

BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Baterai kini menjadi alternatif sebagai penggerak energi. Masa yang akan datang, konsumsi baterai akan meningkat seiring dengan kebutuhan kendaraan listrik. Hal ini tak lepas dari upaya pemerintah memproduksi kendaraan listrik yang terus dikembangkan. Kendaraan listrik menggunakan energi 3-5 kali lebih efisien daripada kendaraan konvensional (Rushdi et al., 2020). Diperkirakan pada tahun 2030, produksi kendaraan listrik mencapai 245 juta (Agency, 2020). Pertumbuhan pasar kendaraan listrik ini juga didukung dengan kemampuan sumber daya bijih nikel yang melimpah di Indonesia, dan nikel merupakan bahan baku utama dalam baterai lithium ion (Ekasari, 2021). Nikel dan kobalt dalam bentuk limonite tersebar dalam beberapa pulau yang ada di Indonesia seperti Sulawesi, Kalimantan, Halmahera dan Papua.

Elektrifikasi merupakan strategi teknologi utama untuk mengurangi polusi udara di daerah padat dengan tujuan mengurangi Gas Rumah Kaca karena hampir seperempat CO₂ dihasilkan dari sektor transportasi. Peraturan Presiden (PEPRES) No 55 Tahun 2019 tentang Percepatan Program Kendaraan Bermotor Listrik Berbasis Baterai (*Battery Electric Vehicle*) untuk Transportasi Jalan merupakan program untuk mengganti bahan bakar fosil dengan kendaraan listrik. Kebijakan ini dilakukan sebagai upaya mengurangi pencemar lingkungan dan meningkatkan kualitas kesehatan dengan hidup bebas polusi BBM karena dapat mengurangi emisi dan rendah karbon, serta dalam upaya mengatasi perubahan iklim.

Baterai lithium ion digunakan dalam kendaraan listrik karena memiliki kapasitas tinggi, tegangan kerja tinggi, kepadatan energi tinggi, berukuran ringan dan kecil (J.B. Goodenough, 2010), dalam meningkatkan kinerja kendaraan listrik juga membutuhkan catu daya menggunakan kepadatan lebih tinggi. Baterai lithium ion terdiri dari beberapa jenis misalnya LTO (lithium titanate), LFP (lithium

phosphate), LMO (lithium manganese), NMC (lithium nickel manganese kobalt), LCO (lithium cobalt oxide), NCA (lithium nickel aluminium oksida) dll. Bahan baku/bahan yang digunakan pada baterai antara lain yang diekstraksi dari bijih alam seperti Nikel (Ni), Mangan (Mn), Litium (Li), Besi (Fe), Tembaga (Cu) dan Aluminium (Al). Namun kebutuhan akan mineral tersebut sangat terbatas dan apabila di eksploitasi (penambangan) berlebihan menyebabkan kerusakan lingkungan. Selain itu meningkatnya konsumsi baterai tentunya akan menyebabkan semakin banyaknya baterai bekas yang akan dibuang ke Lingkungan. Hal ini tentunya akan mengakibatkan beban cemaran logam berat pada lingkungan, sekaligus penurunan kualitas lingkungan. Limbah baterai merupakan limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun) karena elektrolitnya mengandung etilen karbonat, propilen karbonat, litium heksafluorofosfat, dll dan pengikatnya mengandung polivinilidena fluorida (Sambamurthy et al., 2021).

Pembuangan limbah baterai lithium yang tidak tepat dapat masuk kedalam rantai makanan sehingga menyebabkan masalah gangguan kesehatan. Baterai lithium ion terdiri dari logam berat, bahan kimia organik, dan plastik dengan proporsi 20% kobalt, 5-10% nikel, 5-7% lithium, 15% kimia organik dan 7% plastik yang komposisinya sedikit berbeda tergantung dengan produsen (Myung et al., 2005). Menurut (Ordoñez et al., 2016a) dari 4.000 ton limbah baterai lithium ion yang dikumpulkan pada tahun 2005 terdapat 1.100 ton logam berat dan lebih dari 200 ton elektrolit beracun diproduksi. Baterai bekas yang dibuang tanpa diolah di lingkungan dapat mencemari tanah, air tanah, sungai dan danau, serta mencemari air minum, mandi, dan cuci (BBC, 2018). Zat seperti timah dan asam sulfat dapat berbahaya bagi tubuh jika terhirup dan dapat menyebabkan gangguan kesehatan seperti pernapasan, kerapuhan tulang, kerusakan otak, kehamilan/janin wanita, gagal ginjal, dan kerusakan hati akibat paparan logam berat tertentu menimbulkan masalah (Dadang, 2016). Paparan kobalt yang berlebihan pada sistem saraf dapat menyebabkan metalosis (Nshizirungu et al., 2020). Limbah dari LIB bekas tidak hanya mengandung bahan berbahaya tetapi mengandung bahan kimia beracun yang menimbulkan ancaman serius bagi ekosistem dan kesehatan manusia. Jika dilihat

dari penggunaannya untuk kendaraan listrik, baterai ini memiliki ukuran yang besar sehingga membutuhkan penanganan khusus untuk limbahnya.

Menurut Li et al dalam (Tang et al., 2021) produksi baterai lithium ion mencapai 2.05 miliar pada tahun 2005 dan 5.86 miliar pada tahun 2012 dan akan meningkat pada secara bertahap selama beberapa tahun ke depan. Tentunya limbah baterai lithium-ion akan meningkat seiring dengan meningkatnya produksi kendaraan listrik di masa depan. Baterai bekas masih mengandung komponen-komponen yang bernilai ekonomi tinggi seperti Lithium, Nikel, Kobalt, Tembaga, Aluminium dan lainnya. Berdasarkan pemikiran diatas perlu adanya daur ulang atau *recycling* baterai bekas yang bertujuan untuk mengurangi pencemaran lingkungan sekaligus sebagai upaya untuk meningkatkan nilai ekonomisnya. Kegiatan daur ulang ini juga sebagai bentuk partisipasi untuk mendukung pengurangan penambangan bijih (*raw material*) yang merusak lingkungan.

Daur ulang baterai bekas dilakukan untuk mendapatkan kembali logam nikel dan kobalt dengan metode hidrometalurgi. Hidrometalurgi merupakan suatu proses mendapatkan suatu mineral atau logam dengan menggunakan suatu larutan. Pada proses hidrometalurgi atau disebut proses *leaching* untuk melarutkan logam berharga yang terkandung dalam baterai lithium ion dengan menggunakan pelarut asam dengan bantuan agen pereduksi seperti hidrogen peroksida (H_2O_2). Asam yang dipilih untuk proses ini adalah asam sulfat karena asam ini merupakan jenis asam yang murah, peralatan sederhana dan efisien untuk *leaching* baterai lithium ion (Tanong et al., 2016).

Proses hidrometalurgi dipilih karena memiliki beberapa keunggulan diantaranya biaya murah, proses yang sederhana, kebutuhan energi yang rendah, ramah lingkungan karena minimalisasi emisi udara dan air limbah, emisi gas beracun yang rendah (Tanong et al., 2016), selain itu *recovery* kemurnian logam tinggi (Li Li et al., 2010). *Recovery* yang didapatkan dari daur ulang baterai lithium ion untuk logam Co sebesar 80 – 95% (Myung et al., 2005), (L. Chen et al., 2011) sementara untuk *recovery* untuk logam Ni sebesar 99% (Meshram et al., 2015b), (Tanong et al., 2016). Menurut (Bankole et al., 2013) daur ulang atau *recycling* baterai memungkinkan untuk mengurangi konsumsi energi dan emisi CO_2 ,

menghemat sumber daya alam, menghindari penambangan dan impor bahan baku, meminimalkan toksisitas lingkungan, menciptakan keuntungan ekonomi, mengurangi limbah dan mengelola masalah keselamatan.

Mengacu pada penelitian yang sudah dilakukan, pada penelitian ini difokuskan pada topik mengenai daur ulang baterai ion lithium bekas untuk mengurangi dampak terhadap lingkungan dan sebagai faktor ekonomi untuk mendapatkan kembali logam berharga (Ni dan Co) yang ada didalamnya. Hal ini juga sebagai upaya mengurangi resiko lingkungan terhadap dampak lingkungan akibat penambangan dan penggalian bahan baku untuk produksi baterai lithium ion. Logam berharga yang akan dibahas dalam penelitian ini adalah Ni dan Co, dimana Kegunaan Ni dan Co dalam industri baterai adalah sebagai katoda. Proses *leaching* yang akan dilakukan dengan parameter *solid-liquid* (S/L), dan konsentrasi H_2SO_4 dan bantuan H_2O_2 untuk membentuk larutan piranha, sementara kondisi yang ditentukan pada temperatur optimasi selama 90 menit dengan putaran 300 rpm. Analisa dilakukan dengan menggunakan *Xray Fluoresence* dan *Xray Diffraction*. Optimasi dilakukan dengan bantuan software Design Expert 11 dengan metode Box Behnken.

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang penelitian yang akan dilakukan, maka dapat dirumuskan masalah penelitian sebagai berikut:

- a. Bagaimana karakterisasi limbah baterai lithium ion?
- b. Bagaimana pengaruh rasio *solid-liquid*, konsentrasi asam/ *leaching agent* dan temperature pada proses daur ulang baterai lithium ion?
- c. Bagaimana kondisi optimum proses (*leaching*) daur ulang limbah baterai lithium ion untuk mendapatkan *recovery* nikel dan kobalt ditinjau dari *solid-liquid*, konsentrasi *leaching agent* dan temperatur dengan menggunakan metode Respon Surface Method-Box Behken?
- d. Bagaimana persamaan model optimasi menggunakan RSM dapat menghasilkan suatu optimasi kondisi yang memperlihatkan hubungan-hubungan antar variable yang terlibat?

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian proses daur ulang limbah baterai dengan metode hidrometalurgi adalah:

- a. Mendapatkan data karakteristik limbah baterai lithium ion seperti kandungan mineral, morfologi, dan unsur-unsur dominannya.
- b. Menganalisis parameter proses (*leaching*) daur ulang limbah baterai lithium ion untuk mendapatkan Ni dan Co ditinjau dari rasio *solid liquid*, konsentrasi asam (*leaching agent*) dan temperatur
- c. Mendapatkan kondisi optimasi *recovery* Ni dan Co terhadap daur ulang limbah baterai lithium ion.

1.4. Manfaat Penelitian

Manfaat dilakukannya penelitian terhadap kadar Ni dan Co dari limbah baterai adalah:

- a. Mengetahui parameter yang dibutuhkan terhadap baterai lithium untuk mendapatkan nilai optimal *recovery* Ni dan Co.
- b. Memberikan sumbangan pemikiran terhadap konsep daur ulang limbah baterai untuk mendapatkan *recovery* logam berharga Ni dan Co.

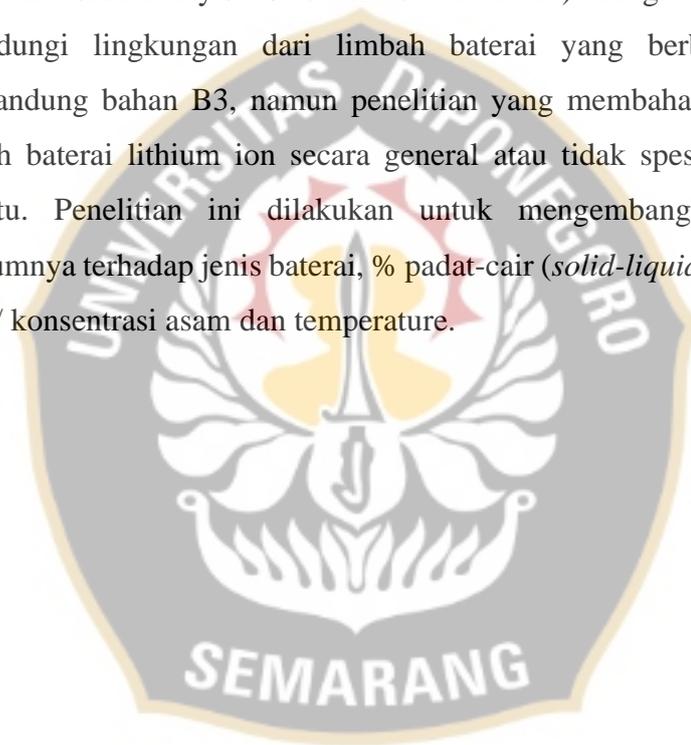
1.5. Batasan Penelitian

- a. Sample yang digunakan adalah baterai bekas lithium ion
- b. Media *leaching* yang dipakai adalah asam sulfat (H_2SO_4) Pro Analisa (PA)
- c. Penelitian hanya akan meninjau kondisi optimum proses *leaching* menggunakan H_2SO_4 dengan tambahan *reducing agent* H_2O_2 yang dipengaruhi oleh *solid liquid*, konsentrasi *leaching agent* dan temperatur.
- d. Parameter proses yang ditetapkan adalah kecepatan 300 rpm dan waktu 90 menit.
- e. Analisa akan dilakukan pada penelitian dengan menggunakan XRF untuk mengetahui konsentrasi kadar logam, XRD untuk mengetahui karakterisasi

dan morfologi, dan SEM untuk mengetahui struktur permukaan dengan perbesaran.

1.6. Penelitian sebelumnya/ Orisinalitas Penelitian

Penelitian terkait dengan daur ulang baterai banyak dilakukan (Tabel 1. Penelitian sebelumnya/ Orisinalitas Penelitian) dengan tujuan untuk melindungi lingkungan dari limbah baterai yang berbahaya karena mengandung bahan B3, namun penelitian yang membahas ini mengenai limbah baterai lithium ion secara general atau tidak spesifik pada jenis tertentu. Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan penelitian sebelumnya terhadap jenis baterai, % padat-cair (*solid-liquid*), dan *leaching agent*/ konsentrasi asam dan temperature.



