



## Pengambilan Kembali Logam Litium dan Cobalt dari Baterai Li-Ion dengan Metode *Leaching* Asam Sitrat

Yuliusman

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424

E-mail : [usman@che.ui.ac.id](mailto:usman@che.ui.ac.id), [yuliusman@yahoo.com](mailto:yuliusman@yahoo.com)

### Abstract

Batteries are often used in mobile phones is a type of battery Li-Ion or Lithium Ion Battery (LIB). Cobalt and lithium used in batteries is important metal that is often used in various fields. Batteries that are not used become hazardous waste. Metal recovery from waste batteries is one solution to maintain the availability of raw materials of lithium and cobalt. In this study the recovery of lithium and cobalt was done with leaching method, which dissolves metals from the waste battery into the leaching agent. Citric Acid ( $C_6H_8O_7$ ) was used as the leaching agent, because it is one of the organic acids that can be used in the leaching process lithium. The results showed that the metal content in batteries LIB 35.30 ppm lithium metal and 408.55 ppm cobalt metal. The concentration of leaching agent take effect on the percentage of leaching. The optimum operating conditions for the leaching process is at a concentration of citric acid of 1.5 M; with a contact time of 30 minutes and a temperature of 55 ° C. In these conditions, the optimum percentage was obtained for the leaching of metal lithium and cobalt are 98.08% and 86.28%, respectively, respectively.

**Keywords:** citric acid, leaching agent, lithium ion battery, lithium, cobalt

### Pendahuluan

Dewasa ini, telepon selular merupakan barang yang tidak asing lagi untuk masyarakat. Pengguna telepon selular di dunia semakin meningkat setiap tahunnya, begitu pula dengan Indonesia. Berdasarkan penelitian dari sebuah perusahaan riset pasar Australia, jumlah pengguna telepon selular mencapai 41,6 juta orang atau sekitar 16,6% dari total populasi Indonesia, dan diperkirakan pada tahun 2017 jumlah pengguna telepon selular mencapai 103,6 juta orang atau sekitar 39,8% (Roy Morgan Researcher, 2013).

Telepon selular yang terlalu sering digunakan akan menyebabkan baterainya menjadi lebih cepat rusak dibandingkan umur baterai tersebut. Baterai yang sering digunakan dalam telepon selular adalah jenis baterai Li-Ion, atau Lithium Ion Battery (LIB). Baterai yang tidak dapat digunakan kembali akan menjadi limbah yang cukup berbahaya. Selain lithium, senyawa penting yang digunakan dalam LIB adalah cobalt, yang mana juga tidak ramah lingkungan. Salah satu cara untuk penggunaan ulang atau daur ulang dari LIB yang telah digunakan adalah dengan memisahkan atau mengambil kembali logam berupa lithium dan cobalt dari limbah padat baterai Li-Ion (LIB).

Dalam penelitian ini, dilakukan pengambilan kembali *lithium* dan *cobalt* menggunakan metode *leaching* yaitu dengan melarutkan logam tersebut ke suatu pelarut, kemudian dilanjutkan dengan ekstraksi cair-cair. Untuk proses *leaching*, digunakan *leaching agent* berupa Citric Acid ( $C_6H_8O_7$ ) atau asam sitrat, karena merupakan salah satu asam organik yang dapat digunakan dalam proses *leaching lithium*.

### Metode Penelitian

#### Persiapan sampel dan bahan

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari limbah baterai Li-Ion, yang berasal dari baterai telepon genggam atau telepon selular yang telah rusak dan tidak dapat digunakan kembali. Limbah baterai tersebut dipisahkan terlebih dahulu komponen-komponennya, yaitu bagian *casing* dan bagian elektrodanya. Padatan elektroda yang mengandung logam *lithium* dan *cobalt* dihaluskan dengan caraditumbuk, sehingga sampel berbentuk padatan atau serbuk halus. Sampel tersebut sebelumnya diuji menggunakan metode pengujian *Energy X-ray Dispersion* (EDX) dan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) untuk menentukan karakteristik baterai yang digunakan. Dalam penelitian ini digunakan asam sitrat *merck* sebagai *leaching agent*.

