



STUDI *RECOVERY* TEMBAGA DARI LIMBAH ELEKTROLIT PEMURNIAN PERAK MENGGUNAKAN PROSES EKSTRAKSI PELARUT-*ELECTROWINNING* DENGAN MEXTRAL 5640H SEBAGAI EKSTRAKTAN

Muhammad Wildanil Fathoni* dan M. Zaki Mubarak

Program Studi Teknik Metalurgi, FTSM-ITB

Jl. Ganesa 10, Bandung, 40312

E-mail: *wildan.alfathoni@gmail.com

Masuk Tanggal : 18-08-2016, revisi tanggal : 13-03-2017, diterima untuk diterbitkan tanggal 28-04-2017

Intisari

Penelitian mengenai *recovery* logam berharga dari limbah cair telah banyak dilakukan. Salah satu caranya adalah melalui proses ekstraksi pelarut – *electrowinning*. Dalam *paper* ini didiskusikan proses *recovery* tembaga dari limbah elektrolit *electrorefining* perak dengan proses ekstraksi pelarut, *stripping* dan *electrowinning*. Serangkaian percobaan ekstraksi pelarut tembaga dengan Mextral 5640H dilakukan terhadap dua jenis sampel larutan limbah elektrolit. Sampel pertama merupakan limbah elektrolit *electrorefining* perak dengan matriks nitrat tanpa pengolahan terlebih dahulu, sementara sampel kedua merupakan limbah elektrolit yang sudah mengalami proses pengendapan perak dengan penambahan garam klorida sehingga mempunyai matriks klorida. Percobaan ekstraksi pelarut dengan menggunakan sampel pertama tidak memberikan ekstraksi tembaga yang memadai dan tidak selektif terhadap perak, dimana dengan menggunakan konsentrasi ekstrak 15% (v/v) ko-ekstraksi Ag mencapai 10%, sementara ekstraksi Cu hanya 32%. Percobaan ekstraksi pelarut dengan menggunakan sampel limbah elektrolit kedua mencapai ekstraksi Cu tertinggi sebesar 97% yang diperoleh pada konsentrasi ekstrak 25% (v/v), pH kesetimbangan 2, nisbah volume organik/aqueous (O/A) 2/1 dan temperatur 25 °C. Hasil analisis menunjukkan bahwa proses ekstraksi Cu dalam larutan klorida dengan Mextral 5640H bersifat eksotermis dengan nilai ΔH sebesar -2,97 kJ/mol. *Recovery* proses *stripping* Cu tertinggi yang diperoleh sebesar 87,1% yaitu pada konsentrasi asam sulfat 200 gpl, nisbah O/A 2/1 dan temperatur 46 °C dengan konsentrasi tembaga dalam larutan hasil *stripping* mencapai 50 gpl. Efisiensi arus proses *electrowinning* sebesar 98,7%, dengan tegangan sel 2,4 volt dan konsumsi energi listrik 2077 kWh/ton-tembaga.

Kata Kunci: Limbah elektrolit perak, tembaga, ekstraksi pelarut, mextral 5640H

Abstract

Numerous investigations have been done for valuable metals recovery from liquid waste. One of the methods that has been used is solvent extraction – *electrowinning*. In this paper, copper recovery from spent electrolyte of silver *electrorefining* by solvent extraction, *stripping* and *electrowinning* is discussed. A series of copper solvent extraction experiments using Mextral 5640H were conducted on two types of spent electrolyte samples. The first sample is spent electrolyte of silver *electrorefining* without treatment and has nitrate matrix, while the second one is the spent electrolyte that has undergone silver deposition process by chloride salt addition, thus has a chloride matrix. The solvent extraction experiments by using the first spent electrolyte sample did not result in adequate copper extraction and was not selective to silver. By using 15% (v/v) Mextral 5640H, co-extraction of silver reached 10%, while extracted copper was only 31%. Solvent extraction tests with the second spent electrolyte sample resulted in the highest copper extraction of 97% at 25% (v/v) Mextral 5640H, equilibrium pH 2, O/A ratio 2/1 and temperature 25 °C. The analysis revealed that copper extraction in chloride solution by Mextral 5640H is an exothermic process with ΔH value of -2,97 kJ/mole. The highest recovery of *stripping* process was 87.1% obtained at 200 g/L sulfuric acid, O/A ratio 2/1 and temperature 46 °C with copper concentration in aqueous solution of 50 g/L. Current efficiency of *electrowinning* process was 98.7%, with cell voltage of 2.4 volt and electrical energy consumption of 2077 kWh/ton of copper.

