

RECOVERY GARAM LITHIUM DARI AIR ASIN (BRINE) DENGAN METODA PRESIPITASI

Sumarno, Ratnawati, A. Nugroho *)

Abstract

Lithium demand increases as it is widely used as raw material for rechargeable battery, alloy for airplane, and fuel for fusion nuclear reactor. Lithium is an extremely reactive element, that it is never found as free element in nature. Lithium compounds are found in earth crust, with very small concentration (20 – 70 ppm) and total content of more than 20 million tons. The biggest lithium reserve is in seawater (0,14 – 0,25 ppm) and geothermal water (7 ppm) with total amount of 230 billion tons. There is no industry applies the technology to recover lithium from seawater. Having a vast sea area and abundant geothermal sources, Indonesia needs to develop a technology to recover lithium from both sources. This research is aimed to recover lithium from geothermal water. The experiment was conducted using synthetic and geothermal water with lithium concentration range of 220 – 400 ppm, temperature range of 20 – 40 °C, and mixing time range of 1 – 4 hours. The experiment was designed with 2 level factorial design. The results show that the most influencing variable is mixing time, while significant interaction amongst variables is not observed. Further experiment using geothermal water from Bledug Kuwu with initial lithium concentration of 400 ppm and temperature 30 °C resulted in optimum mixing time, i.e. 3 hours with 92,5% of the lithium could be recovered.

Key words : brine, lithium, presipitasi

Pendahuluan

Lithium merupakan unsur kimia dengan nomor atom 3. Lithium termasuk unsur logam dengan ukuran atom paling kecil. Unsur ini hanya memiliki 3 elektron, yang berarti bahwa atom lithium hanya memiliki dua kulit elektron dengan satu elektron di kulit terluarnya. Keberadaan elektron valensi ini yang menyebabkan atom lithium sangat elektropositif dan sangat reaktif. Oleh karena itu Li tidak pernah ditemukan dalam bentuk Li bebas di alam; Li selalu berada dalam bentuk senyawa yang biasanya berupa senyawa ionik. Tidak seperti halnya logam alkali lain, Na dan K yang keberadaannya di alam sangat banyak, keberadaan logam Li, Rb, dan Cs jauh lebih sedikit. Keberadaan lithium di alam yang paling banyak adalah sebagai silikat (Cox, 2004; House, 2008).

Saat ini kebutuhan untuk lithium (Li) meningkat sangat tinggi, akibat kisaran penggunaan yang luas sebagai bahan baku untuk baterai *rechargeable*, logam alloy untuk pesawat, dan untuk bahan bakar nuklir fusi masa depan. Sumberdaya lithium di tanah sejumlah lebih dari 14 juta ton (Garret, 2004). Lithium diperoleh dari biji lithium terutama dari mineral yang terkandung pada granite, pegmatite, atau air asin (brine) (Ryabstev dkk., 2002).

Lithium yang diekstraksi dari biji lithium pada umumnya memerlukan proses recovery kimiawi dengan energi intensif yang jauh lebih mahal dibandingkan bila recovery dari air asin. Air asin bawah permukaan tanah saat ini menjadi paling dominan sebagai bahan baku produksi lithium karena biaya produksinya jauh lebih murah dibandingkan biaya pengolahan dari biji lithium. Air asin dengan kadar lithium relatif rendah (< 100 ppm) direcover dengan cara pemekatan dan diendapkan sebagai Li_2NaPO_4 , yang selanjutnya diubah menjadi lithium karbonat sebagai produk akhir.

Air asin yang mengandung Li lebih dari 200 ppm dengan kadar logam alkali tanah yang rendah direcovery dengan penguapan sinar matahari. Logam alkali tanah dihilangkan dengan pengendapan. Lithium karbonat diendapkan dengan penambahan Na_2CO_3 pada air asin pekat panas.