SEKOLAH PASCASARJANA

Tabel 1. Penelitian sebelumnya/ Orisinalitas Penelitian

No	Penulis	Judul	Hasil Penelitian	Perbandingan dengan Rencana Penelitian
1	E. Asadi Dalini, Gh. Karimi, S. Zandevakili (2021)	Treatment of valuable metals from leaching solution of spent lithium-ion batteries	sample LiBS dinetralisasi material menggunakan 5% NaCl selama 36 Jam, kemudian dicrushing dan dilarutkan kembali dalam 10% NaOH yang digunakan untuk menghilangkan dan melarutkan alkali pada alumunium foil pada bahan katoda lainnya. Dibakar pada 610 °C selama 3 jam pada furnace vacum. Leaching pada 2M H ₂ SO ₄ pada suhu 60 °C selama 80 menit 4% H ₂ O ₂ dan solid liquid 30 g/L. Recovery masing-masing lithium, kobalt, mangan, dan nikel yang diperoleh sebesar 98,40%, 99%, 97,53%, dan 96,78%	pada penelitian dilakukan perendaman menggunakan 5% NaCl selama 24 Jam, dibakar pada 700 °C selama 1 jam dan proses leaching dengan waktu 90 menit.
2	Li-Po He, Shu-Ying Sun, Xing-Fu Song, Jian-Guo Yu (2017)	Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ cathode of lithium-ion batteries	Sample yang digunakan jenis limbah baterai LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ based LiBS terhadap variable 0.5, 1; 1.5; 2. dan 2.5 M dan variable suhu 20;40; 60; 80 dan 90 °C. Optimum menggunakan H ₂ SO ₄ 1M; 1% H ₂ O ₂ ; 40 g/L, T = 40°C; t = 60 menit; 400 rpm. Diuji menggunakan ICP AES, XRD, SEM. Dihasilkan recovery Li, Ni, Co dan Mn = 99.7%.	Sample yang digunakan adalah LiCoO ₂ variasi suhu optimasi dilakukan untuk meningkatkan recovery leaching pada 300 rpm selama 90 menit.

No	Penulis	Judul	Hasil Penelitian	Perbandingan dengan Rencana Penelitian
3	Kulchaya Tanong, Lucie Coudert, Guy Mercier, Jean-Francois Blais (2016)	<i>Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process</i>	Dileaching dengan H ₂ SO ₄ 0.5 dan 2 M; HCL 0.5 dan 2 M, asam oksalat 0.5 M, asam asetat 0.5 dan 2 M, NaOH 0.5 dan 2 M, NH ₄ Cl 1 dan 4 M dan EDTA 0.125 dan 0.25 M. variable waktu 30, 60, 120, 240 dan 360 menit. Efektif pada H ₂ SO ₄ 1M; 18% (S/L); T = 80 °C, t = 30 menit, 200 rpm, Cd = 86%, Co = 70%, Mn = 30, Ni = 70%, Zn = 100% menggunakan ICP AES	Pada penelitian ini dilakukan terhadap variabel optimasi H ₂ SO ₄ dan variasi rasio solid liquid dan temperatur dibantu menggunakan 5% H ₂ O ₂ serta waktu pelindian 90 menit pada putaran 300 rpm.
4	Pratima Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand (2015)	<i>Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects</i>	LiBs sample dibakar pada suhu 250-300 °C selama 30 menit. Variable H ₂ SO ₄ 0.5; 1; 2; 2.5 dan 3 M. Perlakuan optimal pada sample LiBs 50 g/L dileaching H ₂ SO ₄ 1M, 5% H ₂ O ₂ pada T = 368 K (95 °C) selama = 4 jam, kemudian diuji ICP OES; XRD, SEM didapatkan <i>recovery</i> Li = 93%; Co = 66.2%; Ni = 96.3%; Mn = 50.2%	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. variabel optimasi H ₂ SO ₄ dan variasi rasio solid liquid dan temperatur; 5% H ₂ O ₂ pada 300 rpm selama 90 menit. Diuji menggunakan XRF, XRD dan SEM.
5	Sookyung Kim, Donghyo Yang, Kangin Rhee, Jeongsoo Sohn (2014)	<i>Recycling process of spent battery modules in used hybrid electric vehicles using physical/chemical treatments</i>	Sample LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ dileaching pada solid liquid 50g/500 mL menggunakan 2M H ₂ SO ₄ dengan 5% H ₂ O ₂ dengan suhu 60 °C, kecepatan 300 rpm selama 2 jam menghasilkan hampir 99% Co, Mn, Ni dan Li.	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. variabel optimasi H ₂ SO ₄ dan variasi rasio solid liquid dan temperatur; 5% H ₂ O ₂ pada 300 rpm selama 90 menit.
6	Manis Kumar Jha, Anjan Kumari, Amrita Kumari Jha, Vinay Kumar, Jhumki Hait, Banshi Dhar Pandey (2013)	<i>Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone</i>	Baterai lithium dari handphone. Leaching sample 100 g/L dengan H ₂ SO ₄ 2M penambahan 5% H ₂ O ₂ pada suhu 75C selama 1 Jam menghasilkan Li 99.1% dan Co 70%	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. variabel optimasi H ₂ SO ₄ (0.5-2.5M) dan variasi rasio solid liquid (2-10%) dan temperatur (40-80 °C); 5% H ₂ O ₂ pada 300 rpm selama 90 menit.

No	Penulis	Judul	Hasil Penelitian	Perbandingan dengan Rencana Penelitian
7	ZHU Shu-guang, HE Wen-zhi, LI Guang-ming, ZHOU Xu, ZHANG Xiao-jun, HUANG Ju-wen (2012)	Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation	Sample LIBs pada 33 g/L (S/L) dengan menggunakan 2M H ₂ SO ₄ dan 2% H ₂ O ₂ pada temperatur 60C selama 2 jam mampu menghasilkan Co 96.3% dan Li 87.5%.	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. variabel optimasi H ₂ SO ₄ (0.5-2.5M) dan variasi rasio solid liquid (2-10%) dan temperatur (40-80C); 5% H ₂ O ₂ pada 300 rpm selama 90 menit.
8	Liang Sun, Keqiang Qiu (2011)	Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries	Sample Kobalt Lithium Oxide. Dibakar pada suhu 700 °C selama 30 menit. Menggunakan metode hidrometalurgi dengan melakukan proses pada H ₂ SO ₄ 0.5; 1; 2; 3; 4 M. optimum pada 2 M. Menggunakan metode hidrometalurgi dengan H ₂ SO ₄ 2M; 15% H ₂ O ₂ ; 50 (S/L); T= 80 C; t = 60 menit; 200 rpm. Diuji menggunakan ICP AES dan XRD. Dihasilkan <i>recovery</i> Li dan Co 99%.	Pirolisis menggunakan suhu 700 °C selama 1 jam karena pada suhu dibawah itu katoda belum terpisah dari alumunium foil.
9	Liang Chen, Xincun Tang, Yang Zhang, Lianxing Li, Zhiwen Zeng, Yi Zhang (2011)	Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries	Sample yang dipakai adalah Kobalt oksalat dari LIBs direndam NaOH 5%. Libs dibakar pada suhu 700-800 °C selama 4-5 Jam. menggunakan H ₂ SO ₄ 4M, 10% H ₂ O ₂ , T = 85 C; t = 120 menit; 480 rpm; L/S ratio = 10:1, 15:1 dan 50:1. Diuji menggunakan ICP AES, XRD. Dihasilkan <i>recovery</i> Co = 95%; Li = 96%.	Sampel yang digunakan adalah lithium baterai ion. Dibakar pada 700 °C selama 1 Jam. Variable H ₂ SO ₄ 0.5- 2.5 M dan variable rasio solid-liquid 2-10 % (S/L); suhu 40-80 C pada 300 rpm selama 90 menit.
10	Jingu Kang, Gamini Senanayake, Jeongsoo Sohn, Shun Myung Shin (2009)	Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272	Sample LIBs dengan rasio solid liquid 100 g/L menggunakan 2M H ₂ SO ₄ dan 6% H ₂ O ₂ pada 60 °C selama 2 Jam pada kecepatan 300 rpm menghasilkan 99% Co, Fe dan Al.	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. variabel optimasi H ₂ SO ₄ (0.5-2.5M) dan variasi rasio solid liquid (2-10%) dan temperatur (40-80 °C); 5% H ₂ O ₂ pada 300 rpm selama 90 menit

No	Penulis	Judul	Hasil Penelitian	Perbandingan dengan Rencana Penelitian
11	Basudev Swain, Jinki Jeong, Jae-chun Lee, Gae-Ho Lee, Jeong-Soo Sohn (2007)	Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries	Sample LiCoO_2 yang mengandung Co 60.2% dan Li 7.09%. kondisi optimum rasio solid liquid 100 g/L pada 2M H_2SO_4 dengan 5% H_2O_2 dengan waktu 30 menit dan suhu 75C diperoleh Co 85.42%	Sample LiCoO_2 dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. variabel optimasi H_2SO_4 (0.5-2.5M) dan variasi rasio solid liquid (2-10%) dan temperatur (40-80C); 5% H_2O_2 pada 300 rpm selama 90 menit
12	Junmin Nan, Dongmei Han, Minjie Yang, Ming Cui, Xianlu Hou (2006)	Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries	Sample LIBs dan NiMH baterai. Perendaman menggunakan 10%NaOH. Dibakar pada suhu 580-630 selama 5 jam. Sample dengan perbandingan 1:15 (S/L) dalam H_2SO_4 3 M; 3% H_2O_2 pada variable waktu 1,2,3,4,5 Jam. suhu T= 70 °C selama t = 5 jam. Diuji menggunakan AAS dan mendapatkan persentase <i>recovery</i> Cu, Ni, Co = 94%	Sample LiCoO_2 pada penelitiandilakukan perendaman menggunakan larutan 5% NaCl selama 24 Jam, dibakar pada 700 C selama 1 jam. Variable H_2SO_4 0.5; 1; 1.5; dan 2 M dan variable rasio solid-liquid 2; 5; 7; 10 dan 15% (S/L), H_2O_2 5% pada 300 rpm selama 90 menit. Diuji menggunakan XRF, XRD dan SEM.
13	Junmin Nan, Dongmei Han, Xiaoxi Zuo (2005)	Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction	Konsentrasi H_2SO_4 2-4 M dan variable suhu 50-90 °C. Pada waktu 4 Jam 95% Co sudah terleaching sempurna. H_2SO_4 3M; 1:5 (g/L), T = 70 °C; t= 6 jam, Li = 98%; Co = 98%, inductively coupled atomic absorption spectrophotometer	Pada penelitian ini dilakukan terhadap variasai H_2SO_4 0.5; 1; 1.5; 2 dan 2.5 M dan variasi rasio solid liquid 2;5;7;10;15% (S/L) dibantu menggunakan 5% H_2O_2 serta waktu pelindian 90 menit pada putaran 300 rpm.

No	Penulis	Judul	Hasil Penelitian	Perbandingan dengan Rencana Penelitian
14	Shun Myung Shin, Nak Hyoung Kim, Jeong Soo Sohn, Dong Hyo Yang, Young Han Kim (2005)	Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes	Sample LiBs 50 g/L dileaching H ₂ SO ₄ 2M pada T = 75°C selama = 10 menit, 300 rpm, kemudian diuji ICP OES dan XRD didapatkan <i>recovery</i> Co = 80%	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 Jam. Variable H ₂ SO ₄ 0.5- 2.5 M dan variable rasio solid-liquid 2-10 % (S/L); suhu 40-80 C; H ₂ O ₂ 5% pada 300 rpm selama 90 menit. Diuji menggunakan XRF, XRD dan SEM
15	Churl Kyoung Leea, Kang-In Rhee (2002)	Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes	Sample LiCOO ₂ dibakar untuk menghilangkan karbon dan binder dengan suhu 700-900 °C selama 1 Jam. karbon dan pengikat dapat hilang pada 800 C. Sample 20 g/ L LiCoO ₂ dileaching menggunakan variable HNO ₃ 0.1; 0.3; 0.5; 1 M; Temp 25; 40; 50; 75; 90 °C dan H ₂ O ₂ 0; 0.5; 1; 1.7; 3.5 % efektif pada HNO ₃ 1M, 1.7% H ₂ O ₂ , T = 75 °C; t = 2 jam; 400 rpm. Diuji dengan AAS dan XRD kemudian dihasilkan <i>recovery</i> Li dan Co = 95%	Sample LiCoO ₂ dibakar pada suhu 700 °C selama 1 jam karena sudah mampu memisahkan katoda dari lapisan alumunium foil. Variable H ₂ SO ₄ 0.5- 2.5 M dan variable rasio solid-liquid 2- 10 % (S/L); suhu 40-80 °C, H ₂ O ₂ 5% pada 300 rpm selama 90 menit. Diuji menggunakan XRF, XRD dan SEM.

Beberapa penelitian sebelumnya ada yang menggunakan sample batrai lithium spesifik seperti kobalt oksalat, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiCoO₂, atau LiBs serta dengan pelarut *leaching* H₂SO₄, HNO₃, HCl, asam oksalat, asam asetat, NaOH, NH₄Cl, dan EDTA dengan variasi penambahan H₂O₂, temperatur, kecepatan pengadukan dan waktu yang berbeda-beda. Penelitian akan dilakukan optimasi menggunakan Respons Surface Method- Box Behnken. Pada penelitian dilakukan dengan pengosongan menggunakan larutan 5% NaCl dan pembakaran pada 700 °C selama 1 jam dikarenakan pada suhu tersebut mampu memisahkan katoda

dari aluminium foil dan menghilangkan karbon serta binder/ pengikat. Variasi terhadap parameter variasi H_2SO_4 (0.5- 2.5 M), variasi rasio *solid-liquid* (2-10% (S/L)), sedangkan untuk variable suhu 40-80°C, menggunakan 5% H_2O_2 , pada waktu 90 menit, dan kecepatan pengadukan 300 rpm. Diuji menggunakan XRF, XRD dan SEM akan dihasilkan *recovery* Ni dan Co.