#### Proses *leaching*

Larutan leachate yang digunakan adalah asam sitrat ( $C_6H_8O_7$ ), dengan variasi konsentrasi, sehingga diperlukan 4 konsentrasi dari asam sitrat yang berbeda-beda. Variasi konsentrasi yang digunakan adalah 1 M, 1,5 M, 2 M dan



2,5 M. Proses *leaching* dilakukan dengan perbandingan solid per liquid (S/L) adalah 20g/L, sehingga pada setiap percobaan 2 g padatan sampel dilarutkan pada 100 ml larutan asam sitrat. Proses pengadukan dilakukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dan temperature 55°C.

## Hasil dan Pembahasan

### Karakterisasi limbah baterai Li-Ion

Dalam penelitian ini akan digunakan limbah baterai *lithium-ion* yang berasal dari telepon genggam. Anoda dari limbah baterai tersebut yang sebelumnya disiapkan untuk diuji agar dapat diketahui konsentrasi awal dari *lithium* dan *cobalt* yang akan dipisahkan. Limbah tersebut diuji menggunakan metode analisa EDX (*Energy Dispersive X-ray*) dan metode analisa AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*). Sebelum dilakukan pengujian, limbah baterai Li-Ion tersebut dilepaskan dari pembungkusnya, yang mana terdiri dari plastik, tembaga dan aluminium. Pada proses *leaching*, adanya tembaga dan aluminium harus dihindari agar proses *leaching* berlangsung lebih efisien, oleh sebab itu pemisahan bagian-bagian baterai sangat diperlukan sebelum proses *leaching* berlangsung (Mantuano et al., 2006).

Proses pelepasan bagian-bagian baterai tidak dapat dilakukan langsung tanpa adanya perlakuan awal. Elektroda positif dan negatif dari baterai yang masih memiliki kapasitas sisa, dapat saling berkontakkan dan menyebabkan arus pendek ketika baterai li-ion dibuka. Arus pendek tersebut dapat menghasilkan panas dan memicu penguapan pelarut dalam larutan elektrolit yang mudah terbakar. (Tanii et al., 2003). Sehingga, perlakuan awal untuk baterai tersebut diperlukan untuk menghindari bahaya-bahaya yang dapat terjadi. Dalam penelitian ini digunakan salah satu metode perlakuan awal untuk limbah baterai yaitu dengan mengosongkan kapasitas baterai hingga pada batas aman. Batas aman untuk baterai agar dapat dibuka dan tidak menyebabkan arus pendek adalah sekitar 2V (Mathew, 1999). Untuk melakukan *discharging* atau pengosongan kapasitas baterai, dilakukan dengan merendam baterai yang digunakan ke dalam 1% wt larutan NaCl pada selama 24 jam. Setelah baterai dipastikan memiliki kapasitas < 2V, maka baterai dibuka dan anoda baterai tersebut dipotong kecil-kecil. Hasil pemotongan baterai yang akan dijadikan sampel dapat dilihat pada Gambar 1 di bawah.



Gambar 1 . Limbah baterai Li-Ion yang telah dipotong

### Analisis EDX (Energy Dispersive X-ray)

Analisis EDX bertujuan untuk mengetahui kandungan yang terdapat di dalam sampel yang akan digunakan dalam penelitian, atau dapat dikatakan EDX merupakan pengujian kualitatif. Hasil pengujian EDX akan menghasilkan garis-garis spektrum sinar-x dan mengidentifikasi komponen berdasarkan tabel energi atau panjang gelombang yang ditunjukkan. Setiap puncak yang tergambar dalam grafik tersebut menggambarkan setiap atom dalam sampel. Pengujian EDX dalam penelitian ini dilakukan di Laboratorium Uji Departemen Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Dari hasil pengujian tersebut terlihat bahwa di dalam sampel terdapat unsur karbon, fosfor, oksigen serta *cobalt*, seperti yang terlihat pada Tabel 1 berikut.

