

Penyisihan Kontaminan dari Air Limbah Hasil Daur Ulang Baterai LiFePO₄ (LFP) Menggunakan Penukar Ion Resin Kation Amberlite HPR1100 Na dan Resin Anion Dowex Marathon A

Satryo Dewanto Suryohendrasworo, Laras Prasakti, Sarah Nabila Salma, Agus Prasetya
Sustainable Mineral Processing Research Group, Departemen Teknik Kimia, Universitas
Gadjah Mada

Jl Grafika No. 2 Kampus UGM, Yogyakarta, 55281

*Corresponding author: aguspras@ugm.ac.id

(Submisi: 19-10-2021; Revisi: 22-11-2021; Penerimaan: 25-11-2021)

ABSTRACT

By 2025, it is estimated that the demand for Li-ion batteries will reach 400,000 tons. Strategic efforts are needed to realize the sustainable use of Li-ion batteries. After the Li-ion battery life cycle ends, the Li-ion battery will be taken back to extract the important metals contained in the cathode, especially lithium. In general, the recycling process is carried out using a hydrometallurgical method consisting of a series of leaching and precipitation. However, the purification process produces liquid waste containing various metals of different concentrations. For LFP batteries, these metals come from the cathode which contains Li, Na, Si, and PO₄. Leaching and washing of cathode powder require relatively large amounts of water. Treatment of wastewater of battery recycling process is expected to significantly increase the efficiency of water usage. In this experiment, a batch adsorption method using ion-exchange Amberlite HPR1100 Na cation resin and Dowex Marathon A anion resin is applied to remove metal ions from artificial wastewater. Sampling of treated wastewater was taken at 3, 6, 10, 20, 30 minutes, and on day 3. Based on the removal percentage results, it was obtained that the adsorption method of wastewater treatment using ion-exchange resin Amberlite HPR1100 Na can reduce lithium and sodium ion levels up to 100% in 20 minute with an adsorbent dose of 10gr/100mL, while the use of Dowex Marathon A anion exchange resin can reduce the phosphate ion content up to 100% in 30 minute with an adsorbent dose of 10gr/ 100mL. The adsorption isotherm concluded that the Langmuir model is suitable for the experimental data with the parameter values of Q_m and K_L for lithium ions are 1.16 mg/g and 2.57 mg/g, for sodium ions are 74.62 mg/g and 0,04 mg/g, and for hosphate ions are 208,33 mg/g and 0,06 mg/g. In addition, the kinetics study suggested that the pseudo second-order model presents better data than pseudo first-order.

Keywords: adsorption; LFP Batteries; resin anion-exchanger; resin cation-exchanger; wastewater treatment; wastewater of battery recycling process

ABSTRAK

Pada tahun 2025, diperkirakan kebutuhan baterai Li-ion akan mencapai 400.000 ton. Upaya strategis diperlukan untuk mewujudkan pemakaian baterai Li-ion yang berkelanjutan. Setelah siklus pemakaian baterai Li-ion berakhir, baterai Li-ion akan diproses kembali untuk diambil kandungan logam-logam penting yang terkandung di dalam katoda, terutama litium. Secara umum, proses *recycle* tersebut dilakukan dengan metode hidrometalurgi yang terdiri atas rangkaian *leaching* dan presipitasi. Namun demikian, dalam proses pemurnian tersebut dihasilkan air limbah yang mengandung beragam logam dengan konsentrasi yang berbeda. Untuk baterai LFP, logam-logam tersebut berasal dari katoda yang mengandung Li, Na, Si, dan PO₄. Proses pelindian dan pencucian serbuk katoda membutuhkan air dalam jumlah yang relatif besar. Pengolahan air limbah hasil proses daur ulang baterai diharapkan dapat secara signifikan meningkatkan efisiensi penggunaan air. Pada eksperimen ini, metode adsorpsi *batch* dengan *ion-exchange* resin kation Amberlite HPR1100 Na dan resin anion Dowex Marathon A digunakan untuk menghilangkan ion logam dari air limbah artifisial. Pengambilan sampel air limbah yang diolah diambil pada menit ke-3, 6, 10, 20, 30 dan hari ke-3. Berdasarkan pada hasil *removal percentage*, diperoleh bahwa pengolahan air limbah artifisial metode adsorpsi dengan menggunakan *ion-exchange* resin kation Amberlite HPR1100 Na dapat mengurangi kadar ion litium dan natrium sampai 100% pada menit ke-20 dengan variasi dosis adsorben 10 g/100 mL, sedangkan penggunaan *ion-exchange* resin anion Dowex Marathon A dapat mengurangi kadar ion fosfat sampai 100% pada menit ke-30 dengan dosis adsorben 10 g/100 mL. Dengan adsorpsi *isotherm* didapat model Langmuir lebih sesuai dengan data eksperimen dengan nilai parameter Q_m dan K_L untuk ion litium sebesar 1,16 mg/g dan 2,57 mg/g, ion natrium sebesar 74,62 mg/g dan 0,04 mg/gL/mg, dan ion fosfat sebesar 208,33 mg/g dan 0,06 mg/g. Selain itu, studi kinetika menunjukkan bahwa model *pseudo second-order* memiliki kesesuaian data yang lebih baik daripada *pseudo first-order*.

Kata kunci: adsorpsi; air limbah proses *recycling* baterai; baterai LFP; pengolahan air limbah; resin anion-exchanger; resin kation-exchanger

1. Pendahuluan

Baterai ion litium atau yang dikenal juga dengan *lithium-ion battery* (Li-ion) merupakan jenis baterai yang saat ini banyak diaplikasikan pada peralatan elektronik, terutama yang membutuhkan pengisian daya ulang. Dengan semakin meningkatnya kebutuhan peralatan elektronik, termasuk mobil listrik (IEA, 2018), produksi baterai Li-ion diperkirakan akan semakin meningkat. Pada tahun 2025, diperkirakan kebutuhan baterai Li-ion akan mencapai 400.000 ton (Gaines dkk, 2010). Di Indonesia, pasokan baterai litium saat ini dipenuhi sepenuhnya

dari impor. Hal tersebut disebabkan karena Indonesia tidak memiliki cadangan litium.