Keywords: Silver spent electrolyte, copper, solvent extraction, mextral 5640H

1. PENDAHULUAN

Dalam proses *electrorefining* perak, logam-logam yang terkandung dalam *dore* yang lebih mulia dari perak (seperti emas, platina dan palladium) tidak ikut larut dan terkumpul di kantong anoda sebagai *anode slime* (lumpur anoda). Sementara, logam-logam yang kurang mulia seperti tembaga, timbal, seng, besi dan nikel akan ikut larut dan terakumulasi di elektrolit. *Dore* adalah paduan emas-perak dan impurities yang merupakan produk peleburan hasil proses *electrowinning* dan/atau sementasi emas-perak di pabrik-pabrik pengolahan bijih emas. Untuk *base metals impurities* yang cukup mulia, khususnya tembaga, apabila kandungannya dalam *dore* cukup tinggi, maka logam ini akan terakumulasi dalam elektrolit dan kemungkinan dapat ikut mengendap bersama-sama perak sehingga kemurnian produk kristal perak menjadi turun. Untuk mencegah co-deposisi tembaga ini, apabila kandungan tembaga dalam elektrolit sudah mendekati ambang batas, larutan elektrolit harus di-*bleeding* (dikeluarkan sebagian) dari sel elektrolisis dan diganti dengan elektrolit yang baru.

Tingginya kandungan *base metal impurities* (Cu, Pb, Zn) dalam *dore* yang berasal dari perusahaan tambang tertentu (khususnya yang menerapkan Proses Merrill Crowe) menyebabkan elektrolit proses *electrorefining* perak menjadi cepat kotor dan perlu penanganan lebih baik^[1]. Terdapat potensi untuk *recovery base metals*, khususnya tembaga dalam *spent electrolyte* pada pabrik *electrorefining* perak sebagai *by product*. Proses *recovery* perak ini dapat dilakukan sekaligus untuk mendaur ulang air agar dapat dipakai kembali untuk mempersiapkan elektrolit pada proses berikutnya. *Recovery* tembaga dari *spent electrolyte* perak yang dilakukan juga akan menurunkan beban unit pengolahan limbah (menurunkan volume limbah dan kebutuhan NaOH untuk mempresipitasi Cu terlarut).

Salah satu cara untuk menurunkan kadar pengotor dalam elektrolit, khususnya tembaga, selain dengan pengenceran dan pengendapan dengan presipitasi kimia, adalah dengan menggunakan proses ekstraksi pelarut (SX). Ekstraksi pelarut merupakan proses pemisahan satu logam dengan logam-logam lainnya dengan memanfaatkan perbedaan sifat kelarutan logam-logam tersebut dalam pelarut organik tertentu. Proses pemisahan logam dengan ekstraksi pelarut ini dilakukan dengan mengontakkan dua fasa cair, yaitu fasa *aqueous*

yang mengandung logam-logam terlarut dan fasa organik yang saling tidak larut agar logam yang akan dipisahkan akan terdistribusi pada 2 fasa yang berbeda; salah satu logam masuk ke dalam fasa organik dan logam-logam lainnya tetap berada dalam fasa *aqueous*^[2].