Dari hasil analisa EDX pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa terdapat empat unsur utama yang terdapat dalam limbah baterai yaitu; C (karbon), O (oksigen), P (fosfor), dan Co (*cobalt*), yang mana masing-masing memiliki nilai persen yang berbeda-beda. Tes 1, 2, dan 3 menunjukkan pengujian dilakukan 3 kali dan pada tempat yang berbeda-beda pada sampel. Hal tersebut bertujuan agar mendapatkan hasil yang lebih akurat dan merata pada setiap bagian permukaan sampel. Pada pengujian EDX tidak terdapat logam *lithium*, karena analisa EDX hanya dapat menganalisa dengan akurat unsur dengan nomor atom lebih dari 11. Unsur dengan nomor atom antara 4 hingga 11 akan sulit terdeteksi dengan menggunakan metode pengujian EDX, dan unsur dengan nomor atom 1-3 tidak dapat terbaca dalam analisa menggunakan metode EDX. *Lithium* merupakan logam dengan nomor atom 3 sehingga tidak dapat terbaca dalam pengujian yang telah dilakukan.

**Tabel 1.** Hasil karakterisasi EDX limbah anoda baterai

Tes	C (%)	O (%)	P (%)	Co (%)
1	30,24	37,78	0,30	31,68
2	27,51	36,34	0,31	35,84
3	27,60	35,43	0,32	36,65

### Analisa AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)

Analisa EDX yang sebelumnya telah dilakukan merupakan analisa kualitatif, yang dilakukan untuk menentukan unsur-unsur yang terdapat dalam sampel yang akan digunakan. Untuk mengetahui konsentrasi unsur-unsur tersebut, dilakukan pengujian kuantitatif sehingga selanjutnya dapat dihitung persentase pemisahan logam yang berhasil dilakukan. Hasil analisa AAS dapat dilihat pada Tabel 2 di bawah.

**Tabel 2** Hasil analisa AAS

Logam	Konsentrasi (ppm)
<i>Lithium</i>	35298,08
<i>Cobalt</i>	408551,66

Tabel 2 menunjukkan hasil pengujian AAS untuk kedua logam. Logam yang diuji hanya *lithium* dan *cobalt* saja disebabkan karena kedua logam merupakan logam yang paling penting di dalam baterai li-ion. Berdasarkan sebuah penelitian, diketahui bahwa dalam sebuah baterai li-ion, terdapat sekitar 4,40% w/w *lithium*, 53,8% w/w *cobalt*, 0,97% mangan, dan 0,80% w/w nikel (Li et al., 2010). Hal tersebut sesuai dengan hasil pengujian ini, dengan perbedaan sekitar 1% w/w untuk *lithium* dan 10% w/w untuk *cobalt*. Hal ini bisa disebabkan karena jenis baterai yang berbeda dengan baterai lainnya. Dari kedua pengujian yang dilakukan, diketahui bahwa terdapat logam *lithium*, *cobalt*, serta terdapat juga oksigen, karbon, dan fosfor. Hal tersebut membuktikan bahwa di dalam anoda baterai li-ion terdapat senyawa *lithium cobalt dioxide* atau biasa disebut dengan  $\text{LiCoO}_2$ .

### Proses Leaching

Pada penelitian pertama, dilakukan proses *leaching* limbah baterai dengan menggunakan  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  atau asam sitrat sebagai *leaching agent*. Penggunaan asam sitrat sebagai *leaching agent* merupakan hal yang cukup baru dalam bidang *leaching* limbah baterai li-ion. Hal tersebut disebabkan karena asam sitrat merupakan asam organik dan juga asam lemah, berbeda dengan penelitian-penelitian terdahulu yang menggunakan asam kuat. Asam kuat merupakan pelarut yang paling sering digunakan dalam proses melarutkan logam, baik logam *lithium*, *cobalt* dan logam-logam lainnya seperti nikel, dan lain-lain. Pada beberapa penelitian pemisahan logam *lithium* dan *cobalt*, digunakan asam kuat sebagai *leaching agent*. Pemisahan logam *lithium* dan *cobalt* menggunakan asam sulfat dapat menghasilkan kedua logam tersebut hingga mencapai 97-98 % (Kang et al., 2010). Pada penelitian lainnya, penggunaan asam klorida sebagai *leaching agent* dapat menghasilkan hingga 98% pemisahan logam *lithium* (Li et al., 2014). Tetapi, penggunaan asam kuat seperti HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , dan beberapa asam kuat lainnya dapat dikatakan cukup berbahaya. Hal tersebut disebabkan karena  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , dan  $\text{NO}_x$  dapat terlepas ke udara selama proses *leaching* berlangsung, dan asam pada proses *leaching* merupakan ancaman bagi lingkungan karena cukup berbahaya.

