

Karakterisasi Membran Polimer dengan Adsorben Inorganik Lithium Mangan Spinel untuk Ekstraksi Lithium dari Lumpur Sidoarjo

Sheila Pramusiwi Rozitawati dan Lukman Noerochim

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Kampus ITS, Keputih, Surabaya 60111

E-mail: lukmanits@gmail.com

Abstrak—Berdasarkan penelitian ilmuwan dari Jepang, Lumpur Sidoarjo mengandung unsur Lithium yang besar dan dapat dimanfaatkan sebagai bahan elektroda baterai ion lithium. Dari berbagai macam metode ekstraksi, dipilih metode adsorpsi dengan membran polimer karena lebih efisien. Membran polimer yang digunakan berbahan dasar PP (*Polypropylene*) dengan nama dagang Kimtech, Polyester non-woven, dan PVDF (*Polyvinylidene difluoride*) hasil dari sintesa laboratorium dengan metode NIPS yang dikombinasikan dengan *fiberglass*, dengan adsorben inorganik Lithium-Mangan Spinel yang terbungkus di setiap membran. Dari karakterisasi membran polimer yang dilakukan diketahui bahwa membran PVDF 10:90 5%FG karena memenuhi persyaratan sebagai membran untuk ekstraksi lithium dari Lumpur Sidoarjo. Hasil pengujian menunjukkan hasil uji water uptake mencapai 61,95% lebih tinggi dari membran PVDF lainnya yang didukung dengan hasil SEM menunjukkan membran PVDF 10:90 5%FG ini dimana hasil SEM terlihat banyak pori, kemudian nilai kekuatan tariknya 139,594 N/mm² cukup tinggi jika dibandingkan dengan nilai kimtech 6,09385 N/mm² dan poliester non-woven 5,42757 N/mm². Dan hasil uji ICP juga menunjukkan hasil paling baik yakni 3,55 ppm (mg/L) yang berarti dapat mengadsorpsi lithium 60,68% dari lumpur Sidoarjo. Dari semua membran, PVDF 10:90 5%FG yang memenuhi persyaratan sebagai membran untuk ekstraksi Lithium.

Kata Kunci—Membran Polimer, adsorpsi, ekstraksi Lithium, Lumpur Sidoarjo.

I. PENDAHULUAN

TEKNOLOGI yang semakin berkembang menuntut berbagai inovasi yang memiliki keunggulan dari teknologi sebelumnya. Misalnya saja banyaknya barang-barang *portable*, dimana teknologi baterai dibutuhkan agar barang-barang yang memanfaatkan baterai sebagai sumber listrik. Dan salah satu unsur penyusun baterai adalah Lithium yang akan menjadi bahasan pada penelitian ini. Perjalanannya sebagai "logam masa depan" dimulai sejak tahun 90-an ketika perangkat elektronik portabel sangat populer, dan baterai menjadi sumber listrik bagi perangkat tersebut [1]. Mengapa Lithium? Dewasa ini jumlah Lithium yang dikonsumsi secara global terkait untuk baterai telah meningkat lebih dari 20% per tahun selama beberapa tahun terakhir [2]. Lithium dikenal sebagai logam yang paling

ringan dan telah banyak dimanfaatkan untuk banyak produk komersial karena reaktivitas elektrokimia serta sifat unik lainnya. Senyawa lithium dan mineral telah menarik banyak perhatian untuk diaplikasikan dalam keramik, kaca, aluminium, industri dan pelumasan farmasi [3].

