

STUDI SPEKTROSKOPI TENTANG PASIVASI DALAM ANODA $\text{CuFeS}_2 + \text{CaCO}_3$ (CHALCOPYCA) PADA PROSES ELEKTRO-EKSTRAKSI TEMBAGA

(Spectroscopy Study on Pasivation of $\text{CuFeS}_2 + \text{CaCO}_3$ (Chalcopyca) Anode in
Copper Electro-extraction Process)

Agus Kuncaka¹, Yudhanti¹ dan Eko Sugiharto¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

ABSTRAK

Studi spektroskopi fungsionalisasi anoda campuran padatan CuFeS_2 dan CaCO_3 (Chalcopyca) telah dilakukan dengan menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD) dan FT-IR. Tujuan penelitian ini untuk mempelajari pasivasi pelarutan CuFeS_2 secara elektrokimia. CuFeS_2 murni diperoleh dari konsentrat tembaga yang dicuci dengan HF 40 % dan kemudian dinetralkan dengan B(OH)_3 $8,5 \times 10^{-2}$ M. Padatan CuFeS_2 dicampur dengan CaCO_3 dengan perbandingan 9 : 1. Campuran diambil 3 gram untuk dibuat pellet dengan tekanan 20 kN/cm², kemudian dijadikan sebagai anoda. Elektrolisis dilakukan dalam medium 50 mL larutan (Na_2SO_4 0,5 M + H_2SO_4) 0,01 M) dengan arus tetap 1,5 mA dengan variasi waktu 30, 60, 120 dan 180 menit, kemudian dilakukan analisis dengan XRD dan FT-IR. Dari hasil penelitian diperoleh bahwa pasivasi proses pelarutan tembaga dari anoda campuran padatan CuFeS_2 dengan CaCO_3 dipicu oleh terbentuknya Fe_2O_3 di permukaan anoda. Struktur anoda-dalam, selama elektrolisis tidak mengalami perubahan, sedang struktur anoda-luar (yang bersentuhan dengan elektrolit) mengalami pelarutan melalui oksidasi CuFeS_2 menjadi SO_4^{2-} serta Cu^{2+} dan Fe^{2+} . Pembentukan Fe_2O_3 diperkirakan akibat oksidasi kimia Fe^{2+} oleh oksigen teradsorpsi yang terbentuk selama elektrolisis dipermukaan anoda.

Kata kunci: anoda, pasivasi, elektrolisis

ABSTRACT

Passivation study on functionalisation of the anode made from the mixture of CuFeS_2 and CaCO_3 (Chalcopyca) has been carried out, by using XRD and FT-IR. Pure of CuFeS_2 could be got from copper concentrate washed with HF 40 % and then neutralized with B(OH)_3 8.5×10^{-2} M. CuFeS_2 solid was mixed with CaCO_3 in comparison 9:1. Mixture was taken in amount of 3 grams to be made pellet with pressure 20 kN/cm², and then used as anode. Electrolysis was conducted with 50 mL solution of Na_2SO_4 0.5 M + H_2SO_4 0.01 M as electrolyte. Electric current used in the electrolysis was 1.5 mA within 30, 60, 120 and 189 minutes time variation. Anode was taken in the amount of 1 gram before and after electrolysis for then later on was analyzed with XRD and FT-IR. The result of this research showed that the formation of Fe_2O_3 stimulated the passivation of copper dissolution process from Chalcopyca anode. The structure of internal-anode, during electrolysis was stable, nevertheless the external-anode dissolved through oxidation of CuFeS_2 to SO_4^{2-} , Cu^{2+} and Fe^{2+} . The formation of Fe_2O_3 was predicted due to the chemical oxidation of Fe^{2+} by the adsorbed oxygen on the surface of electrode.

Keywords: anode, passivation, electrolysis

1. PENDAHULUAN

Penelitian pendahuluan yang bertujuan mencari metoda ekstraksi tembaga secara elektrometalurgi bebas emisi SO_2 telah dilakukan, melalui elektro-oksidasi paksa anoda campuran CuFeS_2 dan CaCO_3 (*Chalcopyca*), dalam medium natrium sulfat 0,5 M dan asam sulfat 0,01 M dengan katoda Platina. Dari penelitian ini telah berhasil diukur pelarutan ion tembaga secara elektrolitik dari anoda yang dipelajari, sekaligus kinetika pengendapan logam tembaga di katoda (Kuncaka dkk, 2005).