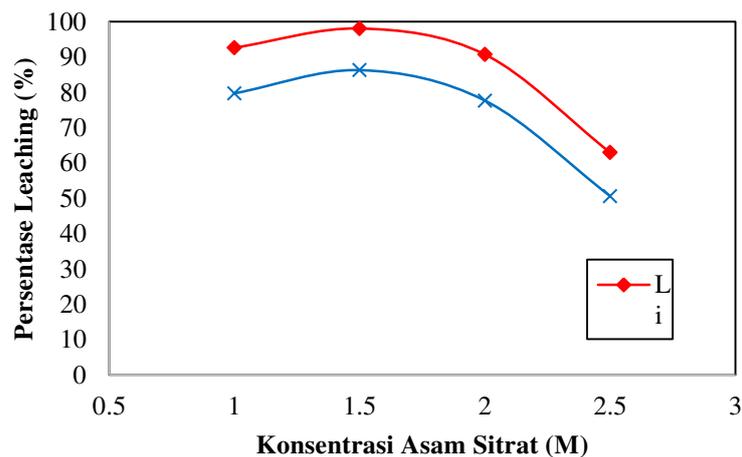
**Tabel 3.** Hasil pengujian AAS untuk proses *leaching*

Konsentrasi Asam Sitrat (M)	Li (ppm)	Co (ppm)	Persentase Leaching Li (%)	Persentase Leaching Co (%)
1	109	930,6	92,640	79,723
1,5	115,4	1007,2	98,079	86,285
2	106,75	906,7	90,727	77,676
2,5	74,1	591,2	62,978	50,647

Asam sitrat mudah terlarut di dalam air, serta mudah terdegradasi secara sempurna pada kondisi aerob maupun anaerob, sehingga limbahnya akan lebih mudah diolah (Li, Ge, Wu, et al., 2010). Hal tersebut merupakan salah satu alasan pemilihan asam sitrat sebagai *leaching agent*. Dalam penelitian ini dilakukan variasi konsentrasi *leaching agent*. Dalam percobaan kali ini, dilakukan dengan mencampur 100 ml larutan asam sitrat dengan 2 g limbah baterai yang sebelumnya telah dipotong kecil-kecil. Rasio *solid per liquid* (S/L) ini dipilih berdasarkan sebuah

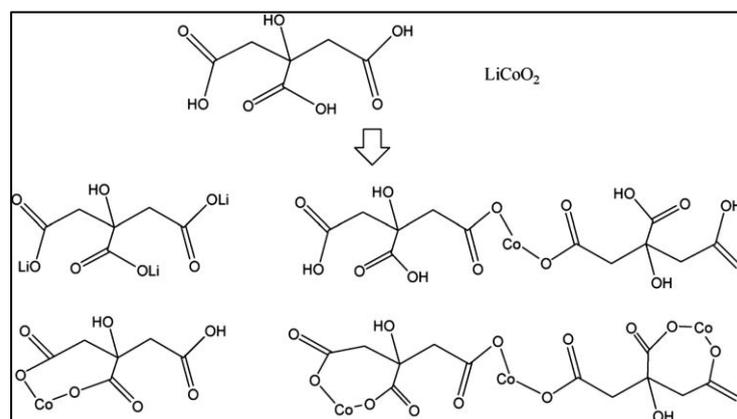
literatur yang menyatakan bahwa rasio S/L terbaik yang digunakan dalam proses *leaching lithium* dan *cobalt* menggunakan asam sitrat adalah 20g/L (Li et al., 2012). Proses *leaching* ini dilakukan pada suhu 55 °C dan selama 30 menit, dengan variasi konsentrasi asam sitrat yaitu 1 M; 1,5 M; 2 M; dan 2,5 M. Setelah proses *leaching* selesai dilakukan, larutan berwarna kehitaman dan harus dilakukan proses filtrasi agar larutan yang akan diuji menggunakan AAS tidak lagi terdapat padatan. Tabel 3 menunjukkan hasil uji AAS.