SEKOLAH PASCASARJANA

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Emisi CO₂

Transportasi merupakan sektor yang memberikan kontribusi signifikan terhadap peningkatan emisi gas CO₂ yang akan terus terjadi dengan penambahan kendaraan berbahan bakar fosil. Pembakaran bahan bakar fosil seperti minyak, gas alam, dan batu bara melepaskan gas seperti CO₂. Minyak bumi sebagai sumber energi tidak terbarukan menyumbang 93% dari seluruh energi transportasi (Davis et al., 2012). Negara perlu menghapus subsidi untuk bahan bakar fosil dan penghasil karbon dioksida. Berdasarkan data *International Energy Agency and the Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD), diperkirakan penghapusan subsidi bahan bakar akan mengurangi efek rumah kaca sebesar 10% pada tahun 2050 (Pittsburgh, 2009). Berikut ini adalah reaksi bahan bakar saat terjadi pembakaran dan bereaksi dengan oksigen (O₂).



Gas karbon dioksida (CO₂) merupakan gas inert dan gas ikutan yang keluar bersama gas alam atau gas bumi ditimbulkan ketika terjadi kegiatan eksploitasi migas dan sebagai gas inert dari kegiatan panas bumi. Gas CO₂ yang dihasilkan dari kendaraan bermotor merupakan polutan. Gas CO₂ ini tidak berwarna dan berbau, gas akan menurunkan nilai pembakaran atau *heating value* dari gas alam. Senyawa korosif akan terbentuk apabila CO₂ bereaksi dengan air. Selain itu gas CO₂ ini adalah faktor utama penyebab pemanasan global akibat adanya gas rumah kaca. Gas CO₂ yang dilepaskan sekitar 18.35 Milyar Ton dalam setiap tahun.

Menurut IPCC (*Intergovernmental Panel Climate Change*) sistem energi global dalam kurun waktu 40 tahun harus melakukan netralisasi karbon untuk menghindari pemanasan lebih dari 1.5 – 2 °C. (Fulton, 2021). Menurut Bickert dalam (Falcão et al., 2017) bahwa emisi kendaraan listrik ditemukan 62-64% lebih rendah dari kendaraan konvensional. Dalam penelitian lainnya (Ahmadi, 2019)

dinyatakan bahwa kendaraan listrik memiliki pengurangan emisi terkait udara yang lebih baik dibandingkan dengan kendaraan konvensional sekitar 84%.

Transportasi menyumbang sekitar 30% dari total emisi gas rumah kaca (GRK) dunia yang berperan penting dalam kualitas udara dan lingkungan (Ahmadi, 2019). Atmosfer yang mengandung Gas Rumah Kaca (GRK) yang tinggi, maka akan semakin menjadi insulator yang menahan lebih banyak panas dari matahari yang kemudian akan dilepaskan ke bumi dan menyebabkan pemanasan global (*global warming*). Perubahan iklim merupakan masalah internasional dari dahulu hingga sekarang yang telah menjadi permasalahan dunia karena dapat akan membahayakan makhluk hidup, suhu bumi meningkat, perubahan iklim, kenaikan muka air laut, gangguan ekosistem dan dampak sosial politik (Sulistiyono, 2005).

Indonesia kedepannya akan mengalami masa transisi dengan mengganti kendaraan konvensional yang mengandalkan Bahan Bakar Minyak (BBM) ke kendaraan listrik, hal ini selain ramah lingkungan juga akan menguntungkan dalam perekonomian Indonesia. Menurut (Boedoyo et al., 2008) penggunaan energi ketiga terbesar terhadap energi fosil adalah transportasi, sementara kebutuhan terhadap pemanfaatan energi fosil akan mengakibatkan emisi gas rumah kaca. Tanpa adanya usaha pencegahan dan pengurangan emisi oleh manusia maka peningkatan emisi GRK di lapisan atmosfer akan terus terjadi. Salah satu tindakan yang dapat dilakukan adalah pertama dengan menggunakan bahan bakar alternatif bahan bakar minyak (BBM) atau penggunaan bahan bakar minyak seefisien mungkin dan kedua melalui pembangunan berwawasan lingkungan (*Sustainable development*).

2.2. Kendaraan Listrik

Penerbitan Peraturan Presiden No. 55/2019 tentang Program Kendaraan Bermotor Listrik Berbasis Baterai (*Battery Electric Vehicle*) Untuk Transportasi Jalan. Tidak hanya Indonesia saja yang akan menggantikan kendaraan konvensional menjadi kendaraan listrik, namun banyak negara lain akan menggantikan kendaraan berbahan bakar minyak dan gas pada sekitar tahun 2030. Industri otomotif saat ini sedang mengembangkan teknologi untuk dapat menggantikan mobil konvensional dalam jangka menengah maupun jangka panjang.

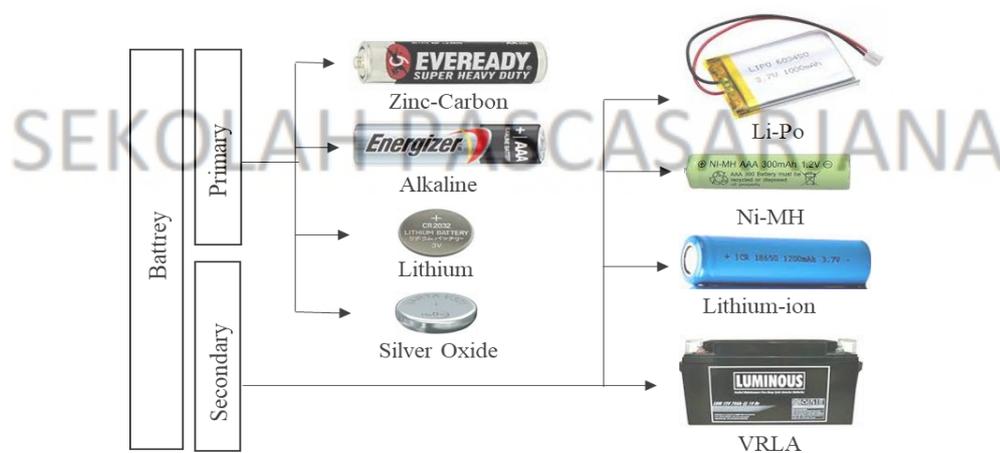
Kendaraan listrik termasuk kendaraan dengan *full battery* dan sistem PHEVs (*Plug-In Hybrid Electric Vehicles*) memiliki kelebihan dan manfaat lingkungan, sosial dan kesehatan, termasuk diantaranya:(Agency, 2020)

- a. Efisiensi energi 3-5 kali lebih hemat energi dibandingkan dengan kendaraan konvensional ICE (*Internal Combustion Engine*), sehingga peningkatan efisiensi energi yang lebih baik pada transportasi jalan.
- b. Mobil listrik meningkatkan keamanan energi pada sektor transportasi dari ketergantungan impor minyak dari banyak negara. Selain itu listrik dapat diproduksi dengan berbagai sumber dan bahan bakar yang dapat dihasilkan dari dalam negeri.
- c. Pencemaran udara pada gas buang bisa disebut “*zero emission*” Kendaraan listrik sangat membantu dalam mengatasi polusi udara terutama di daerah perkotaan yang lebih banyak terpapar polutan berbahaya dari kendaraan.
- d. Pengurangan emisi gas rumah kaca (GRK). Kendaraan listrik rendah karbon secara signifikan mengurangi emisi gas rumah kaca dari transportasi jalan terhadap kendaraan konvensional. Selain itu kendaraan listrik dapat memainkan peran penting dalam mengintegrasikan energi terbarukan dalam sumber pembangkit listrik.
- e. Kendaraan listrik dapat mengurangi kebisingan karena lebih senyap dibandingkan kendaraan konvensional sehingga berkontribusi lebih sedikit terhadap pencemaran suara khususnya pada kendaraan roda dua atau tiga.
- f. Dalam pengembangan industri, kendaraan listrik memberikan dampak potensial terhadap energi bersih.

Kendaraan listrik menjadi moda transportasi yang dapat digunakan seperti mobil pribadi, taksi, sepeda, armada bus kota, kendaraan roda dua/ tiga (khususnya di Asia). Pemerintah telah memberikan kebijakan untuk mendukung dan menyusul industri kendaraan listrik, termasuk dengan pendirian infrastruktur untuk pengisian yang dibutuhkan. Komponen terpenting sebuah mobil listrik sebagai sumber energi dalam menggerakkan mesin adalah baterai listrik yang

dihasilkan melalui proses kimia. Reaksi-reaksi yang terjadi diantaranya reaksi *reversible* (berkebalikan) memiliki efisiensi yang tinggi. Reaksi reversible terjadi melalui proses elektrokimia, yang mengubah energi kimia menjadi tenaga listrik (proses pengosongan) dan sebaliknya jika proses pengisian energi listrik menjadi energi kimia terjadi dengan proses regenerasi yang dibantu elektroda untuk menglikirkan arus listrik didalam sel secara berlawanan (Chamma, 2015). Baterai listrik digunakan karena memiliki keunggulan yaitu mampu menyimpan daya listrik dan dapat mengisi ulang (*rechargeable*). Berdasarkan proses terjadinya baterai listrik terbagi menjadi 2 (Gambar 1) yaitu: (Thowil Afif & Ayu Putri Pratiwi, 2015)

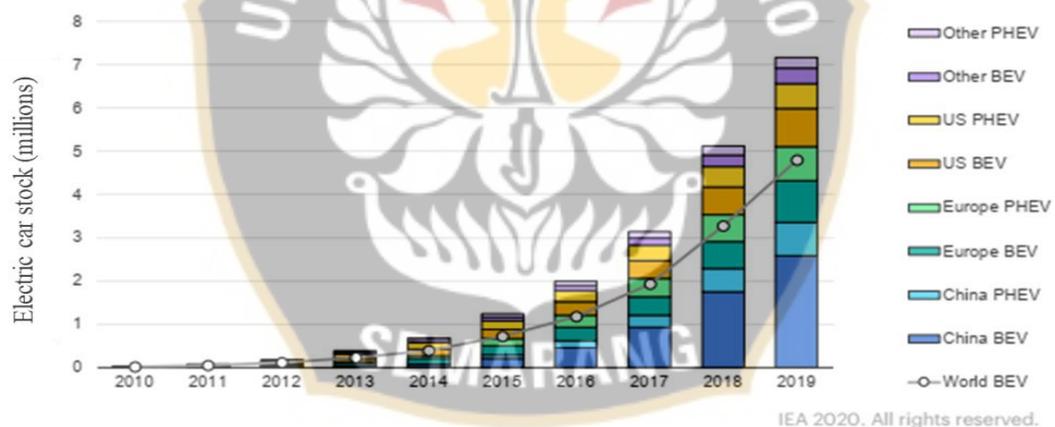
1. Baterai Primer (*Primary Battery*) adalah baterai yang hanya dapat dipakai satu kali dan selanjutnya dibuang seperti Zinc-Carbon, Alkaline, Silver Oxide dan lainnya.
2. *Secondary Battery* yaitu baterai yang dapat digunakan dan diisi berulang kali. Proses kimia berlangsung bersifat *reversible* sehingga bahan aktif dapat kembali ke kondisi semula dengan pengisian sel. Jenis dari *Secondary Battery* yang ada di pasaran, diantaranya adalah:
 - a. Baterai ion Lithium (Li-Ion atau LIB) 356
 - b. Baterai Lithium Polymer (Li-Po)
 - c. Baterai Lead Acid (Accu)
 - d. Baterai Nickel-Metal hydride (Ni-MH)



Gambar 1. Penggolongan Baterai

2.3. Kebutuhan Baterai

Kebutuhan baterai lithium yang semakin besar pada kendaraan listrik dan perangkat elektronik. Pada pasar komersial penjualan kendaraan listrik melonjak dalam lima tahun terakhir. Sekitar tahun 2010 sebanyak 17.000 kendaraan listrik ada di dunia. Namun pada tahun 2019 stok kendaraan listrik global mencapai 7,2 juta. Dalam grafik (Gambar 2) dibawah ini dapat dilihat stok kendaraan listrik secara global dan penjualan kendaraan Listrik Global selama 2019 berdasarkan pabrik (Tabel 2). Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa kebutuhan baterai semakin meningkat dari tahun ke tahun terutama pada tahun 2019 dan kendaraan listrik sebesar 2.209.831 unit telah diproduksi (Tabel 2) dan Tesla sebagai produsen tertinggi dengan pencapaian sebesar 17%.



Gambar 2. Stok Kendaraan Listrik Global (Agency, 2020)

Tabel 2. Penjualan kendaraan Listrik Global selama 2019 berdasarkan pabrik (Kane, 2020)

No.	Produsen Kendaraan Listrik	2019	%
1	Tesla	367.820	17
2	BYD	229.506	10
3	BAIC	160.251	7
4	SAIC	137.666	6
5	BMW	128.833	6
6	Volkswagen	84.199	4
7	Nissan	80.545	4
8	Geely	75.869	3

No.	Produsen Kendaraan Listrik	2019	%
9	Hyundai	72.959	3
10	Toyota	55.155	2
11	Kia	53.477	2
12	Mitsubishi	52.145	2
13	Renault	50.609	2
14	Chery	48.395	2
15	GAC	46.695	2
16	Volvo	45.933	2
17	Great Wall	41.627	2
18	Dongfeng	39.861	2
19	Changan	38.793	2
20	JAC	34.494	2
	Lain - lain	732.769	33
	Total	2.209.831	100

Tentunya dengan meningkatnya produksi kendaraan listrik maka kebutuhan akan bahan baku baterai juga akan semakin meningkat. Pada tahun 2019 diperkirakan baterai Lithium Ion untuk produksi kendaraan listrik mencapai 19.000 mt kobalt, 17.000 mt lithium, 22.000 mt mangan dan 65.000 mt nikel. Kemajuan baterai listrik juga meningkatkan pertumbuhan yang signifikan pada Lithium (Li), Kobalt (Co), Mangan (Mn) dan Nikel (Ni). Pada tahun 2000, produksi kobalt dunia yang ditambang sebesar 33.300 metrik ton (mt) per tahun (Jung et al., 2021). Pada proyeksi 245 juta kendaraan listrik pada tahun 2030, kobalt yang dibutuhkan meningkat sekitar 180.000 mt/ tahun, mangan menjadi 177.000 mt/ tahun dan nikel menjadi 925.000 mt/ tahun (Survey, 2017). Seiring pertumbuhan pasar kendaraan listrik, Indonesia dapat menjadi pelopor manufaktur baterai kendaraan listrik karena melimpahnya sumber daya bijih nikel sebagai input utama dalam baterai lithium-ion. Pada tahun 2019 diperkirakan 48% baterai baru untuk kendaraan listrik membutuhkan katoda yang bahan utamanya 50% adalah nikel (Agency, 2020).