Masalah baru yang muncul kemudian adalah timbulnya gejala pasivasi yang menyertai proses pelarutan tembaga dari anoda. Tulisan ini melaporkan tentang pendekatan mikroskopik untuk memperjelas mekanisme reaksi elektrokimia dan reaksi kimia yang terjadi, melalui analisis difraktogram dan spektra FT-IR.

Penelitian pendahuluan yang pernah dilakukan untuk mendapatkan proses alternatif pengolahan konsentrat tembaga yang murah dan bebas emisi gas SO_2 adalah : Kuncaka dkk, 2005; Hastuti dan Kuncaka, 2002; serta Kuncaka 2002. Proses alternatif tersebut berupa proses ekstraksi elektroanalitik konsentrat tembaga melalui fungsionalisasi anoda konsentrat tembaga dalam suatu sel elektrolisis dengan suatu medium elektrolit.

Proses studi elektro-oksidasi anoda konsentrat tembaga ini didasarkan pada prinsip-prinsip elektrolisis, yaitu pelarutan elektrolitik dari konsentrat tembaga menjadi ionnya. Ion tembaga ini akan berpindah ke katoda dan direduksi menjadi logam tembaga. Proses elektrolisis pada penelitian tersebut dilakukan dalam medium natrium sulfat 0,5 M dan asam sulfat 0,01 M dengan anoda konsentrat tembaga yang sebagian besar komponennya mengandung CuFeS_2 dan katoda Platina. Penelitian tersebut diharapkan dapat memberikan kontribusi pengetahuan dalam pengembangan metoda pengendapan tembaga untuk mendapatkan tembaga kualitas fungsional tinggi.

Masalah pada penelitian ini adalah apakah proses elektro-oksidasi dengan memfungsikan CuFeS_2 sebagai anoda

mampu melarutkan ion tembaga secara efektif. Studi yang akan dilakukan dalam penelitian ini dibatasi pada pendekatan mikroskopik untuk menyelesaikan masalah mekanisme reaksi elektrokimia dan reaksi kimia yang menyertainya dengan mengevaluasi/ mengkarakteristik fenomena difraktogram dan spektra FT-IR yang dihasilkan.

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan yang telah diuraikan, maka penelitian ini disusun dengan tujuan : Mempelajari fungsionalisasi campuran padatan *Chalcopyca* ($\text{CuFeS}_2 + \text{CaCO}_3$) sebagai anoda. Mempelajari sekaligus mengevaluasi fenomena difraktogram dari Difraksi Sinar-X (X-RD) dan Spektra dari Fourier Transform Infra Red (FT-IR).

2. METODE PENELITIAN

Untuk memperoleh CuFeS_2 murni dilakukan pencucian dengan menggunakan larutan HF. Disiapkan tabung dari polipropilen 1000 ml . Diisi 200 gram konsentrat tembaga, kemudian dicuci dengan larutan (HF 40% + aquabides) dengan perbandingan 1:1, diaduk hingga terbentuk larutan yang homogen. Setelah homogen, larutan disaring dengan menggunakan kertas saring dan corong dari polipropilen. Kemudian endapan dinetralkan dengan 500 ml B(OH)_3 $8,5 \times 10^{-5}$ M (hasil pelarutan kristal boraks dalam aquades dengan perbandingan 1:18). Langkah selanjutnya adalah pencucian dengan aquabides sampai jernih. Endapan dikeringkan dan dioven. Kemudian diambil 1 gram, dianalisis dengan Difraktometer Sinar-X untuk mengetahui karakteristik sampel.

Padatan CuFeS_2 hasil pemurnian dicampur dengan CaCO_3 dengan perbandingan massa $\text{CuFeS}_2 : \text{CaCO}_3 = 9 : 1$ untuk dibuat pelet. Yang selanjutnya dinamakan sebagai *Chalcopyca* (CuFeS_2 dan CaCO_3). Tiga gram campuran tersebut dibuat pelet dengan tekanan 20 kN/cm^2 selama 20 menit.