Logam litium sendiri merupakan salah satu logam langka, yaitu hanya terkandung 0,0017% di bumi (Dunn, 2015), sehingga diperlukan upaya strategis untuk mewujudkan pemakaian baterai Li-ion yang berkelanjutan. Setelah siklus pemakaian baterai Li-ion berakhir, baterai Li-ion akan diproses kembali untuk diambil kandungan logam-logam penting yang terdapat pada katoda, terutama litium.

Secara umum, daur ulang (*recycle*) logam berharga tersebut dilakukan dengan metode hidrometalurgi yang terdiri atas serangkaian

pencucian (*leaching*) dan presipitasi (Chagnes dan Pospiech, 2013). Pada proses pelindian serbuk katoda, dibutuhkan air dalam jumlah yang besar. Jumlah air limbah tersebut masih akan bertambah dari proses presipitasi. Oleh karena itu, pengolahan air limbah daur ulang baterai dilakukan untuk mengambil airnya dan digunakan kembali dalam proses, sehingga terjadi efisiensi penggunaan air yang signifikan. Dalam rangka menuju tujuan tersebut, perlu ditinjau berbagai metode pengolahan air limbah, khususnya penghilangan kandungan logam dalam air hasil daur ulang baterai.

Penelitian terkait pengolahan air limbah dari proses daur ulang baterai litium menjadi penting mengingat studi-studi sebelumnya relatif belum terfokus pada upaya tersebut. Pada penelitian sebelumnya, studi pengolahan air limbah diarahkan untuk hasil proses lain, misalnya industri tekstil dan batik (Indrayani dan Rahmah, 2018; Rosyida, 2011).

Pada eksperimen ini, dipelajari proses penukar ion dengan resin kation dan anion untuk menghilangkan kandungan ion logam dalam limbah artifisial. Agar diperoleh proses pengolahan air limbah yang dapat dioperasikan dengan baik, diperlukan pemilihan metode serta perancangan proses yang optimal pada pengolahan limbah daur ulang baterai Li-ion. Melalui penelitian ini, diharapkan dapat dikembangkan proses pengolahan air limbah hasil daur ulang baterai LFP secara kontinu.

2. Metode Penelitian

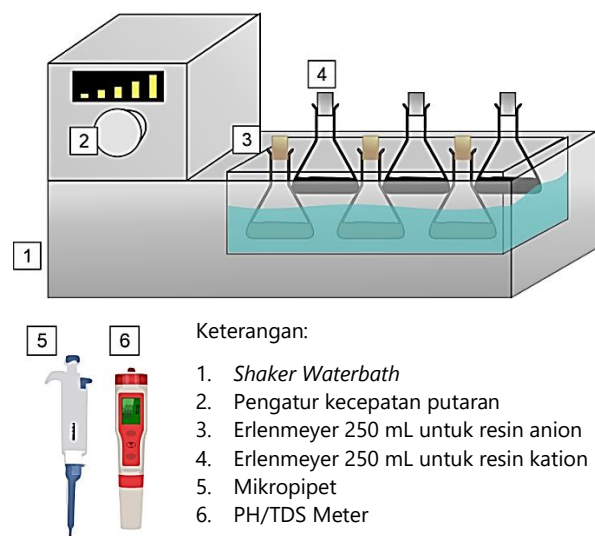
2.1 Bahan Penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini yaitu air limbah artifisial hasil daur ulang baterai LFP yang terbuat dari lithium hidroksida (Merck, LiOH 98%+), silika

gel (Merck), natrium hidroksida (Merck, NaOH 99%), asam fosfat (Merck, H₃PO₄ 85%), dan air demineralisasi, resin kation Amberlite HPR1100 Na (Dupont) dengan bentuk ion Na⁺, dan resin anion Dowex Marathon A (Dow) dengan bentuk ion Cl⁻.

2.2 Alat Penelitian

Alat penelitian yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Alat penelitian adsorpsi limbah artifisial secara *batch*

2.3 Cara Penelitian

2.3.1 Pembuatan Limbah Artifisial

Tabel 1. Kandungan air limbah artifisial baterai LFP

Kandungan ion	Konsentrasi ion (mg/L)
Li ⁺	20
Si	200
Na ⁺	900
PO ₄ ³⁻	2.320

Limbah artifisial dibuat berdasarkan data air limbah yang dihasilkan dari proses daur ulang litium dan mineral dari baterai jenis LFP. Limbah artifisial ini mengandung litium hidroksida, silika gel, natrium hidroksida, dan asam fosfat dengan konsentrasi yang dibuat

mirip seperti air limbah proses daur ulang baterai jenis LFP. Komposisi air limbah artifisial ditunjukkan pada Tabel 1.

2.3.2 Pre-Treatment Resin

Resin kation yang digunakan pada penelitian ini adalah Amberlite HPR1100 Na dan mempunyai bentuk ionik Na^+ . Sedangkan Resin anion yang digunakan adalah Dowex Marathon A yang mempunyai bentuk ionik Cl^- . Kedua resin tersebut dipilih berdasarkan peninjauan kapasitas tukar (*exchange capacity*) yang mana keduanya memiliki kapasitas tukar tertinggi dibandingkan dengan seri resin lainnya.