2.4. Baterai Lithium

Baterai Lithium-ion terdiri dari beberapa jenis seperti LTO (Lithium Tithanate), LFP (Lithium Phosphate), LMO (Lithium Manganese), NMC (Lithium Nickel Mangan Cobalt), LCO (Lithium Cobalt Oxide), atau NCA (Lithium Nickel

Alumunium Oxide). Baterai Lithium Ion dikembangkan oleh Armand pada tahun 1970, kemudian dikomersialkan pertama kali oleh Sony pada tahun 1991. Komersialisasi baterai ini telah melalui penelitian tentang bahan elektroda yang digunakan, masalah keamanan, proses dan optimasi kinerja berkelanjutan secara ekonomi (Blomgren, 2017). Baterai ion lithium saat ini disebut sebagai alternatif yang lebih baik karena tegangan pengisiannya yang tinggi, memiliki energi spesifik yang tinggi, siklus hidup panjang, tingkat keamanan yang baik, polusi rendah, tidak ada efek memori dan *selfdischarge* yang kecil (Zhao & Li, 2019). Selain itu baterai Litium-ion yang digunakan pada kendaraan listrik ramah lingkungan serta memiliki kapasitas lebih besar dibandingkan dengan baterai lainnya. Selain pada kendaraan listrik baterai lithium juga banyak digunakan pada produk elektronik seperti telepon seluler, alat bantu dengar, kamera video, komputer dan sejenisnya. Dibawah ini adalah Tabel 3 mengenai Evolusi LiB pada masa depan

Tabel 3. Evolusi LiB sesuai dengan permintaan pasar dan manajemen Akhir Masa Pakai (Blomgren, 2017)

Evolusi Libs			
	Tahun lalu	2010-2020	Masa depan
Pasar LIBs			
Aplikasi	Terutama perangkat elektronik: mainan; lampu; peralatan elektronik, telepon genggam, laptop	35 % perangkat elektronik dan 50% telepon genggam	Meningkatkan adopsi untuk pembangkit listrik terbarukan
Pasar Global LIBs	500 juta unit lib diproduksi pada tahun 2000	30 milyar \$ pasar (2017)	100 milyar \$ pasar (2025)
Penjualan Kendaraan listrik	-	> 5 juta	180 Juta (2045)
Unsur Pokok	LCO 37%, NCM 29%	NMC 31%, LFP 38%, LCO 14%	68% NCM, Li-S, Li-O
Bahan	LFP 5%	Elektrolit cairan	Elektrolit padat
Harga	1000 - 500 \$/kWh	150 - 300 \$/kWh	> 100 \$/kWh
Produksi limbah LiB akhir masa pakai (<i>End-of-Life-LiBs Waste Production</i>)	200 - 500 ton/ tahun (China 2006)	500 ribu ton (China 2020), 200 juta ton (2017)	300 juta ton (2015 -2040) hanya dari Kendaraan Listrik

Cadangan utama Lithium berada di China dan Afrika selatan, dimana mineral diekstraksi dari batuan melalui pemanasan dan proses pelindian (Meshram et al., 2014). Ekstraksi garam Lithium masih terhambat teknologi, untuk mendapatkan satu ton lithium dibutuhkan 20.000 ton air. Sumber Lithium ini sangat melimpah, diperkirakan permintaan Lithium pada tahun 2023 – 2025 akan lebih besar dari pasokan tambang. (Sonoc & Jeswiet, 2014).

Baterai lithium digunakan dalam kendaraan listrik karena memiliki kelebihan dibandingkan dengan jenis baterai lain. Kelebihan Baterai Lithium diantaranya adalah:

- a. Baterai Lithium-Ion lebih ringan daripada baterai isi ulang lainnya dengan berat yang sama sehingga lebih kecil dalam ukuran dan volume.
- b. Baterai lithium memiliki kepadatan energi yang tinggi (100 -265 Wh/Kg), sehingga banyak energi yang dapat disimpan di dalamnya.
- c. Biaya hilangnya sekitar 5% per bulan saat baterai lithium digunakan.
- d. Masa pakai baterai lithium pada kendaraan listrik adalah 5-8 tahun, sedangkan dalam produk digital 1-3 tahun.
- e. Memiliki efesiensi *self-discharge* yang rendah.
- f. Kemampuan pengisian cepat.
- g. Ramah lingkungan karena kompatible pada pemakaian, membutuhkan perawatan yang rendah, mudah dibuang daripada baterai cadmium.
- h. Energi yang hilang sangat lambat ketika baterai ion lithium tidak digunakan

Sementara untuk kelemahan Baterai Lithium, diantaranya:

- a. *Life time* Baterai Lithium-Ion memiliki umur yang pendek yaitu 2- 3 tahun dari tanggal pembuatannya.
- b. Baterai Lithium sensitif terhadap suhu tinggi dan akan lebih cepat rusak saat terkena panas.
- c. Baterai Lithium akan hancur jika habis pakai.

2.4.1 Komponen

Baterai memiliki beberapa komponen seperti katoda, anoda, elektroda, pemisah plastik/ baja, aluminium foil dan lain sebagainya. Dibawah ini adalah tabel komposisi baterai lithium (Tabel 4).

Tabel 4. Komposisi Baterai Lithium (J. Li et al., 2009)

Components	Amount (wt%)
Cathode, Anode, and Electrode	40 ± 1.5%
Plastic case	22 ± 1%
Steel case	11 ± 1.5%
Copper foil	9 ± 0.5%
Aluminium foil	6.5 ± 0.5%
Electrolyte Solvent	5 ± 1.5%
Electrical board and circuit	5.5 ± 1%
	1.5 ± 0.5%

Pada Tabel 4 dapat dijelaskan bahwa katoda yang dapat berasal dari (1) Nikel (Ni), Kobalt (Co) dan Aluminium; (2) Besi Fosfat (LFP) atau (3) Mangan Oksida (LMO), sedangkan anoda adalah grafit atau garam lithium dari Titanium Oksida (TiO) (Sullivan & L. Gaines, 2010). Memproduksi katoda lithium baterai yang mengandung Nikel, kobalt dan Aluminium tidak menjadi hambatan karena banyak ditemukan di Indonesia. Dibawah ini adalah komposisi kimia dari baterai lithium menurut Tabel 5 (L. Chen et al., 2011) dan Tabel 6 (Meshram et al., 2015b), Tabel 7 (Fu et al., 2020).

Tabel 5. Komposisi Kimia Baterai Lithium Ion (L. Chen et al., 2011)

Composition	Co	Li	Al	Cu	Fe	Mn	Ni
Wt (%)	26.77	3.34	5.95	1.24	3.76	1.1	0.34

Tabel 6. Tabel Komposisi Kimia baterai lithium ion (Meshram et al., 2015b)

Element	Li	Co	Mn	Ni	Cu	Al	Fe
Wt (%)	6.5	35.8	11.6	10.6	0.005	0.58	0.06

Tabel 7. Komposisi kimia katoda aktif lithium ion yang ditentukan ICP-MS (Fu et al., 2020)

Element	Li	Co	Ni	Mn	Al	Cu
Content (Wt%)	8.4	22.02	21.85	22.26	0.05	0.04

Dari Tabel 5, Tabel 6 dan Tabel 7 dapat disimpulkan bahwa komposisi kimia dari baterai untuk kendaraan listrik berbeda-beda tergantung pada kebutuhan itu sendiri. Adanya kendaraan listrik ditunjang dengan ketersediaan Nikel yang tinggi di Indonesia. Berdasarkan pemetaan Badan Geologi, Juni 2020, sumberdaya bijih nikel Indonesia sebanyak 11.887 juta ton dan cadangan bijih sebanyak 4.346 juta ton, yg ada pada tiga provinsi yaitu Sulawesi Tenggara, Sulawesi Tengah & Maluku Utara. Secara global, Indonesia adalah penghasil bijih nikel terbesar, produksi nikel 2.67 juta ton nikel semua dunia, Indonesia bisa menghasilkan 800 ribu ton, sedangkan Filipina sebanyak 420 ribu ton, Rusia sebesar 270 ribu ton nikel dan Keledonia Baru sebesar 220 ribu ton nikel (ESDM, 2020).

Material penyusun baterai lithium sangat beragam, begitupun jenis penyusun katoda dan anoda yang ada dalam baterai lithium ion. Berikut adalah Tabel 8 tentang komposisi material baterai lithium ion.

Tabel 8. Komposisi Material Baterai Lithium Ion (Gaines & Nelson, 2012).

Components	Materials	Percentage
Cathodes	Li_2CO_3	15 - 27
	LiCoO_3	
	LiMn_3O_4	
	LiNiO_2	
	LiFePO_4	
	$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	
	$\text{LiCNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	
Anodes	Graphite (LiC_6)	10 - 18
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	
Electrolyte		10 - 16

Components	Materials	Percentage
	Ethylene Carbonate	
	Diethyl Carbonate	
	LiPF ₆	
	LiBF ₄	
	LiClO ₄	
Separator	Polypropylene	3 - 5
Case	Steel	40

Pada Tabel 8 dan Gambar 3 dapat diketahui bahwa berat bahan elektroda sangat bervariasi. Hal ini berkaitan dengan kapasitas baterai, jika kapasitas baterai meningkat maka jumlah katoda dan anoda juga meningkat karena secara reaksi kimia semakin besar kapasitas maka reaksi akan semakin banyak (terjadi pada bahan elektro-aktif) dari elektroda. Pada katoda LiCoO₂ dan anoda LiC₆ reaksinya yang mewakili selama pelepasan adalah kobalt yang tereduksi (misalnya CoO₂ → LiCoO₂) pada katoda dan LiC₆ → C₆ pada anoda. Menurut Zheng et al dalam (Ordoñez et al., 2016b) suatu sel baterai terdiri dari beberapa komponen utama, diantaranya adalah:

a. Anoda atau elektroda negatif

Anoda merupakan elektroda yang memiliki fungsi untuk mereduksi, yaitu memberikan elektron ke sirkuit eksternal dan akan teroksidasi selama reaksi elektrokimia. Anoda dilapisi dengan campuran grafit, konduktor, pengikat Polivinilidena Florida (PVDF) dan aditif seperti LiPF₆

b. Katoda atau elektroda positif

Katoda adalah elektroda yang berfungsi untuk mengoksidasi yaitu menerima elektron dari sirkuit eksternal dan akan tereduksi selama reaksi elektrokimia. Katoda merupakan pelat aluminium yang dilapisi dengan bahan campuran bahan katoda aktif, konduktor listrik, Pengikat PVDF dan bahan tambahan. Secara umum katoda terbuat dari senyawa lithium (LiXYA₂) seperti LiCoO₂, LiMn₂O₄ atau kombinasinya. Umumnya hampir semua LiB yang ada dipasaran menggunakan LiCoO₂ sebagai bahan aktif untuk katoda.

c. Elektrolit

Merupakan konduktor ionik, digunakan sebagai media untuk transfer elektron. Elektrolit berada didalam sel antara anoda dan katoda biasanya berupa cairan, seperti air dan pelarut lainnya, dengan garam terlarut, asam atau basa untuk menambahkan konduktivitas ionik, namun beberapa baterai menggunakan elektrolit padat.

d. Separator

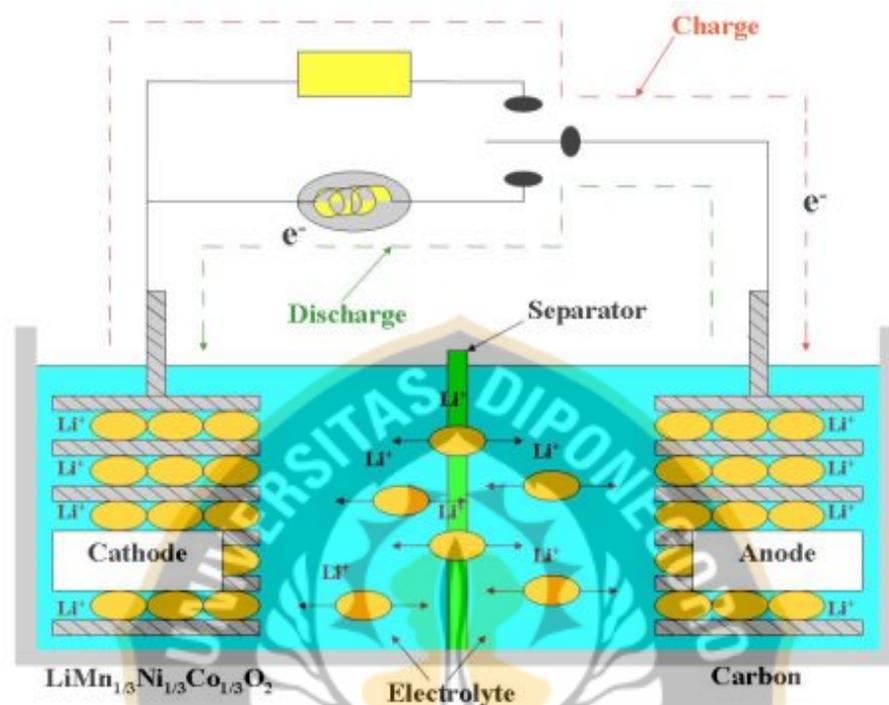
Separator ini merupakan komponen yang digunakan untuk memisahkan anoda dan katoda sehingga tidak terlibat secara langsung dalam proses elektrokimia

Katoda adalah bahan utama yang menentukan biaya dan efisiensi. Bahan katoda yang paling umum digunakan adalah LiCoO_2 . Dibawah ini adalah struktur dalam baterai lithium (Gambar 3).