Oksidasi paksa pada anoda *Chalcopyca* dilakukan melalui elektrolisis dengan selang waktu elektrolisis 30, 60, 120 dan 180 menit. Setiap selang elektrolisis

selesai, anoda *Chalcopyca* dari masing-masing waktu elektrolisis digerus lagi dan diayak hingga 250 mesh. Diambil 1 gram untuk dianalisis. Analisis sampel dilakukan dengan menggunakan X-RD dan FT-IR. Karakterisasi difraktogram setiap hasil elektrolisis dilakukan dengan membandingkan difraktogram standard, sedangkan sebagai pembanding dilakukan analisis spektra FT-IR anoda *Chalcopyca* dari masing-masing elektrolisis.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan konsentrat tembaga sebelum pemurnian dan sesudah pemurnian dianalisis dengan menggunakan Difraktometer Sinar-X (XRD), dengan cara mengubah harga sudut difraksi 2θ ke dalam jarak antar lapis (d). Perubahan sudut ini dilakukan dengan menggunakan tabel konversi nilai 2θ ke satuan jarak d atau perhitungan berdasarkan rumus Bragg, sebagai berikut:

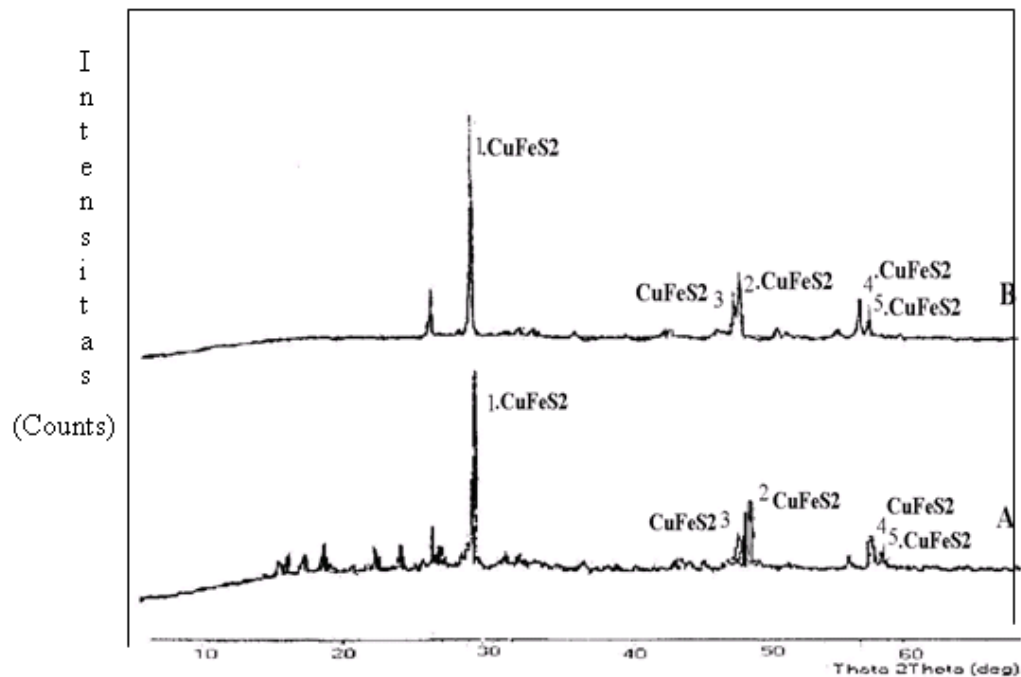
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d = Jarak kisi, jarak antara dua lapisan berurutan yang memantulkan sinar-X