Tabel 2. Karakteristik resin

	Resin Kation (Amberlite HPR1100 Na)	Resin Anion (Dowex Marathon A)
Bentuk fisik	Amber, bening, manik-manik bulat	Putih hingga manik-manik transparan kuning
Ukuran resin (diameter rerata, μm)	585 \pm 50	575 \pm 50
Matriks	Gel	Styrene-DVB, gel
Gugus fungsi	<i>Sulfonic Acid</i>	<i>Quaternary amine</i>
Bentuk ion	Na^+	Cl^-
Total Kapasitas Tukar (eq/L)	2	1,3
Densitas Partikel (g/mL)	1,29	1,08
Suhu operasi maksimum	150 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
Rentang pH	0–14	0–14

(Sumber: Datasheet Lenntech, 2018)

Sebelum resin digunakan, resin kation Amberlite HPR1100 Na diaktivasi terlebih dahulu dengan cara dicampurkan dengan larutan asam klorida 2% untuk mengganti bentuk ion resin kation amberlite HPR1100 Na dari Na^+ menjadi H^+ , sedangkan untuk resin anion diaktivasi dengan cara dicampurkan dengan larutan natrium hidroksida 2% untuk mengganti bentuk ion

resin anion Dowex Marathon A dari Cl^- menjadi OH^- . Resin kemudian dicuci dengan air demineralisasi. Karakteristik resin kation dan resin anion yang digunakan tersaji pada Tabel 2.

2.3.3 Adsorpsi Air Limbah Artifisial Secara Batch

Proses adsorpsi secara *batch* dilakukan pada enam buah Erlenmeyer 250 mL yang masing-masing diisi air limbah artifisial sebanyak 100 mL. Kemudian Erlenmeyer diletakkan di dalam *shaker waterbath* (Memmert). Adsorpsi dilakukan menggunakan resin kation Amberlite HPR1100 Na dan resin anion Dowex Marathon A yang dimasukkan ke masing-masing Erlenmeyer dengan variasi massa 1 g/100 mL, 5 g/100 mL, dan 10 g/100 mL. Pengambilan sampel dilakukan pada menit ke-3, 6, 10, 20, 30, dan pada hari ke-3.

2.3.4 Metode Analisis

Analisis kation pada air limbah sebelum dan setelah adsorpsi dilakukan menggunakan alat *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer* (ICP-OES) Optima 8300 PerkinElmer. Tahap kedua yakni analisis data, disajikan perhitungan efektivitas resin dalam mengadsorpsi ion logam yang terdapat dalam limbah artifisial.

Persentase penyisihan dari logam (kation) ($R\%$) dapat dihitung dengan Persamaan (1):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Dengan:

$R(\%)$ = persentase penyisihan (*removal percentage*) logam (kation)

C_0 = konsentrasi logam (kation) pada air limbah mula-mula (mg/L)

C_t = konsentrasi logam (kation) pada air limbah pada waktu t (mg/L)

2.3.5 Landasan Teori

Dalam proses *ion-exchange*, pendekatan fenomena dengan menggunakan persamaan Langmuir telah banyak digunakan (Misak, 1993). Data eksperimen dipelajari dengan menggunakan model kesetimbangan adsorpsi (*adsorption isotherm*). Model isotherm penting untuk diketahui agar diperoleh informasi mengenai fenomena adsorpsinya serta melakukan estimasi kapasitas setimbang dari adsorben. Penelitian-penelitian sebelumnya juga menunjukkan bahwa *adsorption isotherm*, yaitu dengan model Langmuir dan Freundlich memberikan kesesuaian terhadap hasil eksperimen (Berber-Mendoza dkk., 2006; Ostroski dkk., 2009). Selain itu, model kesetimbangan adsorpsi dapat dijadikan landasan untuk menentukan jalur adsorpsi dan mendesain proses (El-Khaiary, 2008). Ada beberapa model yang tersedia untuk melakukan studi kesetimbangan adsorpsi (Ayawei dkk., 2017). Namun, kesetimbangan adsorpsi yang paling umum digunakan biasanya Langmuir isotherm dan Freundlich (Gessner dan Hasan, 1986; Metcalf dan Eddy, 2014; Reed dan Matsumoto, 1993; Wang dkk., 2017;). Isotherm Langmuir mengorelasikan luas permukaan kosong fraksi dengan zat teradsorpsi dan permukaan terisi dengan proses desorpsi (El-Khaiary, 2008). Secara umum isotherm Langmuir dan Freundlich dapat dinyatakan dengan Persamaan (2) (Gessner dan Hasan, 1986; Metcalf dan Eddy, 2013):

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + q_m \cdot C_e} \quad (2)$$

dengan:

C_e : Konsentrasi adsorbat saat kesetimbangan (mg/L)

K_L : Konstanta Langmuir yang berhubungan dengan kapasitas adsorpsi (mg/g)

q_m : Konstanta Langmuir

q_e : Jumlah adsorbat pada saat kesetimbangan (mg/g)

Untuk menentukan nilai parameter Persamaan (2) dapat dilakukan linearisasi menggunakan Persamaan (3) (El-Khaiary, 2008):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Selain itu, persamaan isothermal Freundlich dapat ditulis seperti Persamaan (4) (Gessner dan Hasan, 1986; Metcalf and Eddy, 2013):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

dengan:

K_f : Faktor kapasitas Freundlich (mg adsorbat/g adsorben) x (L solven/mg adsorbat)^{1/n}

1/n: Parameter intensitas Freundlich

Penentuan konstanta parameter dapat dilakukan melalui linearisasi kurva menggunakan Persamaan (5).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Selain itu, model kinetika adsorpsi dibutuhkan untuk mengevaluasi laju adsorpsi (*rate of adsorption*) dari setiap logam (kation). Dalam penelitian ini digunakan dua model kinetika adsorpsi, yaitu model order satu semu (*pseudo first-order*) dan model order dua semu (*pseudo second-order*) (Asasian dkk., 2012; Bulut dan Aydin, 2006). Persamaan

tersebut dapat digambarkan menggunakan Persamaan (6) (Ho dan McKay, 1999; Asasian dkk., 2012):

1. Model kinetika order satu semu mengikuti Persamaan (6).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (6)$$

Penentuan konstanta dilakukan dengan melinierkan Persamaan (6) menjadi Persamaan (7).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

dengan:

- q_e : jumlah adsorbat pada kesetimbangan
- q_t : jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada saat t
- k_1 : konstanta laju kesetimbangan pada model kinetika adsorpsi order satu semu

2. Model kinetika order dua semu, mengikuti Persamaan (8).

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (8)$$

Linierisasi Persamaan (8) menghasilkan Persamaan (9).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Dengan:

