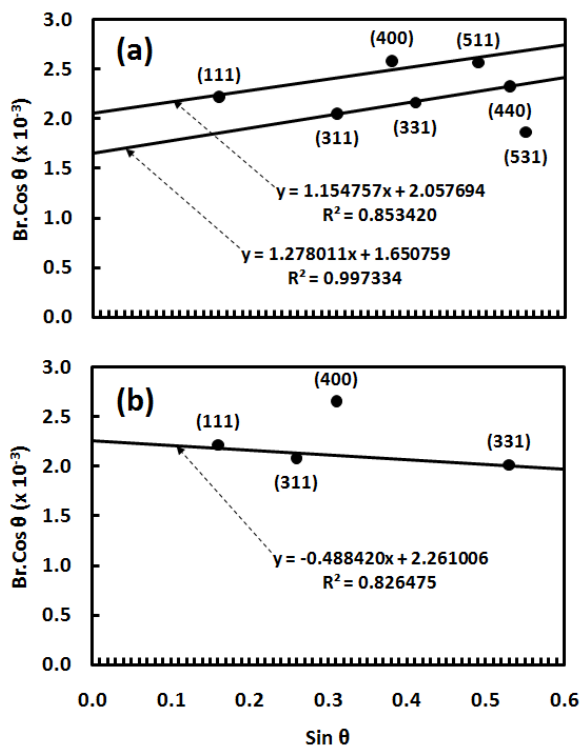
Berdasarkan prediksi reaksi ini, dapat diduga bahwa pada tahap pertama, sebagian  $\text{MnO}_2$  bereaksi dengan karbon dan menghasilkan Mn. Kemudian, Mn yang dihasilkan dari reaksi tahap pertama tersebut bereaksi kembali dengan sebagian  $\text{MnO}_2$  yang belum bereaksi dengan apa pun untuk menghasilkan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Bila kita perhatikan kembali Gambar 3, terdapat satu struktur kubik primitif pada kisaran sudut  $2\theta = 47,82^\circ$ . Puncak difraksi pada sudut tersebut memiliki bidang (311) dan parameter kisi *a* sebesar 6,308999 Å. Nilai parameter kisi tersebut memiliki kecenderungan mendekati fasa Mn berstruktur kubik primitif dengan grup ruang P4132 (COD # 1539039 dan COD # 1541139) [22]. Hal ini menunjukkan bahwa tidak semua Mn yang dihasilkan dari reaksi tahap 1 tersebut bereaksi kembali dengan sebagian  $\text{MnO}_2$ . Sehingga, diduga terdapat dua fasa impuritas yang dihasilkan pada metode HT, yaitu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dan Mn.

Fasa dominan yang terdapat pada sampel hasil dari metode HT memiliki struktur spinel dengan bidang-bidang yang terdeteksi yaitu (111), (220), (311) dan (440). Dari perhitungan bidang bidang spinel tersebut didapat parameter kisi presisinya sebesar 8,266664 Å.



Gambar 3. Pola difraksi sinar-x beserta sebaran bidang-bidang spinel, tetragonal dan kubik primitif yang terdapat pada hasil sintesis menggunakan metode HT



Gambar 4. Plot  $Br \cdot \cos \theta$  sebagai fungsi dari  $\sin \theta$  beserta garis regresi liniernya pada struktur spinel dari sampel hasil sintesis menggunakan metode: (a) SSR, dan (b) HT

Artinya, secara rata-rata struktur spinel yang terbentuk memiliki parameter kisi rata-rata sebesar 8,266664 Å, menyerupai karakteristik struktur spinel  $LiMn_2O_4$  yang memiliki parameter kisi pada kisaran 8,251 Å (COD # 1513964) [23]. Untuk memprediksi bentuk kristalit struktur spinel dari kedua jenis sampel, dapat dilakukan terlebih dahulu analisis menggunakan metode Scherrer [14].

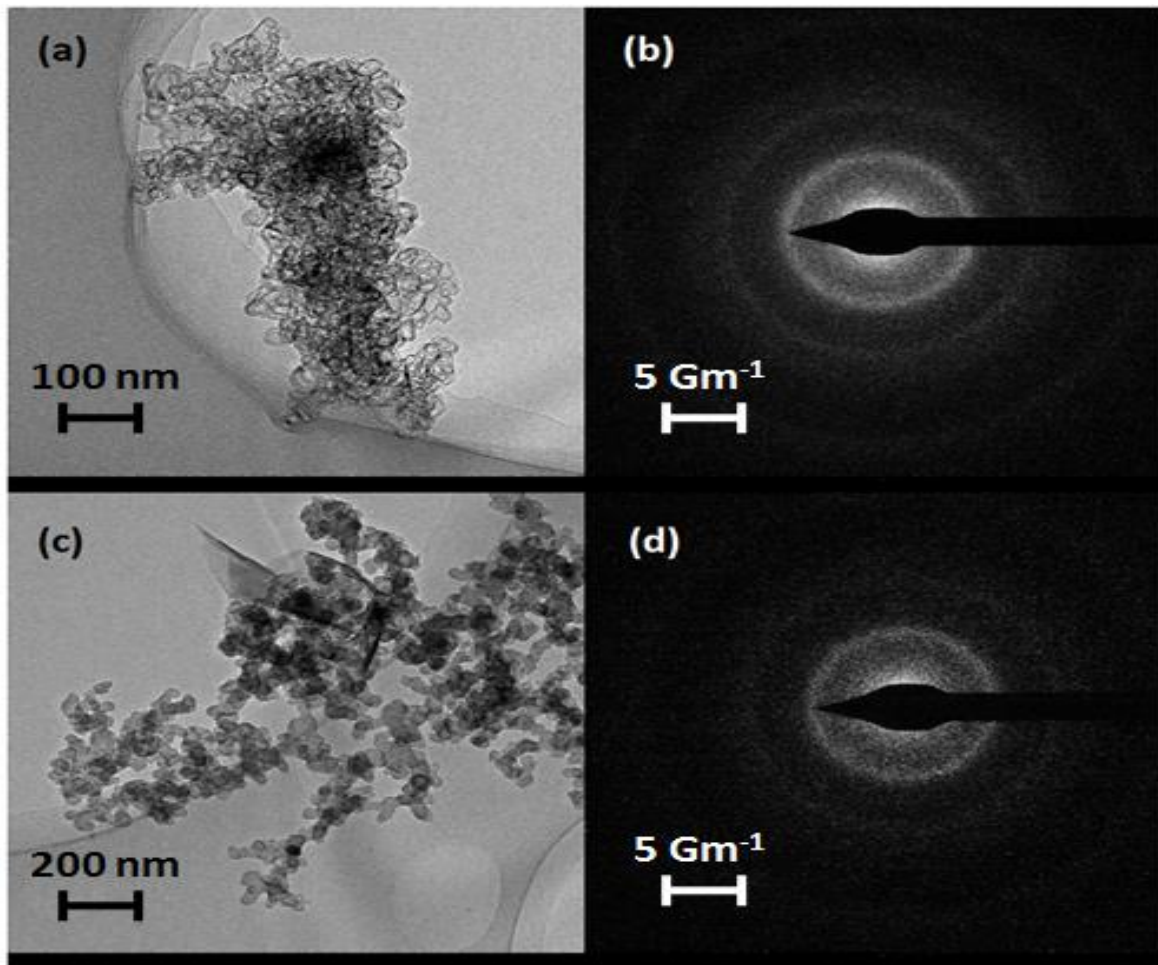
Ukuran kristalit struktur spinel pada sampel hasil sintesis menggunakan metode SSR menghasilkan ukuran lebih besar dibandingkan

dengan ukuran kristalit struktur spinel pada sampel hasil sintesis HT. Dengan demikian, metode sintesis HT lebih direkomendasikan untuk mendapatkan ukuran kristalit struktur spinel yang kecil.

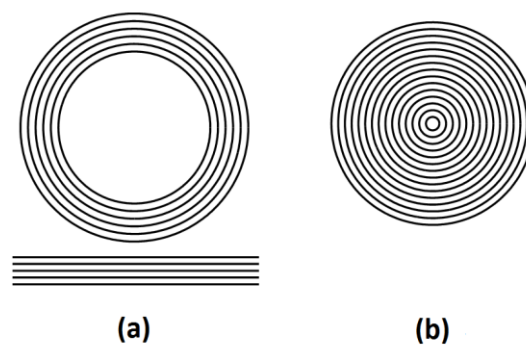
Pada gambar SAED (*selected area electron diffraction*) yang diperoleh (Gambar 5), terlihat bahwa karakteristik kedua sampel memiliki kemiripan, kedua sampel spinel memiliki karakteristik polikristalin. Dari hasil TEM pada Gambar 5, dapat terlihat dengan jelas perbedaan bentuk kristalitnya. Gambaran bentuk kristalitnya dapat terlihat pada ilustrasi Gambar 6. Bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari metode sintesis SSR menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang (Gambar 6(a)) [24]. Beberapa bentuk *multiwalled nanofiber* tersebut ada yang saling menumpuk dan ada yang kemudian membentuk *multiwalled ring* seperti pada Gambar 6(a). Sementara itu, bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari metode HT terlihat lebih bulat dan padat (Gambar 6(b)). Perbedaan kedua bentuk kristalit struktur spinel antara hasil sintesis SSR dengan HT tersebut akan memberikan efek interkalasi yang berbeda bila sampel-sampel tersebut diaplikasikan secara elektrokimia.

Hasil analisis SEM dari  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR) ditampilkan pada Gambar 7(a). Dari gambar tersebut dapat diketahui morfologi partikel berupa batang yang memanjang dengan bentuk tidak seragam. Dari foto hasil SEM nampak ukuran ketebalan partikel komposit tersebut pada rentang antara 953 - 1670 nm. Pada  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT) hasil analisis SEM ditampilkan pada Gambar 7(b). Dari foto SEM nampak bentuk pada partikel komposit tersebut bersifat homogen sebab pada perbesaran 10.000x diperoleh antar strukturnya memiliki bentuk morfologi yang homogen. Dari foto SEM nampak ukuran ketebalan partikel komposit tersebut pada rentang antara 600 - 850 nm sehingga mampu menjelaskan bahwa proses HT memiliki hasil produk yang lebih kecil dibandingkan dengan metode SSR.

Dari analisis ukuran partikel dengan alat PSA, untuk sampel  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR), diperoleh ukuran partikel dengan diameter 1278,3 nm. Sedang untuk sampel  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT) diperoleh diameter 643,7 nm. Dari analisis ini nampak bahwa sintesis  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT) menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil, dengan bentuk partikel lebih teratur dibandingkan sintesis  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR). Nampak bahwa ada kesesuaian hasil pengukuran antara metode PSA dengan analisis SEM.