θ = Sudut yang memungkinkan sinar-X dipantulkan oleh lapisan

Gambar 1 menunjukkan difraktogram sebelum dan sesudah pemurnian, di mana difraktogram sebelum pemurnian mempunyai puncak utama terletak $2\theta = 29.3013^\circ, 49.0054^\circ, 48.6020^\circ, 57.6369^\circ, 58.5051^\circ$ yang setara dengan jarak antar lapis (d) = 3.04269, 1.85674, 1.87062, 1.57570, 1.57680 yang menunjukkan CuFeS_2 . Sedangkan puncak $2\theta < 29$ kemungkinan merupakan senyawa yang mengandung silika (Si). Difraktogram konsentrat tembaga sesudah pemurnian memberikan informasi bahwa puncak yang sangat tajam masih terletak pada $2\theta = 29.3132^\circ$ menunjukkan bahwa sifat kristal CuFeS_2 (kalkopirit) masih terjaga dengan baik. Menurut West dkk, 1998. refleksi intensitas (puncak) difraksi sinar X mengindikasikan kesempurnaan kristal dan kerapatan susunan atom dalam kristal. Semakin ramping refleksi intensitas suatu mineral, maka kekristalan akan semakin baik dengan susunan atom yang semakin rapat.

Untuk memperjelas informasi diatas, harga 2θ yang diperoleh dari difraktogram, kemudian diubah ke satuan jarak dengan menggunakan tabel konversi nilai 2θ ke satuan jarak. Informasi tersebut diperjelas



Gambar 1 Perbandingan difraktogram konsentrat tembaga (A) sebelum pemurnian dan (B) sesudah pemurnian

Tabel 1: Perbandingan Nilai Intensitas (I) dan sudut difraksi (2q) antara konsentrat Cu sebelum pemurnian dari PT. Freeport, Sampel CuFeS₂ (hasil pemurnian) dan standar

No	Standar CuFeS ₂		Konsentrat Cu (sebelum pemurnian)		Sampel CuFeS ₂ (setelah pemurnian)	
	2q	I	2q	I	2q	I
1	29.3260	999	29.3013	2379	29.3132	3400
2	49.0423	301	49.0054	1009	49.0089	1138
3	48.6210	149	48.6020	378	48.6134	717
4	57.6514	147	57.6369	236	57.6432	327
5	58.5231	81	58.5051	221	58.5126	253

Tabel 2: Perbandingan nilai jarak antar lapis d (Å) antara konsentrat Cu sebelum pemurnian dari PT. Freeport, Sampel CuFeS₂ (hasil pemurnian) dan Standar

No	StandarCuFeS ₂	Konsentrat Cu (sebelum pemurnian)	Sampel CuFeS ₂ (setelah pemurnian)
	d(Å)	d(Å)	d(Å)
1	3.0356	3.04269	3.04111
2	1.8556	1.85674	1.85627
3	1.8657	1.87062	1.87049
4	1.5895	1.57570	1.57525
5	1.5771	1.57680	1.57365

dengan melihat perbandingan nilai jarak antar lapis (d) dan besarnya intensitas (I) antara sampel CuFeS₂ dengan standar pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Dari tabel 2, nilai jarak dari ketiga pembanding menunjukkan nilai yang hampir sama. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa dalam padatan keberadaan CuFeS₂ masih tetap terjaga. Ketajaman puncak setelah pemurnian mengindikasikan bahwa kristal kalkopirit semakin sempurna, dengan jumlah pengotor semakin sedikit.

Elektro-oksidasi Anoda Chalcopyca

Struktur kalkopirit di sekitar elektrolit yang semula tetragonal setelah elektrolisis akan rusak, karena adanya pelarutan Cu dan Fe. Untuk penentuan karakteristik kalkopirit ini dengan menggunakan alat difraktometer. Komposisi mineral CuFeS₂ ditentukan dari puncak-puncak difraktogram yang terjadi dengan mengacu pada difraktogram CuFeS₂ standar.

