

## EXTRACTION OF COPPER ELECTROLYTICALLY BY USING SOLID MIXTURE OF $\text{CuFeS}_2$ AND $\text{CaCO}_3$ (CHALCOPYCA) AS ANODE

### *Ekstraksi Tembaga secara Elektrolitik Menggunakan Campuran Padatan $\text{CuFeS}_2$ dan $\text{CaCO}_3$ (Chalcopyca) sebagai Anoda*

Agus Kuncaka\*, Eko Sugiharto and Yasinta Endah Nastiti

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Gadjah Mada University, Yogyakarta 55281

Received 12 October 2005; Accepted 8 November 2005

### ABSTRACT

Study on a new road of copper electroextraction to make use the solid mixture of  $\text{CuFeS}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  as anode has been done. The aim of these research was to determine reaction kinetic and faradic efficiency of anodic copper dissolution and cathodic copper precipitation. A solid mixture of  $\text{CuFeS}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  at weight ratio 9:1 was functioned as anode. Electrolysis was carried out at 1.5 mA by varying times of 30, 60, 120, and 240 minutes in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 M electrolyte. The quantity of copper at the electrolyte and cathode was analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The result of these research showed that copper was deposited in the cathode simultaneously with anodic dissolution. The kinetic of copper dissolution follow zero order with rate constant of  $5 \cdot 10^{-6}$  mg/second. The faradic efficiency of copper dissolution and precipitation for those various time respectively were 17.31%; 14.00%; 11,16%; 62.31%; and 1.60%; 8.61%; 7.59%; 60.63%.

**Keywords:** electroextraction, faradic efficiency, copper dissolution.

### PENDAHULUAN

Tembaga di alam banyak ditemukan dalam bentuk senyawa sulfida, seperti kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), kalkosit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), dan bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) [1]. Teknologi untuk memisahkan tembaga dari konsentrasinya yang paling dianggap ekonomis sampai dewasa ini adalah pirometalurgi. Proses ini memiliki kelemahan yaitu membutuhkan energi yang besar dan menghasilkan hasil samping berupa gas  $\text{SO}_2$  yang merupakan polutan bagi rantai kehidupan.

Oleh karena itu, perlu dikembangkan suatu metode pemisahan tembaga yang ekonomis dan ramah lingkungan. Salah satu metode yang sedang dikembangkan adalah metode elektroekstraksi yang dapat menghasilkan logam Cu dari konsentrat tembaga dengan tingkat kemurnian yang tinggi. Kuncaka [2] telah mengawali ekstraksi tembaga dengan memfungsikan konsentrat tembaga sebagai anoda dalam medium  $\text{NaCl}$  maupun  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa dengan memfungsikan konsentrat tembaga sebagai anoda dalam suatu medium asam dapat menyebabkan pelarutan tembaga yang secara simultan akan terjadi proses pengendapan tembaga pada katoda. Sulfur yang terkandung dalam

konsentrat tidak akan membentuk gas  $\text{SO}_2$  melainkan akan terlarut membentuk ion sulfat. Namun efisiensi arus yang digunakan selama elektrolisis masih belum maksimal. Pengendapan tembaga diperoleh harga rendemen faradik yang relatif kecil. Berdasarkan pada sifat konduktivitas yang dimiliki  $\text{CuFeS}_2$  [3], maka senyawa ini diduga dapat difungsikan sebagai penghantar elektronik.

Penelitian ini mempunyai tujuan yakni mempelajari kinetika reaksi pelarutan tembaga dari anoda  $\text{CuFeS}_2$  dan untuk menentukan tingkat efisiensi arus dari metode yang dilakukan.  $\text{CuFeS}_2$  diperoleh dari hasil pemurnian konsentrat tembaga PT Freeport Indonesia. Melalui penelitian ini diharapkan peristiwa pelarutan sekaligus pengendapan tembaga dapat diperjelas. Media elektrolisis yang digunakan merupakan hasil optimasi penelitian terdahulu yang dilakukan Kuncaka [4] yaitu larutan 0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### METODE PENELITIAN

#### Preparasi Anoda *Chalcopyca*

Konsentrat tembaga sebanyak 200 g digerus dengan mortar agat kemudian diayak dengan ayakan ukuran 250 mesh. Setelah itu dilakukan

\* Corresponding author.

Email address : akuncaka@ugm.ac.id

pencucian menggunakan larutan HF 1:1 sebanyak 500 mL dalam botol polietilen. Dari hasil penyaringan diperoleh residu yang kemudian dinetralkan dengan 500 mL larutan boraks. Larutan boraks dibuat dengan melarutkan 27,78 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> dalam 500 mL akuabides. Setelah dicuci dengan akuabides sampai filtrat jernih selanjutnya dilakukan pengeringan dalam oven pada suhu 100 °C.

Konsentrat tembaga hasil purifikasi dan CaCO<sub>3</sub> dicampur dengan perbandingan berat 9 : 1 menggunakan mortar agat. Untuk pembuatan setiap pelet, campuran tersebut ditimbang masing-masing 3 g kemudian ditekan dengan tekanan 20 kN.