Jumlah lithium dari sumberdaya mineral tersebut di atas saat ini masih mencukupi kebutuhan, tetapi untuk memenuhi peningkatan kebutuhan di masa datang dibutuhkan sumber-sumber alternatif yang dapat dieksploitasi. Di air laut terdapat 230 milyar ton lithium dengan konsentrasi sangat rendah ($\pm 0,178$ ppm) (Garret, 2004). Saat ini belum ada satupun industri yang menerapkan teknologinya untuk merecovery lithium dari air laut, tetapi negara dengan kelangkaan sumberdaya lithium mulai mengembang-kan teknologi untuk recovery selektif lithium dari air laut. Recovery selektif lithium dari air laut dengan ko-presipitasi, ekstraksi pelarut, dan adsorpsi telah dilakukan.

Teknologi recovery yang dapat digunakan untuk recovery lithium dari air asin adalah: (1) ekstraksi selektif, (2) pengendapan, (3) adsorpsi.

Ekstraksi selektif salah satu merupakan proses yang digunakan untuk recovery Lithium dari air asin. Pelarut yang digunakan adalah senyawa aliphatic alcohol seperti n-butanol, amyl alkohol, n-ethyl heksanol, dipivaloyl-methane, turunan β -diketone. Dasar proses ekstraksi selektif adalah kelarutan senyawa penyusun air asin pada pelarut tertentu. Kelarutan berbagai garam alkali pada alkohol dapat dilihat pada Tabel 1.

*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik Universitas Diponegoro

Tabel 1. Kelarutan Garam Alkali Tanah pada Pelarut Alkohol*

Garam	Iso-Amyl alkohol	n-Hexanol	2-Ethyl-hexanol
LiCl	7,3	5,8	3,0
NaCl	0,0016	0,0008	0,0001
KCl	0,0006	0,00004	< 0,00001

Keterangan: * Kelarutan dalam gram/100 ml

Reaksi interkalasi merupakan penyisipan suatu *guest species* (ion, atom, atau molekul) ke dalam kisi kristal suatu *host*. Penyisipan ini mungkin terjadi apabila *host* memiliki situs kisi yang kosong. Reaksi interkalasi pada umumnya bersifat dapat balik dan berlangsung pada temperatur kamar.

Lithium akan diendapkan sebagai LiOH, tetapi karena konsentrasi Li dalam brine sangat kecil (< 400 ppm) sementara kelarutan LiOH dalam air cukup besar (12,6%), maka metode presipitasi langsung sebagai LiOH menjadi sangat sulit. Oleh karena itu LiOH akan diendapkan dengan cara menyisipkannya ke dalam kisi kristal senyawa lain, yaitu Al(OH)₃ yang memiliki kelarutan cukup rendah (1 ppm). Jadi reaksi interkalasi lithium dilakukan dengan tahap:

- Reaksi pembentukan LiOH yang terjadi karena larutan dibuat menjadi basa:

$$\text{Li}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{LiOH}$$
- Reaksi interkalasi/ko-presipitasi yang berupa pengendapan Al(OH)₃ dengan memerangkap LiOH di antara kisi kristalnya. Al(OH)₃ terbentuk akibat reaksi antara Al³⁺ (yang berasal dari Al₂(SO₄)₃) dengan OH⁻:

$$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \downarrow$$

Adsorpsi yang dilakukan dalam usaha merecover lithium adalah dengan menggunakan metode pertukaran ion. Ion lithium yang berada dalam larutan dilewatkan pada suatu resin penukar ion, sehingga ion Li akan terikat pada resin tersebut. Proses pelepasan lithium dari resin dilakukan pada tahap regenerasi terhadap resin.

Di Indonesia sumberdaya lithium kemungkinan dapat diperoleh dari air asin (bitter water) sisa atau buangan dari ladang garam, air asin geothermal yang keluar secara alami atau akibat pengeboran panas bumi untuk pembangkit listrik dan dari biji lithium. Sampai sekarang belum pernah dilakukan eksplorasi secara mendalam jenis dan jumlah sumberdaya lithium yang ada di Indonesia. Oleh sebab itu perlu dilakukan eksplorasi sumberdaya lithium baik air asin (brine) maupun mineral, dan diteliti teknologi recovery lithium yang tepat. Berdasarkan pertimbangan ekonomi maka sumberdaya lithium yang harus dieksplorasi lebih dahulu adalah yang berasal dari air asin (brine).