Pada gambar 2 disajikan difraktogram anoda Chalcopyca setelah

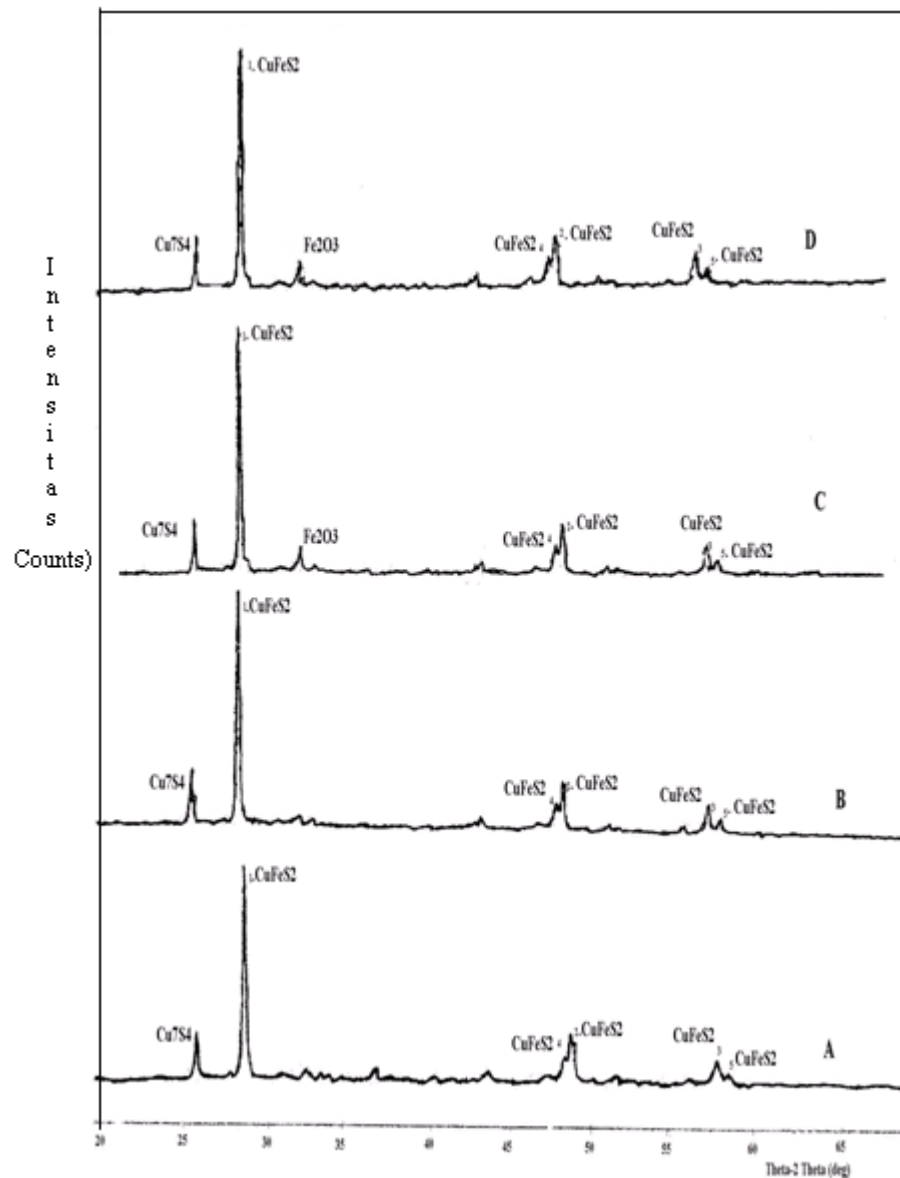
dielektrolisis selama 30, 60, 120 dan 180 menit:

Dari difraktogram diatas puncak utama dari masing-masing elektrolisis masih sekitar pada $2\theta = 29.3260^\circ$. Jika dibandingkan dengan puncak utama pada difraktogram yang lainnya hanya mengalami pergeseran sekitar 0,001. Untuk memperjelas gambar difraktogram diatas, berikut disajikan perbandingan sudut difraksi (2θ), intensitas (I) dan jarak antar lapis (d) dari masing-masing puncak pada tabel 3 dan.4.