### Preparasi Larutan Elektrolit

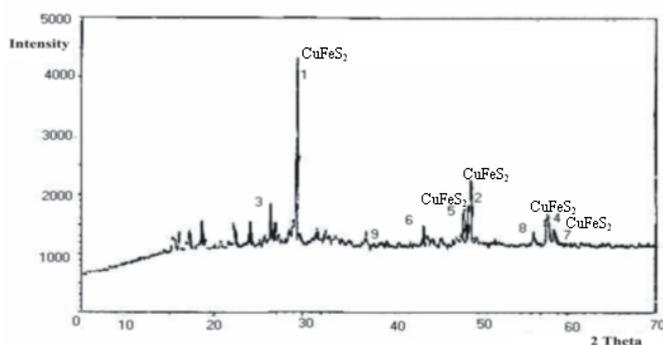
Larutan elektrolit 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebanyak 1000 mL dibuat melalui penambahan 20 mL larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M dan 71 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrous ke dalam labu ukur hingga volume mencapai 1000 mL. Untuk setiap proses elektrolisis digunakan larutan elektrolit sebanyak 50 mL.

### Penentuan Arus Elektrolisis

Katoda platina dibersihkan dengan HNO<sub>3</sub> 8 M kemudian dicelupkan dalam aseton dan dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C. Anoda ChalcopyCa dipasang pada kutub positif (+) dan katoda platina pada kutub negatif (-). Kedua elektroda dicelupkan dalam 50 mL larutan elektrolit 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dalam penentuan kuat arus yang akan dipakai, dilakukan elektrolisis dengan variasi arus 1,0 mA; 1,5 mA; 2,0 mA; 2,5 mA; dan 3,0 mA selama 4 jam. Pengukuran arus dilakukan setiap 10 menit.

### Penentuan Kinetika Reaksi Pelarutan Tembaga dari Anoda ChalcopyCa

Elektrolisis dilakukan pada arus dengan variasi waktu 30 menit, 60 menit, 120 menit, dan 240 menit (masing-masing 3 kali pengulangan). Potensial dan arus selama elektrolisis diukur setiap 10 menit.



Gambar 1 Difraktogram konsentrat tembaga

Untuk mengetahui kinetika reaksi pelarutan tembaga, analisis dilakukan pada kandungan tembaga pada anoda ChalcopyCa sebelum dielektrolisis dan banyaknya tembaga yang terlarut selama elektrolisis (dengan variasi waktu).

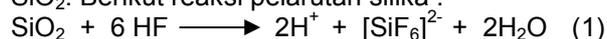
Kandungan tembaga pada anoda ChalcopyCa ditentukan dengan melarutkan 0,1 g anoda ChalcopyCa ke dalam 10 mL larutan HNO<sub>3</sub> 1:1 dan dipanaskan. Setelah didinginkan, larutan tersebut diencerkan menjadi 50 mL untuk selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom. Jumlah tembaga yang terlarut selama elektrolisis merupakan jumlah kadar tembaga pada katoda dan larutan hasil elektrolisis. Penentuan kandungan tembaga pada katoda dilakukan dengan melarutkan katoda dalam 25 mL HNO<sub>3</sub> 8 M. Larutan tersebut dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom (dapat dilakukan pengenceran bila diperlukan). Penentuan kadar tembaga dalam larutan dapat langsung dilakukan dengan pengambilan elektrolit untuk dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

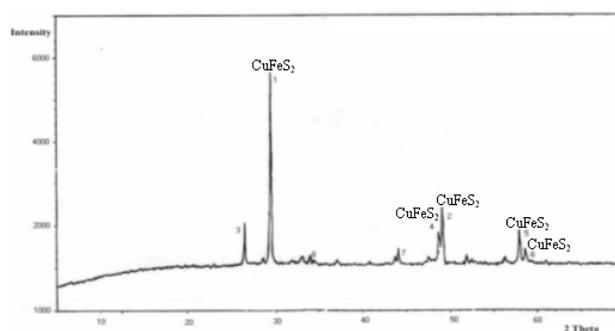
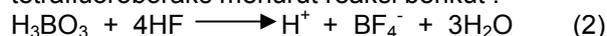
### Preparasi Anoda ChalcopyCa

Konsentrat tembaga yang digunakan dalam penelitian mengandung komponen utama yaitu tembaga 31,52%, besi 22,60%, sulfur 29,40%, dan SiO<sub>2</sub> sebesar 7,85% [2]. Gambar 1 merupakan difraktogram konsentrat tembaga.