Tabel 3 menunjukkan hasil pengujian AAS yang dilakukan pada 4 sampel penelitian, yang dibedakan dengan variasi konsentrasi asam sitrat sebagai pelarut atau *leaching agent*. Hasil pengujian menghasilkan nilai ppm (*parts per millions*) untuk setiap sampel yang diberikan, selanjutnya dikonversi menjadi mg/gr sampel. Dari hasil di atas, dapat dilihat bahwa pada saat konsentrasi asam sitrat yang digunakan adalah 1 M, logam *lithium* serta *cobalt* yang dapat dipisahkan mencapai 109 ppm dan 930,6 ppm. Kemudian setelah konsentrasi yang digunakan 1,5 M banyaknya logam yang terekstrak meningkat mencapai 115,4 ppm untuk Li dan 1007,2 ppm untuk Co. Sedangkan, saat konsentrasi yang digunakan adalah 2 M, kandungan logam yang berhasil diekstrak menurun untuk kedua jenis logam. Selanjutnya dilakukan penelitian dengan konsentrasi yang lebih tinggi yaitu 2,5 M, banyaknya logam yang dipisahkan makin menurun hingga mencapai 74,1 ppm untuk Li dan 591,2 ppm untuk Co. Profil pengaruh konsentrasi terhadap proses *leaching* ditunjukkan pada Gambar 2 di bawah.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi asam sitrat terhadap persentase *leaching*

Dapat dilihat pada Gambar 2 bahwa konsentrasi *leaching agent* berpengaruh terhadap proses *leaching*. Menurut beberapa penelitian sebelumnya, diketahui bahwa peningkatan konsentrasi *leaching agent* akan meningkatkan persentase *leaching*. Hal tersebut disebabkan oleh peningkatan jumlah proton yang terikat pada senyawa logam selama proses *leaching* berlangsung akan semakin baik, terutama pada asam kuat. Semakin kuat asam yang digunakan, maka akan semakin mudah membentuk anion asam, sehingga reaksi antara ion logam dengan anion asam akan semakin besar (Hidayatullah, 2005).



Gambar 3. Reaksi yang dapat terjadi antara asam sitrat dan  $\text{LiCoO}_2$  (Sumber: Li, Ge, Wu, et al., 2010)

Tetapi, asam sitrat merupakan asam lemah sehingga kekuatan pembentukan anion asam lebih sulit dilakukan. Kekuatan pembentukan ion tersebut berhubungan dengan jenis larutan elektrolit yang digunakan. Asam lemah umumnya merupakan jenis larutan elektrolit lemah yang hanya terdisosiasi sebagian. Profil hubungan konsentrasi



asam sitrat dengan efisiensi *leaching* berjalan sama dengan konduktivitas asam sitrat tersebut. Pada penambahan konsentrasi asam sitrat, efisiensi *leaching* semakin meningkat, tetapi pada konsentrasi tertentu efisiensi *leaching* tersebut semakin rendah. Hal tersebut sama seperti penggunaan asam lemah lainnya, seperti asam malat sebagai *leaching agent*. Pada peningkatan konsentrasi, laju reaksi kimia berjalan cepat diawal, kemudian laju perpindahan ion dalam larutan mulai menurun ketika konsentrasi asam malat meningkat. Faktor yang mengatur dalam proses *leaching* ini mulai berubah dari laju reaksi kimia ke laju perpindahan ion (Li, Ge, Chen, et al., 2010). *Leaching lithium* ditentukan oleh konsentrasi ion hidrogen, yang dihasilkan oleh disosiasi asam selama proses *leaching* pada kontak awal padatan dan cairan (Li et al., 2014). Reaksi yang dapat terjadi antara asam sitrat dan  $\text{LiCoO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 3..