Pola intensitas (I) pada tabel 3 menunjukkan peningkatan pola intensitas yang cukup signifikan dengan sudut difraksi (2θ) yang hampir sama pada selang waktu elektrolisis. Ini berarti keberadaan CuFeS₂ masih tetap terjaga dengan baik dalam anoda Chalcopyca setelah elektrolis sekaligus mampu melarutkan ion tembaga secara efektif. Kondisi tersebut diperkuat dengan tabel 4 yang menggambarkan pola jarak antar lapis (d) yang hampir sama. Hal ini, menunjukkan bahwa letak kalkopirit tidak mengalami perubahan yang signifikan. Puncak utama, setelah elektrolisis masih terletak sekitar

jarak (d) = 3.0356 , 1.8556 , 1.8657, 1.5895, 1.5771 yang mengindikasikan CuFeS_2 masih tetap ada. Namun, dalam setiap difraktogram yang dihasilkan mulai dari pemurnian kalkopirit sampai elektrolisis selama 180 menit ada satu puncak yang masih tetap ada. Kemungkinan puncak yang masih ada pada sudut difraksi (2θ) = 26,536 atau pada jarak

antar lapis (d) = 3,3562 adalah senyawa Cu_7S_4 . Sedangkan pada elektrolisis selama 120 dan 180 menit muncul puncak baru pada sudut antar lapis(2θ) sekitar 33,1293 yang setara dengan $d = 2,6968$, ini diperkirakan adanya Fe_2O_3 .



Gambar 2 : Difraktogram *Chalcopyrite*, (A) Elektrolisis 30', (B) Elektrolisis 60', (C) Elektrolisis 120' dan (D) Elektrolisis 180 menit

Tabel 4: Perbandingan nilai Intensitas (I) dan sudut difraksi (2q) antara Elektrolisis selama 30, 60, 120, dan 180 menit

No	Standar CuFeS ₂		E. 30'		E. 60'		E.120'		E.180'	
	2q	I	2q	I	2q	I	2q	I	2q	I
1	29.3260	999	29.3368	3777	29.3735	4878	29.3137	4850	29.3407	4860
2	49.0423	301	49.0203	975	49.0570	1121	49.0888	1108	49.0366	1174
3	48.6210	149	48.6200	459	48.6514	569	48.6309	600	48.6182	604
4	57.6514	147	57.6369	492	57.6604	339	57.6429	265	57.6292	553
5	58.5231	81	58.5351	222	58.5331	339	58.5460	182	58.5351	336

Tabel 5: Perbandingan nilai jarak antar lapis, d(Å) antara Elektrolisis selama 30, 60, 120 dan 180 menit

No	Standar CuFeS ₂ d(Å)	E. 30' d(Å)	E. 60' d(Å)	E.120' d(Å)	E.180' d(Å)
1	3.0356	3.04197	3.03825	3.35956	3.03147
2	1.8556	1.85680	1.85549	1.85436	1.85338
3	1.8657	1.87114	1.87001	1.86822	1.86760
4	1.5895	1.59296	1.59237	1.59130	1.59064
5	1.5771	1.57561	1.57468	1.57437	1.57317

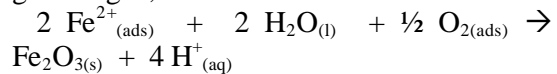
Hasil analisis Spektroskopi Inframerah

Untuk memperkuat data-data terbentuknya Fe₂O₃ maka digunakan metode spektroskopi inframerah. Secara te oritis perbandingan stoikiometrik Cu dan Fe terlarut dari anoda ataupun pengendapan di katoda adalah 1:1, tetapi konsentrasi tembaga terlarut jauh lebih besar bila dibandingkan dengan kelarutan besi. Hal ini mengindikasikan bahwa terdapat spesi ion Fe²⁺ yang berada sebagai spesi yang tidak larut .

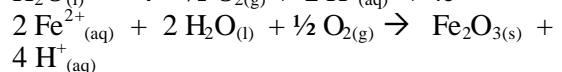
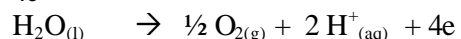
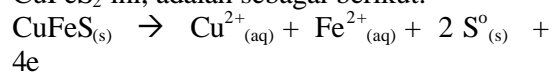
Diduga bahwa Fe²⁺ teroksidasi secara kimia di permukaan anoda oleh oksigen menjadi Fe₂O₃. Konfirmasi dari data spektra FT-IR menunjukkan bahwa mulai elektrolisis selama 30 menit bermunculan puncak-puncak baru yang khas pada bilangan gelombang sekitar 350– 476 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya Fe₂O₃ dalam Anoda Chalcopyca. Ditinjau dari intensitas puncak-puncak tersebut spektra inframerah dapat mendukung data-data X-RD. Berikut perbandingan spektra sebelum elektrolisis dan selama elektrolisis 30, 60, 120 dan 180 menit yang menunjukkan adanya Fe₂O₃:

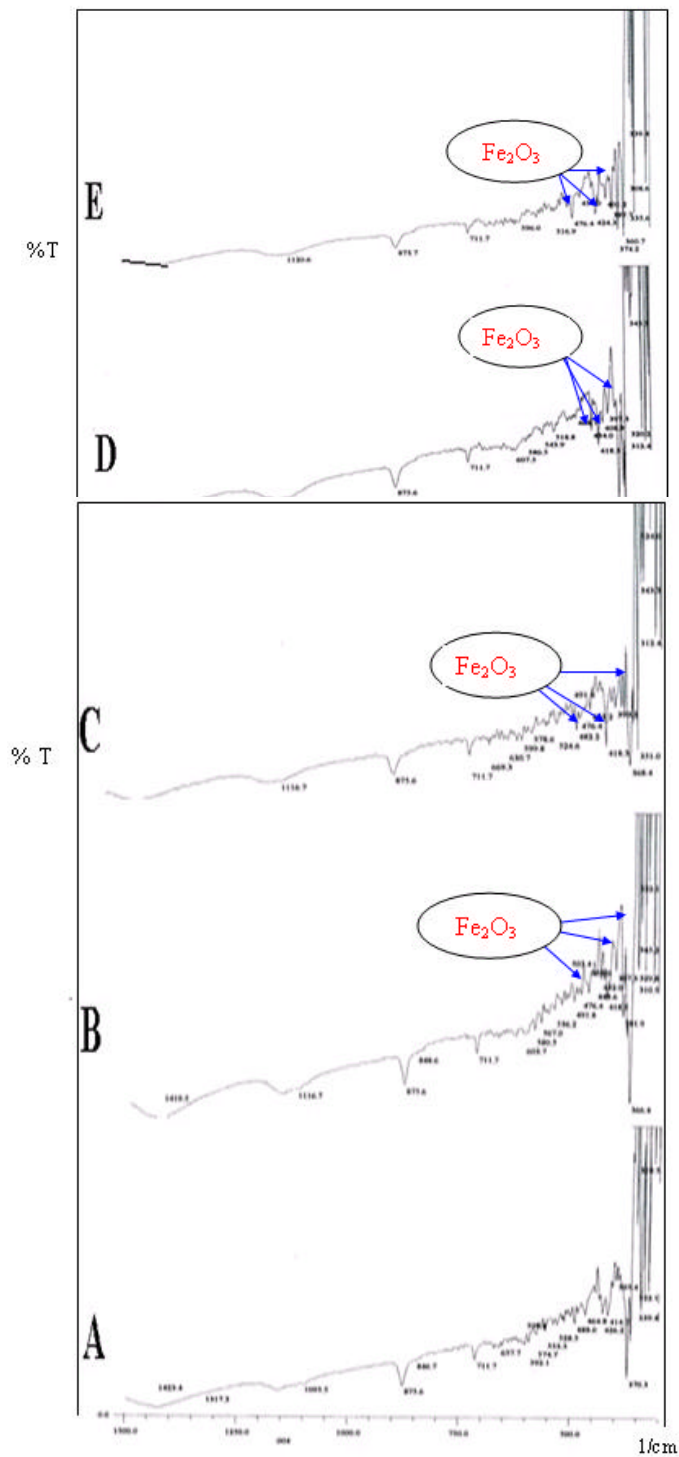
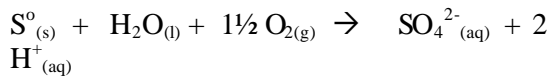
Gambar 3 memberikan spektra pada saat elektrolisis selama 30 menit, 60 menit, 120 menit dan 180 menit muncul puncak-puncak Fe₂O₃ pada bilangan gelombang sekitar 356 cm⁻¹ sampai 476 cm⁻¹ yang cukup tajam terutama pada gambar 3 E, yang membuktikan bahwa semakin waktu elektrolisis bertambah maka semakin spektra Fe₂O₃. Jadi selama proses elektrolisis berlangsung terdapat reaksi kimia yang menyertai reaksi elektrokimia.