Oleh karena itu dilakukan pencucian menggunakan larutan HF 1:1 untuk melarutkan SiO<sub>2</sub>. Berikut reaksi pelarutan silika :



Selanjutnya HF yang tersisa direaksikan dengan larutan asam boraks (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Asam boraks yang terlarut pada HF menghasilkan asam tetrafluoroboraks menurut reaksi berikut :



Gambar 2 Difraktogram konsentrat tembaga setelah pencucian

**Tabel 1** Data difraktogram konsentrat tembaga sebelum pencucian,  $\text{CuFeS}_2$  standar, dan setelah pencucian

Sebelum pencucian I (intensitas)	$\text{CuFeS}_2$ d	Standar I/I <sub>1</sub> (intensitas relatif)	Setelah pencucian I (intensitas)
22301	3,0356	100	33578
579	1,8556	30	11446
4233	1,8657	15	6988
5343	1,5895	14	7765
2554	1,5771	8	3571

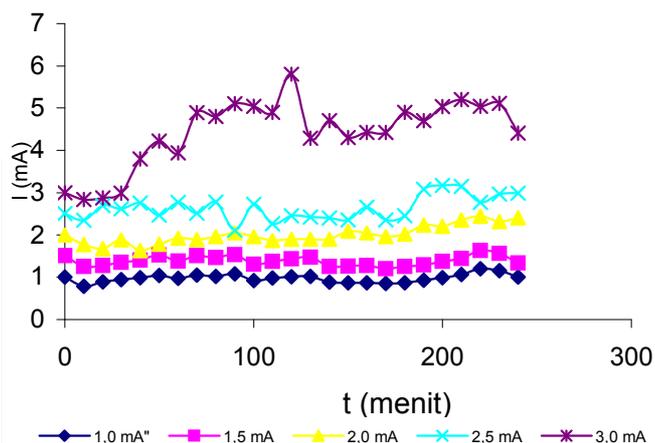
Larutan boraks dibuat dengan melarutkan melarutkan 27,78 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dalam 500 mL akuabides. Hal ini berhubungan dengan kelarutan boraks dalam akuabides sebesar 1:18 (b/v) pada suhu kamar. Setelah dicuci dengan akuabides sampai filtrat jernih selanjutnya proses pengeringan dilakukan. Hasil pencucian konsentrat tembaga 200 g menghasilkan kristal sebanyak 96,5364 g.

Untuk mengetahui karakteristik kristal hasil pemurnian tersebut dilakukan analisis difraksi sinar-X (XRD). Gambar 2 merupakan difraktogram konsentrat tembaga setelah pencucian.

Difraktogram kristal sebelum pencucian (konsentrat tembaga) dan kristal hasil setelah pencucian dibandingkan dengan difraktogram  $\text{CuFeS}_2$  standar. Tabel 1 menampilkan 5 serapan terbesar difraktogram  $\text{CuFeS}_2$  standar dan perubahan intensitas serapan dibandingkan di antara kedua kristal tersebut.

Berdasarkan hasil perbandingan intensitas sinyal difraktogram sebelum dan setelah pencucian terhadap difraktogram  $\text{CuFeS}_2$  standar dalam Tabel 1 dapat diketahui bahwa terjadi peningkatan intensitas yang relatif tinggi pada kristal hasil pencucian konsentrat tembaga. Intensitas menunjukkan tingkat kemurnian suatu kristal, sehingga dapat diasumsikan bahwa kemurnian  $\text{CuFeS}_2$  semakin besar setelah konsentrat tembaga mengalami pencucian. Hasil analisis AAS menunjukkan kandungan tembaga dalam kristal hasil pencucian adalah sebesar 33,84 %. Komposisi ini hampir mendekati kadar tembaga dalam kalkopirit murni, yakni sebesar 34,50 %.

Tahap selanjutnya kristal hasil pencucian ini dibuat pelet dengan penambahan  $\text{CaCO}_3$  dalam perbandingan berat 9 : 1 ( $\text{CuFeS}_2$  :  $\text{CaCO}_3$ ). Fungsi penambahan  $\text{CaCO}_3$  adalah sebagai perekat supaya saat dilakukan elektrolisis tidak mudah mengalami kerontokan. Untuk tujuan yang sama, pembuatan pelet dilakukan pada tekanan sebesar 20 kN. Berat pelet *ChalcopyCa* yang diperoleh  $\pm 3$  g



**Gambar 3** Kurva perubahan arus terhadap waktu dengan lima variasi arus

setiap pelet. Pelet ini difungsikan sebagai anoda dan katoda platina lembaran sebagai katoda.

#### Penentuan Arus Elektrolisis

Metode elektrolisis yang dipakai adalah arus tetap atau arus terkontrol sebesar 1,5 mA. Kondisi ini berdasarkan hasil optimasi kestabilan arus listrik dalam lima variasi waktu elektrolisis. Variasi kuat arus yang digunakan dalam elektrolisis adalah 1,0 mA; 1,5 mA; 2,0 mA; 2,5 mA dan 3 mA. Alasan tidak digunakan arus yang lebih besar adalah untuk menghindari kerontokan pada pelet anoda. Gambar 3 menunjukkan perubahan arus elektrolisis selama 4 jam (240 menit) pada masing-masing variasi arus.