Sumber Lithium di alam ada tiga, yakni mineral, *subsurface Brine* dan yang ketiga dan masih dalam tahap penelitian yakni *geothermal fluid* yang diduga juga mengandung Lithium yang tinggi. Kegiatan eksplorasi mineral lithium sangat tergantung pada permintaan dan harga komoditi mineral di pasar internasional. Berbagai cara dilakukan oleh para peneliti agar mendapat Lithium dengan kadar yang tinggi. Diantaranya dengan cara resin penukar ion, elektrokimia, kopresipitasi dan adsorpsi tetapi beberapa diantaranya memerlukan biaya yang tinggi dan hasil yang didapat juga tidak selalu sesuai dengan ekspektasi. Beberapa tahun belakangan mulai dikembangkan metode ekstraksi lithium menggunakan adsorpsi yang memanfaatkan membran polimer dengan adsorben inorganik yang dianggap metode yang lebih mudah daripada metode lain. Penggunaan metode tersebut biasanya dimanfaatkan untuk proses pemisahan, pemurnian, dan pemekatan baik dalam skala kecil di laboratorium maupun skala besar di industri. Hal ini dikarenakan teknologi membran lebih ekonomis dibandingkan dengan teknologi konvensional. Keunggulan secara teknik dari teknologi membran ini adalah prosesnya yang berkelanjutan dan sederhana, dapat di kombinasikan dengan peralatan lain, sifatnya yang non destruktif terhadap zat yang diekstrak atau dipisahkan.

Dari berbagai metode yang ada untuk melakukan ekstraksi lithium maka dalam penelitian ini akan dilaksanakan proses ekstraksi dengan metode adsorpsi menggunakan membran polimer dengan adsorben inorganik lithium –mangan spinel dengan beberapa keunggulan yang telah disebutkan sebelumnya. Sedangkan sumber Lithium yang akan diekstraksi berasal dari lumpur panas di Sidoarjo. Dari hasil penelitian tahun 2010 oleh Wataru Tanikawa peneliti asal Jepang dalam Kandungan Lithium pada Lumpur Sidoarjo mencapai ± 6 ppm. Dalam penelitian ini akan di fokuskan pada proses fabrikasi dan karakterisasi dari membran polimer berbahan dasar PVDF yang digunakan dalam proses ekstraksi lithium dengan parameter yang sesuai. Sebagai

pembandingan akan digunakan membrane polimer yang sudah tersedia dalam pasar (dijual secara komersial) yaitu Kimtech (*melt blow propylene*) dan poliester *non-woven*.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Preparasi Air Lumpur Sidoarjo

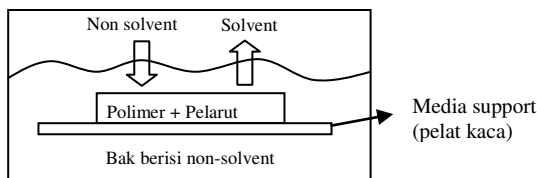
Preparasi dengan cara memisahkan antara cairan dan endapan yang ada di lumpur Sidoarjo menggunakan alat centrifuge. Lumpur dimasukkan ke dalam tube centrifuge kemudian tube di masukkan ke dalam alat centrifuge dan kecepatan diatur sebesar 2500rpm selama 20 menit hingga terlihat jernih. Dan kemudian airnya dipisahkan dengan dimasukkan ke dalam botol.

B. Sintesis Membran PVDF

Proses pembuatan membran menggunakan NIPS (*Non-solvent Induced Phase Separation*) dengan metode *immersion precipitation*. *Polyvinylidenedifluoride* (PVDF) dilarutkan dalam solvent berupa *N-Methylpyrrolidinone* (NMP) dengan perbandingan 10:90 dan 15:85 dan dengan variasi penambahan fiberglass 5% dan 15%. Larutan polimer tersebut dilarutkan dan diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga homogen selama 3 jam. Kemudian dituang ke atas pelat kaca, dan di tunggu sekitar 5 menit sehingga sedikit padat kemudian dimasukkan ke dalam bak berisi non-solvent yakni aquades dan direndam selama 24 jam

III. HASIL DAN DISKUSI

Proses secara NIPS itu sendiri dapat dibedakan dalam tiga teknik lebih spesifik, yaitu metode *air-casting of polymer solution*, *precipitation from the vapor phase* dan *immersion precipitation* [4]. Dari ketiga macam teknik tersebut, *immersion precipitation* adalah metode yang paling efisien.