- q_e : jumlah adsorbat pada kesetimbangan
- q_t : jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada saat t
- k_2 : konstanta laju kesetimbangan pada model kinetika adsorpsi order dua semu

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Kinerja Adsorpsi terhadap Kation dalam Air Limbah Artifisial

3.1.1 Kinerja Adsorpsi Resin Kation Amberlite HPR1100 Na

Persentase penyisihan komponen-komponen dari air limbah karena diadsorpsi oleh resin kation Amberlite HPR1100 Na, dihitung menggunakan Persamaan (1). Secara singkat proses penukar ion ini merupakan proses bertukarnya ion yang terlarut dalam fase cair dengan ion yang sejenis muatannya pada media pertukaran ion tersebut (Metcalf dkk., 1991). Dalam eksperimen ini, diamati proses pertukaran ion menggunakan penukar kation. Hasil dari proses tersebut untuk natrium, litium dan silika ditunjukkan dalam Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2, konsentrasi ion kation pada limbah cair mengalami penurunan untuk yang sebanding dengan massa resin yang digunakan. Namun demikian, pada profil silika (Gambar 2(b)), terlihat profil yang berbeda. Penambahan massa adsorben tidak memberikan pengaruh terhadap persentase penyisihan. Selain itu, Gambar 2 menunjukkan bahwa pengurangan kandungan silika relatif memiliki persentase yang paling rendah. Hal tersebut dapat disebabkan karena proses pertukaran silika relatif lebih sulit terjadi dibandingkan dengan litium dan natrium.

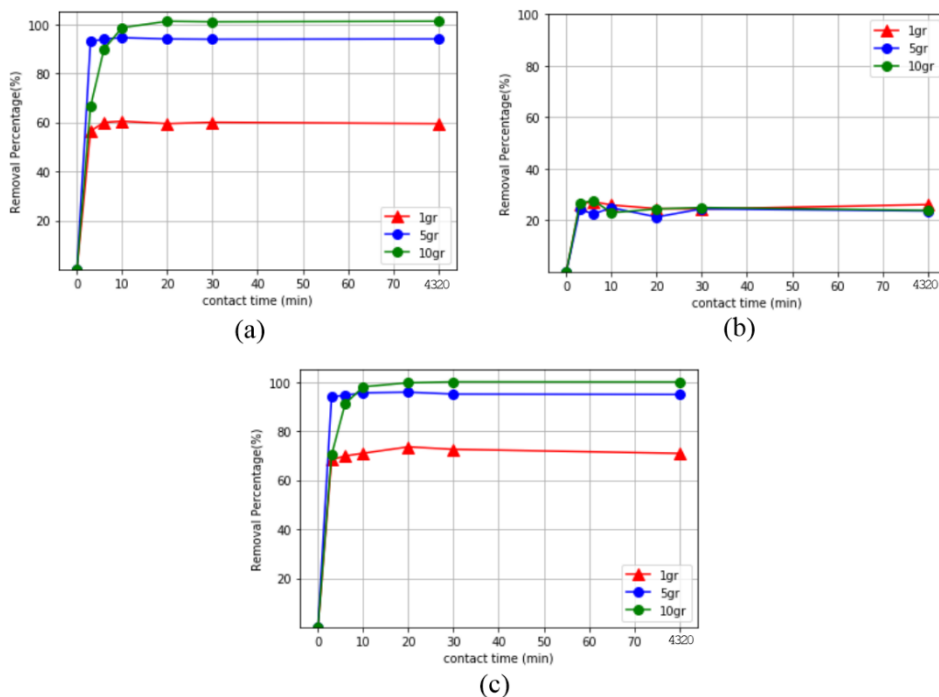
Terlihat bahwa persentase penyisihan silika relatif konstan pada penambahan jumlah adsorben setelah 3 menit pertama eksperimen. Hal tersebut dapat mengindikasikan bahwa jumlah silika yang dapat terjerap melalui proses pertukaran ion memiliki jumlah yang tertentu. Adanya silika yang tidak dapat tertukar dapat berarti silika tersebut telah mengalami perubahan yang menjadikan silika tersebut tidak dapat ditukar

oleh resin penukar ion. Selain itu, dalam penelitian ini, adanya kompetisi di antara ion-ion yang akan dihilangkan dapat terjadi (Tong dkk., 2021). Hal tersebut disebabkan karena masing-masing dari ion akan memiliki selektivitas yang berbeda terhadap media yang digunakan. Namun demikian, konsentrasi dari masing-masing ion dalam limbah sintesis yang digunakan memiliki rentang yang cukup luas. Adanya kondisi ini dapat menyebabkan transfer massa masing-masing ion menjadi terpengaruh, sehingga kompetisi antar ion tidak hanya disebabkan oleh selektivitas akibat muatan.

Pertukaran ion dapat terjadi karena dalam struktur pertukaran ion terdapat ion lawan (*counter*) yang dapat bergerak bebas dan ditukar oleh ion lain yang memiliki muatan sama (Levchuk dkk., 2018). Di dalam air, silika dapat terkonversi menjadi berbagai *polysilic acids*, tergantung pada konsentrasi silika dan pH dari sistem (Nikolaychuk, 2014; Osseo-

Asare dan Wei, 1996). Kondisi proses dalam penelitian ini dimungkinkan menjadikan silika dalam bentuk asam silikat (Nikolaychuk, 2014). Berubahnya silika menjadi struktur yang relatif kompleks tersebut dapat menyebabkan proses pertukaran ion silika menjadi lebih sulit dilakukan, baik karena ukuran molekul yang membesar maupun memengaruhi muatan dari molekul.

Dari Gambar 2 terlihat bahwa persentase penyisihan ion litium dan natrium untuk massa Amberlite HPR1100 Na masing-masing 5 g/100 mL dan 10 g/100 mL cukup tinggi, yakni diatas 90% pada menit ke-10 dan sesudahnya, meskipun nilai ini masih rendah pada dosis adsorben 1 g/100 mL. Hal ini mengindikasikan bahwa Resin Kation Amberlite HPR1100 Na sangat baik untuk menyerap ion litium dan natrium. Meskipun demikian, persentase penyisihan silika terlihat masih relatif rendah, yaitu berkisar antara 20-30%.