Ekstraksi pelarut tembaga dalam larutan asam sulfat telah banyak dilakukan dalam skala industri yaitu pada proses ekstraksi tembaga dari bijih tembaga oksida atau sulfida sekunder (kalkosit, kovelit) dengan metode pelindian-ekstraksi pelarut-*electrowinning*^[3-6]. Ekstraktan organik yang banyak digunakan pada proses ekstraksi pelarut tembaga adalah LIX 84-I dari jenis ketoxim, Acorga M5640 dari jenis aldoxim, dan LIX 984N dari jenis campuran aldoxime-ketoxime^[7-8]. Ekstraktan-ekstraktan tersebut telah banyak digunakan khususnya dalam matriks sulfat dan juga telah dicoba dalam matriks klorida maupun nitrat. Dilaporkan bahwa LIX 622N dan Acorga M5640, serta *modified ketoxime*, LIX 84-I plus TDA, jauh lebih sensitif terhadap degradasi akibat keberadaan nitrat dibandingkan *non-modified reagents* seperti LIX 984N dan LIX 84-I^[8]. Beberapa tahun setelah ICI meluncurkan Acorga, Kopper Chemical Industry Co. Ltd. meluncurkan seri Mextral, sesama ekstraktan berbasis aldoxime, di mana salah satu seri Mextral yang digunakan untuk ekstraksi tembaga adalah Mextral 5640H. Mextral 5640H merupakan ekstraktan yang memiliki gugus aktif sama dengan Acorga M5640, keduanya berasal dari jenis ketoxime. Sampai saat ini belum banyak penelitian mengenai ekstraktan Mextral 5640H.

Pada tulisan ini didiskusikan hasil penelitian *recovery* tembaga dari *spent electrolyte* proses *electrorefining* perak dengan ekstraksi pelarut menggunakan Mextral 5640H. Tembaga yang sudah dipisahkan ke dalam fasa organik kemudian di-*recovery* melalui proses *stripping* dan *electrowinning*.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

A. Karakterisasi Sampel Limbah

Digunakan dua jenis sampel limbah elektrolit pemurnian perak yang diterima dari industri. Sampel pertama (selanjutnya disebut Sampel A) merupakan limbah elektrolit dengan matriks nitrat tanpa pengolahan terlebih dahulu, sementara sampel kedua (selanjutnya disebut Sampel B) merupakan limbah elektrolit yang sudah mengalami proses pengendapan perak dengan penambahan garam klorida sehingga mempunyai matriks klorida. Komposisi kimia kedua jenis sampel cairan limbah dianalisis

dengan AAS (*atomic absorption spectrophotometer*) dan hasilnya disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisa komposisi kimia larutan Sampel A dan Sampel B dengan menggunakan AAS

Senyawa	Konsentrasi (gpl)	
	Sampel A	Sampel B
Cu	19,7	20,78
Ni	0,17	0,23
Pb	1,1	1,51
Zn	2	2,22
Ag	281	0,015
Fe	0,302	0,340

Terlihat bahwa konsentrasi Ag dalam sampel larutan A jauh lebih tinggi dibandingkan konsentrasi Ag dalam sampel larutan B, sementara konsentrasi logam-logam lainnya, termasuk tembaga, tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Sebagaimana telah dikemukakan sebelumnya, sampel larutan A adalah larutan limbah “*as received*” dari proses *electrorefining* perak yang dilakukan dalam larutan nitrat, yang belum mengalami proses pengendapan perak dengan penambahan garam klorida.

B. Persiapan Ekstraktan Organik

Ekstraktan organik yang digunakan adalah Mextral 5640H dan sebagai pengencernya (*diluent*) digunakan Escaid 110. Perbandingan antara ekstraktan dan pengencernya (v/v) menjadi salah satu variabel percobaan SX. Sebelum digunakan, dilakukan proses pemurnian larutan *diluent* untuk menghindari perubahan kejernihan larutan *aqueous* setelah proses ekstraksi. Pemurnian dilakukan dengan mengaduk Escaid 110 bersama air suling pada pH 1-2 selama ± 15 menit dengan pengaduk mekanik. Selanjutnya larutan organik dan larutan *aqueous* dipisahkan berdasarkan perbedaan berat jenisnya dengan menggunakan corong pemisah.

C. Percobaan Ekstraksi pelarut

Percobaan ekstraksi pelarut dilakukan dalam sebuah gelas kimia berukuran 250 ml. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan pengaduk mekanik. Pengaturan pH dilakukan dengan penambahan NaOH 10M dan/atau HNO₃ 10M secara perlahan menggunakan pipet tetes hingga pH larutan mencapai nilai yang diinginkan. Pengukuran pH dilakukan secara berkala setiap penambahan asam atau basa.

Setelah dicapai pH yang diinginkan, diberikan waktu beberapa menit untuk memastikan kesetimbangan telah tercapai. Pada percobaan di atas temperatur kamar, pemanasan dilakukan dengan menggunakan sebuah *hot plate* yang dapat diatur temperaturnya. Untuk memisahkan fasa organik dan fasa *aqueous* hasil percobaan digunakan corong pemisah berukuran 125 ml.

Rangkaian percobaan SX dilakukan kepada kedua jenis sampel larutan limbah pemurnian perak. Variabel yang digunakan yaitu pH kesetimbangan, konsentrasi ekstraktan (v/v), nisbah O/A (perbandingan fasa organik dengan fasa *aqueous*), dan temperatur. Variasi pH pada sampel larutan B dilakukan pada rentang 0,1 sampai 2 dengan konsentrasi ekstraktan 25%, nisbah O/A 1/1, dan temperatur kamar (25 °C). Variasi nisbah O/A dilakukan dengan konsentrasi ekstraktan 25% dan temperatur 25 °C. Percobaan dilakukan pada dua kondisi pH yang berbeda. Kondisi pertama dilakukan dengan pengaturan pH kesetimbangan menjadi 2 dengan variasi nisbah O/A sebesar 1/2, 1/1 dan 2/1. Kondisi kedua, percobaan dilakukan pada pH dimana larutan limbah diterima dari industri (hanya dilakukan pengadukan tanpa penambahan asam atau pun basa) dengan variasi nisbah O/A 1/5, 1/2, 1/1, 2/1 dan 5/1. Selain digunakan untuk mempelajari pengaruh nisbah volume O/A terhadap ekstraksi logam, percobaan dengan variasi O/A juga digunakan untuk mengkonstruksi diagram McCabe-Thiele. Variasi konsentrasi ekstraktan dilakukan pada 15%, 20% dan 25% (v/v) dengan pH kesetimbangan 2, nisbah O/A 2/1 dan temperatur 25 °C. Variasi temperatur dilakukan pada 25, 38 dan 48 °C, dengan konsentrasi ekstraktan 25% (v/v) dan nisbah O/A 2/1.

D. Percobaan Stripping

Percobaan *stripping* dilakukan dalam gelas kimia berukuran 100 ml. Percobaan dilakukan dengan cara mencampurkan larutan organik hasil ekstraksi dengan larutan *aqueous* berupa larutan tembaga sulfat dengan kadar tembaga 35 gpl. Komposisi larutan untuk *stripping* ini mengacu pada konsentrasi tembaga dalam *spent electrolyte electrowinning* Cu yang biasa digunakan di industri dan agar diperoleh larutan hasil *stripping* dengan konsentrasi Cu sekitar 50 gpl. Pemanasan dilakukan dengan menggunakan *hot plate* yang dapat diatur temperaturnya. Pengadukan dilakukan selama 20 menit dengan menggunakan pengaduk mekanik. Proses pemisahan fasa dilakukan dengan cara yang sama dengan percobaan

ekstraksi pelarut, yaitu dengan menggunakan corong pemisah berukuran 125 ml.

Fasa organik yang digunakan dalam percobaan merupakan larutan organik hasil percobaan ekstraksi dengan konsentrasi tembaga dalam fasa organik sebesar 9,99 gpl. Variabel yang digunakan pada percobaan *stripping* yaitu konsentrasi asam, nisbah O/A, dan temperatur. Variasi konsentrasi asam sulfat dilakukan pada 150 gpl, 175 gpl, 200 gpl 250 gpl dan 300 gpl dengan nisbah O/A 1/1 dan temperatur 25 °C. Variasi nisbah O/A dilakukan pada nisbah O/A 1/1; 1,5/1 dan 2/1 dengan konsentrasi asam 200 gpl dan temperatur 25 °C. Variasi temperatur dilakukan pada 25 dan 40 °C dengan konsentrasi asam 200 gpl dan nisbah O/A 2/1.