Standar deviasi dari arus 1,0 mA hingga 3,0 mA berturut-turut adalah 0,09696, 0,11747, 0,21817, 0,28543, dan 0,81263. Semakin besar arus yang digunakan, kestabilan arus makin menurun yang ditandai dengan pembesaran harga standar deviasi. Harga standar deviasi pada arus 1 mA tidak jauh berbeda dengan arus 1,5 mA, atas dasar inilah arus 1,5 mA digunakan dengan harapan laju pelarutan anoda *ChalcopyCa* dapat berjalan lebih cepat.

#### Penentuan Kinetika Reaksi Pelarutan Tembaga dari Anoda *ChalcopyCa* pada Elektrolisis Arus Tetap 1,5 mA

Dalam penelitian ini elektrolisis dilakukan dengan 4 (empat) variasi waktu, yaitu 30, 60, 120, dan 240 menit. *ChalcopyCa* berperan sebagai anoda, sedangkan katoda yang digunakan adalah lempeng platina. Elektrolisis dilakukan dalam medium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M. Mekanisme reaksi yang terjadi selama elektrolisis dijelaskan pada pipiran berikut:

#### Reaksi pada anoda

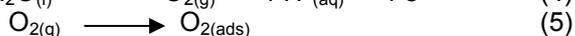
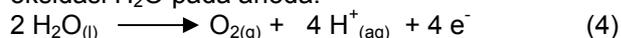
Mekanisme reaksi diawali dengan pelarutan permukaan anoda *ChalcopyCa*. Pelarutan anoda

secara elektrokimia menghasilkan ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  yang terlarut dalam elektrolit dan sulfur yang teradsorpsi pada permukaan anoda menurut reaksi berikut :

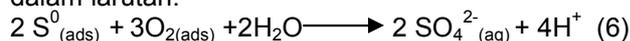


Proses adsorpsi sulfur dapat teramati dengan pembentukan endapan kuning kehijauan pada permukaan anoda.

Keberadaan ion sulfat dalam larutan  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  menyebabkan terjadinya oksidasi pelarut  $\text{H}_2\text{O}$ . Dalam larutan asam konsentrasi  $\text{OH}^-$  adalah sangat kecil sehingga pembentukan gas oksigen terbentuk terutama oleh adanya reaksi oksidasi  $\text{H}_2\text{O}$  pada anoda.

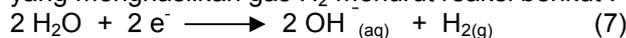


Sulfur hasil oksidasi anoda dioksidasi lebih lanjut secara kimia oleh oksigen di permukaan anoda menjadi ion sulfat yang kemudian larut ke dalam larutan.



#### Reaksi pada katoda

Pada elektroda ini terjadi reduksi pelarut  $\text{H}_2\text{O}$  yang menghasilkan gas  $\text{H}_2$  menurut reaksi berikut :



Ion logam  $\text{Cu}$  dalam larutan akan bergerak ke katoda dan berinteraksi dengan 2 elektron membentuk atom logam (terjadi reduksi pada ion tembaga):



Pada elektroda ini juga terjadi reduksi ion  $\text{H}^+$  yang berasal dari medium asam menghasilkan gas hidrogen :



Penentuan kandungan tembaga yang terlarut selama elektrolisis diketahui dengan pengukuran kandungan tembaga dalam larutan dan jumlah tembaga yang terendapkan pada katoda.

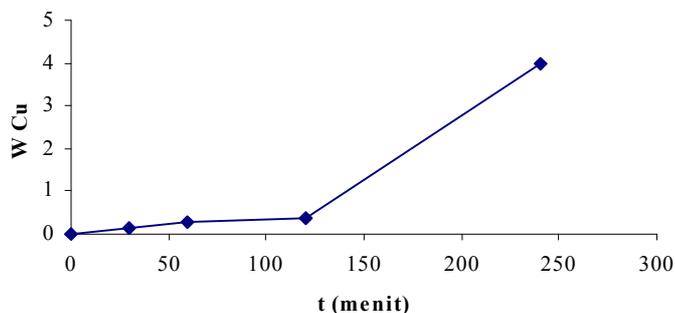
Dari Tabel 2 dapat diketahui bahwa pada elektrolisis 30 menit kandungan tembaga dalam larutan adalah lebih besar daripada dalam katoda. Dalam larutan massa tembaga memiliki kecenderungan untuk tetap yaitu sekitar 0,1 mg, sedangkan pada katoda terjadi kenaikan massa