### Kesimpulan dan Saran

Berdasarkan penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Kandungan logam dalam sampel awal diuji menggunakan metode EDX dan AAS, dan didapatkan terdapat 35,30 ppm logam *lithium* dan 408,55 ppm logam *cobalt* dalam sampel tersebut.
2. Kondisi operasi optimum untuk proses *leaching* yaitu pada konsentrasi asam sitrat 1,5 M; dengan waktu kontak selama 30 menit dan suhu 55°C. Pada kondisi tersebut dihasilkan persentase *leaching* yaitu 98,08% untuk logam *lithium* dan 86,28% untuk logam *cobalt*.
3. Pada tahap *leaching*, diketahui bahwa konsentrasi *leaching agent* berpengaruh terhadap persentase *leaching*, dan saling bergantung banyaknya ion logam yang akan dipisahkan
4. Untuk penelitian kedepannya perlu dilakukan penelitian tentang pengaruh variable seperti suhu dan waktu kontak.

### Daftar Pustaka

- Gaines, L. & Cuenza, R.. Costs of Lithium-Ion-Batteries for Vehicles (Report ANL/ESD-42). Argonne, IL: Argonne National Laboratory, 2000.
- Hollmark, H.. Redox Reactions in Li-Ion Battery Cycling and in Cu Corrosion Studied by Soft X-Ray Spectroscopy. Sweden: Uppsala University. 2011.
- Li, L., Dunn, J. B., Zhang, X. X., Gaines, L., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K.. Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries with Organic Acids as Leaching Reagent and Environmental Assessment. *Journal of Power Sources* 2012; 230, pp.180-189.
- Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., & Zhang, X. Environmental Friendly Leaching Reagent for Cobalt and Lithium Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries. *Waste Management* 2010; 30(12), pp.2615-2621.
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. Recovery of Cobalt and Lithium from Spent Lithium Ion Batteries Using Organic Citric Acid as Leachant. *Journal of Hazardous Material* 2010; 176(1-3), pp.288-293.
- Li, L., Zhai, L., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., & Amine, K. Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Ultrasonic-Assisted Leaching Process. *Journal of Power Source* 2014; 262, 380-385.
- Mantuano, D.P., Dorella, G., Elias, R., & Mansur, M. B. Analysis of a Hydrometallurgical Route to Recover Base Metals from Spent Rechargeable Batteries by Liquid-Liquid Extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 2006; 159(2), pp.1510-1518.
- Ritcey, G. M. & Ashbrook, A. W. Solvent Extraction: Principle and Application to Process Metallurgy 2006; Volume 1, Part 1, Elsevier Ltd..
- Roy Morgan Researcher. 2013. Smartphone Penetration Doubles in Indonesia. Available in: [www.emarketer.com/Article/Smartphone-Penetration-Doubles-Indonesia/10101-02](http://www.emarketer.com/Article/Smartphone-Penetration-Doubles-Indonesia/10101-02). Accessed at: 9 April 2014, 16:23 WIB.
- Siame, E. Recovery of Lithium from China Clay Waste Using a Combination of Froth Flotation, Magnetic Separation, Roasting and Leaching. University of Exeter. 2011.
- Swain, B., Joeng, J., Lee, J. & Lee, G. H. Separation of Cobalt and Lithium from Mixed Sulphate Solution using Na-Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 2006; 84(3-4), pp.130-138.





**Lembar Tanya Jawab**  
**Moderator : Ratna Frida Susanti (Universitas Parahyangan)**  
**Notulen : Retno Ringgani (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Rahmawati  
Pertanyaan :
  1. Berapa kondisi operasi?
  2. Jenis pelarut lain bisa tidak?Jawaban :
  1. Target utama pada proses solvent extraction pada leaching memvariasikan (Asam sitrat).
  2. Asam mineral umum digunakan pada proses leaching tetapi berdampak terhadap lingkungan dan kesehatan.
  3. Dipilih asam sitrat, asam malat peneliti lain, pernah digunakan.
  
2. Penanya : I Nyoman W. (Undip)  
Pertanyaan :
  1. Korelasi kapasitas battery terhadap kandungan jumlah litiumnya
  2. Saat Battery Ruask, apakah dipengaruhi oleh litiumnyaJawaban :
  1. Tidak melihat korelasinya
  2. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut