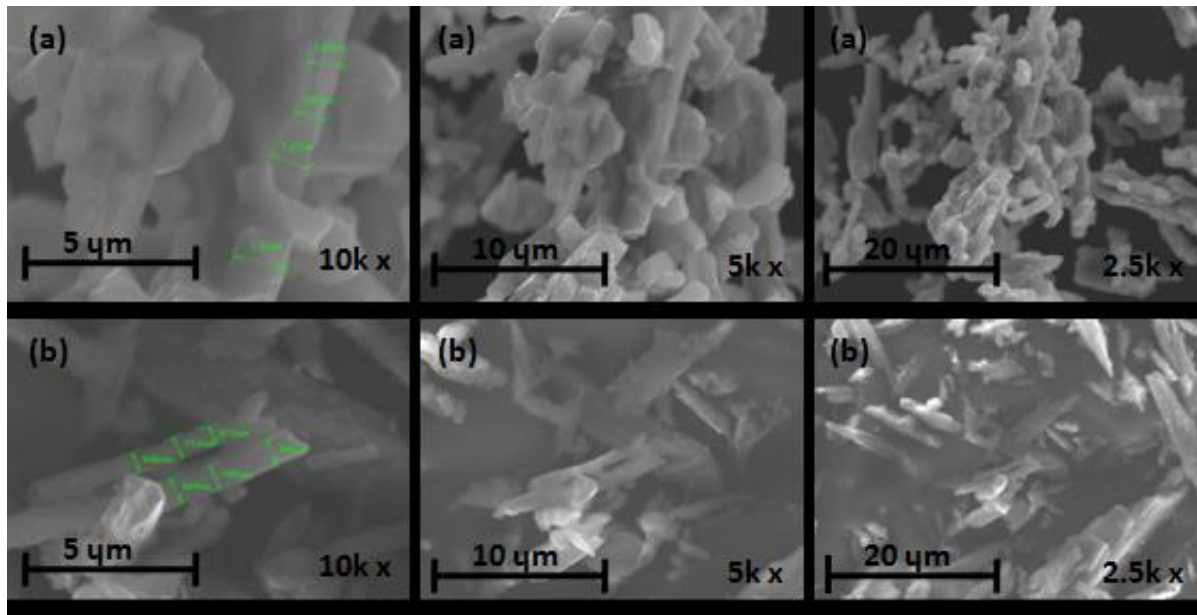


Gambar 5. Gambar dan pola difraksi SAED hasil karakterisasi menggunakan TEM. (a) Kumpulan kristalit spinel hasil sintesis menggunakan metode *solid-state* dengan perbesaran 71.000 x. (b) Pola cincin difraksi SAED struktur spinel pada hasil sintesis dengan metode *solid-state* menggunakan panjang kamera 970 nm. (c) Kumpulan kristalit spinel hasil sintesis menggunakan metode *hydrothermal* dengan perbesaran 29.000 x. (d) Pola cincin difraksi SAED struktur spinel pada hasil sintesis dengan metode *hydrothermal* menggunakan panjang kamera 970 nm

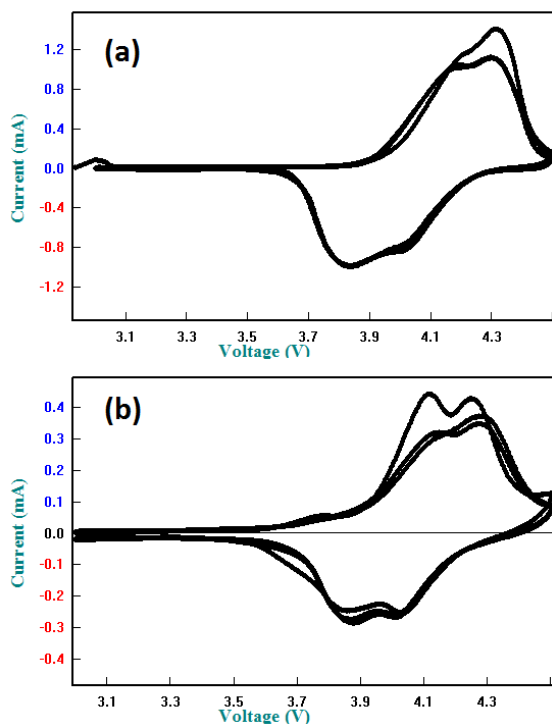


Gambar 6. (a) Dua bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari sintesis dengan metode SSR, (b) Bentuk kristalit struktur spinel yang dihasilkan dari sintesis dengan metode HT





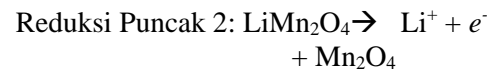
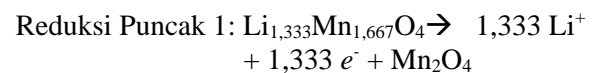
Gambar 7. Hasil analisis SEM dari: (a) Li<sub>1.37</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (SSR), dan (b) Li<sub>1.37</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (HT) dengan perbesaran masing masing 10.000X, 5.000X dan 2.500X



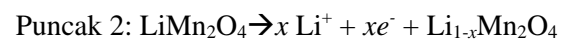
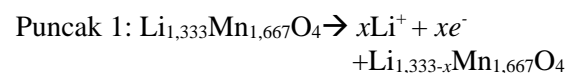
Gambar 8. Hasil pengukuran *cyclic voltametric* pada setengah sel baterai Li/Li<sub>1.37</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (a) Li<sub>1.37</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (SSR), (b) Li<sub>1.37</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (HT)

Hasil uji *cyclic voltammetry* (Gambar 8) yaitu kurva CV merepresentasikan proses elektrokimia baterai pada saat proses pengisian dan pemakaian. Gambar 8(a) nampak adanya ambiguitas puncak oksidasi-reduksi. Dari kurva tersebut terlihat seolah-olah hanya ada satu pasangan puncak oksidasi-reduksi. Potensial oksidasi kedua puncak tersebut berada pada kisaran di atas 4 V,

kedua pasangan puncak oksidasi-reduksi tersebut merupakan karakteristik dari dua struktur spinel yang berbeda. Menurut analisis XRD di atas, struktur spinel yang terbentuk menyerupai struktur spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dan struktur FCC yang terbentuk menyerupai struktur spinel Li<sub>1.333</sub>Mn<sub>1.667</sub>O<sub>4</sub>. Sehingga secara elektrokimia, terdapat dua karakteristik oksidasi-reduksi yang ditunjukkan dengan adanya dua pasangan puncak oksidasi-reduksi dimana salah satu merupakan karakteristik oksidasi-reduksi LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan lainnya merupakan karakteristik oksidasi-reduksi Li<sub>1.333</sub>Mn<sub>1.667</sub>O<sub>4</sub>. Mekanisme reaksi oksidasi reduksi adalah sebagai berikut:

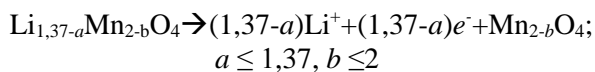


Namun, pada awalnya puncak oksidasi memiliki ketinggian yang berbeda dengan puncak reduksi, dengan demikian sebelum terjadi interkalasi yang sempurna terlebih dahulu interkalasi berlangsung tidak sempurna dengan proses reduksi sebagai berikut [25]:

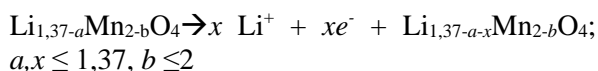


Mengingat bahwa target sintesis adalah Li<sub>1.37</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dan pada hasil akhir fasa yang

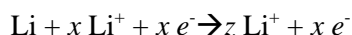
terbentuk lebih dari satu, maka prediksi paling tepat untuk mewakili semua proses oksidasi ketika interkalasi berlangsung sempurna adalah sebagai berikut:



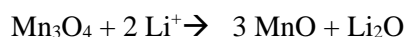
yang diawali dengan proses inisiasi dengan interkalasi yang belum berlangsung sempurna seperti berikut:



Sementara itu, elektron yang terbentuk dari hasil reduksi akan bergerak melewati hambatan yang menghubungkan antara bahan aktif dan logam litium menuju logam litium sehingga menghasilkan oksidasi pada logam litium sebagai berikut:



Pada Gambar 8(b) nampak terdapat dua puncak oksidasi dan dua puncak reduksi. Dari analisis XRD terdapat tiga fasa yaitu kubik spinel,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dan Mn. Dua yang dominan adalah kubik spinel dan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  karena Mn hanya memiliki satu puncak difraksi saja. Elektrolit  $\text{LiPF}_6$  dalam operasionalnya dapat terurai menjadi ion-ion  $\text{Li}^+$  dan  $\text{PF}_6^-$ . Ion-ion  $\text{Li}^+$  yang dihasilkan dari penguraian  $\text{LiPF}_6$  kemudian akan bereaksi dengan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dengan kemungkinan reaksi sebagai berikut:

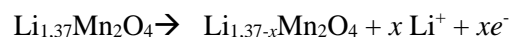


Dari reaksi antara  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dengan ion  $\text{Li}^+$  tersebut, terjadi reduksi pada  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  menjadi MnO. Karena ion  $\text{Li}^+$  diperoleh dari penguraian elektrolit  $\text{LiPF}_6$ , maka  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hanya bereaksi reduksi-oksidasi dengan elektrolit  $\text{LiPF}_6$  saja, sehingga kecil kemungkinan  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bereaksi reduksi-oksidasi dengan logam litium [26]. Reaksi reduksi-oksidasi antara  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dengan elektrolit  $\text{LiPF}_6$  ini menghasilkan fenomena elektrolisis dengan semakin lama  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  semakin tereduksi hingga seluruhnya menjadi MnO dan produk samping  $\text{Li}_2\text{O}$  serta tidak menghasilkan elektron yang berpindah melalui hambatan yang menghubungkan antara bahan aktif dengan logam litium. Dengan demikian, adanya impuritas  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ini akan mengurangi efektivitas reduksi-oksidasi antara bahan aktif katoda dengan logam litium.

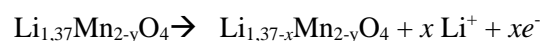
Reaksi reduksi-oksidasi yang terjadi secara efektif antara spinel dengan logam litium adalah sebagai berikut:



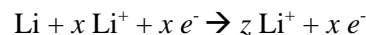
Bila kita perhatikan kurva *cyclic voltametry* yang memiliki ketinggian puncak yang berbeda antara oksidasi dengan reduksi, maka dapat dipastikan bahwa tidak semua atom litium terinterkalasi. Reaksi reduksi yang terjadi pada struktur spinel adalah sebagai berikut:



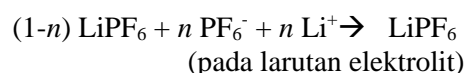
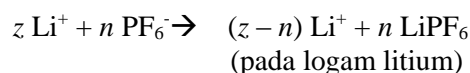
Reaksi reduksi pada struktur spinel tersebut diasumsikan membentuk spinel sempurna menjadi  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Namun, kita ketahui tidak semua  $\text{MnO}_2$  bereaksi membentuk  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$  karena sebagian bertransformasi menjadi  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , sehingga lebih tepat bila kita asumsikan struktur spinel yang terbentuk adalah  $\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ . Dengan demikian, asumsi reaksi reduksi pada spinel menjadi seperti berikut:



Efek reaksi reduksi pada spinel akan berdampak langsung pada logam litium yang akan mengalami oksidasi setelah mendapatkan input ion  $\text{Li}^+$  dan elektron dari reduksi spinel dengan reaksi sebagai berikut:



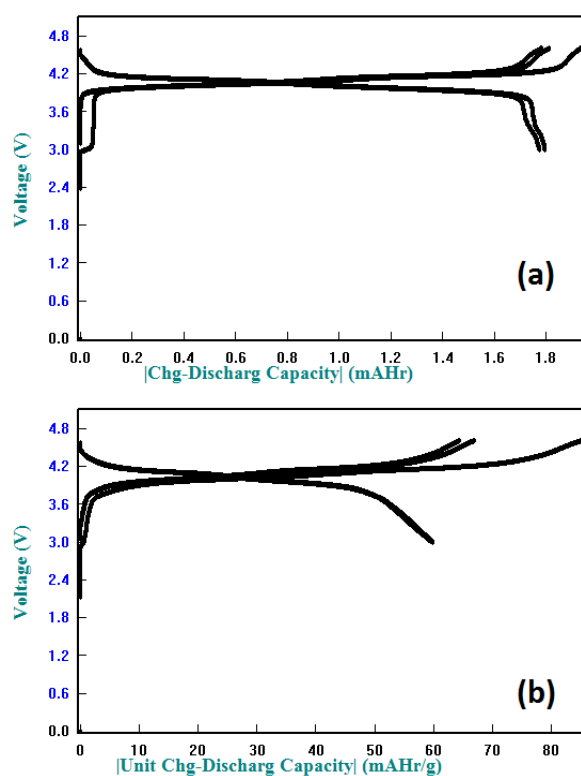
Sementara itu, pembentukan produk samping  $\text{Li}_2\text{O}$  akibat elektrolisis  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dengan elektrolit  $\text{LiPF}_6$  menyebabkan ion  $\text{Li}^+$  tidak kembali lagi ke larutan elektrolit. Hal ini akan menyebabkan larutan elektrolit menjadi kelebihan ion  $\text{PF}_6^-$ . Sehingga sebagian logam litium yang sebelumnya telah mengalami oksidasi dan menjadi  $\text{Li}^+$  akan mengalami reduksi akibat elektrolisis dengan elektrolit yang kelebihan  $\text{PF}_6^-$  untuk membentuk  $\text{LiPF}_6$  yang akan terlarut kembali pada larutan elektrolit seperti persamaan reaksi berikut:



Dengan demikian, secara keseluruhan, adanya impuritas  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  akan mengurangi efektivitas reduksi-oksidasi antara bahan aktif katoda

dengan logam litium karena impuritas  $Mn_3O_4$  tersebut akan bereaksi elektrolisis dengan elektrolit  $LiPF_6$  membentuk impuritas baru  $MnO$  dan  $Li_2O$  sehingga mengurangi elektron yang dihasilkan.

Pada Gambar 9(a) dapat diketahui bahwa kurva *charge-discharge* setengah sel baterai  $Li/Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR) menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 86,63 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Sedangkan kapasitas *discharge* 85,98 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Sedangkan Gambar 9(b) setengah sel baterai  $Li/Li_{1,37}Mn_2O_4$ (HT) menunjukkan kapasitas *charge* sekitar 66,7 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Sedangkan kapasitas *discharge* bernilai sama, sekitar 59,8 mAh/g pada tegangan kurang dari 4,8 volt. Bahan katoda  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  dari proses SSR memberikan kapasitas *charge-discharge* yang lebih besar daripada bahan katoda dengan proses HT, dimana pada proses HT kristal yang terbentuk lebih sempurna sehingga ion  $Li^+$  lebih mudah lepas



Gambar 9. Hasil pengukuran *charge-discharge* pada setengah sel baterai  $Li/Li_{1,37}Mn_2O_4$ : (a)  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR), dan (b)  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT)

#### 4. KESIMPULAN

Pada sintesis senyawa  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  metode SSR, fasa yang terbentuk menyerupai  $Li_{1,33}Mn_{1,667}O_4$  dengan struktur kubik spinel dan FCC- $LiMn_2O_4$ . Hasil analisis  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  dengan metode HT menunjukkan telah terbentuk

fasa  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  dengan struktur kubik spinel dan fasa  $Mn_3O_4$ . Dari analisis TEM  $Li_{1,37}Mn_2O_4$ (SSR) bentuk kristalit struktur spinel menyerupai *multiwalled nanofiber* memanjang, sedangkan  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT) membentuk *multiwalled ring*. Dari gambar SEM morfologi partikel berupa batang yang memanjang dengan bentuk tidak seragam, proses HT memiliki hasil partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan metode SSR.  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR) mempunyai ukuran partikel 1278,3 nm, sedang  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT) mempunyai ukuran partikel 643,7 nm. Dari uji baterai ditunjukkan oleh kurva *cyclic voltametric* yang menggambarkan terjadinya proses oksidasi dan reduksi. Pada  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR) yang memiliki dua puncak yang tidak tajam sedang pada  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT) muncul dua puncaknya yang terpisah. Perbedaan puncak ini terjadi karena muncul fasa  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  dan fasa  $Mn_3O_4$  yang menyebabkan terjadi dua karakteristik oksidasi-reduksi yang berbeda. Hasil pengukuran *charge-discharge* didapatkan kapasitas *charge* sekitar 86,63 mAh/g, kapasitas *discharge* 85,98 mAh/g pada  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (SSR), lebih besar dari kapasitas *charge* sekitar 66,7 mAh/g kapasitas *discharge* sekitar 59,8 mAh/g untuk  $Li_{1,37}Mn_2O_4$  (HT).

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ucapkan terimakasih pada Program Insentif Riset Sinas tahun pendanaan 2018, yang telah membiayai terlaksananya penelitian ini yang merupakan bagian dari penelitian “Ekstraksi litium dari bahan alam Indonesia sebagai bahan baku baterai litium”.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. A. Eriksson dan M. D. Marca, "A study of layered lithium manganese oxide cathode materials," *J. Of Power Sources.*, vol. 119-121, pp. 145-149, 2003.
- [2] L. Zhanqiang, L. W. Wen, L. Xianming, W. Minchang, dan Z. Z. Li, "Hydrothermal synthesis of nanostructured spinel lithium manganese oxide," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, pp. 1585-1591, 2004.
- [3] F. Marchini, E. J. Calvo, dan F. J. Williams, "Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of  $LiMn_2O_4$  in aqueous solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 269, pp. 706-713, 2008.
- [4] H. Zhao, F. Li, X. Liu, W. Xiong, B. Chen, H. Shao, D. Que, Z. Zhang, dan Y. Wua, "A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline  $LiMn_2O_4$

- nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 166, pp. 124-133, 2015.
- [5] Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, dan K. Ooi, "Lithium + extraction/insertion with spinel type lithium manganese oxide. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites," *Langmuir*, vol. 8, pp. 1861, 1992.
- [6] X. Zhou, M. Chen, H. Bai, C. Su, L. Feng, dan J. Guo, "Preparation and electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  prepared by solid-state combustion synthesis," *Vacuum*, vol. 99, pp. 49-55, 2014.
- [7] M. Michlaska, L. Lipinska, M. Mirkowska, M. Aksienionek, R. Diduszko, dan M. Wasiucionek, "Nanocrystalline lithium-manganese oxide spinels for Li-ion batteries -Sol-gel synthesis and characterization of their structure and selected physical properties," *Solid State Ionics*, vol. 188, pp. 160-164, 2011.
- [8] C. H. Jiang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Ichibara, dan H. S. Zhou, "Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles through one-step hydrothermal reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 410-415, 2007.
- [9] Y. Iriyama, Y. Tachibana, R. Sasasoka, N. Kuwata, T. Abe, M. Inaba, A. Tasaka, K. Kikuchi, J. Kawamura, dan Z. Ogumi, "Preparation of lithium manganese oxide fine particles by spray pyrolysis and their electrochemical properties," *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 1057-1062, 2007.
- [10] K. Byrappa dan M. Yoshimura, "Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing," Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.
- [11] S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, dan N. Baffiert, "Synthesis and characterization of lamellar  $\text{MnO}_2$  obtained from thermal decomposition of  $\text{NaMnO}_4$  for rechargeable lithium cells," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 120, pp. 70-73, 1995.
- [12] C. Zhang, H. Wang, H. Xu, B. Wang, dan H. Yan, "Low-temperature hydrothermal synthesis of spinel-type lithium manganese oxide nanocrystallites," *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 113-117, 2003.
- [13] E. T. S. Agustinus, "Sintesis hidrotermal atapulgit berbasis batuan gelas vulkanik (perlit): Perbedaan perlakuan statis dan dinamis pengaruhnya terhadap kuantitas dan kualitas kristal," *Puslit Geoteknologi LIPI*, 2009. [Online] Available: <http://J-indo.blogspot.com/> [Accessed 25 Januari 2018].
- [14] C. Suryanarayana dan M. G. Norton, "X-ray diffraction: A practical approach," Plenum Press, New York, 1998.
- [15] M. E. Wigayati, "Preparasi dan karakterisasi struktur kristal  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 11, pp. 103-106, 2008.
- [16] Y. S. Lee, Y. Hideshima, Y. K. Sun, dan M. Yoshio, "The effects of lithium and oxygen contents inducing capacity loss of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtained at high synthetic temperature," *Journal of Electroceramics*, vol. 9, pp. 209-214, 2002.
- [17] J. B. Nelson dan D. P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 57, no. 160, pp. 160-177, 1944.
- [18] K. S. Yoo, N. W. Cho, dan Y. J. Oh, "Structural and electrical characterization of  $\text{Li}(\text{Mn}_{1-d}\text{Ti}_{(d)})_2\text{O}_4$ ," *Solid State Ionics*, vol. 113, pp. 43-49, 1998.
- [19] M. L. P. Le, P. Strobel, C. V. Colin, T. Pagnier, dan F. Alloin, "Spinel-type solid solutions involving  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ : Crystal chemistry, magnetic and electrochemical properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, pp. 124-135, 2011.
- [20] G. Blasse, "The structure of some new mixed metal oxides containing lithium," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 25, pp. 743-744, 1963.
- [21] G. Aminoff, "Ueber die kristallstruktur von hausmannit ( $\text{MnMn}_2\text{O}_4$ )," *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, vol. 64, pp. 475-490, 1926.
- [22] G. D. Preston, "Crystal structure of beta-manganese," *Philosophical Magazine*, vol. 5, issue 6, pp. 1207-1226, 1928.
- [23] H. Berg, J. O. Thomas, L. Wen, dan G. C. Farrington, "A neutron diffraction study of Ni substituted  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Solid State Ionics*, vol. 112, pp. 165-168, 1998.
- [24] B. R. Venugopal, S. Detriche, J. Delhalle, dan Z. Mekhalif, Z. "Effect of infrared irradiation on immobilization of ZnO nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes," *J. Nanopart. Res.*, vol. 14, pp. 1079, 2012.
- [25] S. Yamamura, H. Koshika, M. Nishizawa, T. Matsue, dan I. Uchida, "In situ conductivity measurements of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films during lithium insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes,"

*J. Solid State Electrochem.*, vol. 2, pp. 211-215, 1998.

- [26] A. M. A. Hashem, "Preparation, characterization and electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathodes for lithium batteries," *Ionics*, vol. 10, pp. 206-212, 2004.





## LANTHANUM AND NICKEL RECOVERY FROM SPENT CATALYST USING CITRIC ACID: QUANTITATIVE PERFORMANCE ASSESSMENT USING RESPONSE SURFACE METHOD

Himawan Tri Bayu Murti Petrus<sup>a,\*</sup>, Ardyanto Wijaya<sup>a</sup>, Yusuf Iskandar<sup>b</sup>, Danu Bratakusuma<sup>b</sup>, Hendrik Setiawan<sup>a</sup>, Wiratni<sup>a</sup>, Widi Astuti<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada  
Jl. Grafika 2 Yogyakarta, Indonesia

<sup>b</sup>PT. Pertamina Tbk, UP Balongan, West Java, Indonesia

<sup>c</sup>Research Division for Mineral Technology, Indonesian Institute of Sciences (LIPI)  
Jl. Ir. Sutami Km. 15, Tanjung Bintang, Lampung Selatan, Indonesia

\*Email: [bayupetrus@ugm.ac.id](mailto:bayupetrus@ugm.ac.id)

Masuk Tanggal : 06-06-2018, revisi tanggal : 26-08-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-08-2018

### Intisari

Pengambilan logam tanah jarang dan logam berat dari sumber sekunder (katalis bekas, limbah padat industri, dan abu terbang) menjadi alternatif karena pertimbangan lingkungan dan ketersediaan bijih di alam yang semakin sedikit. Pertimbangan tersebut yang mendasari studi tentang pengambilan lantanum dan nikel dari katalis bekas dengan menggunakan asam asetat. Bahan untuk penelitian ini adalah katalis bekas dari Penyulingan Pertamina Unit VI, Balongan. Sebelum pelindian dilakukan katalis bekas didekarbonasi dengan perlakuan panas pada 725 °C selama 10 menit. Proses pelindian dilakukan dengan memvariasikan suhu dan konsentrasi asam asetat. Hasil eksperimen ditinjau menggunakan RSM (*response surface method*) dan terbukti sebagai metode yang dapat diandalkan untuk menggambarkan dan menganalisis karakter proses pelindian. Molaritas asam merupakan variabel independen yang secara signifikan mempengaruhi respon dalam pengambilan lantanum. Walaupun begitu, berdasarkan hasil analisis Pareto, tidak ada variabel yang secara signifikan mempengaruhi pengambilan nikel. Model *fitting* polinomial orde dua juga terbukti cocok dengan respon proses pengambilan lantanum daripada nikel. Hasil RSM menunjukkan bahwa kondisi optimum dari ekstraksi lantanum dan nikel adalah pada pH 2 dan suhu 45 °C dimana lantanum dapat 100% terambil dan nikel sebanyak 60%.

**Kata Kunci:** Pelindian, katalis bekas, lantanum, nikel, RSM (*response surface method*)

### Abstract

Heavy metals and rare earth elements extraction from secondary sources (spent catalyst, industrial solid waster, fly ash) has become an alternative due to environmental issue and shortage of primary sources. Considering those facts study on lanthanum and nickel from spent catalyst using acetic acid has been conducted. The raw material used in this work is spent catalyst from Pertamina Refinery Unit VI, Balongan. The spent catalyst is decarbonized with a heat treatment at 725 °C for 10 minutes before the leaching process. The leaching process was done with varied temperature and acid concentration. The results were assessed by RSM (*response surface methodology*) and were proved to be a reliable method to depict and analyze the leaching characteristics. The molarity of the citric acid is the most significant independent variables used in the research for lanthanum recovery response. However, based on the Pareto analysis result, there are no significant variables that affect the recovery of nickel. The second order polynomial fitting model was also proved to be compatible with the response of lanthanum recovery but was less compatible with nickel recovery. Furthermore it is found that the optimum operating condition for lanthanum extraction (100% recovery) is at pH 2 and temperature of 45 °C in which nickel obtains optimum recovery of 60% aside from different leaching characteristic.

**Keywords:** Leaching, spent catalyst, lanthanum, nickel, RSM (*response surface method*)

## 1. INTRODUCTION

The sharp growth of demand for electronic devices such as tablet PCs, smart phones, and other gadgets in the last years leads to a huge demand for valuable metals (gold, copper, lithium, cobalt, nickel, etc.) and REEs (rare earth elements) [1]-[4]. On the other hand, due to their special characteristics, rare earth materials are also nowadays important part of the catalysts used in petroleum chemical industries [5]. However, aligned with its frequent use, the waste generated is also rising by a significant amount. Disposal by landfilling is the oldest and was the most widely used method years ago. Due to the increased of consciousness to environmental protection and more strict environmental regulations, landfilling is, fortunately, less and less used. The issue is that liability still belongs to the waste producer as long as this waste has not been destroyed, and thus lasts for long term [6]. Today the wastes are becoming a serious global threat [7]. This is because spent catalysts are composed of heavy metals and REEs such as iron, chromium, nickel, palladium, manganese, and lanthanum. Instead of using new raw materials, there is a better choice that is extracting valuable metals and REEs from secondary raw materials such as the waste of spent petroleum catalyst.

The special characteristics of REEs make them being considered as highly valuable metals. Nowadays, their price and presence have become a serious concern to many countries which also led to the rapid studies and researches for their extraction from secondary sources [8]-[10]. In this experiment the main constituent in the spent catalyst which is nickel and a REE element lanthanum are the main focus.

Heavy metals and REEs extraction from industrial wastes becomes important because any disposal may affect the environment. Previous research by Jinxia et al. [11], stated that lanthanum may affect the soil ecosystems at a concentration slightly above natural condition level (6.6-50.0 mg La/kg dry soil). A study by Abhilash et al. [12], found that the maximum recovery of lanthanum (99,9%) from Indian red mud can be achieved by leaching using 3 M of  $H_2SO_4$  at temperature of 35 °C. Another study by Kuang et al. [13], stated that among inorganic acids such as  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HCl$  was the most effective stripping agent. A research by Parhi et al. [14] shows that the recovery of nickel (up to 99%) from  $Ni-Al_2O_3$  spent catalyst is achievable by leaching hydrochloric acid with concentration range of 0.025 to 2 M. Another study by Astuti et al. [15] on REE extraction

from spent catalyst also stated that lanthanum can also be extracted to as high as 90% by using sulfuric acid. In addition to that the sustainability issue has been the major consideration of applying organic acids in leaching technique on both primary and secondary resources [16]-[18].

However, there is still lack of study in terms of REEs extraction, from spent catalyst using organic acid. In this regard, this work was done to study the effect of temperature and acid concentration on lanthanum and nickel extraction from spent catalyst using citric acid using response surface method (RSM).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Raw Material Characterization

Spent catalyst as the raw material used in this experiment was obtained from PT. Pertamina Refinery Unit VI, Balongan, Indramayu, Indonesia. The obtained spent catalyst was then calcined in a muffle furnace to remove the carbon content from this material. The calcination process for the de-carbonization of spent catalyst was conducted at 725 °C for 10 minutes. The calcined spent catalyst powder was then analyzed using EDS (energy dispersive spectroscopy) for its elemental content as shown in Table 1 and XRD (x-ray diffraction) as it can be seen in Figure 1.

Table 1. EDS result of calcined spent catalyst

Constituents	% Mass
Al	50.66
Si	40.17
La	3.56
Ni	2.66
Pr	0.77
Fe	0.59
Ca	0.49
S	0.47
P	0.33
K	0.20
Co	0.09
Zr	0.01
Sr	0.01



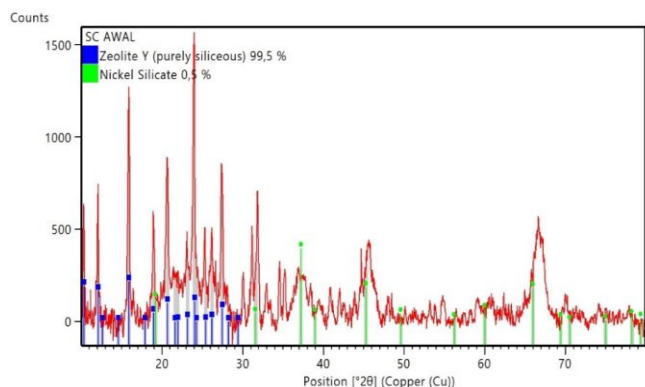


Figure 1. XRD pattern of the hydrocracking spent catalyst

## 2.2 Leaching Experiment

The leaching experiment was conducted by mixing the calcined spent catalyst with solution of citric acid with various concentrations (0.1 M, 1 M and 2 M). 10 grams of calcined spent catalyst was poured into an Erlenmeyer flask containing 50 mL of citric acid solution. The leaching process was conducted for 4 h in a waterbath equipped with shaker with varying process temperature (30, 60 and 80 °C). The set up of the leaching experiment is described in Figure 2.

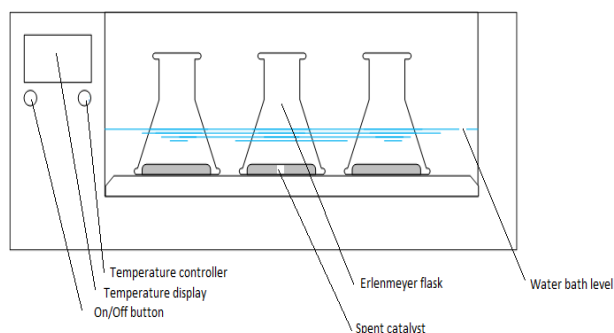


Figure 2. Set up of the spent catalyst leaching experiment using citric acid in shaker waterbath

## 2.3 EDS Analysis of Leachate

At the end of the leaching process, the obtained leachate was filtered from the remaining unreacted spent catalyst using filter paper. The unreacted spent catalyst was washed and dried in an oven at 50 °C for 5 h. The dried spent catalyst was then analyzed using EDS for its metal content. The summary of the leaching experiment flowsheet and preparation of sample analysis is described in Figure 3.

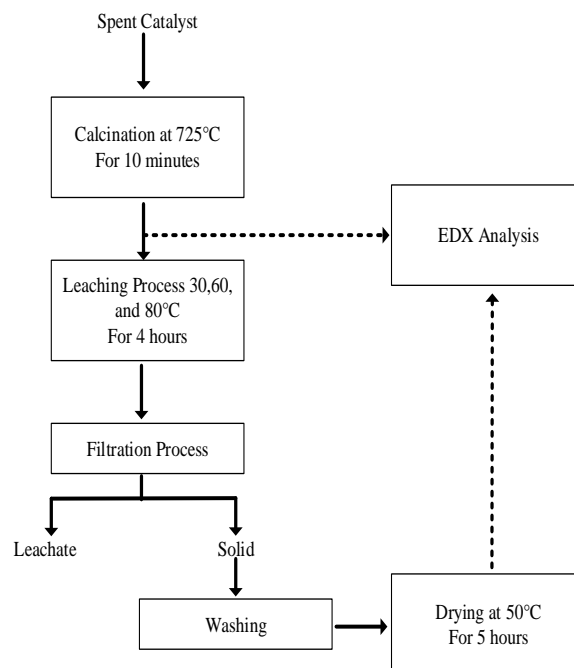


Figure 3. Flow diagram of the leaching experiment and sample preparation

One of the constituents in spent catalyst is silica which is widely considered as an inert material in the leaching process using acidic solution. Leaching using acid has been generally used to purify leach heavy metals in silica purification process [19]-[20]. As EDS data in the form of weight percentage, in order to calculate the mass of metals in the residue, the mass of silica in the residue is assumed to be the same as the mass of silica before the leaching process. The mass of observed metal can then be derived from the weight percentage difference of silica and observed metal using the following equation.

$$W_t = \frac{\% w/w \text{ Metal}}{\% w/w \text{ Silica}} \times \text{Weight of Silica} \quad (1)$$

The equation for the recovery of REE from spent catalyst was then formulated as follows.

$$\%R = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

With %R as the recovery percentage of metal.  $W_0$  and  $W_t$  as the weight (mg) of metals contained in the spent catalyst before leaching process and in the leaching residue, respectively.

## 2.4 Design of Experiment and Statistical Analysis

In order to better understand the effect of observed variables on the recovery of REE as the dependent variable, the use of REM (response surface methodology) was employed. A simple three-level factorial design was employed on two variables (acid molarity and temperature) which was assigned as independent variables. The recovery percentage of the metals from spent catalyst was assigned as dependent variable. Experimental range and level of independent variables used in the design of the RSM analysis is shown in Table 2.

Table 2. Experimental range and level of independent variables

Independent variables	Range and level		
	+1	0	-1
Acid Molarity, M (X <sub>1</sub> )	0.1	1	2
T, °C (X <sub>2</sub> )	30	60	80

A second-order polynomial equation was used to study the trend of the response (dependent variable) and the factors (independent variables). The polynomial equation can be described by using basic general equation as follows [21]:

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

with Y as the response; x<sub>i</sub> and x<sub>j</sub> as the factors (i and j are the range from 1 to k); β<sub>0</sub> as the constant coefficient; β<sub>i</sub>, β<sub>ii</sub>, β<sub>ij</sub> as the coefficients for the linear, quadratic and interaction effect, respectively and ε as the error value.

The accuracy of the mathematical model used RSM was described using the coefficient R<sup>2</sup> with value ranging from 0 to 1. The closer the value of coefficient R<sup>2</sup> to 1, the more accurate the model [22]. The responses (Y<sub>i</sub>) in this mathematical model are the recovery percentage of lanthanum (Y<sub>1</sub>) and nickel (Y<sub>2</sub>).

## 3. RESULT AND DISCUSSION

### 3.1 Leaching Phenomenon and Statistical Analysis

There are two responses that were assessed in this work: lanthanum recovery (Y<sub>1</sub>) and nickel recovery (Y<sub>2</sub>). Using the analysis method of the raw material and calculation in Equation (3), the experimental results are obtained as shown in Table 3.

Table 3. La and Ni recovery at various acid molarity and leaching temperature

Run code	Acid Molarity, M (X <sub>1</sub> )	T °C (X <sub>2</sub> )	La recovery, % (Y <sub>1</sub> )	Ni recovery, % (Y <sub>2</sub> )
1	0.1	30	40.54	44.00
2	1	30	53.25	43.13
3	2	30	100.00	52.01
4	0.1	60	41.07	32.17
5	1	60	100.00	42.41
6	2	60	100.00	70.77
7	0.1	80	43.94	38.34
8	1	80	100.00	37.89
9	2	80	100.00	33.31

The empirical relationship between responses and the independent variables are expressed in the second order polynomial equations as it is introduced in equation (3). The model fitting was performed using Minitab software.

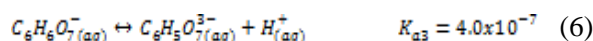
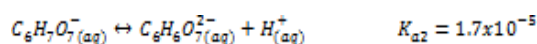
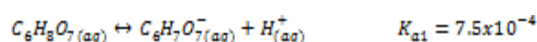
$$Y_1 = -11.3 + 68.6X_1 + 1.44X_2 - 16.7X_1^2 - 0.0095X_2^2 - 0.051X_1 X_2 \quad (4)$$

$$Y_2 = 9.8 + 3.8X_1 + 1.36X_2 + 4.0X_1^2 - 0.0133X_2^2 - 0.086X_1 X_2 \quad (5)$$

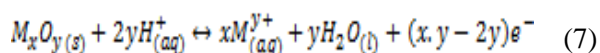
The correlation of metal recovery of both lanthanum and nickel as a function of acid concentration and temperature as shown in equation 4 and 5 enabling to determine the optimum operating condition. In case of lanthanum, recovery of 100% can be achieved at optimum operating condition; temperature of 45 and pH 2. At the same optimum operating condition, it was found that recovery of nickel is 60%. This finding resembles the characteristic of lanthanum and nickel extraction from hydrocracking spent catalyst inorganic acid [15].

The highest recovery of both metals using low concentration of organic acid in comparison to the high concentration of inorganic acid [15] is due to the mechanism of leaching with organic acid that is not only dominated by the existence of proton (H<sup>+</sup>) but also there is metal chelation complex formation. In case of citric acid, there are three carboxylic groups resulting three stages of partial dissociation with Ka < 1 [23]:

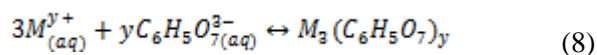
The partial dissociation will be in accordance with the equation 6.