**Tabel 2** Kandungan tembaga (mg) pada larutan dan katoda terhadap variasi waktu elektrolisis

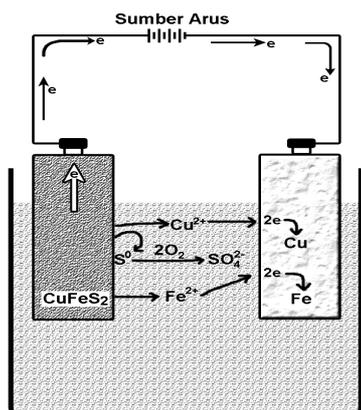
t (menit)	W Cu larutan (mg)	W Cu katoda (mg)	W Cu total (mg)
30	0,1345	0,0138	0,1483
60	0,0998	0,1593	0,2591
120	0,1120	0,2384	0,3504
240	0,1069	3,8640	3,9709

tembaga yang terendapkan seiring dengan lama waktu elektrolisis. Hal ini berhubungan dengan harga  $E^\circ$  (potensial reduksi) ion tembaga sebesar + 0,337 volt, sehingga sebagian besar tembaga yang terlarut memiliki kecenderungan untuk direduksi menjadi logamnya. Secara keseluruhan jumlah tembaga yang terlarut (massa tembaga dalam katoda dan larutan hasil elektrolisis), adalah semakin naik dan terjadi peningkatan yang relatif tinggi pada saat elektrolisis dilakukan selama 240 menit.

Dalam Gambar 4 ditampilkan grafik pelarutan tembaga sebagai fungsi waktu yang menunjukkan bahwa pada elektrolisis selama 30 hingga 120 menit reaksi berjalan lambat untuk kemudian mengalami peningkatan kecepatan reaksi pada elektrolisis 240 menit. Keberadaan lapisan sulfur ( $\text{S}^0$ ) yang teradsorpsi pada permukaan anoda *ChalcopyCa* diperkirakan menghalangi proses pelarutan tembaga sehingga kecepatan pelarutan menjadi lambat. Fenomena terbentuknya fasa intermediet sulfida dalam bentuk lapisan sulfur dapat menjadi faktor yang mempengaruhi pelambatan kinetika reaksi pelarutan kalkopirit. Hal diungkapkan oleh Ammou-Chokroum dkk. [5] bahwa  $\text{S}^0$  pada permukaan kalkopirit mendorong proses pasivasi yang akan menyebabkan penurunan reaktivitas anoda pada titik tertentu. Diungkapkan pula bahwa dalam larutan asam sisi elektroaktif kalkopirit akan diperoleh kembali setelah rentang waktu tertentu. Terdapat kesesuaian antara pernyataan tersebut dengan hasil penelitian yang ditunjukkan dengan terjadinya kenaikan massa tembaga yang terlarut pada elektrolisis 240 menit. Sisi elektroaktif anoda *ChalcopyCa* diperkirakan telah diperoleh kembali dengan teroksidasinya  $\text{S}^0$  menjadi  $\text{SO}_4^{2-}$  menurut persamaan reaksi (6). Usaha untuk mengidentifikasi lapisan sulfur pada permukaan kalkopirit yang pernah dilakukan mengalami kegagalan karena lapisan pasivasinya adalah sangat tipis dan tidak stabil Tshilombo dkk.[6].



**Gambar 4** Grafik pelarutan tembaga terhadap waktu elektrolisis



Gambar 5 Mekanisme pelarutan tembaga

Secara garis besar proses pelarutan tembaga hingga pengendapan tembaga dapat disajikan pada Gambar 5.

Pelarutan permukaan anoda *ChalcopyCa* menghasilkan ion-ion tembaga dan besi yang perlahan berdifusi ke elektrolit. Sebagian dari sulfur yang terbentuk mengalami oksidasi menjadi  $SO_4^{2-}$  yang akan terlarut dalam elektrolit. Dari reaksi oksidasi ini 4 elektron dilepaskan dan akan mengalir melalui rangkaian luar menuju katoda. Kemudian ion-ion tembaga dan besi dalam elektrolit akan menuju katoda, bereaksi dengan elektron di katoda membentuk logamnya. Proses pelarutan dan pengendapan ini memiliki laju reaksi yang berbeda. Dengan membandingkan kandungan tembaga dalam larutan dan katoda (Tabel 2), laju pengendapan tembaga pada katoda lebih cepat daripada laju pelarutan tembaga. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa penentu laju reaksi elektrolisis adalah tahap pelarutan tembaga.

Bentuk persamaan laju reaksi pelarutan tembaga dari anoda *ChalcopyCa* :

$$-\frac{d[CuFeS_2]}{dt} = k[CuFeS_2]^n \quad (10)$$

Harga  $k$  merupakan konstanta laju reaksi dan  $n$  menunjukkan orde reaksi. Persamaan (10) dapat diubah menjadi :

$$-\frac{d[CuFeS_2]}{[CuFeS_2]^n} = k \cdot dt \quad (11)$$

Persamaan diferensial (11) bila diintegrasikan pada orde 0, 1, dan 2 berturut-turut diperoleh kurva hubungan  $[Cu]_t$  vs  $t$ ,  $\ln[Cu]_t$  vs  $t$ , dan  $1/[Cu]_t$  vs  $t$ , dimana dalam penelitian ini berturut turut dikonversikan menjadi  $n_{Cu \text{ sisa}}$  (jumlah mol tembaga sisa yakni jumlah mol tembaga awal dikurangi mol tembaga yang terlarut) vs  $t$ ,  $\ln(n_{Cu \text{ sisa}})$  vs  $t$  dan  $1/(n_{Cu \text{ sisa}})$  vs  $t$  seperti ditampilkan pada Tabel 3. Jumlah tembaga yang terlarut dari anoda merupakan jumlah dari tembaga yang terdapat pada katoda dan larutan. Selain itu ditampilkan variabel yang digunakan dalam penentuan orde reaksi.