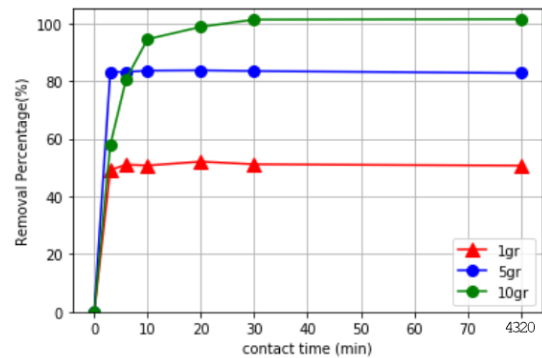


Gambar 2. Persentase penyisihan dari (a) ion litium, (b) ion silika, dan (c) ion natrium setelah proses adsorpsi menggunakan resin kation Amberlite HPR1100 Na

Selain itu, berdasarkan Gambar 2. terlihat bahwa pada penggunaan adsorben 10 gram (pada litium dan natrium), tercapainya persentase penyisihan maksimum relatif lebih lambat dibanding dengan adsorben 1 dan 5 gram. Fenomena ini menunjukkan adanya kemungkinan bahwa rasio padatan dan cairan memengaruhi proses pertukaran ion. Dalam eksperimen ini, penggunaan massa adsorben 1 dan 5 gram relatif tidak memberikan perubahan yang signifikan terhadap pola aliran akibat pengadukan. Namun demikian, saat adsorben 10 gram digunakan, terdapat kemungkinan pula proses pengadukan menjadi lebih berat untuk kecepatan pengadukan konstan. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa transfer massa akan lebih baik pada aliran turbulen (Bong, dkk., 2015; Setiawan, dkk., 2019). Di sisi lain, semakin tingginya rasio padatan dan cairan dapat berpengaruh terhadap pola aliran yang terjadi akibat pengadukan. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Bong, dkk. (2019), koefisien transfer massa akan meningkat dengan semakin tingginya rasio padatan-cairan, tetapi akan menurun apabila rasio tersebut menjadi terlalu tinggi.

3.1.2 Performa Adsorpsi Resin Anion Dowex Marathon A

Persentase penyisihan komponen-komponen air limbah oleh resin anion Dowex Marathon A juga dihitung menggunakan Persamaan (1). Didapat bahwa konsentrasi ion fosfat pada air limbah artifisial mengalami penurunan ion yang sebanding dengan massa resin yang dipakai. Adapun persentase penyisihan ion fosfat dari setiap variasi massa adsorben resin anion Dowex Marathon A dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Persentase penyisihan dari ion fosfat (PO_4^{3-}) setelah proses adsorpsi dengan adsorben Dowex Marathon A

Dari grafik yang ditunjukkan pada Gambar 3. dapat terlihat bahwa untuk persentase penyisihan dari kandungan ion fosfat pada variasi massa resin 5 gram/100 mL dan 10 gram/100 mL menunjukkan persentase penyisihan yang cukup optimal yaitu pada variasi massa resin 5 gram/100 mL persentase penyisihan mencapai rentang 82-83%. Pada variasi massa 10 gram/100 mL persentase penyisihan dapat mencapai 100% pada menit ke-30. Hal ini mengindikasikan bahwa resin anion DOWEX Marathon A memiliki performa yang optimal untuk menyerap ion fosfat.

Berdasarkan Gambar 3., peristiwa yang sama terjadi seperti yang ditunjukkan dan dijelaskan pada Gambar 2. Pada penggunaan adsorben DOWEX Marathon A dengan variasi massa 10 g/100 mL, persentase penyisihan yang optimum pada ion fosfat relatif lebih lambat dibandingkan dengan variasi massa adsorben 1 g/100 mL dan 5 g/100 mL. Fenomena ini menunjukkan adanya kemungkinan bahwa rasio padatan adsorben dan cairan limbah yang terdapat pada Erlenmeyer memengaruhi proses pertukaran ion. Dalam eksperimen ini, penggunaan massa adsorben 1 dan 5 gram relatif tidak memberikan perubahan yang signifikan terhadap pola aliran akibat pengadukan.

Namun demikian, saat adsorben 10 gram digunakan, terdapat kemungkinan proses pengadukan menjadi lebih berat untuk kecepatan pengadukan konstan. Hal tersebut dikarenakan semakin tinggi rasio padatan dan cairan dapat berpengaruh terhadap pola aliran yang terjadi akibat pengadukan. Bong, dkk. (2019), berdasarkan penelitiannya menyatakan bahwa koefisien transfer massa akan meningkat dengan semakin tingginya rasio padatan-cairan, tetapi akan menurun apabila rasio tersebut menjadi terlalu tinggi.

3.2 Model Isoterm Adsorpsi dan Kinetika Adsorpsi

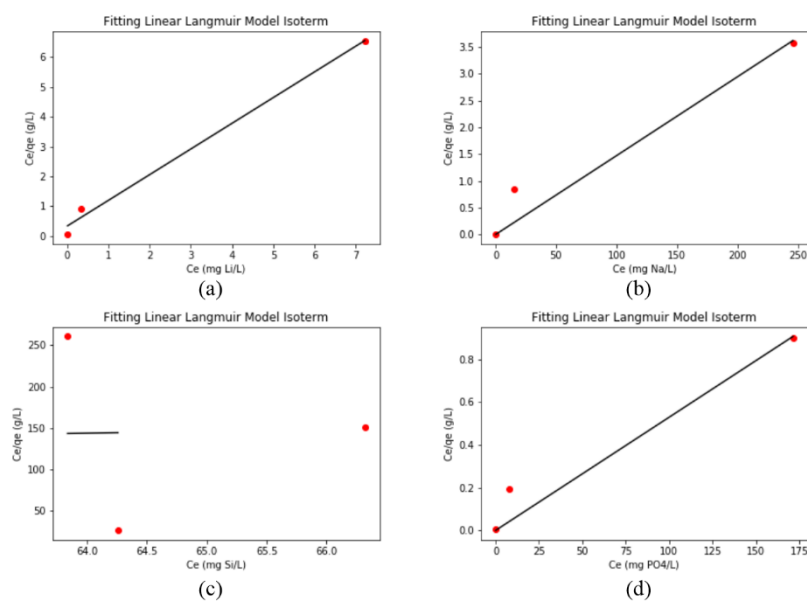
Model isotherm Langmuir dan Freundlich digunakan untuk mempelajari kesetimbangan adsorpsi logam/ kation pada resin. Kedua model tersebut dilaporkan cukup baik untuk diterapkan pada proses adsorpsi di fase cair (Gessner dan Hasan, 1986; Reed dan Matsumoto, 1993; Wang, et al., 2017). Pada pemodelan isotherm ini tidak disajikan data untuk silika berdasarkan dari evaluasi persentase penyisihan yang telah dihitung sebelumnya yang menunjukkan bahwa

persentase penyisihan dari silika tidak cukup optimal. Parameter pada model Langmuir dan Freundlich masing-masing dihitung dari *slope* dan intersep Persamaan (3) dan (5). Nilai koefisien korelasi (R^2) untuk kedua model isotherm untuk ion litium dan natrium dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan *R-square* untuk model isotherm Langmuir dan Freundlich

Model isotherm	<i>R-square</i>			
	Li	Na	Si	PO ₄
Langmuir	0,9930	0,9761	0,0154	0,9747
Freundlich	0,9683	0,8818	0,0125	0,9034

Berdasarkan Tabel 3. nampak bahwa nilai *R-square* pada persamaan adsorpsi Langmuir lebih sesuai untuk adsorpsi isotherm pada eksperimen ini. Setelah itu disajikan juga data kesetimbangan untuk kedua logam yaitu litium dan natrium pada pemodelan isotherm adsorpsi Langmuir yang mempunyai nilai *R-square* yang lebih baik daripada model isotherm adsorpsi Freundlich yang disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Data eksperimen *fitting* Langmuir isotherm pada ion (a) litium, (b) natrium, (c) silika, dan (d) fosfat

Adsorpsi keempat ion pada air limbah artifisial oleh penukar ion resin kation Amberlite HPR1100 Na dan Dowex Marathon A yang sesuai dengan pola adsorpsi isotermal Langmuir mengindikasikan bahwa proses adsorpsi hanya berlangsung satu lapis (*monolayer*) dan situs permukaannya bersifat homogen karena masing-masing situs aktif hanya dapat mengadsorpsi satu molekul (Sanjaya, 2015). Data eksperimen kemudian dievaluasi menggunakan model adsorpsi isoterm Langmuir untuk menentukan parameterinya. Hasil yang disajikan pada Gambar 4. mengilustrasikan bahwa adsorpsi model Langmuir menghasilkan kesesuaian yang baik dengan data eksperimen. Parameter isoterm Langmuir juga dihitung pada Tabel 4.

Tabel 4. Parameter Langmuir isoterm pada keempat ion logam

Langmuir Isoterm	Li	Na	Si	PO ₄
q_m (mg/g)	1,16	74,62	-0,09	208,33
K_L (mg/g)	2,57	0.04	-0,01	0.06

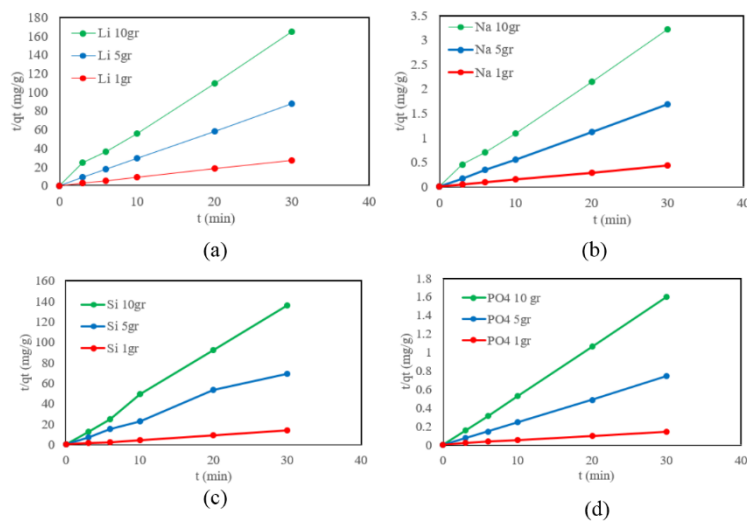
Nilai parameter q_m yang diperoleh dari eksperimen ini memiliki nilai yang relatif dekat dengan penelitian sebelumnya (Amalia dkk., 2021). Berdasarkan data yang telah dirangkum oleh Israelachvii (2011), litium dan natrium memiliki ion radius 0,068 dan 0,095 nm, serta *hydrated radius* yang relatif dekat (0,38 dan 0,36 nm). Namun demikian, kapasitas maksimum yang diperoleh melalui persamaan Langmuir memiliki perbedaan yang signifikan. Hal tersebut dapat disebabkan karena perbedaan konsentrasi yang jauh berbeda antara litium dan natrium. Natrium yang mendominasi sistem kemungkinan menghambat proses pertukaran litium, yang pada akhirnya

memengaruhi kapasitas pertukarannya pula. Konsentrasi ion yang akan ditukar memiliki pengaruh terhadap proses pertukaran ion. Dalam penelitiannya, Bilbao dkk. (2016) melaporkan bahwa peningkatan konsentrasi awal kation terlarut akan mempercepat laju pertukaran ion. Dalam penelitian ini, jumlah kation terjerap akan meningkat hampir 10 kali lipat dengan 20 kali peningkatan konsentrasi.