Gambar 1. Mekanisme NIPS

Mekanisme pemisahan fasa dari polimer PVDF dalam proses pembentukan membran dengan menggunakan larutan pelarut NMP. Pemisahan fasa dari larutan polimer dapat diketahui dengan memantau terbentuknya titik beku dari larutan polimer. Titik beku larutan polimer adalah suatu kondisi dimana bila sejumlah larutan non-solvent ditambahkan kedalam larutan polimer, maka akan terjadi perubahan sifat dari larutan tersebut. Biasanya berupa perubahan warna larutan dari transparan menjadi putih berkabut.

Dalam prosesnya dilakukan beberapa variasi dalam komposisinya dan juga penambahan fiberglass. Dan hasil variasi dapat dilihat pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Variasi membran PVDF

Membran	Komposisi PVDF+NMP	Komposisi fiberglass
PVDF	15:85	-
		5%
		15%
	10:90	-
		5%
		15%

Pada proses pembuatannya terdapat salah satu membran yang gagal terbentuk sehingga tidak dapat digunakan yakni membran PVDF dengan perbandingan 10:90 tanpa penambahan fiberglass. Dimana membran tersebut tidak dapat terbentuk sempurna walaupun telah dilakukan proses perendaman dalam non-solvent lebih dari 1 hari. Membran yang terbentuk sangat lunak dan mudah robek.

A. Hasil Pengujian Water Uptake

Uji Water uptake untuk mengetahui kemampuan membran dalam menyerap air. Persentase water uptake dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$W_u = \frac{W_{basah} - W_{kering}}{W_{kering}} \times 100\%$$

Tabel 2. Hasil pengujian water uptake untuk membran kimtech dan poliester

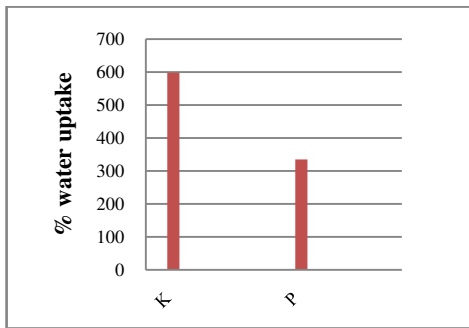
No.	Membran	Berat Kering (gram)	Berat Basah (gram)	% Water uptake	Rata-rata water uptake
	KIMTECH				
1		0,2278	1,5880	597,10	595,255%
2		0,2308	1,6004	593,41	
	POLIESTER				
1		1,6529	7,1018	329,65	337,15%
2		1,640	7,2932	344,70	

Sedangkan hasil water uptake dari membran PVDF sebagai berikut :

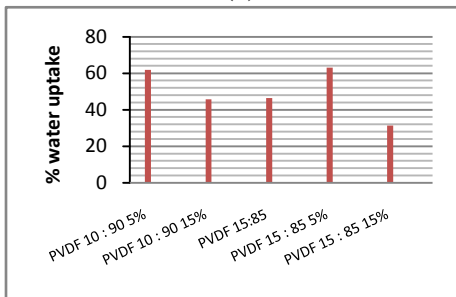
Tabel 3. Hasil pengujian water uptake untuk membran PVDF

No.	Membran	Berat Membran Kering (gram)	Berat Membran Basah (gram)	% Water uptake	Rata-rata water uptake (%)
1	PVDF 10:90 tanpa FG	-	-	-	
2	PVDF 10:90 5%FG	1,3667	2,2515	64,74	61,955
		1,3174	2,0969	59,17	
3	PVDF 10:90 15% FG	2,574	3,8838	50,89	45,71
		2,5761	3,6202	40,53	
4	PVDF 15:85 tanpa FG	4,7687	5,2345	46,58	46,49
		4,9738	5,4378	46,4	
5	PVDF 15:85 5% FG	1,2554	2,2627	80,24	63,16
		1,8098	2,6438	46,08	

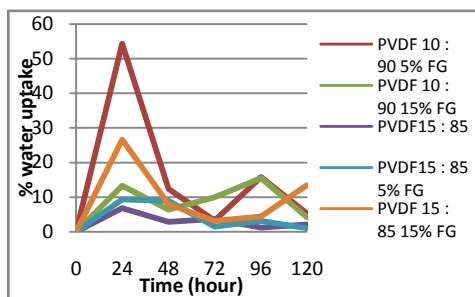
6	PVDf 15:85 15% FG	3,5504	4,8556	36,76	36,76
		3,8334	4,8376	26,2	