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengembangkan teknologi recovery lithium dari sumber air asin. Tujuan lain dari penelitian ini adalah untuk menentukan variabel yang paling dominan

dalam penentuan efisiensi recovery lithium dari air asin.

Bahan dan Metode Penelitian

Pada penelitian ini digunakan dua macam air asin, yaitu air asin dari Bledug Kuwu dan air asin sintesis yang dibuat dengan cara melarutkan LiCl dan NaCl dalam air. Reagen yang digunakan adalah LiCl, NaCl, NaOH, HF, Al₂(SO₄)₃, dan Aluminium kalium sulfat yang semuanya diperoleh dari Merck.

Percobaan diawali dengan analisis bahan baku. Percobaan selanjutnya dirancang sesuai dengan *factorial design* 2 level. Adapun variabel kendali dalam percobaan ini adalah volume sampel (250 ml), rasio molar Al/Li (5), dan pH (8). Sementara itu variabel bebasnya adalah jenis air (air bitter sintesis dan air Bledug Kuwu), temperatur (30°C dan 40°C), dan waktu (1 jam dan 2 jam). Rancangan percobaan yang dilakukan sebagaimana disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Rancangan percobaan

Run	Variabel		
	Bahan baku	T (°C)	t (jam)
1	BS ^{*)}	30	1
2	BS	30	2
3	BS	40	1
4	BS	40	2
5	BK ^{**)}	30	1
6	BK	30	2
7	BK	40	1
8	BK	40	2

*) Air bitter sintesis

**) Air Bledug Kuwu

(1)

Percobaan dilakukan dalam satu rangkaian peralatan yang terdiri dari beaker glass yang di-tempatkan dalam water bath dan dilengkapi dengan pengaduk. Dua ratus lima puluh mililiter air asin dimasukkan ke dalam beaker glass. Kemudian ke dalam larutan tersebut dimasukkan Al₂(SO₄)₃ dengan jumlah sedemikian rupa sehingga rasio mol Al/Li menjadi 5. Ke dalam larutan juga ditambahkan larutan NaOH untuk mengatur pH menjadi 8. Temperatur water bath diatur sesuai variabel percobaan. Larutan selanjutnya diaduk selama waktu yang sesuai dengan variabel percobaan. Setelah itu larutan disaring, dan endapan yang diperoleh dilarutkan dalam larutan HF untuk selanjutnya dianalisis kandungan Li.

Li dianalisis secara gravimetri. Filtrat yang diperoleh direaksikan dengan reagen yang berupa larutan aluminium kalium sulfat. Endapan yang terbentuk disaring dan diabukan dalam furnace.

Hasil dan Pembahasan

Pada percobaan pendahuluan dilakukan analisis terhadap kedua larutan sampel bahan baku, yaitu air bitter sintesis dan air Bledug Kuwu. Adapun hasil analisis ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil analisis larutan sampel

Sampel	Konsentrasi Li ⁺ (ppm)
BS	220
BK	400

Untuk menentukan variabel yang paling berpengaruh maka dilakukan serangkaian percobaan dengan hasil seperti yang ditampilkan pada Tabel 4. Pada percobaan ini larutan yang dipakai sebanyak 250 ml. Jumlah Li yang terdapat dalam 250 ml masing-masing larutan adalah:

$$\text{Li dalam BS} = \frac{220 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 250 \text{ ml} = 55 \text{ mg}$$

$$\text{Li dalam BK} = \frac{400 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 250 \text{ ml} = 100 \text{ mg}$$