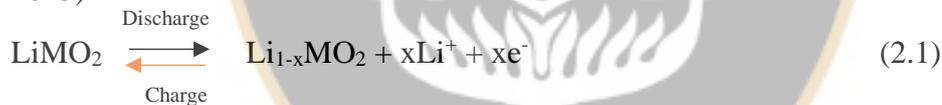


Gambar 3. Struktur dalam Baterai Lithium (Bankole et al., 2013)

Dalam reaksi kimia baterai lithium ion, ion lithium akan bergerak dari elektroda negatif ke elektroda positif, selama proses pelepasan melalui elektrolit *non aqueous* dan pemisah diafragma, kemudian mengalami reaksi *reversible* saat pengisian (Gambar 4). Untuk reaksi kimia ini dapat dilihat pada persamaan 1-3.



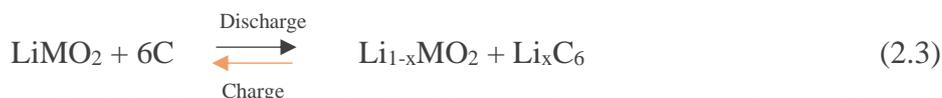
Gambar 4. Diagram skematis dari reaksi kimia baterai lithium-ion (Bankole et al., 2013)



Anoda setengah reaksi:



Reaksi keseluruhan:



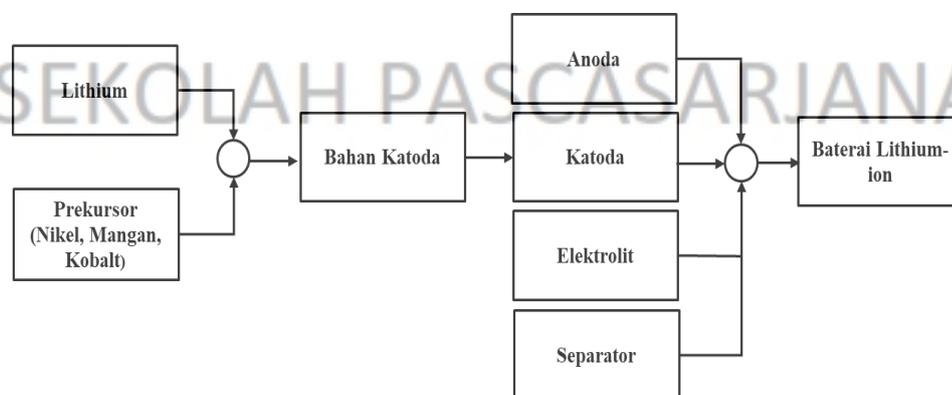
Dimana M mewakili Mn, Ni, atau Co yang bergantung pada bahan katoda aktif.

Selama penggunaan LIB, Li^+ dihasilkan melalui reaksi *reversible* pada elektroda negatif bergerak menuju katoda dimana mereka akan bergabung membentuk oksida logam (Mossali et al., 2020). Selama pengisian daya eksternal elektron bergabung dengan Li^+ membentuk logam lithium. LIB beroperasi antara 1.5 dan 4.2 volt.

2.4.2 Manufaktur/ produksi

Proses pembuatan baterai dimulai dengan perolehan bahan baku atau *raw material*. Langkah-langkah tersebut tentunya membutuhkan energi yang besar yang dibutuhkan selama proses pembuatannya. Jumlah energi untuk mendapatkan bahan baku misalnya penambangan, kemudian pembuatan pasta dan elektroda hingga akhirnya mengumpulkan semua komponen terkumpul dan diproses lebih lanjut. Energi yang dibutuhkan untuk memproduksi baterai memang menyebabkan emisi CO₂. Energi produksi adalah jumlah energi yang dibutuhkan selama proses manufaktur, misalnya untuk memproduksi satu kilogram Baterai Lithium Ion jumlah energi yang dibutuhkan selama proses adalah 32 MJ dari total konsumsi produksi adalah 125 MJ, hal ini berarti 25% dari total energi digunakan dalam proses manufaktur baterai Li-ion (Sullivan & L. Gaines, 2010). Pada pemrosesan komponen baterai kendaraan listrik dapat dilihat pada Gambar 5. Tahap pemrosesan komponen baterai kendaraan listrik (Posco Newsroom, 2018) Gambar 5.

- Mempersiapkan pasta katoda dan anoda logam lithium (LiMexOy) dimana $Me = Ni, CO, Fe, Mn$)
- Pembuatan anoda dari grafit
- Merakit anoda dan katoda dengan separator
- Menambahkan elektrolit
- Mengisi daya sel baterai
- Tahap akhir perakitan



Gambar 5. Tahap pemrosesan komponen baterai kendaraan listrik (Posco Newsroom, 2018)

2.4.3 Kinerja

Salah satu faktor dalam memilih jenis baterai yang akan digunakan adalah kinerja pada kendaraan listrik tertentu. Dalam kondisi ini perlu memilih jenis baterai yang sesuai dengan kebutuhan. Faktor-faktor yang mempengaruhi kondisi ini diantaranya seperti suhu, kepadatan energi yang mempengaruhi masa pakai baterai dan jarak tempuh kendaraan listrik.

a. Suhu

Pada suhu tertentu baterai dapat beroperasi serta memiliki jangkauan yang fleksible. Pada perangkat teknologi, baterai dapat beroperasi secara optimal dalam berbagai kondisi. Toleransi ini bergantung pada jenis bahan yang digunakan dalam katoda dan anoda. Rentang suhu untuk pengisian dan pengosongan baterai ditampilkan dalam Tabel 9 dibawah ini.

Tabel 9. Suhu Pengisian Dan Pelepasan Menurut Jenis Baterai

Jenis Baterai	Suhu Pengisian	Suhu Pelepasan
Timbel-Asam	-20 °C to 50 °C	-20 °C to 50 °C
Nikel Logam Hidrida	0 °C to 45 °C	-20 °C to 65 °C
Lithium-ion	0 °C to 45 °C	-20 °C to 60 °C

Indonesia adalah negara dengan suhu jarang dibawah 22 °C tetapi pada musim kemarau dapat naik menjadi 33 °C. Baterai litium tidak turun kinerjanya pada suhu tinggi, namun paparan terhadap suhu tinggi pada rentang waktu yang lama akan mempengaruhi masa pakai dari baterai lithium ion.

b. Kepadatan energi

Kualitas baterai dapat dilihat berdasarkan kepadatan energi. Kepadatan energi merupakan jumlah energi yang terkandung dalam jumlah massa tertentu didalam baterai. Kepadatan energi yang tinggi maka akan semakin banyak energi yang akan terkandung didalam massa tertentu. Jika dalam sebuah perangkat yang menggunakan baterai memiliki kepadatan energi yang lebih besar berarti perangkat tersebut bisa lebih kecil/ berat ketika memiliki jumlah energi yang sama (Hanania et al., 2015). Misalnya dalam perangkat selular pasti menggunakan baterai dengan kepadatan energi

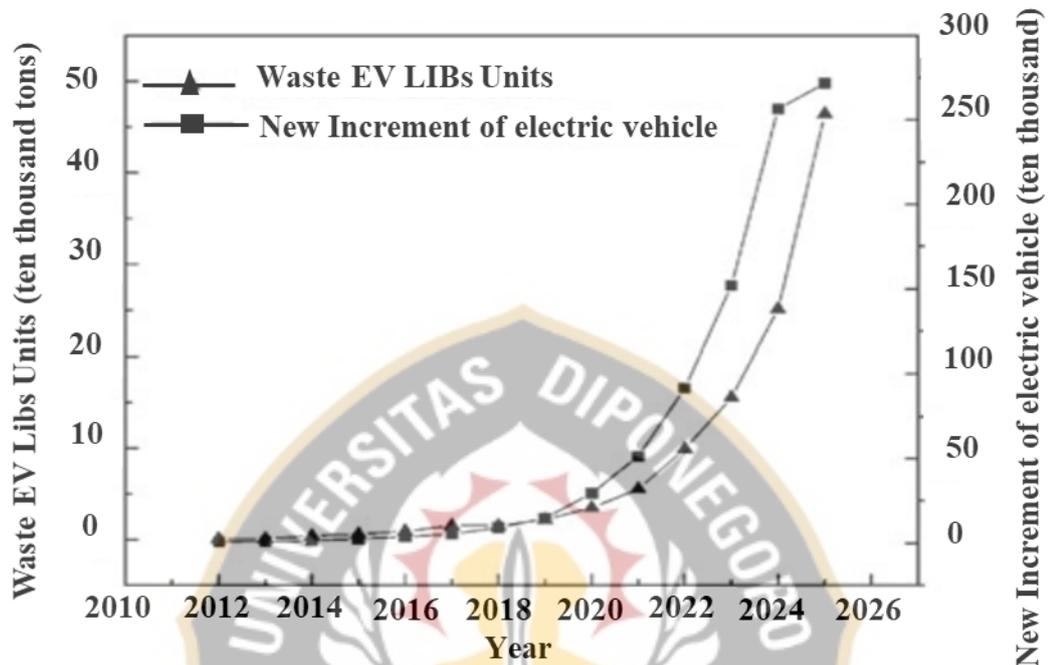
tinggi karena harus ringan dan padat. Dilihat dalam Tabel 10 ditampilkan bahwa baterai ion lithium memiliki kepadatan energi yang lebih tinggi dibandingkan yang lain. Baterai lithium ion digunakan untuk menyimpan energi sehingga dapat mengisi ulang energinya tanpa perlu menambahkan material lebih banyak kedalam sistemnya.

Tabel 10. Kepadatan energi dari beberapa perangkat penyimpanan energi umum dan kegunaannya (Hanania et al., 2015)

Energy Storage	Reaction Type	Energy Density (Wh/Kg)	Typical Uses
Lead-Acid battery	Electrochemical	30-50	Automobile Electronics
Nickel-Cadmium battery	Electrochemical	40-80	Portable Electronics, Electric Vehicles
Nickel-metal hydride battery	Electrochemical	60-120	Portable Electronics
Lithium battery	Electrochemical	110-200	Computer, Mobile device, Electric Vehicles
Electric Double Layer Capacitor	Electrochemical	1-150	Electronic circuits, regenerative braking

2.5. Limbah Baterai Lithium ion

Laporan tahunan China mengenai kendaraan listrik dan limbah baterai (Gambar 6). Perkembangan kendaraan listrik sebagai energi baru maka pasar baterai Lithium Ion akan menunjukkan pertumbuhan yang semakin tinggi. Pada tahun 2012, jumlah kendaraan listrik baru meningkat sebesar 7.700, dan pada tahun 2015 meningkat menjadi 2.717.100. Meluasnya penggunaan Baterai Lithium dan mengarah pada sejumlah besar Baterai Lithium yang dibuang. (Zeng & Li, 2013). Pertumbuhan pesat dari baterai lithium untuk kendaraan listrik dan perangkat elektronik juga telah menghasilkan peningkatan jumlah LIB. Baterai Lithium Ion adalah bahan elektronik habis pakai dengan masa pakai rata-rata 1-3 tahun.



Gambar 6. Laporan Tahunan China produksi kendaraan listrik dan Limbah baterai yang dibuang (Xu et al., 2017).

Saat kecepatan pengantiannya meningkat maka Baterai Lithium Ion bekas akan dihasilkan. Diperkirakan jumlah lithium ion yang digunakan untuk baterai akan lebih 25 milyar pada Tahun 2020 dan beratnya mencapai lebih dari 500.000 ton. Diperkirakan pada tahun 2025 output limbah baterai bekas akan meningkat 0,07 juta ton menjadi 464.000 ton dengan tingkat pertumbuhan sebesar 59%. Meningkatnya Baterai Lithium Ion bekas akan membawa potensi resiko terhadap lingkungan menjadi tantangan yang serius (Gratz et al., 2014).