E. Percobaan *Electrowinning*

Percobaan *electrowinning* dilakukan dalam gelas kimia 500 ml, dengan volume larutan elektrolit 400 ml. Larutan elektrolit yang digunakan memiliki konsentrasi Cu 50 gpl dan asam sulfat 140 gpl, sesuai dengan komposisi larutan hasil proses *stripping* larutan organik pada kondisi terbaik dari percobaan sebelumnya. Katoda yang digunakan adalah *stainless steel* (SS) 304 dengan anoda paduan timbal berukuran 6 cm x 10 cm. Luas permukaan aktif katoda yang digunakan untuk proses pengendapan tembaga sebesar 4,5 cm x 5 cm dan hanya satu sisi permukaan. Permukaan katoda yang tidak digunakan dilapisi *dextone auto sealer* agar tidak terjadi proses pengendapan Cu pada permukaan ini. Rapat arus yang digunakan dalam percobaan sebesar 200 A/m² yang diberikan dengan menggunakan SANFIX SP-305E DC *power supply*. Tegangan terbaca pada *rectifier* adalah 2,4 V.

3. HASIL DAN DISKUSI

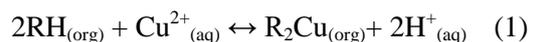
A. Hasil Percobaan Ekstraksi Pelarut dengan Sampel Larutan A

Setelah dilakukan beberapa kali percobaan, didapatkan bahwa percobaan dengan sampel larutan A tidak bisa dilanjutkan karena terbentuk endapan saat pH-nya dinaikkan dengan penambahan NaOH. Kemungkinan endapan yang berwarna putih tersebut adalah AgOH. AgOH memiliki nilai konstanta pengendapan yang sangat rendah, yaitu sebesar 2×10^{-8} pada temperatur 25 °C^[9]. Saat penambahan NaOH, pH lokal menjadi tinggi dan menyebabkan AgOH mengendap. Karena konsentrasi Ag dalam larutan sangat tinggi (yaitu 281 gpl), endapan yang terbentuk

menjadi sulit larut kembali meskipun pH larutan masih sangat rendah (<1). Percobaan ekstraksi pelarut dengan menggunakan sampel larutan A tidak memberikan ekstraksi tembaga yang memadai dan tidak selektif terhadap perak, dimana dengan menggunakan konsentrasi ekstraktan 15% (v/v) ko-ekstraksi Ag mencapai 10%, sementara ekstraksi Cu hanya 32%. Selain itu, percobaan dengan konsentrasi ekstraktan 25% (v/v) menyebabkan larutan organik yang terbentuk sangat kental dan terbentuk gumpalan padat. Secara umum semakin tinggi konsentrasi ekstraktan, semakin tinggi pula kekentalan dari fasa organik. Dengan tingginya massa logam perak yang ikut terekstraksi dan membentuk senyawa kompleks, kekentalan dari fasa organik pun turut meningkat. Sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 1, konsentrasi Ag dalam sampel larutan A sangat tinggi yaitu 281 gpl sehingga menyebabkan ko-ekstraksi Ag yang berkontribusi pada kekentalan dan penggumpalan dalam fasa organik.

B. Hasil Percobaan Ekstraksi Pelarut dengan Sampel Larutan B

Percobaan SX untuk *recovery* Cu selanjutnya difokuskan pada sampel larutan B. Ekstraksi tembaga dengan Mextral 5640H melibatkan reaksi pembentukan senyawa (*chelation*) melalui proses pertukaran kation. Saat proses ekstraksi terjadi, setiap mol kation Cu²⁺ akan ditukar dengan ion H⁺ sesuai dengan reaksi berikut^[6]:



dimana R adalah bentuk umum senyawa organik dalam ekstraktan.

Nilai persen ekstraksi (%E) dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\%E_A = \frac{w-w_1}{w} \cdot X 100\% \quad (2)$$

dimana w adalah berat awal logam A dalam fasa *aqueous* dan w₁ adalah berat akhir logam A dalam fasa *aqueous*.

Selain persen ekstraksi, ditentukan juga nilai koefisien distribusi (D) yaitu perbandingan konsentrasi logam dalam fasa organik terhadap konsentrasi logam dalam fasa *aqueous*:

$$D_A = \frac{\text{konsentrasi logam A dalam fasa organik}}{\text{konsentrasi logam A dalam fasa aqueous}} = \frac{(w-w_1)/O}{w_1/A}$$

Berdasarkan harga D untuk dua logam, selanjutnya ditentukan faktor pemisahan, misalnya faktor pemisahan logam A dan logam B dihitung dengan persamaan berikut:

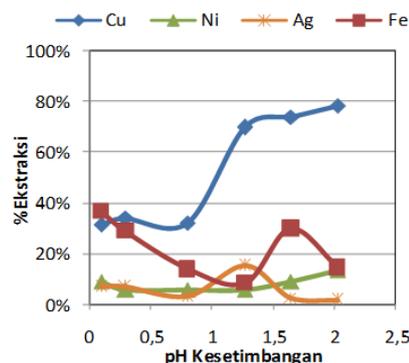
$$\beta_{A-B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (4)$$

dengan D_A dan D_B masing-masing adalah nilai koefisien distribusi logam A dan logam B.