T
Tabel 4. Hasil percobaan recovery lithium

Run	Variabel			Li ter-recover (mg)	% Recovery
	Bahan baku	T (°C)	t (jam)		
1	BS	30	1	48,2	87,6
2	BS	30	2	49,8	90,5
3	BS	40	1	48,1	87,5
4	BS	40	2	49,7	90,3
5	BK	30	1	87,5	87,5
6	BK	30	2	90,6	90,6
7	BK	40	1	87,5	87,6
8	BK	40	2	90,5	90,5

Untuk menghitung probabilitas dan efek, perlu dibuat tabel interaksi sebagaimana ditampilkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Interaksi dengan metode *factorial design*

Run	Variabel			Interaksi				ppm	% Rec.
	A I ₁	B I ₂	C I ₃	AB I ₁₂	AC I ₁₃	BC I ₂₃	ABC I ₁₂₃		
1	-	-	-	+	+	+	-	48,2	87,6
2	-	-	+	+	-	-	+	49,8	90,5
3	-	+	-	-	+	-	+	48,1	87,5
4	-	+	+	-	-	+	-	49,7	90,3
5	+	-	-	-	-	+	+	87,5	87,5
6	+	-	+	-	+	-	-	90,6	90,6
7	+	+	-	+	-	-	-	87,5	87,6
8	+	+	+	+	+	+	+	90,5	90,5

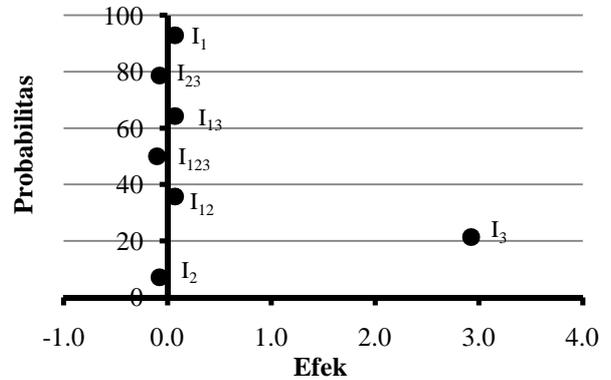
Keterangan:

- A atau I₁ = efek konsentrasi
- B atau I₂ = efek temperatur
- C atau I₃ = efek waktu
- AB atau I₁₂ = efek interaksi konsentrasi-temperatur
- AC atau I₁₃ = efek interaksi konsentrasi-waktu
- BC atau I₂₃ = efek interaksi temperatur-waktu
- ABC atau I₁₂₃ = efek interaksi konsentrasi-temperatur-waktu

Dengan menggunakan analisis *factorial design* dapat dihitung besarnya probabilitas dan efek sebagaimana ditampilkan pada Tabel 6. Selanjutnya hubungan antara efek dan probabilitas digambarkan pada Gambar 1.

Tabel 6. Hubungan antara efek dan probabilitas

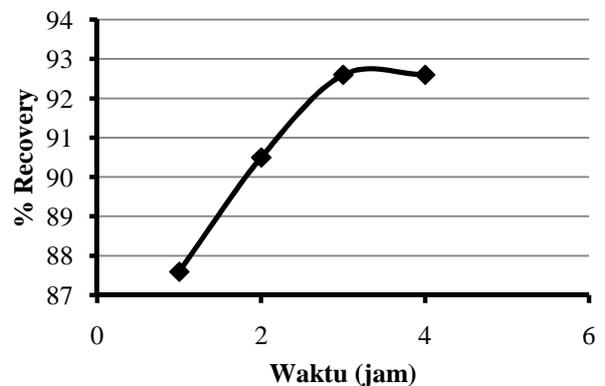
Run	$P = \frac{(1-0,5) \times 100}{7}$	Efek	Identitas efek
1	7,14	-0.075	I ₂
2	21,43	2.925	I ₃
3	35,71	0.075	I ₁₂
4	50,00	-0.100	I ₁₂₃
5	64,29	0.075	I ₁₃
6	78,57	-0.075	I ₂₃
7	92,86	0.075	I ₁



Gambar 1. Hubungan antara efek dan probabilitas

Pada Gambar 1 tampak bahwa semua efek kecuali efek I₃ mengumpul di sekitar nilai efek nol (dari nilai - 0,1 sampai + 0,75), sementara efek I₃ memiliki nilai yang jauh berbeda, dengan efek-efek lainnya, yaitu sebesar 2,915. Hal ini menandakan bahwa faktor yang paling berpengaruh adalah variabel ketiga, yaitu waktu. Dapat disimpulkan pula bahwa variabel lainnya tidak berpengaruh dan masing-masing variabel tidak saling berinteraksi.

Berdasarkan hasil percobaan, maka pada percobaan optimasi ini yang akan divariasi hanya waktu (1; 2; 3; 4 jam), sedangkan besaran lain dibuat tetap, yaitu sampel berupa air Bledug Kuwu dengan konsentrasi awal Li sebesar 400 ppm dan temperatur 30°C. Hasil percobaan ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap % recovery Li dari air Bledug Kuwu dengan konsentrasi awal Li 400 ppm pada temperatur 30°C

Berdasarkan hasil yang ditampilkan pada Gambar 2 dapat disimpulkan bahwa penambahan waktu reaksi akan menambah % recovery. Dengan bertambahnya waktu, reaksi interkalasi akan berlangsung lebih lama sehingga Li yang berkopresipitasi juga semakin banyak. Meskipun demikian, setelah 3 jam, waktu tidak berpengaruh lagi. Hal ini karena kemampuan $\text{Al}(\text{OH})_3$ untuk memerangkap LiOH telah mencapai maksimum (Hawash dkk., 2010).

Reaksi interkalasi berlangsung lambat, tidak seperti reaksi ionik. Hal ini karena reaksi interkalasi antara LiOH dengan $\text{Al}(\text{OH})_3$ hanya mengandalkan gaya van der Waals (interaksi dipole-dipole) yang cukup lemah. Besarnya gaya ikat merupakan driving force untuk terjadinya reaksi. Apabila gaya ikat besar, seperti gaya ikat antara ion-ion dalam senyawa ionik, maka reaksi pembentukan senyawa tersebut dapat berlangsung sangat cepat. Sebaliknya apabila gaya ikat antara komponen sangat lemah, seperti gaya dipole-dipole, maka reaksi pengikatan berlangsung sangat lambat, seperti yang terjadi pada reaksi interkalasi LiOH dalam kisi kristal $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Hawash dkk., 2010)

Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan dapat disimpulkan bahwa recovery lithium dari brine/bitter water dengan reaksi presipitasi interkalasi menghasilkan % recovery yang sangat baik, yaitu maksimum 92,5%. Sementara itu, variabel yang berpengaruh terhadap recovery lithium dari brine adalah waktu reaksi. Waktu reaksi optimum untuk recovery lithium dari brine adalah 3 jam.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP yang telah membiayai penelitian ini melalui SK Dekan Fakultas Teknik UNDIP No. 398/SK/H7.3.3/V/2011 tanggal 26 Mei 2011. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Muhammad Ali Syifa dan Wage Suzzanul Tanzilla yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

1. Cox, P.A., (2004), "Instant Notes. Inorganic Chemistry", 2nd ed., BIOS Scientific Publishers, New York.
2. Hawash, E., Kader, A. E., Diwani, G. E. (2010). Methodology for Selective Adsorption of Lithium onto Polymeric Aluminium (III) Hydroxide, Chemical Engineering Plant Design Department, National Research Center, Cairo.
3. House, J. E., (2008), "Inorganic Chemistry", Academic Press Elsevier, Toronto.
4. Garret, D.E., (2004), "Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Their Deposits, Processing, Uses and Properties", Elsevier Academic Press, Amterdam.

5. Ryabtsev A.D., Menzheres, L.T., and Ten, A.V., (2002), Sorption of Lithium from Brine onto Granular $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot \text{mH}_2\text{O}$ Sorbent under Dynamic Conditions, Russian Journal of Applied Chemistry, 7, pp. 1069-1074.