(a)



(b)



(c)

Gambar 2. (a) grafik uji water uptake kimtech dan poliester, (b) grafik uji water uptake membran PVDf, (c) Grafik uji water uptake selama 120 jam

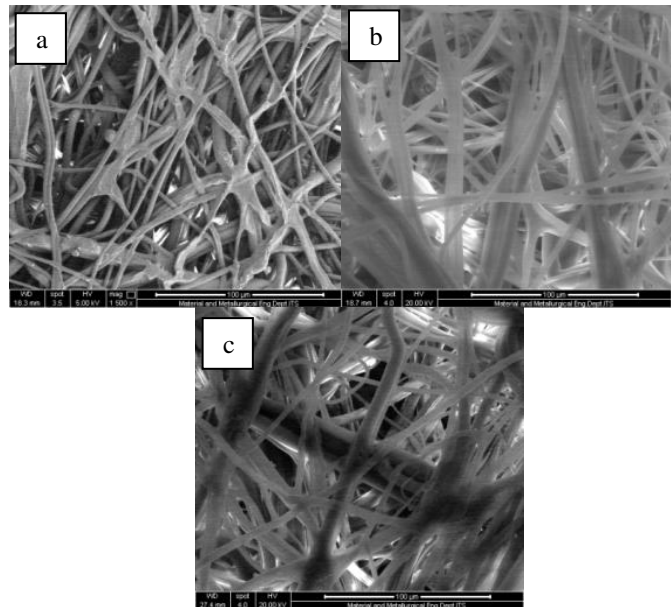
Dari hasil tersebut kemudian diplot pada grafik, dan dapat dilihat pada gambar 2(a) dan 2(b). Sedangkan gambar 2(c) adalah grafik uji *water uptake* membran PVDf selama 120jam terlihat nilai terbaik terjadi pada 24 jam pertama. Hasil yang tinggi tersebut terjadi karena adanya pori dalam membran. Semakin tinggi nilainya maka pori dalam membran semakin banyak [5]. Dimana air yang masuk akan mengisi pori yang ada pada membran. jika nilai *water uptake* tinggi mengindikasikan bahwa banyak terdapat pori pada membran sehingga semakin banyak air dalam membran, dimana air sebagai media transfer ion, dapat membantu pada proses ekstraksi ion Lithium.

Dari hasil tersebut juga dapat dilihat pengaruh penambahan fiberglass dalam membran semakin banyak fiberglass yang ditambahkan mempengaruhi banyaknya air yang dapat terserap oleh membran. Tetapi hal itu berbeda

dengan variasi komposisi PVDf dan NMP, komposisi tersebut tidak berpengaruh terhadap hasil *water uptake* membran.

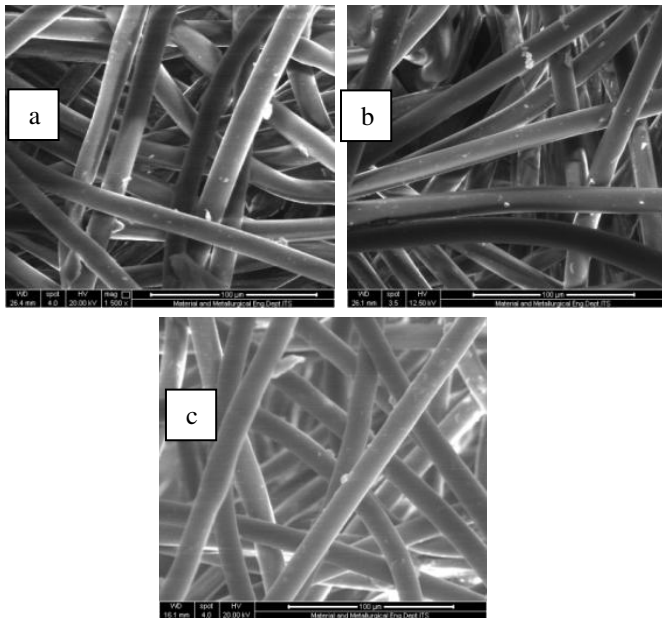
B. Hasil Pengujian SEM

Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dari membran untuk mengetahui perubahan morfologi terhadap membran yang dikondisikan sama pada proses ekstraksi Lithium. Pengamatan dilakukan dengan menggunakan mesin SEM tipe FEI INSPECT S550.