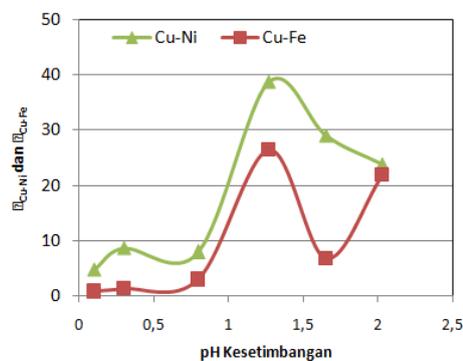
C. Pengaruh pH Kesetimbangan terhadap Persen Ekstraksi

Profil antara persen ekstraksi logam Cu, Ni, Ag dan Fe terhadap pH kesetimbangan pada konsentrasi ekstrak 25% (v/v), nisbah O/A 1/1, temperatur 25 °C ditunjukkan pada Gambar 1. Terlihat bahwa peningkatan pH kesetimbangan meningkatkan ekstraksi tembaga, dimana persen ekstraksi Cu tertinggi diperoleh pada pH kesetimbangan 2 yaitu sebesar 78%. Hasil percobaan dan analisis menunjukkan bahwa jumlah Pb dalam fasa *aqueous* khususnya pada pH yang rendah (0,5-1,5), mengalami peningkatan sebesar 20-35% dibandingkan jumlah awalnya dalam sampel larutan limbah dan kembali mendekati jumlah asalnya pada pH 2. Hal yang sama didapatkan pada jumlah Zn pada fasa *aqueous* yang meningkat sebesar 19% dibandingkan jumlah awalnya dalam sampel larutan limbah. Peningkatan jumlah Pb dan Zn dalam larutan *aqueous* setelah SX kemungkinan karena ekstrak atau *diluents* yang digunakan mengandung Pb dan Zn. Pada rentang pH yang diuji, Pb dan Zn lebih stabil berada pada fasa *aqueous* dibandingkan pada fasa organik, sehingga Pb dan Zn yang berada pada fasa organik masuk ke fasa *aqueous* yang mengakibatkan meningkatnya konsentrasi Pb dan Zn dalam fasa *aqueous*. Bila data konsentrasi Pb dan Zn dalam larutan *aqueous* setelah SX dimasukkan ke persamaan (2) maka akan menghasilkan persen ekstraksi yang negatif. Namun demikian, karena konsentrasi kedua logam ini dalam sampel larutan limbah cukup rendah, maka peningkatan jumlah Pb dan Zn dalam larutan *raffinate* (larutan *aqueous* setelah SX) tidak akan memberikan dampak yang signifikan bila larutan *raffinate* dipakai kembali untuk preparasi elektrolit pemurnian perak. Sebagaimana diketahui, Pb dan Zn kurang mulia dibandingkan dengan Ag sehingga pada konsentrasi yang rendah tidak akan ikut terdepositasi bersama-sama dengan Ag dan menurunkan kemurnian produk.

Hasil percobaan dengan variasi pH menunjukkan ko-ekstraksi Ag dalam fasa organik pada rentang pH yang diuji cukup rendah (2-15%). Pada pH kesetimbangan 2, ko-ekstraksi Ag hanya 2%. Karena konsentrasi awal Ag dalam larutan sampel B sudah sangat rendah (yaitu 0,015 gpl), konsentrasi Ag dalam fasa organik juga sangat rendah yang tidak akan berpengaruh signifikan terhadap kemurnian Cu saat larutan organik di-*stripping* dan Cu di-*recovery* dengan elektrowinning. Logam pengotor yang cukup banyak ikut terekstraksi ke dalam fasa organik adalah Ni dan Fe. Nilai faktor pemisahan (β) Cu terhadap Fe dan Ni ditunjukkan pada Gambar 2. Nilai β tertinggi baik β_{Cu-Ni} maupun β_{Cu-Fe} diperoleh pada pH 1,27. Meskipun nilai β_{Cu-Fe} cukup rendah, namun total ekstraksi Fe pada pH 2 masih di bawah 500 ppm dan lebih rendah dari ambang batas konsentrasi Fe untuk proses *electrowinning* Cu^[10]. Oleh karena itu, pada percobaan selanjutnya dengan variasi nisbah O/A, konsentrasi ekstrak, dan temperatur, digunakan pH kesetimbangan 2 yang menghasilkan ekstraksi Cu tertinggi.