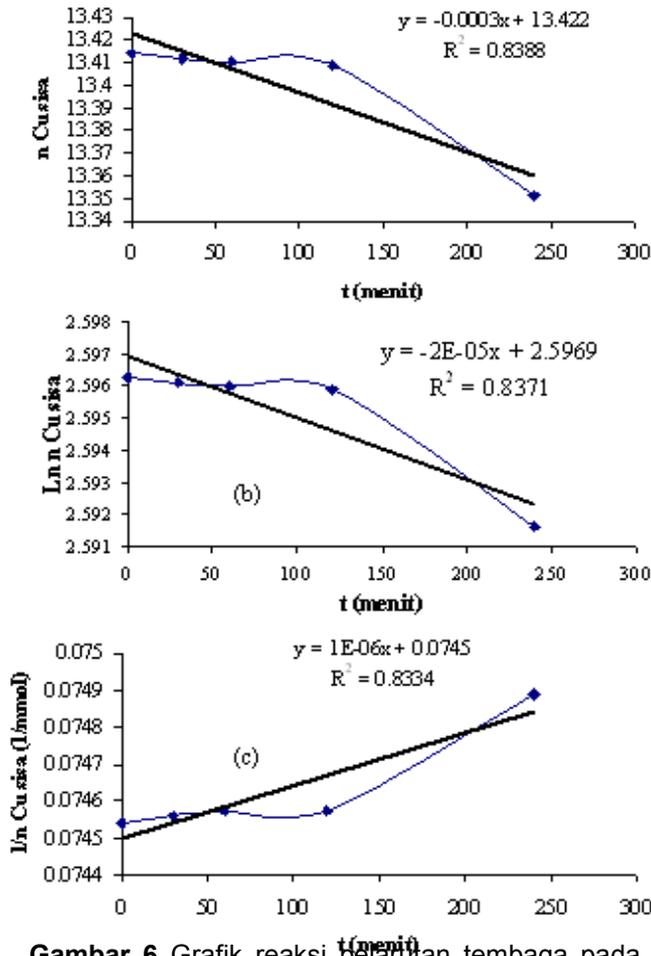
Penentuan orde reaksi pelarutan tembaga didasarkan pada harga koefisien korelasi (R). Kurva dengan linieritas terbaik, yaitu harga R mendekati 1 menunjukkan orde reaksi pelarutan tembaga. Grafik pelarutan tembaga dalam orde 0,1,dan 2 ditampilkan pada Gambar 5 (a), (b), dan (c).

Gambar 6 (a) menunjukkan bahwa pada orde 0 diperoleh persamaan garis  $y = -3.10^{-4} x + 14,4220$  sedangkan pada orde 1 yang ditampilkan dalam gambar 5(b) didapatkan persamaan  $y = -2.10^{-5} x + 2,5969$ . Regresi linier pada orde 2 yang disajikan dalam gambar 5 (c) diperoleh persamaan  $= 1.10^{-6} x + 0,0745$ . Dari ketiga data tersebut diperoleh harga koefisien korelasi yang hampir sama, berturut-turut dari orde 0,1, dan 2 sebesar  $R_0 = 0,91586$ ;  $R_1 = 0,91498$ ; dan  $R_2 = 0,91291$ . Dengan demikian tidak dapat ditentukan reaksi pelarutan tembaga mengikuti orde 0, 1, atau 2. Dari hasil penelusuran pustaka dinyatakan bahwa konsentrasi reaktan dianggap mendekati konstan jika berada pada kondisi berlebih. Dalam pengertian bahwa jumlah reaktan yang bereaksi hanya sebagian kecil. Dari Tabel 2 diketahui bahwa jumlah tembaga yang terlarut maksimum selama elektrolisis, adalah hanya 3,97093 mg waktu elektrolisis 240 menit. Berat tersebut relatif sangat sedikit, bila dibandingkan dengan kadar tembaga mula-mula yaitu sebesar 851,79595 mg. Oleh karena itu konsentrasi tembaga pada anoda dianggap konstan, sehingga dapat dikatakan bahwa reaksi pelarutan tembaga dari anoda *ChalcopyCa* mengikuti orde 0 (nol). Didasarkan pada

Tabel 3 Pelarutan tembaga dari *ChalcopyCa* terhadap waktu elektrolisis

t (menit)	$n_{Cu}$ awal (mmol)	$n_{Cu}$ terlarut (mmol)	$n_{Cu}$ sisa (mmol)	$\ln n_{Cu}$ sisa	$1/n_{Cu}$ sisa
0	13,41411	0	13,41411	2,59630	0,07454
30	13,41411	0,00234	13,41178	2,59613	0,07456
60	13,41411	0,00408	13,41003	2,59600	0,07457
120	13,41411	0,00552	13,40859	2,59590	0,07457
240	13,41411	0,06250	13,35161	2,59164	0,07489

Kandungan Cu dalam anoda sebesar 30,456 % dan berat anoda rata-rata 2796,80833 mg.