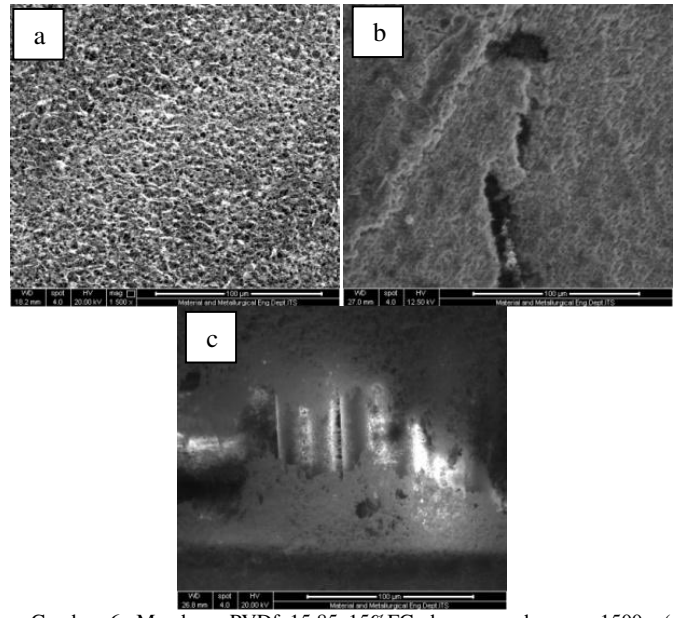


Gambar 3. Membran Kimtech dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali

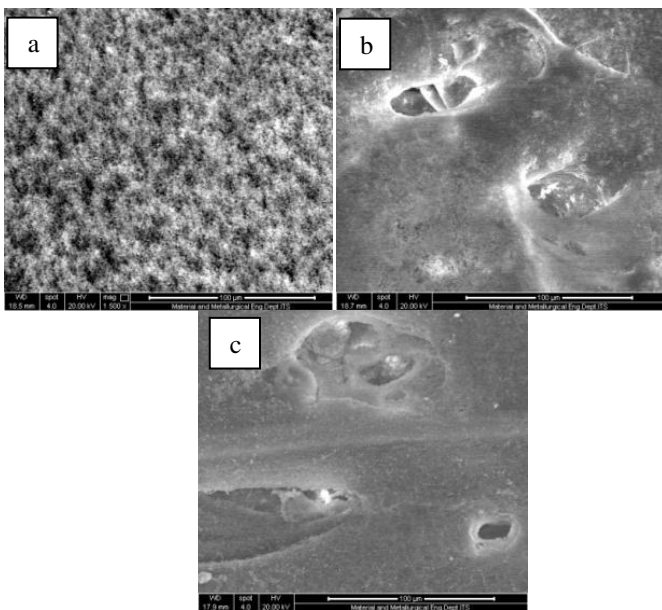
Dari Gambar 3 dan Gambar 4 dapat diketahui bahwa morfologi dari membran Kimtech dan Poliester *non-woven* tidak terlihat terjadi banyak perubahan morfologi sehingga terlihat stabil. Hanya saja kerapatan dari membrannya terlihat berkurang. Hal tersebut berbeda dengan Membran PVDf yang dapat dilihat dari gambar hasil uji SEM berikutnya.