While the proton attacks ( $3H^+$ ) to metals in the hydrocracking catalyst is shown in equation 7.



And then further complexation/chelation occurs in accordance with equation 8.



Somehow the recovery of nickel is lower than that of lanthanum is due to the different association of both elements. As it can be seen from Figure 1, the nickel is associated with silicate mineral which is much more difficult to extract even using inorganic acid [15].

### 3.2 Effect of the Independent Variables

The significant effect of the independent variables to the responses are assessed by Pareto chart. The results were processed using Minitab software. In the Pareto chart, bars that cross the reference line (the dotted-red line) are statistically significant for the calculated response. The bars represent the factors that are created in Equations (4) and (5). The results of the Pareto chart are shown in Figure 4 and 5.

From figure 4 and 5, it can be seen that the acid concentration provides significant effect on this extraction process although in nickel extraction it was found insignificant for both acid concentration and temperature.

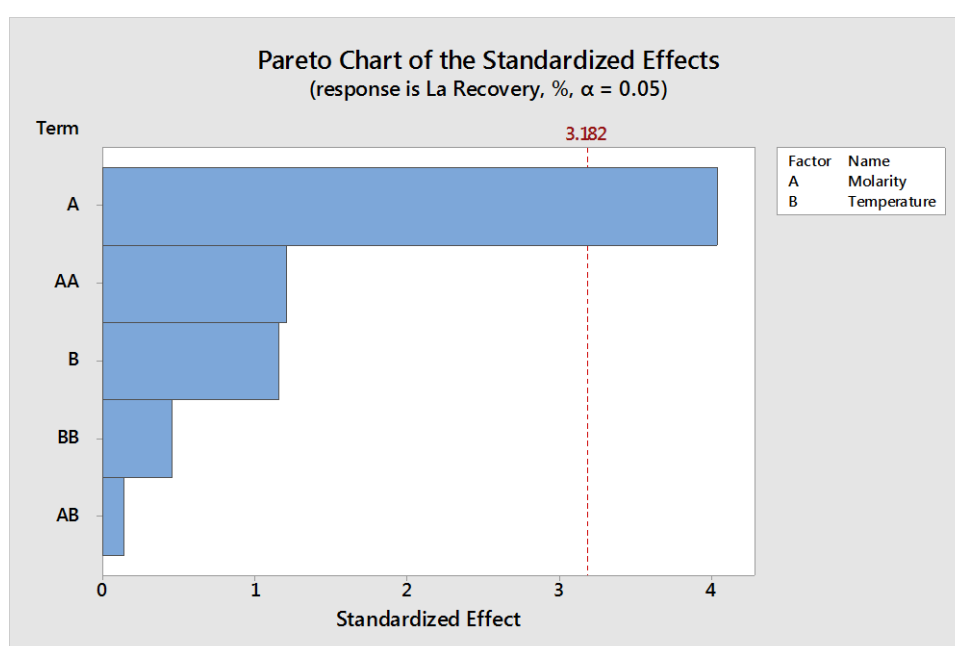


Figure 4. Pareto chart showing the standardized effect of independent variables and response  $Y_1$

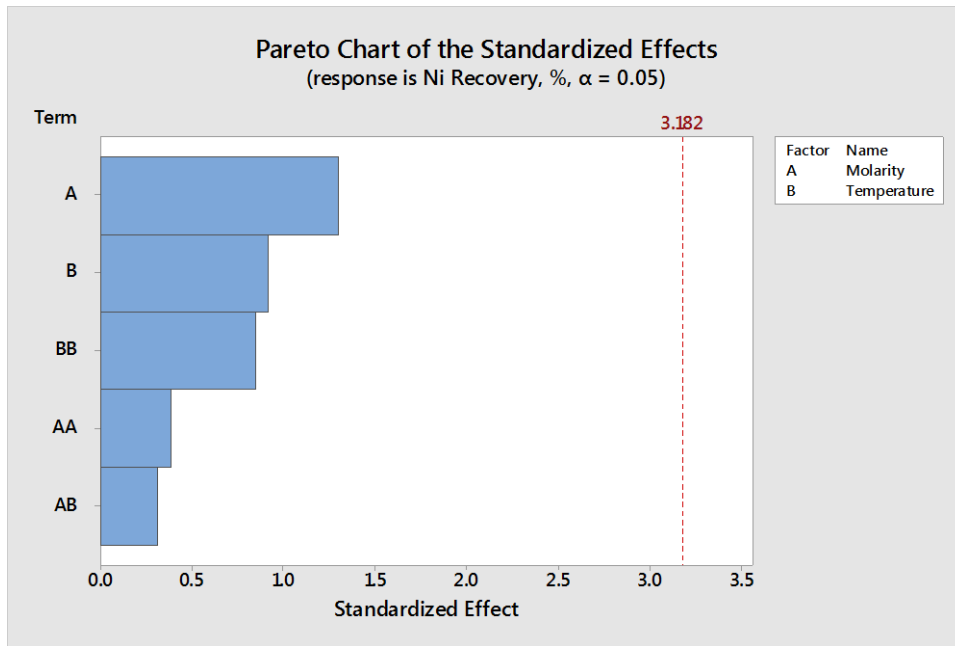


Figure 5. Pareto chart showing the standardized effect of independent variables and response  $Y_2$

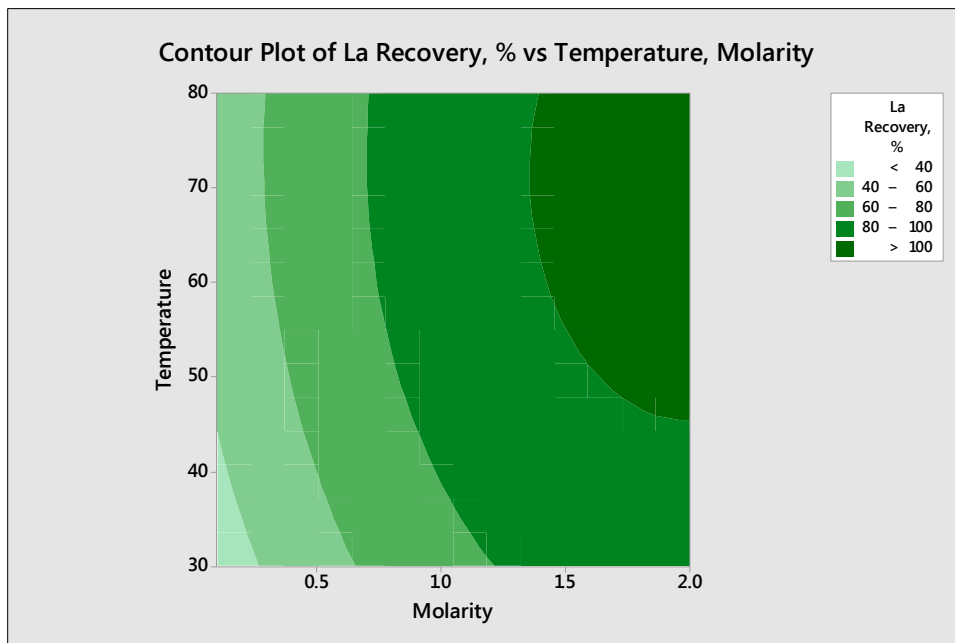


Figure 6. Contour plot showing the effect of independent variables on lanthanum recovery

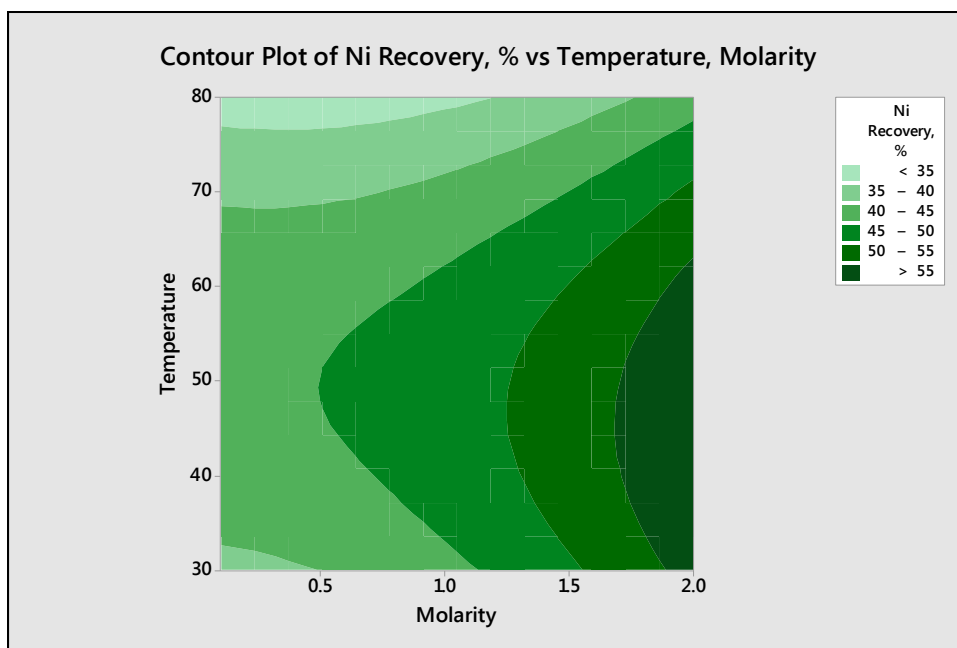


Figure 7. Contour plot showing the effect of independent variables on nickel recovery

In order to be able to depict the recovery distribution along with the incremental variation of both variables contour plots of both lanthanum and nickel extraction are presented in Figure 6 and 7. The responses present the influence of the two variables in the process. This contour plots were also generated from Minitab software to describe the effect visually.

From figure 6, it shows that the higher the temperature, the higher the recovery of lanthanum. At higher acid concentration, the lanthanum recovery decreases due to the absent of metal complex formation [23]. About the same tendency was observed in nickel recovery as shown in Figure 7. However, at higher temperature the nickel recovery decreases that might be due to the nickel association with silicate at which high temperature will make the bond is stronger.

### 3.3 Assessment of Models' Accuracy

It is important to ensure the accuracy of the model to verify the proposed model. The accuracy of the proposed model compared to the experimental data can be expressed by coefficient of correlation ( $R^2$ ). The coefficient of correlation will be compared between the experimental result of the responses and the model's result. Visually, the correlation is shown in Figure 8 and 9.

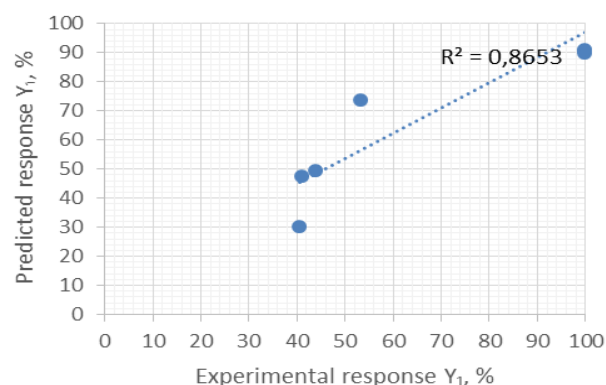


Figure 8. Linear fitting plot of experimental response and predicted response of  $Y_1$

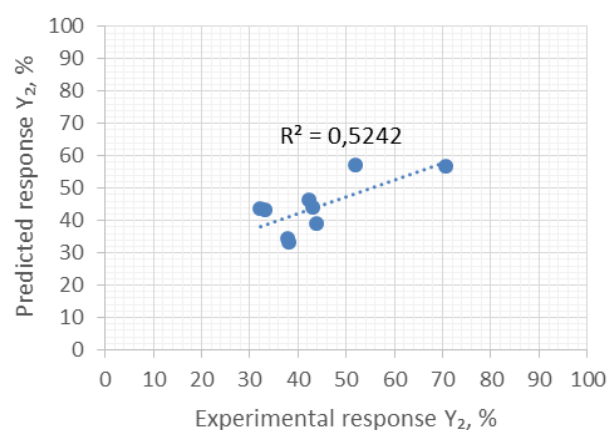


Figure 9. Linear fitting plot of experimental response and predicted response of  $Y_2$

From the  $R^2$  values obtained from this study at which lanthanum recovery represented by the response  $Y_1$  gives a more compatible result with  $R^2$  value of 0.8654 than that of the nickel

recovery that is represented by the response  $Y_2$  with  $R^2$  value of 0.5243.