**Gambar 6** Grafik reaksi pelarutan tembaga pada orde 0,1, dan 2

persamaan (10), persamaan laju reaksi pelarutan tembaga:

$$-\frac{d[CuFeS_2]}{dt} = k[CuFeS_2]^0 \tag{12}$$

$$-\frac{d[CuFeS_2]}{dt} = k \tag{13}$$

Dari persamaan (11) dapat diketahui bahwa harga konstanta laju reaksi tersebut merupakan nilai slope pada regresi linier orde nol, sehingga diperoleh k sebesar  $3.10^{-4}$  mg/menit atau  $5.10^{-6}$  mg/detik.

**Penentuan Rendemen Faradik**

Efisiensi arus yang biasa disebut sebagai rendemen faradik menunjukkan fraksi arus yang

dipakai dalam pelarutan dan pengendapan tembaga, yaitu perbandingan antara muatan yang digunakan untuk melarutkan maupun mengendapkan tembaga ( $Q_{efektif}$ ) dengan muatan yang dialirkan ( $Q_{aplikasi}$ ). Dari hasil pengamatan arus yang muncul selama elektrolisis dapat ditentukan  $Q_{aplikasi}$ , yaitu jumlah listrik yang digunakan dengan menghitung luas area dibawah kurva  $i$  vs  $t$ . Sedangkan berat tembaga yang terlarut dan terendapkan pada katoda menunjukkan besarnya muatan efektif ( $Q_{efektif}$ ) yang terpakai.

Besarnya  $Q_{efektif}$  anoda ( $Q_{ef,A}$ ) mengikuti persamaan berikut :

$$Q_{ef,A} = \frac{W_{Cu} 2F}{Ar_{Cu}} \tag{13}$$

Persamaan tersebut didasarkan pada reaksi pelarutan tembaga dari *ChalcopyCa* seperti dalam persamaan (3). Pembentukan 1 mol ion tembaga dan besi masing-masing melibatkan pelepasan 2 elektron sehingga 1 mol ion tembaga yang terlarut setara dengan 2 Faraday.

Demikian pula reaksi pengendapan tembaga pada katoda, setiap 1 mol tembaga melibatkan 2 elektron sesuai dengan persamaan (8). Persamaan muatan efektif katoda ( $Q_{ef,K}$ ), menjadi sebagai berikut :

$$Q_{ef,K} = \frac{W_{Cu} 2F}{Ar_{Cu}} \tag{14}$$

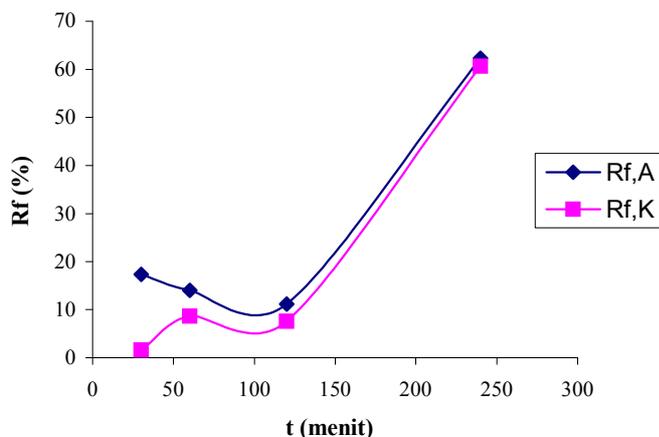
Dari hasil perbandingan  $Q_{efektif}$  dan  $Q_{aplikasi}$  diperoleh harga rendemen faradik sesuai persamaan berikut

$$R_{f,i} = \frac{Q_{efektif,i}}{Q_{aplikasi}} \times 100\% \tag{15}$$

Hasil pengukuran rendemen faradik pelarutan dan pengendapan tembaga ditunjukkan dalam Tabel 4. Fenomena menarik terjadi pada nilai rendemen faradik pada setiap variasi waktu elektrolisis yang ditunjukkan dalam Tabel 4. Pada proses pelarutan tembaga harga rendemen faradik mengalami penurunan dari elektrolisis 30 menit hingga 120 menit untuk selanjutnya mengalami kenaikan yang relatif tinggi menjadi 62,31 % pada saat elektrolisis 240 menit. Fakta ini semakin menguatkan dugaan ada proses pasivasi  $S^0$  pada permukaan anoda

**Tabel 4** Rendemen faradik terhadap variasi waktu elektrolisis

T (menit)	$Q_{ef,A}$	$Q_{ef,K}$	$Q_{ap}$	$R_{f,A}$ (%)	$R_{f,K}$ (%)
30	450,68	41,79	2603,50	17,31	1,60
60	787,35	484,14	5625,50	14,00	8,61
120	1064,96	724,46	9541,50	11,16	7,60
240	12069,13	11744,16	19370,33	62,31	60,63