Gambar 4. Membran Poliester *non-woven* dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali

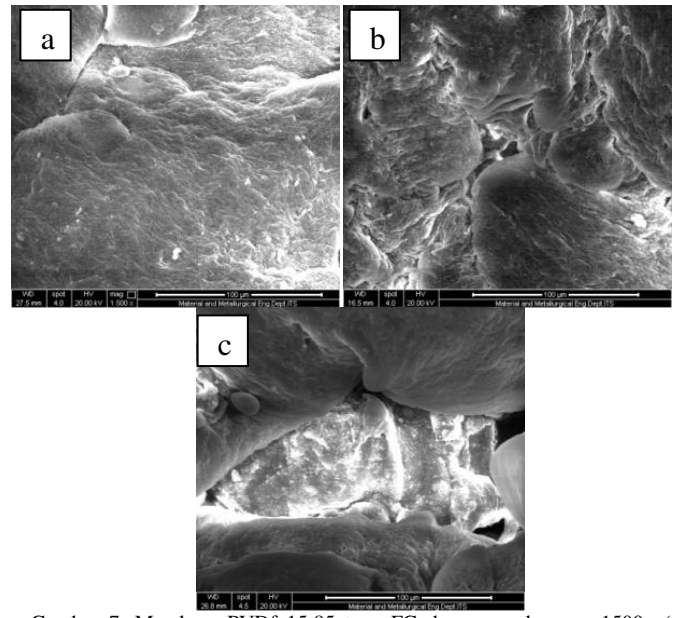


Gambar 6. Membran PVDf 15:85 15%FG dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali



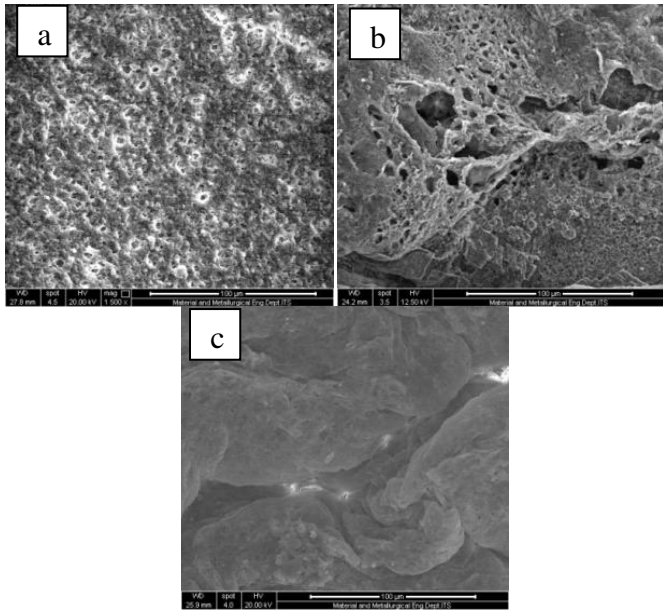
Gambar 5. Membran PVDf 15:85 5%FG dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali

Pada Gambar 5 bisa dilihat terjadi perubahan morfologi, yang mana pada awalnya membran berporous menjadi padat dan terlihat tidak berporous banyak. Pada Gambar 6 juga terlihat yang sama setelah mengalami siklus 1 kali dan siklus 6 kali membran mengalami perubahan pada morfologinya. Dan cenderung mengalami degradasi terlihat dari Gambar 6(b) dan gambar 6(c).

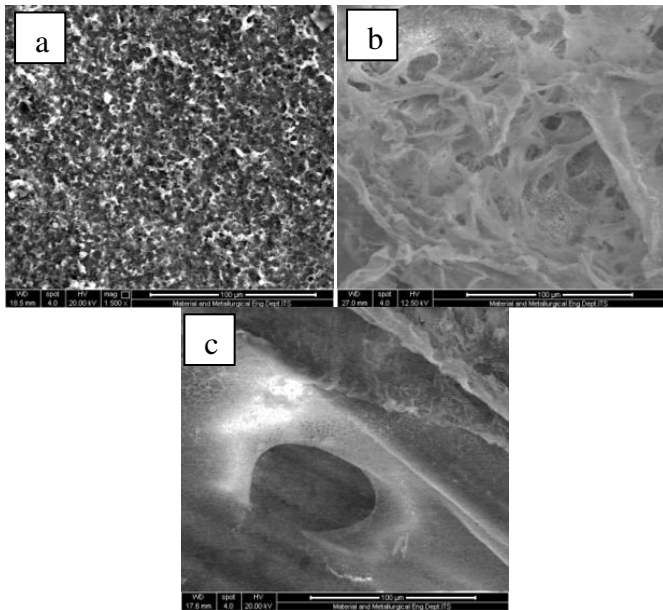


Gambar 7. Membran PVDf 15:85 tanpaFG dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali

Pada Gambar 7 morfologinya tidak jauh berbeda membran tidak berporous tetapi terlihat pada Gambar 7(b) dan 7(c) membran mulai mengalami degradasi. Hal tersebut juga terjadi pada jenis membran lainnya, mulai terdegradasi pada siklus 1 dan siklus 6 terlihat pada gambar 8 dan gambar 9. Pada gambar tersebut ukuran poros semakin besar terlihat pada Gambar 8(b) dan Gambar 9(b). Sedangkan pada Gambar 8 (c) terlihat lebih padat tetapi juga mengalami degradasi sehingga mulai membentuk lubang hal tersebut juga terlihat pada Gambar 9(c).



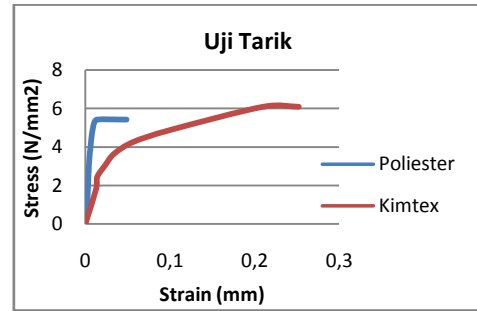
Gambar 8. Membran PVDf 10:90 tanpa FG dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali



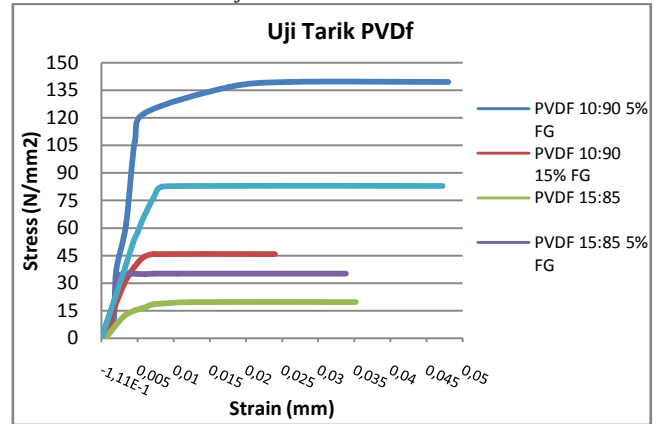
Gambar 9. Membran PVDf 10:90 15% FG dengan perbesaran 1500x (a) permukaan membran tanpa perlakuan, (b) dengan perlakuan siklus 1 kali, (c) dengan perlakuan siklus 6 kali

C. Hasil Pengujian Tarik

Uji tarik membran dilakukan untuk mengetahui kekuatan membran. Untuk spesimen uji tarik membran dipotong dengan ukuran 50 mm x 15 mm x tebal (mm). Dimensi pengujian tarik ini disesuaikan dengan ASTM D882, berikut adalah data uji tariknya.



Gambar 10. Grafik Hasil Uji Tarik Membran Kimtech dan Poliester



Gambar 11. Grafik Hasil Uji Tarik Membran PVDF

Dari hasil uji tarik yang dilakukan diketahui bahwa membran yang memiliki nilai uji tarik yang paling tinggi adalah PVDF 10:90 15% FG ditunjukkan pada grafik Gambar 11. kemudian disusul dengan PVDF 10:90 5%FG, PVDF 15:85 5%FG, PVDF 15:85, Poliester, dan Kimtech.

Penambahan *fiberglass* ini juga berpengaruh pada kekuatan tariknya dapat dilihat perbedaan membran dengan penambahan fiberglass dengan membran tanpa penambahan fiberglass.