Gambar 1. Persen ekstraksi Cu, Ni, Ag, dan Fe sebagai fungsi pH kesetimbangan (konsentrasi ekstrak 25% (v/v), nisbah O/A 1/1, temperatur 25 °C)



Gambar 2. Grafik nilai β_{Cu-Ni} dan β_{Cu-Fe} terhadap Ph (konsentrasi ekstrak 25% (v/v), nisbah O/A 1/1, temperatur 25 °C)

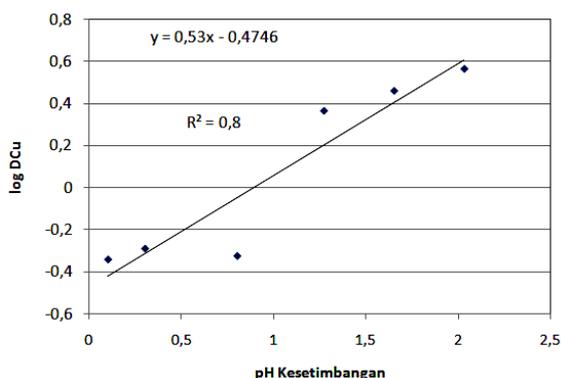
Secara umum reaksi ekstraksi pelarut kation logam M^{z+} dapat dinyatakan sebagai berikut:



dimana a menyatakan fasa aqueous, o menyatakan fasa organik, M^{z+} adalah kation logam M, HA adalah senyawa ekstraktan, A^- bentuk ion ekstraktan di dalam fasa organik, $MA_{2-(n+x)}HA$ adalah senyawa kompleks yang terbentuk antara logam dengan senyawa organik, z adalah muatan ion logam yang terekstraksi, x dan n masing-masing adalah koefisien reaksi ekstraktan. Dari persamaan (5) dapat diturunkan persamaan logaritmik sebagai berikut:

$$\log D_M - (z-x) \text{pH} = \log K_E + (z+n) \log (HA_o) + x \log (A^-_o) \quad (6)$$

dimana D_M adalah koefisien distribusi logam, dan K_E adalah konstanta keseimbangan proses ekstraksi pelarut. Bila dilakukan pengaluran antara $\log D_M$ terhadap pH kesetimbangan, maka akan diperoleh garis lurus dengan nilai gradiennya menunjukkan jumlah mol ion H^+ yang dilepaskan pada saat proses ekstraksi logam. Berdasarkan hasil pengaluran $\log D_{Cu}$ terhadap pH kesetimbangan, diperoleh garis lurus ($R^2 = 0,877$) dengan gradien 0,53 seperti dapat dilihat pada Gambar 3 yang mengindikasikan bahwa jumlah mol ion H^+ yang dilepas saat proses ekstraksi Cu adalah sebesar 0,53 mol per mol Cu.



Gambar 3. Pengaluran nilai $\log D_{Cu}$ terhadap pH kesetimbangan

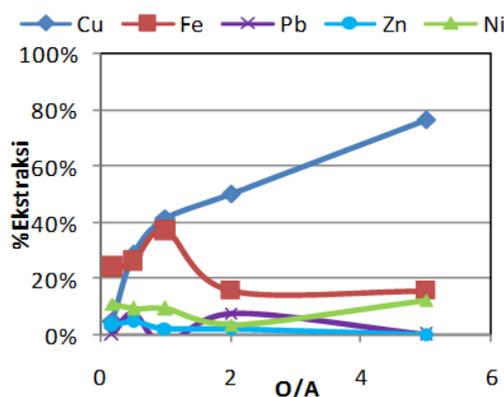
D. Pengaruh Nisbah Fasa terhadap Persen Ekstraksi