**Gambar 7** Nilai Rf pelarutan dan pengendapan tembaga terhadap waktu elektrolisis

*ChalcopyCa* yang sifatnya tidak permanen (terjadi pada rentang waktu tertentu). Pada awal elektrolisis (selama 30 menit) dengan harga rendemen faradik relatif lebih besar menunjukkan bahwa efektivitas arus yang digunakan untuk melarutkan tembaga masih relatif tinggi daripada elektrolisis 60 dan 120 menit yang telah mengalami pasivasi  $S^0$ . Pasivasi ini menyebabkan penurunan spesies elektroaktif pada permukaan anoda. Sisi elektroaktif yang terbentuk kembali pada waktu 240 menit ditunjukkan dengan meningkatnya harga rendemen faradik yang diperoleh.

Harga rendemen faradik pengendapan tembaga di katoda cenderung mengalami kenaikan seiring dengan lama waktu elektrolisis. Bahkan pada elektrolisis selama 240 menit mengalami kenaikan yang relatif tinggi menjadi 60,629%. Dalam Gambar 7 ditampilkan perubahan harga rendemen faradik pelarutan dan pengendapan tembaga selama elektrolisis.

Dari Gambar 7 terlihat bahwa nilai Rf pengendapan pada elektrolisis selama 30 menit masih sangat kecil bila dibandingkan dengan Rf pelarutan pada waktu yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa hanya sebagian kecil dari tembaga yang telah terlarut mengalami pengendapan di katoda. Dari perbandingan nilai Rf pelarutan dan pengendapan tembaga dapat diketahui bahwa semakin lama waktu elektrolisis, maka semakin efektif arus yang digunakan untuk mengendapkan tembaga. Persamaan dari kedua proses tersebut adalah adanya kenaikan nilai Rf yang relatif tinggi pada elektrolisis selama 240 menit dengan selisih nilai yang sangat kecil. Fenomena ini menunjukkan bahwa ion tembaga ( $Cu^{2+}$ ) yang terlarut dalam medium  $Na_2SO_4$  0,5 M +  $H_2SO_4$  0,01 M secara simultan dapat diendapkan di katoda.

## KESIMPULAN

1. Fungsionalisasi anoda *ChalcopyCa* dalam medium  $Na_2SO_4$  0,5 M. +  $H_2SO_4$  0,01 M relatif efektif dalam pelarutan sekaligus pengendapan tembaga.
2. Kinetika reaksi pelarutan tembaga dari anoda *ChalcopyCa* mengikuti orde 0 (nol) dengan konstanta laju reaksi sebesar  $5 \cdot 10^{-6}$  mmol/detik.
3. Overall reaksi pelarutan tembaga :  

$$CuFeS_{2(s)} + 4H_2O \longrightarrow$$

$$Cu_{(s)} + Fe_{(s)} + 2S^0 + O_2 + 2OH^- + 2H^+ + 2H_2$$
4. Elektrolisis selama 30, 60, 120, dan 240 menit diperoleh RF pelarutan tembaga berturut-turut sebesar 17,31%; 14,00%; 11,16%; 62,31%; dan RF pengendapan sebesar 1,60%, 8,61%, 7,59%, 60,63%.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis pada kesempatan ini mengucapkan terima kasih pada proyek HB XII yang telah mendanai penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Oxtoby, D.W., Gillis, H.P., dan Norman, H., 1999, *Principles of Modern Chemistry*, edisi 4, Harcourt Inc, New York.
2. Kuncaka, A., Rusdiarso B. dan Basuki K.T., 1997, *Kombinasi Elektro-ekstraksi Untuk Penyediaan Emas, Perak, dan Tembaga Kualitas Fungsi Tinggi dari Konsentrat Tembaga*, Laporan RUT IV, Yogyakarta.
3. Crundwell, F.K., 1998, *J. Hidrometallurgy*, 29, 417-460.
4. Kuncaka A, 2002, *Prospek Pengambilan Tembaga Dari Konsentrat Tembaga Secara Elektrometalurgi Sebagai Proses Pengolahan Konsentrat Tembaga Bebas Emisi Gas  $SO_2$* , Prosiding Seminar Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia, Yogyakarta.
5. Ammou-Chokroum, M., P.K., Sen, dan F. Fouques, 1981, *Electrooxidation of Chalcopyrite in Acid Chloride Medium : Kinetics, Stoichiometry and Reaction Mechanism*. Dalam Lawskowski, J., *Developments in Mineral Processing*, vol. 2, edisi A, Polish Scientific Publisher, Warsawa.
6. Tshilombo, A.F., J. Petersen, dan D.G. Dixon, 2000, *The Influence of Applied Potentials and Temperature on The Electrochemical Response of Chalcopyrite During Bacterial Leaching*, University of Columbia, Toronto.