Masalah lingkungan yang disebabkan oleh baterai lithium ion menyebabkan keprihatinan luas negara-negara seluruh dunia. Baterai bekas yang dibuang ke lingkungan dapat menyebabkan pencemaran lingkungan. LiCoO_2 banyak digunakan sebagai bahan elektroda positif untuk baterai lithium ion karena kinerja elektrokimia yang unggul dan kinerja produk yang stabil. Namun logam kobalt adalah logam berat yang berbahaya bagi tubuh manusia, apabila terpapar dalam jangka panjang akan menyebabkan radang saluran pernafasan bagian atas, dermatitis dan gangguan pencemaran. Selain itu setelah LiCoO_2 terbakar atau

tedekomposisi (terurai) oleh panas akan mengalami reaksi redoks dengan air, udara dan lainnya membentuk zat beracun dan berbahaya serta akan menyebabkan peningkatan pH yang menimbulkan pencemaran lingkungan (Hongmei & Kang, 2004). Nikel yang digunakan sebagai penghubung konduktif elektrik bersifat karsonogenik dan jika larut dalam darah dapat menyebabkan kanker paru-paru dan merusak sistem saraf pusat serta menyebabkan variabilitas pembuluh darah (Ming & Shao Ting, Ji Yuling, 2008). Sementara untuk anoda secara komersial umumnya menggunakan karbon grafit, jika karbon grafit bereaksi dengan oksidan kuat seperti fluor dan klorin cair pembakaran dapat menghasilkan CO, CO₂ dan gas lainnya. Elektrolit umumnya menggunakan LiPF₆ dan LiClO₄ yang sangat korosif dan mudah menguap, jika terpapar udara dengan cepat akan bereaksi dengan oksigen, air dan lainnya menjadi bentuk HF, P₂O₅, Li₂O dan zat beracun lainnya (Liu et al., 2014). Pelarut organik utama dalam baterai komersial adalah Carbonate (PC), Vinyl Carbonate (EC), Dimethyl Carbonate (DMC), Diethyl Carbonate (DEC) and Methyl Ethyl Carbonate (EMC), jika zat ini kontak dengan air, udara dan reduktor oksidatif kuat maka akan bereaksi dan terhidrolisis untuk membentuk zat seperti aldehida, keton dan asam serta dapat terbakar untuk membentuk gas seperti CO dan CO₂ yang dapat menyebabkan ledakan. Terlebih lagi untuk *binder* atau pengikat, PVDF, VDF dan EDP dapat bereaksi dengan uap asam sulfat dan alkali kuat yang akan menghasilkan HF saat dipanaskan dan menyebabkan polusi Fluor.

Cangkang pada baterai sebagian besar terbuat dari baja atau aluminium, cangkang ini sulit terurai dalam waktu yang lama sehingga mencemari lingkungan. Selanjutnya (Tabel 11), sebagian besar pemisah terbuat dari PP, PE dan bahan organik lainnya dalam pembakaran akan menghasilkan CO, aldehida, asam dan zat lainnya yang akan mengakibatkan kenaikan pH lingkungan dan menyebabkan polusi udara. Jika baterai ion lithium dibuang tanpa ada treatment dapat menyebabkan kerusakan besar pada lingkungan seperti polusi logam berat, polusi fluor, polusi debu dan polusi udara. Dibawah ini adalah Tabel 11 rangkuman dari komponen utama yang ada didalam baterai lithium ion dan dampaknya terhadap lingkungan.

Tabel 11. Komponen utama baterai lithium-ion dan dampak lingkungan terkait (Yu et al., 2021)

Komponen Baterai	Jenis yang biasa digunakan	Dampak
Katoda	LiCoO ₂ , LiMnO ₂ , LiNiO ₂ , LiNiCoAlO ₂ , LiNiMnCoO ₂	Polusi logam berat, meningkatnya nilai pH pada lingkungan
Anoda	Grafit	Kemungkinan polusi udara dari CO dan partikel debu padat yang dihasilkan oleh pembakaran
Elektrolit	LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiClO ₄ dan lainnya	Kemungkinan emisi gas beracun, sehingga mencemari udara dan merangsang tubuh manusia melalui kulit dan inhalasi
Plastik/ pemisah	Polypropylene (PP) or Polyethylene (PE)	Jika berserakan, pembusukan berlangsung lama dan zat beracun dilepaskan ketika plastik terkena sinar matahari
Bahan Binder/ pengikat	Polyvinylide fluoride (PVDF), Polytetrafluoroethylene (PTFE)	Pencemaran lingkungan dari kemungkinan emisi gas beracun seperti HF

Diketahui bahwa baterai lithium bekas masih mengandung bahan-bahan dasar dari baterai, seperti katoda, anoda, aluminium foil dan zat-zat lainnya. Berikut ini adalah Tabel 12 mengenai komposisi ion lithium baterai bekas menurut (Sambamurthy et al., 2021) dan

Tabel 13 komposisi baterai lithium ion bekas menurut (Tao et al., 2021).

Tabel 12. Komposisi baterai ion lithium bekas (Sambamurthy et al., 2021)

Component	Wight Percentage (%)
Cathode	50.80 - 50.95
Al foils	37.60 - 37.70
Cathode active materials	12.455 - 12.487
Anode	31.09 - 31.31
Cu foils	17.65- 17.93
Graphite	13.12 - 13.45
Plastic wastes	7.20 - 7.54
Metal waste	7.35 - 7.46

Component	Wight Percentage (%)
Binder	1.85 - 2.11
Electrolyte	1.01 - 1.28

Tabel 13. Komposisi baterai Lithium ion bekas (Tao et al., 2021)

Composition	Battery Shell	Separator	Electrolyte	Anoda			Cathode		Full battery	
				Anoda powers	Copper foils	Binder	Cathode powers	Alumina foils		Binder
Content (wt%)	6.79	3.34	3.93	25.31	10.42	3.11	30.8	13.62	2.68	100

Dari Tabel 12 dan

Tabel 13 dapat disimpulkan bahwa dalam limbah baterai bekas masih banyak mengandung katoda yang terdiri dari logam-logam berharga. Pada Tabel 14 dibawah ini adalah komposisi rata-rata dari limbah katoda (*black mass*).

Tabel 14. Komposisi rata-rata limbah katoda (*Black Mass*) (M.-M. Wang et al., 2016)

Component	Wight Percentage (%)
Lithium (Li)	6.124
Cobalt (Co)	56.143
Nickel (Ni)	0.822
Manganese (Mn)	0.654
Oxygen (O)	36.146
Others	0.111

Dari Tabel 14 diatas menunjukkan bahwa komponen terhadap limbah katoda masih tinggi, kobalt masih sebesar 56.143% meskipun nilai nikel tergolong kecil, namun kondisi limbah baterai masing-masing memiliki karakterisasi tersendiri bergantung pada komponen penyusunnya.

2.6. Daur Ulang Limbah Baterai

Masalah utama dari penggunaan baterai yang menjadi perhatian adalah pembuangan dan penanganannya. Logam berat dan sifat elektrolit yang beracun

menimbulkan ancaman bagi ekosistem dan kesehatan pada manusia. Pada laporan (Ordoñez et al., 2016b) dari 4000 ton baterai ion lithium bekas terdapat 1100 ton logam berat dan 200 ton elektrolit yang beracun. Menurut (Jason, 2018) berdasarkan masa pakai Lithium Ion Tahun 2018 - 2021 sebesar 179.000 ton baterai akan habis masa pakainya. Perangkat portabel, seperti laptop, *smartphone*, dan perkakas listrik, akan mencapai 83% dari volume tersebut. Untuk kendaraan listrik sebanyak 20.000. Dari total volume yang mencapai akhir masa pakai sebesar 97.000 ton akan didaur ulang. Selama periode lima tahun dari tahun 2014 hingga 2019 peningkatan rata-rata tahunan mencapai 60%.

Saat membuat baterai, konsep ramah lingkungan harus diperhitungkan agar produsen baterai dapat mendaur ulang komponen baterai lama dalam produksi baterai baru. Pengelolaan limbah baterai yang tepat dapat mengurangi dampak lingkungan dari komponen baterai. Komponen yang ada dalam baterai merupakan komponen yang sulit rusak sehingga masyarakat banyak membuang limbah baterai dalam tempat pembuangan sampah kota, sehingga hal ini dapat mencemari tanah dan air bawah tanah, sedangkan pembakaran baterai bekas dapat mencemari udara dengan melepaskan gas beracun. Daur ulang baterai dilakukan untuk perlindungan lingkungan dan juga mengambil nilai ekonomi. Daur ulang ini dapat dilakukan dengan proses *recovery* ekstraksi logam dengan proses pirometalurgi, hidrometalurgi, biometalurgi dan sebagainya (Zheng et al., 2018).

Tujuan dari daur ulang adalah mendapatkan elemen yang berharga yang ada dalam baterai seperti kobalt, nikel, dan tembaga dengan cara yang ramah lingkungan dan menguntungkan. Selain itu tujuan dari daur ulang baterai diantaranya adalah: (BPPT, 2020).

- a. Di alam keberadaan jumlah mineral sebagai sumber logam untuk kebutuhan bahan baku baterai sangat terbatas.
- b. Eksploitasi yang berlebihan untuk kebutuhan bahan baku akan menyebabkan kerusakan lingkungan.
- c. Jumlah baterai bekas semakin melimpah, untuk itu akan menjadi masalah bagi lingkungan, sehingga daur ulang adalah solusi mengatasi masalah lingkungan.

- d. Biaya produksi baterai sekitar 50-70% berasal dari kebutuhan bahan baku.
- e. Biaya daur ulang bahan baku untuk limbah baterai dapat lebih rendah daripada biaya penambangan, ekstraksi, dan pemurnian untuk mendapatkan bahan baku logam.

Untuk menjaga produksi baterai Li-Ion yang berkelanjutan perlu adanya fasilitas pemampungan dan penanganan yang memadai untuk baterai bekas. Daurlang baterai lithium 200% lebih rendah daripada produksi dari bahan alam (Rahman et al., 2017). Daurlang Co juga mengurangi energi produksi LiCoO_2 sebesar 70% (Sullivan & L. Gaines, 2010)

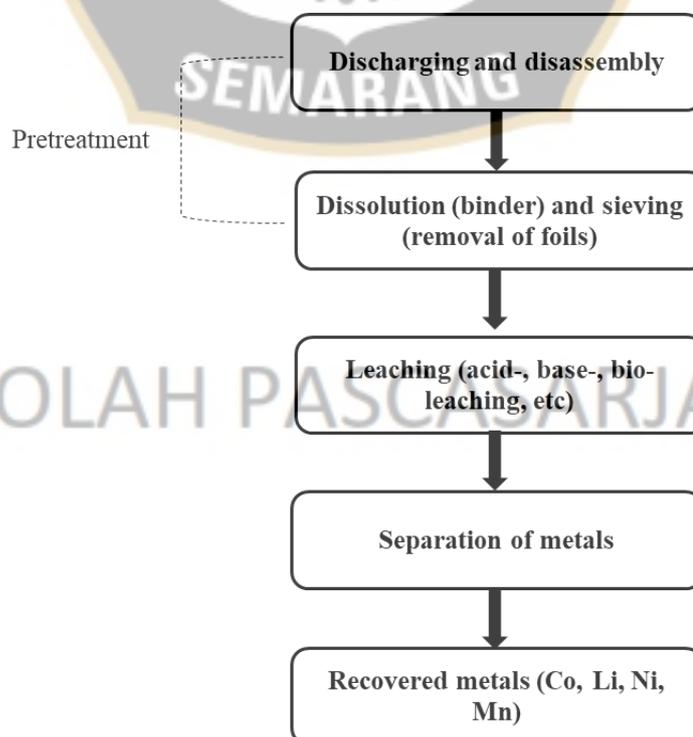
Proses hidrometalurgi pada daurlang baterai adalah yang paling efektif karena memiliki efisiensi yang tinggi, dibandingkan dengan proses pirometalurgi. Proses pirometalurgi yang dilakukan dengan penghancuran, pemanggangan, pengurangan oksida, pemurnian dan pemisahan logam (L. Li et al., 2018). Pada proses pirometalurgi meninggalkan jejak karbon yang lebih tinggi, selain itu pada pemanasan suhu tinggi (reduksi) mengarah pada pemanasan bahan katoda dengan zat pereduksi seperti grafit dalam kondisi atmosfer (*inert*) dapat mengurangi logam berharga seperti nikel, kobalt dan mangan dalam bahan katoda dan lithium diubah menjadi lithium karbonat (Zhang et al., 2020). Selain itu proses pirometalurgi (> 900 °C) selain membutuhkan energi yang tinggi selama proses dan menghasilkan gas beracun seperti fosforil fluorida (POF_3) dan Hidrogen Florida (HF) yang dilepaskan akan menjadi pencemaran lingkungan (Larsson et al., 2017). Perbandingan antara proses daurlang LIB pirometalurgi dan hidrometalurgi (Mossali et al., 2020) dapat dilihat pada Tabel 15 dibawah ini.

SEKOLAH PASCASARJANA
Tabel 15. Perbandingan Proses Daurlang LIB Pirometalurgi Dan Hidrometalurgi

Proses	Kelebihan	Kekurangan
Pirometalurgi	Prosedur yang mudah, tidak perlu langkah pasivasi (tidak korosi), kesiapan teknologi optimal, generasi reaksi eksotermik mengurangi konsumsi energi	Emisi gas berbahaya; kerugian material (Li dalam terak); kebutuhan kimia Co LiBs (pre-sorting); biaya modal yang tinggi

Proses	Kelebihan	Kekurangan
Hidrometalurgi	Efisiensi <i>recovery</i> yang tinggi; output berkualitas tinggi; kesiapan teknologi yang baik; konsumsi energi sedang; tidak ada emisi gas; pemulihan semua logam katodik Libs; kondisi reaksi ringan	Produksi air limbah; daur ulang pengikat/ elektrolit yang tidak lengkap; kompleksitas prosedur; kebutuhan <i>pre-treatment</i> ; selektivitas reagen

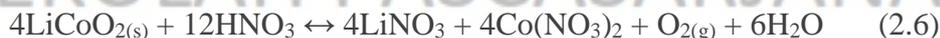
Pada Tabel 15 dapat dijelaskan bahwa proses pemanasan pada suhu tinggi pada bahan katoda juga mengarah pada konsumsi energi yang tinggi. Proses hidrometalurgi juga ramah lingkungan dari pada dengan menggunakan metode lain (Huang et al., 2018). Pada proses hidrometalurgi ini memiliki konsumsi energi yang rendah, mudah dalam pengoprasian, emisi dan biaya rendah. Pada dasarnya langkah-langkah yang dilakukan dalam proses hidrometalurgi adalah *pre-treatment*, *leaching*, pemisahan dan *recovery* logam dapat dilihat pada Gambar 7 dibawah ini (Sambamurthy et al., 2021). *Pretreatment* fisik dilakukan termasuk penghancuran, pengayakan, pemisahan arus, pemisahan fraksi diantaranya plastik, kertas, besi dan logam non besi serta bubuk/ cairan elektoda (Zeng et al., 2014). Dibawah ini adalah Gambar 7 proses hidrometalurgi.