#### 4. CONCLUSION

In this research, a three-level response surface design is proved to be effective in determining the most significant independent variable to the response of  $Y_1$  (lanthanum recovery). The molarity of the citric acid significantly affects the leaching result of lanthanum. However, based on the Pareto analysis result there are no significant variables that affect the response of  $Y_2$  (recovery of nickel). The second order polynomial fitting model is also proved to be compatible with the response of  $Y_1$  but is less compatible with  $Y_2$ . Using citric acid, nickel and lanthanum can be extracted from the spent catalyst with recovery as high as 60% and 100%, respectively at optimum operating condition at temperature of 45 °C and pH 2. The equation that represents the significance effect of variables can be formulated in accordance with the equation 4 and equation 5 and can be used to predict the performance of the extraction of nickel and lanthanum from spent catalyst by using citric acid.

#### ACKNOWLEDGMENT

High appreciation is acknowledged to the Ministry of Higher Education for the financial support through the KLN scheme with contract number:1677/UN1/DITLIT/DIT-LIT/LT/2018 which helps to complete this study.

#### REFERENCES

- [1] A. Isildar, J. van de Vossenberg, E. R. Rene, E. D. van Hullebusch, and P. N. L. Lens, "Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB)," *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 149-157, 2016.
- [2] J. Li, P. Shi, Z. Wang, Y. Chen, and C. C. Chang, "A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries," *Chemosphere*, vol. 77, no. 8, pp. 1132-1136, 2009.
- [3] E. Alonso, A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth, and R. E. Kirchain, "Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 3406-3414, 2012.
- [4] H. Setiawan, H. T. B. M. Petrus, I. Perdana, "A kinetics study of acetic acid on cobalt leaching of spent LIBs: shrinking core model," *MATEC Web of Conferences*, 2018, vol. 154, pp. 01033.
- [5] Z. Wangcheng, G. Yun, G. Xueqing, G. Yanglong, W. Yanqing, and L. Guanzhong, "Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, pp. 1238-1250, 2014.
- [6] P. Dufresne, "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling," *Appl. Catal.*, vol. 322, pp. 67-75, 2007.
- [7] Z. Zhao, Z. Qiu, J. Yang, S. Lu, L. Chao, W. Zhang and Y. Xu, "Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques," *Hydrometallurgy*, vol. 167, pp. 183-188, 2017.
- [8] R. L. Thompson, T. Bank, E. Roth, and E. Granite, "Resolution of rare earth element interferences in fossil energy by-product samples using sector-field ICP-MS," *Fuel*, vol. 185, pp. 94-101, 2016.
- [9] D. P. Sari, A. Tawfiequrahman, H. T. B. M. Petrus, F. R. Mufakir, W. Astuti, Y. Iskandar, and D. Bratakusuma, "Valuable metals extraction from hydrocracking spent catalyst using citric acid," *Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan*, 2018, pp. 1-4.
- [10] M. Hartono, M. A. Astrayudha, H. T. B. M. Petrus, W. Budhijanto and H. Sulisty, "Lithium recovery of spent lithium ion battery using bioleaching from local sources microorganism," *Rasayan J.Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 897-903, 2017.
- [11] L. Jinxia, R. A. Verweij, and C. A. M. Van Gestel, "Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil," *Chemosphere*, vol. 193, pp. 412-420, 2018.
- [12] Abhilash, S. Sinha, M. K. Sinha, and B. D. Pandey, "Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 127, pp. 70-73, 2014.
- [13] S. Kuang, Z. Zhang, Y. Li, H. Wei, and W. Liao, "Extraction and separation of heavy rare earths from chloride medium by  $\alpha$ -aminophosphonic acid HEHAPP," *J. Rare Earths*, vol. 34, no. 3, pp. 304-310, 2017.
- [14] P. K. Parhi, K. H. Park, and G. Senanayake, "A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spent catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 2, pp. 589-594, 2013.
- [15] W. Astuti, N. M. Prilitasari, Y. Iskandar, D. Bratakusuma, and H. T. B. M. Petrus, "Leaching behavior of lanthanum, nickel and iron from spent catalyst using inorganic acids," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 285, no. 1, pp. 012007.

- [16] K. C. Wanta, I. Perdana and H. T. B. M. Petrus, "Evaluation of shrinking core model in leaching process of pomalaa nickel laterite using citric acid as leachant at atmospheric conditions," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 162, no. 1, pp. 012018.
- [17] W. Astuti W, T. Hirajima, K. Sasaki, and N. Okibe, "Comparison of effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores," *Minerals Engineering*, vol. 85, pp. 116, 2016.
- [18] W. Astuti, T. Hirajima, T. Sasaki, and N. Okibe, "Kinetics of nickel extraction from Indonesian saprolitic ore by citric acid leaching under atmospheric pressure," *Minerals & Metallurgical Processing*, vol. 32, pp. 176-185, 2015.
- [19] C. P. Faizul, C. Abdullah, B. Fazlul, and H. J. Noorina, "Extraction of silica from palm ash using organic acid leaching," *Key Eng. Mater.*, vol. 595, pp. 329-333, 2014.
- [20] I. C. Santos, A. P. G. O. N. Alves, C. S. Santos, M. Almeida, and M. H. Afonso, "Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 23, pp. 237-246, 1990.
- [21] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry," *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965-977, 2008.
- [22] N. Vedaraman, K. V. Sandhya, N. R. .B. Charukesh, B. Venkatakrishnan, K. Haribabu, M. R. Sridharan, and R. Nagarajan, "Ultrasonic extraction of natural dye from rubia cordifolia, optimisation using response surface methodology (RSM) & comparison with artificial neural network (ANN) model and its dyeing properties on different substrates," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 114, pp. 46-54, 2017.
- [23] Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Great Britain by Oxford University Press New York, 2010.





## Indeks Penulis

### A

Agung Tristiyan, 1  
Agus Budi Prasetyo, 1  
Ardyanto Wijaya, 91

### D

Danu Bratakusuma, 91  
Eni Febriana, 1  
Etty Marti Wigayati, 79

### H

Hendrik Setiawan, 91  
Himawan Tri Bayu Murti Petrus, 91

### I

Ibrahim Purawiardi, 79  
Indri Racmawati, 1

### J

Johny Wahyuadi, 1

### L

Latifa Hanum Lalasari, 1

### M

Mashadi, 1  
Miftakhur Rohmah, 1

### N

Nadia Chrisayu Natasha, 1  
Nurmaya Arofah, 1

### W

Wahyu Mayangsari, 1  
Widi Astuti, 91  
Wiratni, 91  
Wisnu Ari Adi, 1

### Y

Yunasfi, 1, 6  
Yusuf Iskandar, 91

## Indeks Kata

### B

Batuan Sekismika, 1, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76

Bijih Limonit Halmahera, 1

### H

Halmahera Limonite Ore, 1

Hydrothermal Method, 79

### K

Katalis Bekas, 91

Kinetika Shrinking Core, 1

### L

Lantanum, 91

Lanthanum, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 98

Leaching, 91, 93, 94, 98

$\text{Li}_{1,37}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87

Lithium, 1, 76

Litium, 1, 69, 70

### M

Metoda Hydrothermal, 79

Metoda Solid-State Reaction, 79

Metode Sol-Gel, 1, 2, 4, 5, 6

Microwave Absorption, 1

$\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  System, 1

### N

Natrium Sulfat, 1, 69, 71, 73, 76

Natrium Sulphat, 1

Nickel, 1, 7, 91, 92, 94, 95, 96, 97, 98

Nikel, 1, 3, 91

### P

Pelindian, 91

### R

Response Surface Method, 91, 92

RSM, 91, 92, 94, 98

### S

Schist Mica, 1

Serapan Gelombang Mikro, 1, 2, 4, 5, 6

Shrinking Core Kinetic, 1

Sistem  $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 1, 5

Sol-Gel Method, 1, 5

Solid-State Reaction Method, 79

Spent Catalyst, 91, 92, 93, 94, 97, 98

Spodumen, 1, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76



## PANDUAN BAGI PENULIS

1. Penulis yang berminat menyumbangkan hasil karyanya untuk dimuat di dalam majalah Metalurgi, diharuskan mengirim naskah asli dalam bentuk final baik *hardcopy* atau *softcopy* (dalam file doc), disertai form pernyataan bahwa naskah tersebut belum pernah diterbitkan atau tidak sedang menunggu penerbitannya dalam media tertulis manapun.
2. Penulis diminta mencantumkan nama tanpa gelar (nama ditulis panjang, tidak disingkat), afiliasi kedudukan dan alamat emailnya setelah judul karya tulisnya, dan ditulis dengan Times New Roman (TNR), jarak 1 spasi, font 12.
3. Naskah harus diketik dalam TNR font 11 dengan satu (1) spasi. Ditulis dalam bentuk *hardcopy* dengan kertas putih dengan ukuran A4 pada satu muka saja. Setiap halaman harus diberi nomor dan diusahakan tidak lebih dari 30 halaman
4. Naskah dapat ditulis dalam bahasa Indonesia atau bahasa Inggris, harus disertai dengan judul yang cukup ringkas dan dapat melukiskan isi makalah secara jelas. Judul ditulis dalam **bahasa Indonesia dan bahasa Inggris** dengan huruf kapital menggunakan TNR font 16 dan ditebalkan. Untuk yang berbahasa Indonesia, usahakanlah untuk meminimalisir penggunaan bahasa asing.
5. Isi naskah terdiri dari Judul Naskah, Nama Penulis (ditulis panjang, tidak disingkat) dan Institusi beserta email, Intisari/Abstract, Pendahuluan, Prosedur Percobaan, Hasil Percobaan, Pembahasan, Kesimpulan, Daftar Pustaka, dan Ucapan Terimakasih. Pakailah bahasa yang baik dan benar, singkat tapi jelas, rapi, tepat dan informatif serta mudah dicerna/dimengerti. Sub-sub judul ditulis dengan huruf kapital pada setiap awal kata (TNR font 11 **Bold**), misalnya :
  - 1. PENDAHULUAN (SMALL CAPS)**
    - 1.1 Perangkat Lunak (TNR)**
  - 2. PROSEDUR PERCOBAAN**, dan seterusnya.
6. Naskah harus disertai intisari pendek dalam bahasa Indonesia dan abstract dalam bahasa Inggris ditulis TNR 10 jarak 1 spasi diikuti dengan kata kunci/keyword s ditulis tebal.



**Keywords** : kata kunci terdiri dari 3 sampai 4 kata atau frasa dipisahkan dengan koma

Isi dari intisari/abstract merangkum secara singkat dan jelas tentang :

- Tujuan dan ruang lingkup litbang
  - Metoda yang digunakan
  - Ringkasan hasil
  - Kesimpulan
7. Isi pendahuluan menguraikan secara jelas tentang;
- Masalah dan ruang lingkup
  - Status ilmiah dewasa ini
  - Hipotesis
  - Cara pendekatan yang diharapkan
  - Hasil yang diharapkan
8. Tata kerja/prosedur percobaan ditulis secara jelas sehingga dapat dipahami langkah - langkah percobaan yang dilakukan.
9. Hasil dan pembahasan disusun secara rinci sebagai berikut :
- Data yang disajikan telah diolah, dituangkan dalam bentuk tabel atau gambar, serta diberi keterangan yang mudah dipahami. Penulisan keterangan tabel diletakkan di atas tabel, rata kiri dengan TNR 10 dengan spasi 1. Akhir keterangan tabel dan gambar tidak diberi tanda titik. Untuk Tabel dan Gambar dalam bentuk grafik tidak dalam bentuk pdf.  
**Contoh** : Tabel 1. Harga kekerasan baja SS 316L
  - Penulisan keterangan gambar ditulis di bawah gambar, rata kiri dengan TNR 10 jarak 1 spasi, format "*in line with text*". Akhir keterangan tidak diberi tanda titik.  
**Contoh** : Gambar 1. Strukturmikro baja SS 316L
  - Pada bagian pembahasan terlihat adanya kaitan antara hasil yang diperoleh dengan konsep dasar dan atau hipotesis
  - Kesesuaian atau pertentangan dengan hasil litbang lainnya
  - Implikasi hasil litbang baik secara teoritis maupun penerapan



# METALURGI

MAJALAH ILMU DAN TEKNOLOGI

PUSAT PENELITIAN METALURGI DAN MATERIAL - LIPI

www.ejurnalmaterialmetalurgi.com

---

10. Kesimpulan dijelaskan dalam bentuk NARASI.
11. Penggunaan singkatan atau tanda-tanda diusahakan untuk memakai aturan nasional atau internasional. Apabila digunakan sistem satuan maka harus diterapkan Sistem Internasional (SI).
12. Kutipan atau Sitasi
  - Penulisan kutipan ditunjukkan dengan membubuhkan angka sesuai urutan.
  - Angka kutipan ditulis sebelum tanda akhir kalimat dengan spasi, dengan tanda kurung siku dan tidak ditebalkan.
  - Jika menyebut nama, maka angka kutipan langsung dibubuhkan setelah nama tersebut, dan tidak perlu memakai catatan kaki.
  - Urutan dalam Daftar Pustaka ditulis sesuai dengan nomor urut kutipan dalam naskah.
13. Pustaka berjumlah minimal 10 buah dengan tingkat kebaruan 5 (lima) tahun terakhir dari naskah yang diajukan.
14. Penyitiran pustaka dilakukan dengan memberikan nomor di dalam tanda kurung. Daftar pustaka itu sendiri dicantumkan pada bagian akhir dari naskah. Susunan penulisan dari pustaka menggunakan standard **IEEE** sebagai berikut :

## **Electronic Documents**

### **E-books**

- [1] L. Bass, P. Clements, and R. Kazman, *Software Architecture in Practice*, 2nd ed. Reading, MA: Addison Wesley, 2003. [E-book] Available: Safari e-book.