Fitting data lebih lanjut menggunakan model kinetika *pseudo first-order* dan *pseudo second-order* menggambarkan bahwa *pseudo second-order* menunjukkan kesesuaian yang baik dengan data eksperimen yang disajikan pada Tabel 5. Dalam proses adsorpsi, pendekatan terhadap kinetika proses seringkali didekati dengan model *pseudo-first order* (PFO) dan *pseudo-second order* (PSO). Hasil ini juga sejalan dengan penelitian lain yang menunjukkan kesesuaian yang lebih baik dari model *pseudo second-order* dengan data (Asasian dkk., 2012; Bulut dan Aydin, 2006). Perbandingan parameter kinetika pada kedua model juga disajikan pada Tabel 5. Adapun grafik model kinetika *pseudo second-order* dari keempat unsur pada salah satu variasi massa resin yaitu 10 gram disajikan dalam Gambar 5. Model tersebut pada dasarnya merupakan penyederhanaan berdasarkan model sebelumnya (Liu dan Shen, 2008). Berdasarkan penelitian Liu dan Shen, 2008, perbandingan antara k_1 dan k_2 dapat digunakan untuk menentukan model mana yang lebih sesuai. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Ho dan McKay (1999), model PSO mengasumsikan bahwa 1 spesies ion akan berinteraksi dengan 2 situs aktif dari adsorben. Di sisi lain, PFO berasumsi bahwa laju adsorpsi akan dipengaruhi oleh 1 situs aktif saja.

Tabel 5. Parameter kinetika *pseudo first-order* dan *second-order* di setiap unsur

Unsur	Massa resin (g)	q_e (exp)	<i>Pseudo first-order model</i>			<i>Pseudo second-order model</i>		
			k_1 (1/min)	q_e (Cal) (mg/g)	R^2	k_2 (g/(mg.min))	q_e (cal) (mg/g)	R^2
Li	1	0,18	0,0933	23,80	0,123	18,2600	1,09	0,9999
	5	0,34	0,1113	55,64	0,2584	521,5525	0,34	0,9999
	10	0,18	1,4959	10,64	0,8861	7,5734	0,18	0,9977
Na	1	68,74	0,0664	2,64	0,2581	0,0926	68,49	0,9998
	5	17,89	0,0173	1,24	0,4536	7,8961	17,79	0,9999
	10	9,33	0,3819	5,62	0,8884	0,1719	9,53	0,9985
PO ₄	1	108,15	0,1138	2,09	0,1367	0,0037	217,39	0,9951
	5	34,78	0,0186	35,97	0,0022	-0,2460	40,32	0,9998
	10	19,54	0,0671	30,0721	0,0324	-0,9505	18,72	0,9999
Si	1	2,40	0,0564	30,95	0,0389	1,3799	2,14	0,9995
	5	0,44	0,0044	6102,17	0,0000	14,7839	0,41	0,9906
	10	0,24	0,0129	97,26	0,0015	121,6637	0,21	0,9982



Gambar 5. Model kinetika *pseudo second-order* unsur (a) litium, (b) natrium, (c) silika, dan (d) fosfat pada data eksperimental

3.3 Hasil Adsorpsi Air Limbah Artifisial terhadap Baku Mutu Air Limbah

Berdasarkan eksperimen pengolahan air limbah artifisial dengan adsorpsi oleh penukar ion diperoleh hasil konsentrasi setelah adsorpsi dari masing-masing ion yang terkandung pada air limbah artifisial. Nilai yang diperoleh didapatkan dari analisis menggunakan ICP-OES Optima 8300

PerkinElmer yang mempunyai tingkat akurasi tinggi terhadap sampel yang dianalisis sehingga tanpa dilakukannya repetisi, nilai yang terukur tidak akan menyimpang jauh dari realitanya. Data baku mutu tiap kandungan logam juga diperlukan untuk mengetahui lolos tidaknya air limbah yang telah melewati proses adsorpsi. Dari Tabel 6. diketahui data konsentrasi air limbah artifisial

setelah proses adsorpsi secara *batch* pada variasi yang paling optimal yaitu pada massa resin 10 gram dibandingkan dengan data baku mutu dari masing-masing komponen.

Tabel 6. Data konsentrasi air limbah artifisial setelah proses adsorpsi secara *batch* pada variasi massa resin 10 gram dan baku mutu tiap komponen

Komponen	Konsentrasi sebelum adsorpsi (ppm)	Konsentrasi setelah adsorpsi (ppm)	Baku mutu (ppm)
Li	18,26	0	0,7* [Water-research.net]
Si	88,34	63,84	Tidak tersedia**
Na	933,4	0	200 (baku mutu air minum) [PerMenKes]
PO ₄	2078,5	0	2 (baku mutu industri sabun, minyak goreng) 5 (Baku mutu industri oleokimia) [PerMenKes]

* Dihitung berdasarkan dosis kronis untuk Li (oral) dari EPA sebesar 20µg/kg/hari

** Tidak ada referensi yang menyatakan dan menjelaskan baku mutu silika di dalam air

Berdasarkan Tabel 6. dapat diketahui data konsentrasi dari keempat kandungan unsur yang terdapat pada air limbah artifisial setelah melewati proses adsorpsi dengan penukar ion resin kation Amberlite HPR1100 Na dan resin anion Dowex Marathon A dibandingkan dengan regulasi baku mutu air limbah pada industri terkait maupun baku mutu air itu sendiri. Dari keempat unsur, semuanya telah berhasil lolos baku mutu yaitu ion litium, silika, natrium, dan fosfat. Hal ini mengindikasikan bahwa eksperimen *batch* ini berhasil.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diperoleh bahwa pengolahan air limbah artifisial metode adsorpsi dengan

menggunakan penukar ion resin kation Amberlite HPR1100 Na dan resin anion Dowex Marathon A dapat mengurangi kadar ion litium, silika, natrium, dan fosfat. Investigasi data eksperimen dengan model kesetimbangan menunjukkan bahwa model Langmuir lebih sesuai. Selain itu, studi kinetika untuk proses adsorpsi ini menunjukkan bahwa model *pseudo second-order* menyajikan kesesuaian data yang lebih baik dibandingkan dengan *first-order*. Hasil adsorpsi eksperimen *batch* dari keempat logam tersebut juga lolos regulasi baku mutu air limbah industri maupun baku mutu air itu sendiri. Hal tersebut menjadi indikasi bahwa eksperimen *batch* ini dapat dikatakan sukses. Harapannya, dari hasil eksperimen *batch* ini dapat disimulasikan untuk diaplikasikan ke eksperimen kontinu yang menjadi tujuan akhir pada riset ini.