Gambar 7. General *Flow Chart* Proses Hidrometalurgi (Sambamurthy et al., 2021)

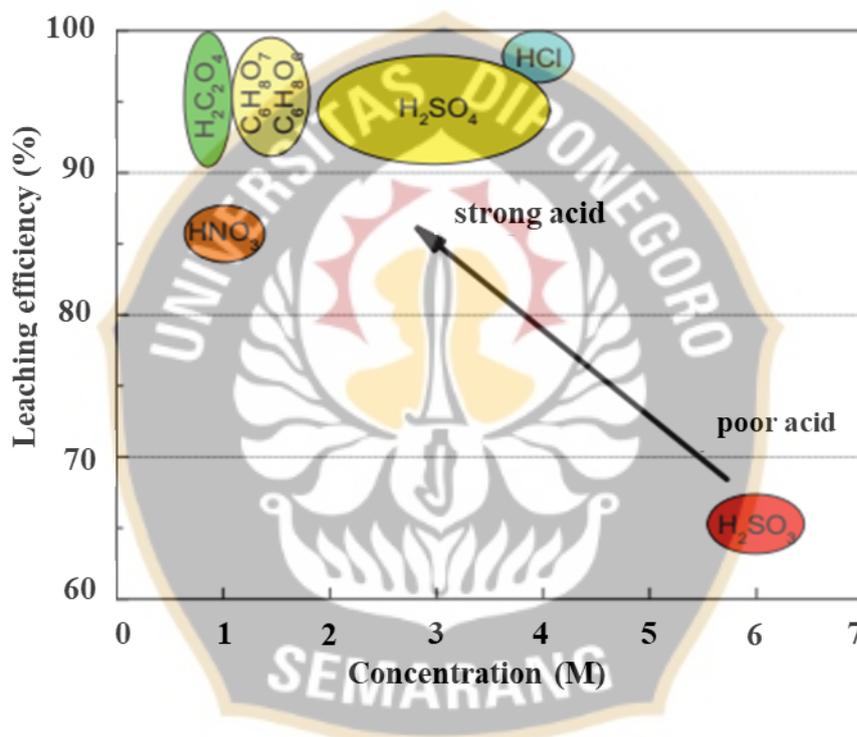
Pada tampilan Gambar 7, Menurut (Sambamurthy et al., 2021) pada penelitian dilakukan tahap untuk daur ulang baterai. Pengosongan baterai dilakukan untuk menghilangkan sisa daya, karena baterai bekas masih dapat mengalirkan arus pendek dan ledakan selama pembongkaran. Baterai dapat dikosongkan dengan menggunakan larutan NaCl 20% selama 2 jam untuk menghindari *ignitation*/ pengapian yang tidak disengaja (Nshizirungu et al., 2020) atau Natrium Chlorida (NaCl) 5% selama 36 jam dan juga dapat menggunakan Natrium Sulfat (Na₂SO₄) 10% (L. Chen et al., 2011). Kemudian baterai di keringkan dalam oven 60 °C selama 12 Jam. Selanjutnya dilakukan proses membongkar baterai dengan dipotong dan mengelupas, kemudian akan terekspos bagian katoda dan anoda sparator, sehingga perlu dipisahkan bahan aktif katoda dari elektroda foil. Pada bahan aktif katoda berbentuk serbuk sehingga akan terlepas dari katoda aluminium. Kemudian dilakukan pemangangan pada suhu 700 - 800 °C selama 4 - 5 jam untuk membakar karbon dan binder (L. Chen et al., 2011). Selanjutnya adalah proses *leaching* dilakukan untuk mendapatkan *recovery* logam.

Asam yang dapat digunakan untuk pelindian diantaranya adalah asam klorida (HCl), asam nitrat (HNO₃), asam sulfat (H₂SO₄), asam oksalat (H₂C₂O₂), asam DL-malat (C₄H₅O₆), asam sitrat (C₆H₈O₇), asam askorbat (C₆H₈O₆), dan asam fosfat (H₃PO₄) (Jung et al., 2021). *Leaching* yang dilakukan dengan menggunakan larutan asam sulfat, asam nitrat dan asam klorida. Reaksi dapat ditunjukkan dalam persamaan berikut 4-6 (Zhao & Li, 2019)



Pada penelitian yang dilakukan oleh (S. Sakultung, K. Pruksathorn, 2007) untuk membandingkan efek *leaching* kobalt dan lithium dengan menggunakan asam sulfat, asam nitrat dan asam klorida. Ditemukan bahwa HCl memiliki efek lebih baik untuk *recovery* pada kedua logam dalam berbagai kondisi, dan efek *leaching* H₂SO₄ lebih baik dari HNO₃. Namun *leaching* yang paling sering

digunakan dengan menggunakan H_2SO_4 dan H_2O_2 , karena HCl yang digunakan untuk *leaching* menimbulkan gas Cl_2 yang berbahaya selain dapat mencemari lingkungan juga membutuhkan peralatan yang lebih kompleks. Menurut (Tanong et al., 2016) asam sulfat adalah jenis asam yang efisien dan murah untuk *leaching* baterai.



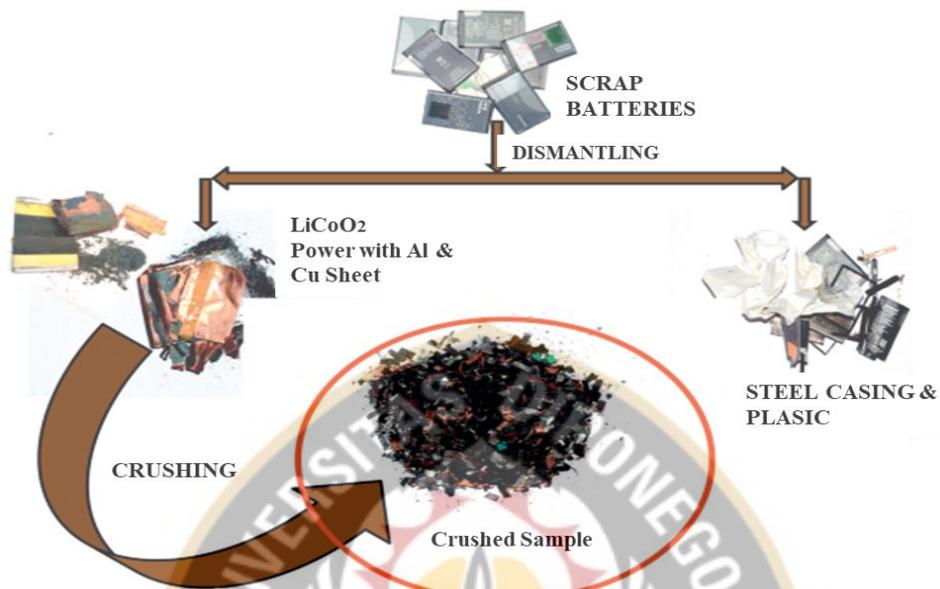
Gambar 8. Perbandingan Dari *Leaching* Menggunakan Asam Yang Berbeda Berdasarkan Konsentrasi Dan Efisiensi (J. Wang & Guo, 2019)

Dari Gambar 8 diatas dapat diketahui bahwa *leaching* dapat dipengaruhi oleh asam. Efisiensi dapat dikaitkan dengan jenis asam dan konsentrasinya. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi ion hidrogen atau nilai pH berhubungan langsung dengan *leaching*. Berdasarkan penelitian (Tanong et al., 2016) parameter utama yang mempengaruhi kelarutan Zn, Mn, Ni, Cd, dan Co dari baterai bekas adalah rasio padat-cair (*solid/liquid*) dan konsentrasi asam. Selain itu parameter yang digunakan dalam *leaching* lainnya adalah suhu dan waktu reaksi dan semua akan memiliki pengaruh pada efisiensi *leaching* (J. Wang & Guo, 2019).

Kondisi *leaching* dioptimalkan untuk memaksimalkan kelarutan logam dan untuk meminimalkan biaya yang terkait dengan konsumsi bahan kimia. H₂O₂ digunakan untuk mempercepat reaksi. Hidrogen peroksida (H₂O₂) ditambahkan sebagai zat pereduksi untuk hasil *leaching* yang efisien. H₂O₂ merupakan reduktor H₂SO₄ untuk membuat “Larutan Piranha” (H₂SO₅) untuk memisahkan lithium dan logam Co (Rahman et al., 2017). Kondisi pereduksi asam diperlukan untuk mereduksi Co (III) menjadi Co (II) dan terjadi selama *leaching*. Hal inilah yang menyebabkan asam sulfat tidak dapat melarutkan LiCoO₂ secara sempurna dan umumnya ditambahkan hidrogen peroksida, reaksinya adalah sebagai berikut: (Meshram et al., 2015a)



Pada daur ulang lithium dengan menggunakan asam fosfat berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh (Sambamurthy et al., 2021) *Recovery* kobalt 89% dalam bentuk kobalt hidroksida dan lithium sekitar 77% dalam bentuk lithium karbonat. Sedangkan percobaan yang dilakukan oleh (Tanong et al., 2016) dengan menggunakan asam sulfat (H₂SO₄) 2M, dengan suhu 80 °C dan proses *leaching* selama 30 menit menghasilkan *recovery* Ni dan Co sebesar 70%. Sementara penelitian (Jha et al., 2013) menggunakan sample LCO 100 g/L di *leaching* menggunakan H₂SO₄ 2M dengan penambahan H₂O₂ 5% (v/v) dan pengkondisian suhu 75 °C selama 60 menit menghasilkan *recovery* lithium sebesar 99.1% dan kobalt sebesar 70%. Dibawah ini adalah Gambar 9 *Flow Chart* untuk persiapan sampel dari baterai lithium (bekas ponsel) yang dilakukan dalam penelitian (Jha et al., 2013) dan Gambar 10 Fotografi partikel kasar yang dihilangkan dari bubuk setelah tahap penggilingan (*crushing*).



Gambar 9. Flow Chart untuk persiapan sampel dari baterai bekas ponsel (Jha et al., 2013).



Gambar 10. Fotografi partikel kasar yang dihilangkan dari bubuk setelah tahap penggilingan (a), bubuk baterai halus sebelum (b) dan setelah proses pelindian dilakukan dengan kondisi optimal (c) (Tanong et al., 2016).

2.7. XRD (*Xray Diffraction*)

Teknik XRD menggunakan fenomena hamburan sinar-X untuk menggambarkan struktur kristal dari bahan kristal/ semikristalin. Hamburan sinar-X akibat susunan atom periodik yang mengarah ke pola difraksi tertentu yang memberikan gambaran kualitatif susunan atom dalam kisi kristal. Pengujian XRD merupakan pengujian non destruktif dan menghasilkan komposisi kimia dan struktur kristalografi sample. Pada XRD Rigaku Miniflex yang akan digunakan merupakan generasi terbaru analisis dengan instrumen XRD selain dapat menentukan fasa kristal (ID fasa) dan kuantifikasi, dapat juga mengetahui persen (%) kristalinitas, ukuran, renggangan kristal, serta molekul struktur dan molekul struktur (Rigaku, 2021a).

Max von Laue pada tahun 1912, menemukan bahwa zat kristal bertindak sebagai kisi difraksi tiga dimensi untuk panjang gelombang sinar-X yang serupa dengan jarak bidang dalam kisi kristal. Difraksi sinar-X merupakan teknik umum untuk mempelajari struktur kristal dan jarak atom. Preparasi dilakukan dengan pengumpulan dan persiapan sample dengan alat *crushing* untuk menghaluskan. Kelebihan XRD adalah pengujian cepat (< 20 menit) untuk mengidentifikasi mineral yang tidak diketahui, mampu mengidentifikasi mineral dengan jelas, preparasi sample yang sederhana, interpretasi data mudah, sedangkan kelemahannya adalah sample harus homogen, pada senyawa anorganik harus memiliki standar, membutuhkan sepersepuluh gram sample yang harus di *crushing* untuk menjadi serbuk (± 200 mesh) (Dutrow & Clark, 2020).

Prinsip dasar difraksi sinar X didasarkan pada interferensi konstruktif antar sinar-X monokromatik dan sampel kristal. Sinar-X ini dihasilkan oleh *cathode ray tube*, dan disaring untuk menghasilkan radiasi monokromatik, dikolimasikan (diteruskan) untuk difokuskan, dan diarahkan pada sampel. Interaksi sinar datang dengan sampel menghasilkan interferensi konstruktif (sinar difraksi), yang terjadi ketika kondisi memenuhi Hukum Bragg ($n\lambda=2d \sin$). Hukum ini mengasosiasikan panjang gelombang radiasi elektromagnetik dengan sudut difraksi dan jarak kisi dalam sampel kristal. Sinar-X yang terdifraksi ini kemudian akan dideteksi, diproses, dan dihitung. Pemindaian sample melalui rentang 2 sudut, dan semua

kemungkinan arah difraksi harus tercapai karena orientasi dari bahan serbuk/power. Mengubah puncak difraksi menjadi jarak “d” memungkinkan identifikasi mineral karena setiap mineral memiliki satu set jarak “d” yang unik. Biasanya, ini dicapai dengan perbandingan jarak-d dengan pola referensi standar (Dutrow & Clark, 2020).