D. Hasil Pengujian ICP

Uji ICP bertujuan untuk mengetahui berapa banyak lithium yang dapat teradsorpsi menggunakan membran yang ada dan dibandingkan hasil antara menggunakan membran yang telah dikomersilkan dengan membran hasil sintesa laboratorium. Lumpur Sidoarjo yang digunakan berasal dari titik 25 menunjukkan hasil ICP terhadap Lithium sebesar 5,85 ppm (mg/L). Berikut adalah hasil uji ICP Lithium :

Tabel 4. Hasil Pengujian ICP

No.	Jenis Membran	Lithium Teradsorpsi (ppm (mg/L))
1.	Kimtech	7,83
2.	Poliester	38,9
3.	PVDf 10:90 5%FG	3,55
4.	PVDf 10:90 15% FG	2,19
5.	PVDf 15:85 tanpa FG	9,53
6.	PVDf 15:85 5% FG	16,4
7.	PVDf 15:85 15% FG	12,7

Dari hasil pengujian tersebut yang memiliki lebih tinggi dari kandungan Lithium dalam lumpur Sidoarjo dimungkinkan untuk terjadi kebocoran (fouling) dan karena proses acid treatment yang kurang sempurna menyebabkan tidak semua Lithium pada adsorben terlepas dari adsorbennya. Sehingga pada proses adsorpsi dan desorpsi menyebabkan kandungan Lithium terhitung dalam uji ICP. Selain alasan tersebut juga dapat dikarenakan terjadinya kebocoran pada membran. Seharusnya hasil uji ICP yang benar hasilnya dibawah nilai kandungan Lumpur Sidoarjo ini tunjukkan oleh membran PVDF 10:90 5%FG 3,55 ppm (mg/L) yang berarti dapat mengadsorpsi lithium 60,68% dari lumpur Sidoarjo dan PVDF 10:90 15%FG 2,19 ppm (mg/L) yang berarti dapat mengadsorpsi sekitar 37,43% Lithium.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Dari karakterisasi membran polimer yang dilakukan diketahui bahwa membran PVDF 10:90 5%FG karena memenuhi persyaratan sebagai membran untuk ekstraksi lithium dari Lumpur Sidoarjo. Berikut adalah persyaratannya :

- Memiliki karakter hidrofilik yang baik ditunjukkan dari hasil uji *water uptake*
- Ukuran pori yang kecil, ditunjukkan dari pengujian SEM dan uji ICP
- Kekuatan mekanik dari membran digunakan untuk mendukung adsorben ditunjukkan dari hasil pengujian tarik
- Ketahanan kimia terhadap larutan HCl, dapat dilihat melalui hasil SEM

B. Saran

Untuk kedepannya perlu dilakukan pengujian karakterisasi lanjut pada membran polimer dari segi porositasnya, ketahanan terhadap larutan kimia, sifat mekaniknya untuk dapat meningkatkan kualitas membran itu sendiri dan pengembangan aplikasi membran polimer untuk ekstraksi logam lain dari lumpur Sidoarjo.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ferro R, Pipoli R. *The future of lithium. Mining intelligence series* [EB/OL]. http://www.salareslithium.com/i/pdf/Media/Lithium_2010_BNA.pdf.
- [2] Jaskula, B.W.2013. "*Lithium, Minerals Yearbook*". U.S. Geological Survey: pp. 44.1–44.8.
- [3] Ebensperger A, Maxwell P, Moscoso C. *The lithium industry: Its recent evolution and future prospects* [J]. Resources Policy, 2005, 30(3): 218-231.
- [4] Arahman, Nasrul. 2012. *Konsep Dasar Proses Pembuatan Membran Berpori dengan Metode Non-Solvent Induced Phase Separation*. Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan Vol.9, No. 2 hal. 68-73. ISSN 1412-5064.
- [5] Li YS, Zhao TS, Yang WW.2010. *Measurement of Water Uptake and Transport Properties in Anion exchange Membrane*. International Journal of Hydrogen Energy 35: 5656-5665