Ucapan Terima kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Pengelola Dana Pendidikan dengan no. Kontrak PRJ-77/LPDP/2020 untuk dukungan finansial dalam melaksanakan riset ini. Penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada orang-orang yang telah mendukung kami dalam menjalani riset ini terutama dari *Sustainable Mineral Processing Research Group* Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada.

Daftar Pustaka

Amalia, D., 2021, "Pemurnian Hasil Recovery Litium dari Limbah Lithium-Ion-Batteries (LIBs) dengan Cara Adsorpsi", Laporan Tesis, Program Studi Magister Teknik Kimia, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada.

- Asasian, N., Kaghazchi, T. and Soleimani, M., 2012. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), pp.283-289.
- Ayawei, N., Ebelegi, A.N. and Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017.
- Berber-Mendoza, M.S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Fuentes-Rubio, L. and Guerrero-Coronado, R.M., 2006, "Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 40-45.
- Bilbao, L., Ortueta, M. and Mijangos, F., 2016. Effect of concentration and temperature on mass transfer in metal ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(27), pp.7287-7295.
- Bong, E.Y., Esthiaghi, N., Wu, J., Parthasarathy, R., 2015, "Optimum solids concentration for solids suspension and solid-liquid mass transfer in agitated vessels", *Chemical Engineering Research and Design*, 100, 148-156.
- Bulut, Y. and Aydın, H., 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), pp.259-267.
- Chagnes, A. and Pospiech, B., 2013. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), pp.1191-1199.
- Dunn, J.B., Gaines, L., Barnes, M., Sullivan, J.L. and Wang, M., 2014. Material and energy flows in the materials production, assembly, and end-of-life stages of the automotive lithium-ion battery life cycle (No. ANL/ESD/12-3 Rev.). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).
- El-Khaiary, M.I., 2008. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), pp.73-87.
- Gaines, L., 2014, "The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course", *Sustainable Materials and Technologies*, 1, 2-7.
- Gessner, P.K. and Hasan, M.M., 1986, Freundlich and Langmuir Isoterm as Models for the Adsorption of Toxicants on Activated Charcoal, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 76(4), 319-327.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), pp.451-465.
- Indrayani, L. and Rahmah, N., 2018. Nilai parameter kadar pencemar sebagai penentu tingkat efektivitas tahapan pengolahan limbah cair industri batik. *Jurnal Rekayasa Proses*, 12(1), pp.41-50.
- International Energy Agency (IEA), 2018, "Global EV Outlook 2018 towards cross-modal electrification".
- Israelachvii, J.N., 2011, 4-Interactions Involving Polar Molecules in Intermolecular and Surface Forces (3rd Edition), 71-90, Academic Press., Editor: Israelachvii, J.N.
- Levchuk, I., Marquez, J.J.R and Silanpaa, M., 2018, "Removal of natural organic matter (NOM) from water by exchange – A Review", *Chemosphere*. 192, 90-104.
- Liu, Y and Shen, L., 2008, "From Langmuir Kinetics to First- and Second- Order Rate Equations for Adsorption", *Langmuir*, 24, 11625-11630.

- Metcalf and Eddy I., 2014, *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, Fifth ed., McGraw Hill, New York, pp. 1228-1231.
- Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.
- Misak, N.Z., 1993, "Langmuir isotherm and its application in ion-exchange reactions", *Reactive Polymers*, 21, 53-64.
- Nikolaychuk, P.A., 2014. The revised Pourbaix diagram for silicon. *Silicon*, 6(2), pp.109-116.
- Osseo-Asare K, Wei D (1996) Dissolution windows for wet chemical processing of silicon and silicon dioxide: potential-pH diagrams for the Si-F-H₂O system. *J Electrochem Soc* 143(2):749-751.
- Ostroski, I.C., Barros, M.A.S.D., Edson, A.S., Dantas, J.H., Arroyo, P.A. and Lima, O.C.M., 2009, "A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on Zeolite NaY", *Journal of Hazardous Material*, 161, 1404-1412.
- Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah
- Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air.
- Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., 1993, *Modelling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions*, *Separation Science and Technology*, 28, 2179-2195.
- Rosyida, A., 2011. Bottom ash limbah batubara sebagai media filter yang efektif pada pengolahan limbah cair tekstil. *Jurnal Rekayasa Proses*, 5(2), pp.56-61.
- Sanjaya, A.S. and Agustine, R.P., 2015. Studi Kinetika Adsorpsi Pb Menggunakan Arang Aktif dari Kulit Pisang. *Konversi*, 4(1), pp.17-24.
- Setiawan, F.A., Rahayuningsih, E., Petrus, H.T.B.M., Nurpratama, M.I. dan Perdana, I., 2019, "Kinetics of silica precipitation in geothermal brine with seeds addition: minimizing silica scaling in a cold re-injection system", *Geothermal Energy*, <https://doi.org/10.1186/s40517-019-0138-3>.
- Tong, Y., Yuan, D., Zhang, W., Wei, Y., Liu, Z., Xu, Y., 2021, "Selective exchange of alkali metal ions on EAB zeolite", *Journal of Energy Chemistry*, 58, 41-47.
- Wang, C., Boithias, L., Ning, Z., Han, Y., Sauvage, S., Sanchez-Perez, J-M., Kuramochi, K. and Hatano, R., 2017, Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale, *Agricultural Water Management*, 180, 205-211.