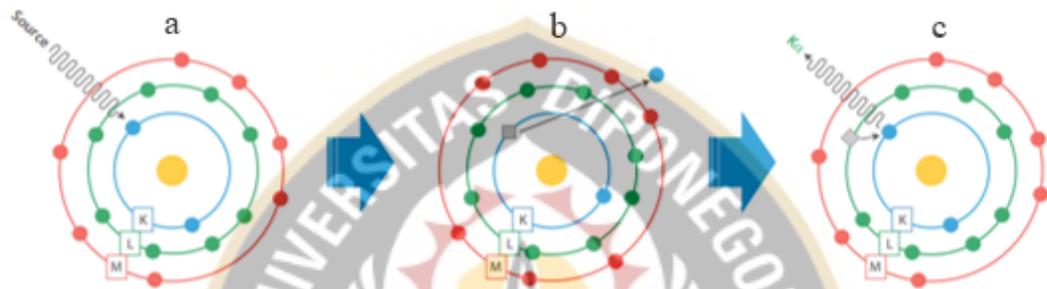
2.8. XRF (*Xray Fluorescence*)

XRF merupakan instrument untuk analisis non destruktif dari unsur Natrium (Na) sampai Uranium (U) baik dalam padatan, cairan, serbuk dan film tipis pada konsentrasi ppm (*part per million*) sampai persen (%). Penggunaan khas dari EDXRF dapat diaplikasikan untuk analisis seperti minyak bumi/ bahan bakar, plastik, karet, tekstil, produk farmasi, kosmetik, bahan geologi, keramik, pertambangan, logam dan paduannya serta lainnya. Kelebihan dari instrument ini adalah: (Rigaku, 2021b)

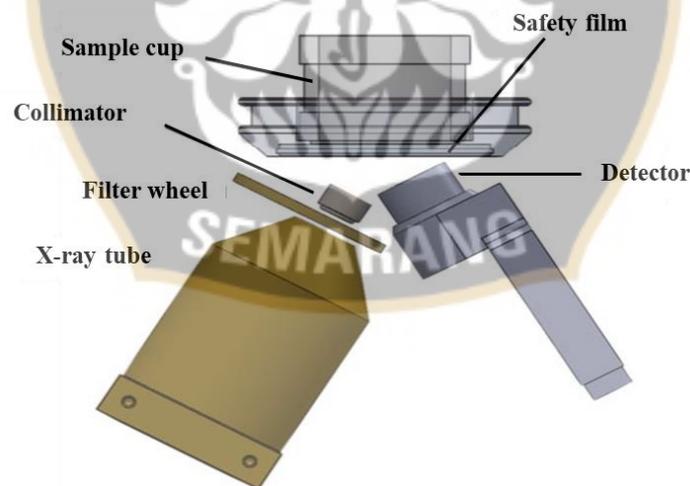
- a. Alat analisis yang mampu untuk mendeteksi banyak element
- b. Preparasi sample sederhana
- c. Analisis non destruktif
- d. Aman dan biaya analisis yang rendah
- e. Pengulangan (*repeatability*)/ reproduksibilitas tinggi
- f. Analisis dengan tingkat presisi tinggi
- g. Analisis kualitatif, semi-kuantitatif dan kuantitatif
- h. Rentang konsentrasi yang dinamis (ppm - 100% massa)
- i. Ukuran instrumen lebih kecil dan memiliki desain sederhana serta lebih murah untuk dioperasikan dibandingkan teknologi lain seperti AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*) dan ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*)

Prinsip kerja XRF adalah ketika sebuah elektron dikeluarkan dari orbital atomnya dengan menyerap sinar-X (foton) dari *Xray Tube*. Pada Gambar 11, ketika elektron orbital dalam dikeluarkan (b), elektron dengan energi yang lebih tinggi berpindah untuk mengisi kekosongan. Selama ini transisi, foton karakteristik dapat

dipancarkan (c) yang merupakan energi unik untuk setiap jenis atom. Jumlah foton karakteristik per satuan waktu (hitungan per detik atau cps) sebanding dengan jumlah elemen tersebut dalam sampel. Dengan demikian, analisis unsur kualitatif dan kuantitatif dicapai dengan menentukan energi puncak sinar-X dalam spektrum sampel dan mengukur tingkat hitungan yang terkait (Rigaku, 2015).



Gambar 11. Gambar Sistematika X-Ray Fluorescence



Gambar 12. Optik Xray.

XRF menggunakan Xray Tube 60 kV dan berpendingin Peltier teknologi detektor semikonduktor untuk memberikan pengulangan (*repeatability*) jangka pendek dan reproduktifitas jangka panjang dengan resolusi puncak unsur yang sangat baik. Tegangan tinggi dengan beberapa *X-ray tube filter* otomatis, menyediakan kemampuan analisis multi-elemen untuk kinerja yang tak tertandingi

dengan batas *Limit of detection* (LoD). Optik (Gambar 12) dilindungi oleh *safety film* yang tidak memerlukan alat tambahan.

2.9. SEM-EDX (Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray)

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan mikroskop elektron yang mampu menampilkan gambar sample dengan melihat permukaan menggunakan fokus sinar elektron pada perbesaran dan skala tertentu. Elektron berinteraksi dengan atom dalam sample sehingga mampu menghasilkan sinyal untuk meneruskan informasi-informasi mengenai topografi permukaan dan komposisi sample. Elektron primer mampu memasuki permukaan dengan energi 0.5-30 kV selain itu juga akan menghasilkan elektron sekunder rendah energi. Berkas elektron primer dapat difokuskan pada sample yang sangat kecil (<10 nm) (Standish, 2021)

Sementara EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) mampu menampilkan element kimia dalam sample. Setiap sample mempunyai karakterisasi yang spesifik baik struktur atom yang unik yang mampu memberikan informasi puncak pada spektrum elektromagnetik. SEM yang dilengkapi dengan analisa sinar X memiliki keuntungan karena relatif lebih murah dan tidak merusak sample. Biasanya analisa ini dilakukan untuk mendeteksi awal permukaan sebelum melanjutkan ke analisa yang lebih spesifik. Dibawah ini adalah Gambar 13 instrumen SEM-EDX.



Gambar 13. Instrumen SEM-EDX

Prinsip SEM-EDX pada dasarnya menggunakan mikroskop dengan perbesaran tinggi, yang menggunakan berkas elektron yang dipindai terfokus untuk menghasilkan gambar sample baik pada posisi *top* atau *down*. Elektron primer menghasilkan elektron sekunder dengan energi yang lebih rendah yang memiliki kecenderungan menekan sifat topografi spesimen. Elektron primer dapat dihamburkan balik yang dapat menghasilkan gambar dengan tingkat kontras nomor atom yang tinggi. Atom yang terionisasi akan melakukan transisi elektron dari kulit ke kulit, yang kemudian mengarah pada emisi sinar x. Sinar x yang dipancarkan adalah karakteristik dari unsur-unsur dan diukur dengan detektor EDX.

2.10. Respon Surface Method (RSM)

Respon Surface method (RSM) atau metode permukaan responsif adalah kumpulan metode statistik dan matematika. Digunakan untuk memodelkan respon yang ditentukan oleh lebih dari satu faktor (variabel independen/ bebas), tujuannya adalah untuk mengoptimalkan respon yang diinginkan. Metode permukaan responsif adalah interaksi antar faktor. Prinsip utama dari metode ini adalah untuk menentukan pengaruh antar variable independen terhadap respon atau *yield* sehingga didapatkan model hubungan antar variable independen dan respon serta didapatkan kondisi optimum untuk memperoleh respon yang terbaik. Banyak desain eksperimen empiris hanya mengasumsikan faktor tidak ada efek atau interaksi pada reaksi individu. *Respon Surface Method* banyak digunakan memprediksi kondisi optimal di bidang kimia, biologi, dan pertanian terapan untuk tinjauan sistem. RSM adalah metode optimasi yang populer dalam proses baru dan pengembangan produk, optimalisasi kualitas dan dapat meminimalkan penampilan dan biaya produk produksi industri.

Jika ada hubungan linier antara variabel bebas dan respon, maka model ordo 1 dapat digunakan dengan persamaan dibawah ini

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \epsilon$$

Dengan Y adalah respon, X adalah variable bebas, β_0 adalah intersep dan β_i adalah koefisien linier dan ϵ adalah galat.

Hubungan antara variable bebas dan respon berbentuk kurva maka model ordo 2 merupakan model yang sesuai dengan persamaan sebagai berikut.

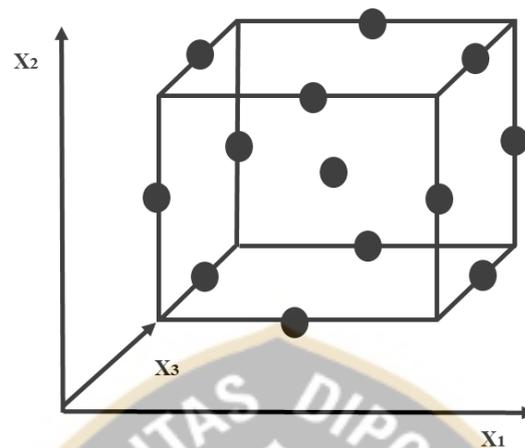
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Dengan Y adalah respon, X_i dan X_j adalah variable bebas, β_0 adalah intersep dan β_i adalah koefisien linier dan ε adalah galat.

Metode desain yang biasa digunakan dalam *Respon Surface Method* adalah *Central Composite Design* (CCD) dan Box Behken. Untuk desain Box Behken memiliki kelebihan dibandingkan dengan CCD karena lebih efisien dengan jumlah variable yang sama namun untuk jumlah rancangan percobaan yang dilakukan lebih sedikit sehingga dapat mereduksi biaya pengujian. Penggunaan menggunakan CCD terdapat titik-titik ekstrem yang menimbulkan kegagalan dalam pembentukan sistem. Langkah selanjutnya yang dilakukan setelah diperoleh fungsi respon surface, kemudian dicari kombinasi dari faktor-faktor yang menghasilkan respon untuk mencari turunan parsial terhadap setiap faktor (Nursal et al., 2019). Pada penelitian ini dipilih dengan menggunakan Box Behken.

2.10.1 Box Behken

Perbedaan antara Box Behken dengan *Central Composite Design* adalah Box Behken tidak menggunakan *axial/ star runs* pada perancangannya. Tidak adanya *axial/ star runs* ini menyebabkan box behken lebih efisien dalam rancangannya, karena lebih sedikit running dalam percobaan. Secara prinsip Box Behken dibentuk berdasarkan kombinasi rancangan 2 dengan *incomplete block design* dengan menambahkan *center run* pada rancangan (Purwanti et al., 2013). Box Behken yang berbentuk bola dianggap efektif untuk proses optimasi dimana seluruh titik terluar (*edge point*) memiliki jarak yang sama terhadap titik pusat, yaitu sebesar $\sqrt{2}$, sehingga BBD tidak mengenal titik faktorial dan permukaan. Untuk itu untuk menghitung *lack of fit* perlu dilakukan pengulangan sebanyak tiga hingga empat kali pada titik pusat (Myers et al., 2009). Dibawah ini adalah Gambar 14 Box behken berdasarkan tiga faktor.



Gambar 14. Box Behken untuk Tiga Faktor (Purwanti et al., 2013)

Pada Gambar 14 dapat dilihat bahwa perlakuan percobaan untuk 3 faktor dilakukan sebanyak 15 perlakuan. Pada Box Behken, rancangan hanya dapat diterapkan pada percobaan yang memiliki minimal 3 faktor, elemen penyusunnya terdiri dari:

- Rancangan 2^k faktorial *incomplete block design*, dimana k adalah banyaknya faktor, yaitu percobaan pada titik $(0 \pm 1, \dots, \pm 1)$, $(\pm 1, 0, \dots, \pm 1)$, $(\pm 1, \pm 1, \dots, 0)$.
- *Center runs* (nc), yaitu percobaan pada titik pusat $(0, 0, \dots, 0)$, untuk jumlah center runs minimal 3 untuk berbagai jumlah faktor k.

Tabel 16 dibawah ini menunjukkan perbedaan titik perlakuan antara CCD dan BBD dengan menggunakan tiga faktor. Perbedaan tersebut diantaranya adalah dari segi titik perlakuan dan jumlah perlakuan yang diberikan.

Tabel 16. Perbedaan rancangan percobaan antara CCD dengan BBD Tiga Faktor.

Central Composite Design				Box Behken Design			
Jumlah Ulangan	X ₁	X ₂	X ₃	Jumlah Ulangan	X ₁	X ₂	X ₃
6	0	0	0	3	0	0	0
1	-1.682	0	0	1	0	-1	-1
1	0	0	1.682	1	1	1	0
1	-1	+1	-1	1	0	1	-1
1	-1	-1	-1	1	0	-1	1

1	0	-1.682	0	1	0	1	1
1	+1	-1	+1	1	-1	0	1
1	0	1.682	0	1	1	0	1
1	0	0	-1.682	1	-1	0	-1
1	1.682	0	0	1	-1	1	0
1	-1	+1	+1	1	1	-1	0
1	-1	-1	1	1	-1	-1	0
1	+1	+1	+1	1	1	0	-1
1	+1	-1	-1				
1	+1	+1	-1				
TOTAL = 20				TOTAL = 15			

Box Behken merupakan salah satu metode alternatif yang mendekati CCD untuk nilai $k = 3$ dan $k = 4$, dimana k adalah faktor pada percobaan. Pada Tabel 16 diatas dapat dijelaskan bahwa perlakuan percobaan pada Box Behken lebih sedikit sehingga kebutuhan bahan percobaan dan biaya analisa lebih rendah dibandingkan dengan CCD (*Central Composite Design*). Pada CCD, jumlah percobaan 3 faktor adalah $14 + N_c$, sedangkan pada BBD hanya $12 + N_c$, yang mana N_c merupakan notasi dari number of center point adalah jumlah kombinasi pada level 0-0-0. Hal ini yang membuat BBD lebih ekonomis terutama dalam percobaan yang membutuhkan biaya tinggi (Myers et al., 2009). Dalam *Respon Surface Method* CCD juga memiliki titik axial point dimana titik ini muncul diluar nilai range yang ditentukan sehingga CCD lebih cocok untuk penelitian yang belum pernah dilakukan, sementara Box Behken lebih cocok untuk jenis penelitian verifikasi ataupun replikasi.

SEKOLAH PASCASARJANA