Hasil studi mikroskopik ini dapat mengantarkan bahwa reaksi yang terjadi di permukaan anoda adalah oksidasi Fe²⁺ oleh gas oksigen,



Dari berbagai penjelasan di atas mengantarkan pada dugaan yang kuat mengenai mekanisme reaksi pelarutan CuFeS₂ ini, adalah sebagai berikut:





Gambar 3. Spektra ChalcopyCa (A) Sebelum Elektrolisis, (B) Elektrolisis 30', (C) Elektrolisis 60', (D) Elektrolisis 120 dan (E) Elektrolisis 180 menit

Reaksi kimia yang terjadi di permukaan elektroda dimulai dengan oksidasi sulfida menjadi sulfur. Secara

simultan di anoda juga terjadi oksidasi air menjadi oksigen. Oksigen yang terbentuk pada anoda akan mengoksidasi ferro dan

sulfur menjadi ferri oksida (Fe_2O_3) dan sulfat (SO_4^{2-}).

Konfirmasi hasil oksidasi elektrolitik tersebut sejalan dengan analisis Spektroskopi Fotoelektron Sinar X (XPS). Analisis dilakukan baik sebelum maupun sesudah perlakuan elektrolitik dijalankan. Voltagram yang diperoleh menunjukkan dua puncak positif. Hal ini menandakan proses oksidasi pada permukaan elektroda, yang menimbulkan pembentukan Fe_2O_3 dan CuO sebagai suatu lapisan permukaan tak beraturan. Peristiwa tersebut merupakan semacam elektroda abstrak yang terjadi di atas permukaan elektroda CuFeS_2 dengan komposisi kimia berbeda. Hasil analisis Spektrofotometer Fotoelektron Sinar-X (XPS) mengkonfirmasi terbentuknya Fe_2O_3 dan CuO pada permukaan elektroda yang stabil hingga terdekomposisi pada potensial reduksinya (Velasquez, et.al, 1998).

5. KESIMPULAN

1. Struktur anoda-dalam, selama elektrolisis tidak mengalami perubahan, sedang struktur anoda-luar (yang bersentuhan dengan elektrolit) mengalami pelarutan melalui oksidasi S^{2-} menjadi sulfur.
2. Reaksi kimia yang menyertai reaksi elektrokimia di anoda adalah oksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} , oleh oksigen menghasilkan Fe_2O_3 . Hal yang sama dialami S^0 oleh oksigen diubah menjadi SO_4^{2-} .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan bagian dari sebuah topik penelitian elektrometalurgi tembaga yang didanai oleh Proyek HB XII. Penulis mengucapkan terima kasih kepada DP3M dengan nomor kontrak Nomor 024/D3/U/2004 yang telah mendanai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Kuncaka, A, 2002, *Prospek Pengambilan Tembaga dari Konsentrat Tembaga secara Elektrometalurgi Sebagai Proses Pengolahan Konsentrat Tembaga Bebas Emisi Gas SO_2* , makalah Key-Note Speaker, Prosiding Seminar Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia, Yogyakarta
- Kuncaka A, Sugiharto S dan Nastiti YE, 2005, *Extraction of Copper Electrolytically by Using Solid Mixtures of CuFeS_2 and CaCO_3 (Chalcopyrite) as Anode*, *Indo. J. Chem.*, Vol 5 November
- Hastuti, S., dan Kuncaka A, 2002, *Studi Ekstraksi Elektrolitik dari Anoda Tembaga (II) sulfida*, Prosiding Seminar Nasional Kimia ke II, Yogyakarta
- Velasquez P, Gomez H, Ramosbarrado JR, dan Leinen D, 1998, *Colloid and Surface A-Physicochemical and Engineering Aspect*, Vol 140, Iss 1 – 3, 369 – 375
- West, Anthony R., John Wiley and Soons, 1998, *Solid State Chemistry and Applications*, 10th ed.