### **Article in Online Encyclopedia**

- [2] D. Ince, "Acoustic coupler," in *A Dictionary of the Internet*. Oxford University Press, [online document], 2001. Available: Oxford Reference Online, <http://www.oxfordreference.com> [Accessed: May 24, 2007].

### **Journal Article Abstract (accessed from online database)**

- [1] M. T. Kimour and D. Meslati, "Deriving objects from use cases in real-time embedded systems," *Information and Software Technology*, vol. 47, no. 8, p. 533, June 2005. [Abstract]. Available: ProQuest, <http://www.umi.com/proquest/>. [Accessed November 12, 2007].



## **Journal Article in Scholarly Journal (published free of charge on the Internet)**

- [2] A. Altun, "Understanding hypertext in the context of reading on the web: Language learners' experience," *Current Issues in Education*, vol. 6, no. 12, July, 2005. [Online serial]. Available: <http://cie.ed.asu.edu/volume6/number12/>. [Accessed Dec. 2, 2007].

## **Newspaper Article from the Internet**

- [3] C. Wilson-Clark, "Computers ranked as key literacy," *The Atlanta Journal Constitution*, para. 3, March 29, 2007. [Online], Available: <http://www.thewest.com.au>. [Accessed Sept. 18, 2007].

## **Internet Documents**

### **Professional Internet Site**

- [1] European Telecommunications Standards Institute, "Digital Video Broadcasting (DVB): Implementation guide for DVB terrestrial services; transmission aspects," European Telecommunications Standards Institute, ETSI-TR-101, 2007. [Online]. Available: <http://www.etsi.org>. [Accessed: Nov. 12, 2007].

### **General Internet Site**

- [2] J. Gerald, "Sega Ends Production of Dreamcast," *vnunet.com*, para. 2, Jan. 31, 2007. [Online]. Available: <http://nli.vnunet.com/news/1116995>. [Accessed Sept. 12, 2007].

### **Personal Internet Site**

- [3] G. Sussman, "Home Page-Dr. Gerald Sussman," July, 2002. [Online]. Available: <http://www.comm.edu.faculty/sussman/sussmanpage.htm>. [Accessed Nov. 14, 2007].

### **Email**

- [4] J. Aston. "RE: new location, okay?" Personal email (July 3, 2007).

### **Internet Newsgroup**

- [5] G. G. Gavin, "Climbing and limb torsion #3387," USENET: sci.climb.torsion, August 19, 2007. [Accessed December 4, 2007].

## **Books**

### **Single Author**

- [1] W. K. Chen, *Linear Networks and Systems*. Belmont, CA: Wadsworth Press, 2003.



## **Edited Book**

- [2] J. L. Spudich and B. H. Satir, Eds., *Sensory Receptors and Signal Transduction*. New York: Wiley-Liss, 2001.

## **Selection in an Edited Book**

- [3] E. D. Lipson and B. D. Horwitz, "Photosensory reception and transduction," in *Sensory Receptors and Signal Transduction*, J. L. Spudich and B. H. Satir, Eds. New York: Wiley-Liss, 2001, pp-1-64.

## **Three or More Authors**

- [4] R. Hayes, G. Pisano, and S. Wheelwright, *Operations, Strategy, and Technical Knowledge*. Hoboken, NJ: Wiley, 2007.

## **Book by an Institutional or Organizational Author**

- [5] Council of Biology Editors, *Scientific Style and Format: The CBE Manual for Authors, Editors, and Publishers*, 6th ed., Chicago: Cambridge University Press, 2006.

## **Patent/Standard**

- [9] K. Kimura and A. Lipeles, "Fuzzy controller component," U. S. Patent 14, 860,040, 14 Dec., 2006.

## **Paper Published in Conference Proceedings**

- [12] J. Smith, R. Jones, and K. Trello, "Adaptive filtering in data communications with self improved error reference," In *Proc. IEEE International Conference on Wireless Communications '04*, 2004, pp. 65-68.

## **Papers Presented at Conferences (unpublished)**

- [13] H. A. Nimr, "Defuzzification of the outputs of fuzzy controllers," presented at 5th International Conference on Fuzzy Systems, Cairo, Egypt, 2006.

## **Thesis or Dissertation (unpublished)**

- [14] H. Zhang, "Delay-insensitive networks," M. S. thesis, University of Chicago, Chicago, IL, 2007.

## **Article in Encyclopedia, Signed**

- [15] O. Singh, "Computer graphics," in *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, New York: McGraw-Hill, 2007, pp. 279-291.



## Journal Articles

Article in Journal (paginated by annual volume)

- [8] K. A. Nelson, R. J. Davis, D. R. Lutz, and W. Smith, "Optical generation of tunable ultrasonic waves," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 2, Feb., pp. 1144-1149, 2002.

## Article in Professional Journal (paginated by issue)

- [9] J. Attapangittya, "Social studies in gibberish," *Quarterly Review of Doublespeak*, vol. 20, no. 1, pp. 9-10, 2003.

## Article in Monthly or Bimonthly Periodical

- [10] J. Fallows, "Networking technology," *Atlantic Monthly*, Jul., pp. 34-36, 2007.

## Article in Daily, Weekly, or Biweekly Newspaper or Magazine

- [11] B. Metcalfe, "The numbers show how slowly the Internet runs today," *Infoworld*, 30 Sep., p. 34, 2006.

15. Ucapan terimakasih yang menunjukkan pendanaan penelitian dan apresiasi **WAJIB DICANTUMKAN** dan ditulis dengan huruf kapital TNR font 12 dan ditebalkan. Isi dari ucapan terimakasih ditulis dengan TNR 11 dan spasi 1.
16. Naskah yang dinilai kurang tepat untuk dimuat di dalam majalah akan dikirim kembali kepada penulis. Saran-saran akan diberikan apabila ketidak tepatan tersebut hanya disebabkan oleh format atau cara penyajian.
17. Penulis bertanggung jawab penuh atas kebenaran naskahnya.
18. Setiap penerbitan tidak ada dua kali atau lebih penulis utama yang sama. Apabila ada, salah satu naskah penulis utama tersebut ditempatkan pada penulis kedua.

Tangerang Selatan, Juli 2017

**Redaksi Majalah Metalurgi**



**TULIS JUDUL BAHASA INDONESIA**  
**TULIS JUDUL BAHASA INGGRIS**  
**Penulis Pertama<sup>a,\*</sup>, Penulis Kedua<sup>a, b</sup>, Penulis Ketiga<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Institusi Penulis Pertama

Alamat Institusi, Kota, Negara Kode Pos

<sup>b</sup>Institusi Penulis Kedua

Alamat Institusi, Kota, Negara

---

### Intisari

Tulis intisari disini

**Kata Kunci:** kata kunci terdiri dari 3 sampai 5 kata atau frasa dipisahkan dengan koma.

### Abstract

Write your abstract here.

**Keywords:** keywords contain three to five words/phrases separated with coma.

---

## 1. PENDAHULUAN

Gaya selingkung ini dibuat sebagai panduan penulis membuat naskah. Panduan ini tersedia secara on-line di *panduan penulis*. <http://ejournalmaterialmetalurgi.com/index.php/metalurgi/about/submissions#authorGuidelines>. Penulis diperbolehkan untuk memodifikasi panduan ini untuk tujuan penyerahan naskah.

## 2. TATA KELOLA NASKAH

Penulis yang berminat menyumbangkan hasil karyanya untuk dimuat di dalam majalah Metalurgi, diharuskan mengirim naskah asli dalam bentuk final dalam bentuk (*doc, docx*), disertai dengan pernyataan bahwa naskah tersebut belum pernah diterbitkan atau sedang menunggu penerbitannya dalam media tertulis manapun. Naskah ditulis dalam bahasa Indonesia atau bahasa inggris dan diserahkan melalui online. Penulis diharuskan untuk log-in untuk dapat menyerahkan naskah. Registrasi online tidak dipungut biaya.

### A. Perangkat Lunak Word

Penulis diminta mencantumkan nama tanpa gelar, afiliasi kedudukan dan alamat emailnya setelah judul karya tulisnya, dan ditulis dengan *Times New Roman* (TNR), jarak 1 spasi, font 12. Naskah terdiri dari tidak lebih dari 2.000 kata dan naskah tidak lebih dari 10 halaman termasuk

gambar dan tabel. Naskah ditulis dengan menggunakan perangkat lunak Microsoft Office (.doc/docx) atau Open Office (.odt). Naskah disiapkan dengan menggunakan dokumen A4 (21cm x 29.7 cm) menggunakan 2.5 cm untuk batas dalam dan 2 cm untuk batas atas, bawah dan luar. Tidak perlu untuk membuat nomor, karena akan diatur kembali dalam proses pra cetak.

### B. Format Penulisan

Judul dan intisari ditulis dalam satu kolom sedangkan tulisan utama ditulis dengan menggunakan 2 kolom. Judul tidak lebih dari 15 kata, *Title case, small caps, centerd, bold*, tipe *Times new Roman*, font ukuran 16 dan spasi tunggal.

Abstrak ditulis sebanyak dengan menggunakan font 10 TNR, Spasi tunggal, tidak lebih dari 300 kata. Kata kunci dibuat *justified*, 10 TNR, spasi tunggal. Tulisan utama ditulis dengan menggunakan 1 kolom, baris pertama indent 5 mm. Teks utama dibuat dalam 2 kolom dengan margin dalam 1 cm, *justified*, 11 TNR, dan spasi tunggal.

### C. Heading Section

*Heading section* dibuat 4 tingkatan. Level 5 tidak diperkenankan.

### 1. Kepala Seksi 1

Heading level 1 ditulis dalam *title case, small caps, left aligned, bold, 14 TNR, single spaced, and Roman numbered* diakhiri oleh titik.

### 2. Heading Level 2

Heading 2 ditulis dalam *title case, left aligned, bold, 11 TNR, single spaced, Capital numbered* diakhiri oleh titik.

### 3. Heading Level 3

Heading 3: ditulis dalam *title case, left aligned, italic, 11 TNR, single spaced, numbered by number* diikuti oleh titik.

#### 1. Heading level 4

Heading 4 tidak direkomendasikan, bila diperlukan format sebagai berikut: *sentence case, left indent 5 mm, hanging indent 5 mm, italic, 11 TNR, single spaced, numbered* dengan titik.

#### 2. Heading Level 5

Level 5 tidak diperkenankan.

## 3. STRUKTUR PENULISAN

Naskah harus dimulai dengan judul, abstrak, kata kunci, dan teks utama terdiri atas, Pendahuluan, Prosedur Percobaan, Hasil dan Pembahasan, dan Kesimpulan; dan diikuti oleh Ucapan Terima Kasih dan Daftar Pustaka. Dalam bahasa Inggris teks terdiri atas: *Introduction, Method/Material, Result and Discussion, and Conclusion; followed by acknowledgement and References.*

### D. Judul

Judul naskah harus padat dan informatif. Hindari singkatan dan formula jika memungkinkan. Judul dapat mengungkapkan kebenaran ilmiah dengan bahasa ilmiah yang logis atau memiliki landasan berpikir yang masuk akal dan betul. Nama penulis tidak perlu untuk mengikutsertakan jabatan.

### E. Intisari

Abstrak ditulis dengan menggunakan font 10 TNR, Spasi tunggal, tidak lebih dari 300 kata. Intisari dibuat padat, *factual*, dan harus menggambarkan secara umum isi dari naskah. Hindari daftar pustaka dalam pembuatan intisari. Terkadang intisari ditampilkan tersendiri oleh karena itu harus dapat berdiri sendiri. Hindari singkatan yang tidak umum, akan tetapi jika diperlukan maka singkatan tersebut harus didefinisikan terlebih dahulu.

### F. Kata Kunci

Kata kunci harus menghindari kata umum dan makna jamak dapat disandingkan dengan singkatan: hanya singkatan yang sudah umum

dan diterima yang dapat ditampilkan. Kata kunci digunakan dalam proses indeks.

## G. Pendahuluan

Memberikan pernyataan mengenai tujuan dari aktivitas/pekerjaan dan memberikan latar belakang yang relevan dengan aktivitas/pekerjaan yang dinyatakan dalam naskah. Pendahuluan menjelaskan bagaimana penulis menyelesaikan masalah dan menjelaskan secara jelas tujuan dari kajian yang dilakukan. Pendahuluan harus diawali dengan satu gejala/topik/bidang/subjek yang menjadi perhatian. Pendahuluan juga harus menyatakan pentingnya penelitian disertai informasi awal sebagai pendukung.

## H. Prosedur Percobaan

Penggunaan metode ilmiah sesuai dengan jenis penelitian (*eksploratif, deskriptif, korelasional, dan eksplanatori*) yang dilaksanakan dan dijelaskan secara argumentatif. Penggunaan metode penelitian kualitatif, konsep, model, informan, proses iterasi, teknik sintesis *pla data* yang digunakan bersifat informatif secara ilmiah.

## I. Hasil dan Diskusi

Hasil berupa data primer temuan (*bentuk kata dan angka*) disajikan secara sistematis dan informatif (*tabel, gambar, dan narasi*) serta dapat dipertanggungjawabkan dan absah. Hasil ditafsirkan, dibandingkan, dikontraskan dengan hasil lain yang sejenis, atau kontribusi penulis terlihat secara nyata.

## J. Kesimpulan

Keterbatasan temuan/kesimpulan dinyatakan dengan lugas. Kesimpulan telah menjawab pernyataan penelitian. Terdapat pernyataan bahwa kesimpulan penelitian bersifat final atau sementara.

## K. Ucapan Terima Kasih

Apabila penelitian/pengkajian/tinjauan ilmiah didanai oleh sponsor, maka pihak sponsor harus mengizinkan publikasi ilmiah serta telah diberikan pengakuan.

## 4. PERSIAPAN NASKAH

### L. Gambar

Gambar sebisa mungkin dalam format *grayscale* dan jika disajikan dalam warna, harus dapat dibaca ketika dicetak dalam *grayscale*. Penyajian gambar dalam warna harus

merupakan gambar dengan kualitas minimum 300 dpi dengan tipe warna RGB.

Caption dalam bentuk nomor (numbered) dengan ukuran huruf 9 TNR dan spasi tunggal. Judul gambar menggambarkan secara jelas gambar yang diberikan.

Usahakan teks didalam gambar seminimum mungkin akan tetapi jelaskan semua simbol dan singkatan yang digunakan dalam teks atau catatan tersendiri. Semua huruf dan simbol harus dapat dibaca dengan jelas dan mempunyai ukuran proporsional. Ukuran normal huruf atau simbol dalam gambar normal 7 pt dan tidak lebih kecil dai 6 pt. Gambar harus dijelaskan dengan jelas dalam paragraf berikutnya.

Untuk tujuan editing, gambar dengan kualitas tinggi sangat diperlukan (>300 dpi). Usahakan dalam pembahasan gambar tidak memberikan pernyataan “gambar diatas” atau “gambar dibawah” hal ini dikarenakan dalam proses editing tata letak akan diatur kemudian.

Tabel 1. Table Caption

Parameter	Unit
Massa, $m_s$	1 (kg)
Reducer, $c$	1,81(Ns/m) <sup>a</sup>
Stiffness, $k_s$	22.739,57(N/m) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>footnote<sup>b</sup>footnote

## N. Rumus, Persamaan Matematika dan Reaksi Kimia

Persamaan matematika, rumus, dan reaksi kimia harus dapat ditulis dengan jelas, dibuat urut dengan nomor, diikuti oleh informasi yang diperlukan dan menjelaskan persamaan, rumus, atau reaksi kimia tersebut. Persamaan matematika, rumus dan reaksi kimia disajikan terpisah dari teks.

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1)$$

dimana  $f(x)$  merupakan notasi penjelasan,  $a_0$  merupakan notasi penjelasan, dan seterusnya.

## O. Pembuatan Daftar Pustaka

Pembuatan referensi direkomendasikan menggunakan software pengelolaan daftar pustaka seperti Endnote atau Mendelay dalam bentuk IEEE style. Daftar pustaka disajikan diakhir naskah dan diberikan penomoran sesuai dengan urutan kemunculan dalam teks. Penulis harus memastikan setiap daftar pustaka yang erdapat pada daftar pustaka dan teks muncul. Nama penulis dapat diacu dengan memastikan bahwa tetap dicantumkan dalam daftar pustaka. Wikipedia, personal blog, atau laman non ilmiah

Diharapkan tidak membuat kotak pada gambar dikecualikan untuk grafik.

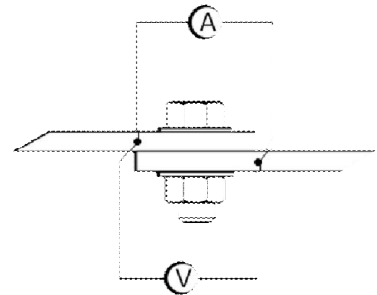


Figure 1. Figure caption

## M. Tabel

Nomor tabel disajikan berurutan sesuai dengan urutan penampilan di teks. Hindari garis batas samping. Letakan catatan kaki dibawah setelah tabel dibuat. Pastikan bahwa tabel dan data yang disajikan tidak merupakan duplikasi dari hasil yang telah disajikan pada artikel lain.

tidak diijinkan untuk ditampilkan dalam naskah. Daftar pustaka utama harus 80% daru terbitan 5 tahun kebelakang. Dengan mengutamakan keterbaruan.

Ada dua macam tipe daftar pustaka yaitu elektronik dan non elektronik. Beberapa contoh format tepat untuk beberapa jenis daftar pustaka:

- *Buku*: Penulis, *Judul*, edisi, editor, Kota, negara: Penerbit, tahun, halaman. [1]
- *Bagian buku*: Penulis, “Judul”, dalam *Buku*, edisi, editor, Kota, Negara: Penerbit, tahun, Halaman. [2]
- *Terbitan berkala*: Penulis, “Judul”, *Journal, volume (issue)*, pages, month, year. [3], [4], [5]
- *Prosiding*: Penulis, “Judul”, dalam *Proceeding*, tahun, halaman. [6]
- *Tulisan yang tidak diterbitkan*: Penulis, “Judul”, disajikan dalam Judul seminar/, Kota, Negara, Tahun. [7]
- *Paten atau standar*: Pengarang, “Judul”, nomor paten, bulan/hari, tahun. [8]
- *Laporan Teknis*: Pengarang, “Judul”, Perusahaan, Kota, negara, Laporan Teknis, Bulan, tahun. [9]

Tiga jenis informasi yang dibutuhkan untuk melengkapi daftar pustaka

Three pieces of information are required to complete each reference from electronics sources: 1) protocol or service; 2) location where the item is to be found; and 3) item to be retrieved. Sample of correct formats for electronics source references are as follows:

- *Book*: Author. (year, month day). *Title*. (edition) [Type of medium]. *volume (issue)*. Available: site/path/file. [10]
- *Periodical*: Author. (year, month). *Title*. *Journal*. [Type of medium]. *volume (issue)*, pages. Available: site/path/file. [11]
- *Papers presented at conferences*: Author. (year, month). *Title*. Presented at Conference title. [Type of Medium]. Available: site/path/file. [12]
- *Reports and handbooks*: Author. (year, month). *Title*. Company. City, State or Country. [Type of Medium]. Available: site/path/file. [13]

#### P. Header, Footer, and Hyperlink

Catatan kaki dan dan nomor akan dihilangkan. Semua hypertext links dan section

#### REFERENCES (STANDARD IEEE)

- [1] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, and S. C. Choi, "Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted  $\text{CaMnO}_3$  at high temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1–2, pp. 550–555, 2009.
- [2] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, and J. X. Zhang, "First principle investigation of electronic structure of  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric compound oxide," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 542–545, 2011.
- [3] J. W. Fergus, "Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 3, pp. 525–540, 2012.
- [4] D. Prakash, R. D. Purohit, M. Syambabu, and P. K. Sinha, "Development of High Temperature Thermoelectric Materials and Fabrication of Devices," no. 320, pp. 17–25, 2011.
- [5] P. Phaga, a. Vora-Ud, and T. Seetawan, "Invention of Low Cost Thermoelectric Generators," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 1050–1053, 2012.
- [6] K. R. Poepelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, "Structure determination of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{CaMnO}_{2.5}$  by X-ray and

bookmarks akan dihilangkan. Jika akan mengacu pada alamat internet maka alamat tersebut harus di tulis lengkap.

#### 5. KESIMPULAN

Panduan penulis ini merupakan versi pertama dari template penulisan untuk penyerahan naskah dalam jurnal Metalurgi. Penulis tidak perlu untuk merubah format dan style tata letak naskah yang telah ditetapkan. Untuk lebih lanjut penulis dapat melihat laman jurnal metalurgi di [www.ejurnalmaterialmetalurgi.com](http://www.ejurnalmaterialmetalurgi.com) atau dapat menghubungi sekretariat di [majalah.metalurgi@mail.lipi.go.id](mailto:majalah.metalurgi@mail.lipi.go.id)

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Panduan untuk daftar pustaka merupakan modifikasi dari Internasional Standards Organization (ISO) documentation system and American Psychological Association (APA) style dan IEEE transaction, Jurnal. Template ini juga mengacu pada panduan yang dibuat oleh Journal MEV.

- neutron methods," *J. Solid State Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 71–79, 1982.
- [7] H. Taguchi, M. Nagao, T. Sato, and M. Shimada, "High-temperature phase transition of  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ," *J. Solid State Chem.*, vol. 78, no. 2, pp. 312–315, 1989.
- [8] N. Pandey, "Studies on dielectric behaviour of an oxygen ion conducting ceramic -  $\text{CaMnO}_3$ ," *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 15, no. April, pp. 191–195, 2008.
- [9] H. . and J. M. L. Horowitz, "PHASE RELATIONS IN THE Ca-Mn-O SYSTEM," *Mat. Res. Bull.*, vol. 13, pp. 1359–1369, 1978.
- [11] W. R. R. and a. M. B. Brezny, "ACTIVITY-COMPOSITION RELATIONS IN  $\text{CaO-MnO}$  SOLID SOLUTIONS AT 1 100- 1300°C," *Mat. Res. Bull.*, vol. 5, no. 68, pp. 481–488, 1970.
- [12] Suharno, A. Purwanto, A. Fajar, B. Kurniawan, H. Mugihardjo, and W. A. Adi, "PENENTUAN STRUKTUR MAGNETIK  $\text{CaMnO}_3$  DENGAN DIFRAKSI NEUTRON," *J. Sains Mater. Indones.*, pp. 202–205, 2006.

- [13] I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, and D. Prattis, "Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis," vol. 1, no. 2, pp. 89–102, 2001.
- [14] L. Biernacki and S. Pokrzywnicki, "The thermal decomposition of manganese carbonate Thermogravimetry and exoemission of electrons," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 55, pp. 227–232, 1999.
- [15] K. Qian, Z. Qian, Q. Hua, Z. Jiang, and W. Huang, "Author's personal copy Structure – activity relationship of CuO / MnO<sub>2</sub> catalysts in CO oxidation."

↑Jika memungkinkan kolom dibuat sama ↑