Percobaan dilakukan dengan variasi O/A 1/2, 1/1, dan 2/1, dengan konsentrasi ekstraktan 25% (v/v), pH 2, dan temperatur 25 °C. Hasil percobaan menunjukkan bahwa semakin tinggi nisbah volume fasa organik terhadap volume fasa *aqueous* (O/A), semakin tinggi pula ekstraksi tembaga yang dihasilkan. Persen

ekstraksi dan nilai koefisien distribusi untuk logam Cu, Fe, Ni, Pb dan Zn ditunjukkan pada Tabel 2. Data pada nisbah fasa 1/2 tidak dapat digunakan karena pada kondisi ini, pada fasa organik terbentuk endapan dan pada Tabel 2 diberi notasi NA (*not available*). Nilai %ekstraksi Pb negatif karena konsentrasi Pb dalam fasa *aqueous* lebih tinggi dibandingkan konsentrasi awal Pb dalam larutan sampel limbah sehingga bila digunakan persamaan (2), maka diperoleh persen ekstraksi dan koefisien distribusi Pb yang negatif. Pada Tabel 2, nilai persen ekstraksi dan koefisien distribusi Pb masing-masing diberikan notasi NA. Sebagaimana telah dikemukakan sebelumnya, terjadi peningkatan konsentrasi Pb dalam larutan *aqueous* setelah SX kemungkinan karena ekstraktan organik atau diluen (Escaid 110) yang digunakan mengandung Pb. Ekstraksi Cu tertinggi didapat pada nisbah O/A 2/1 yaitu 97%. Nilai faktor pemisahan Cu terhadap Fe dan Ni juga semakin meningkat pada nisbah fasa yang lebih tinggi.

Tabel 2. Nilai persen ekstraksi dan koefisien distribusi Cu, Fe, Ni, Pb dan Zn pada berbagai nisbah fasa (pH 2, konsentrasi ekstraktan 25% (v/v), temperatur 25 °C)

O/A	%ekstraksi					D				
	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1	78%	13%	0%	NA	2%	3,64	0,15	0,00	NA	0,02
2	97%	7%	8%	NA	13%	19,07	0,04	0,04	NA	0,07

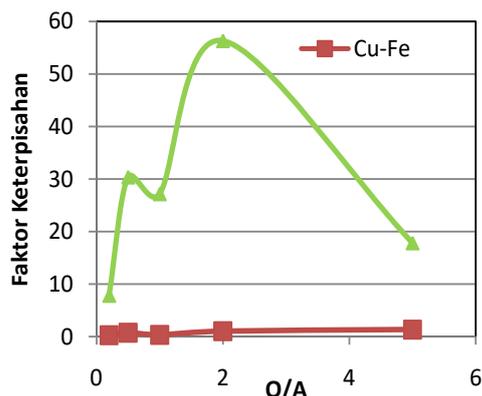


Gambar 4. Grafik persen ekstraksi Cu, Fe, Ni, Zn, dan Pb terhadap nisbah fasa pada pH ±0,8 (pH *as received* pada larutan sampel limbah B)

Kecenderungan yang sama ditunjukkan pada hasil percobaan SX dengan larutan limbah B yang tidak diatur pH-nya (*as received* dari industri dengan pH ±0,8) dimana semakin tinggi nisbah O/A maka semakin tinggi pula

nilai persen ekstraksi tembaga yang dihasilkan. Gambar 4 menunjukkan persen ekstraksi Cu, Fe, Ni, Pb, dan Zn pada berbagai nisbah O/A dengan pH ±0,8. Ekstraksi Cu tertinggi pada percobaan dengan variasi O/A pada pH ±0,8 yaitu 77% yang diperoleh pada nisbah O/A 5/1.

Meskipun peningkatan nisbah O/A meningkatkan ekstraksi Cu, namun dengan meningkatnya nisbah O/A kemungkinan terjadinya ko-ekstraksi logam lain juga semakin meningkat. Selain itu, nisbah O/A yang tinggi juga tidak menguntungkan karena penggunaan ekstraktan dan kebutuhan volume reaktor menjadi lebih besar. Gambar 5 menunjukkan nilai dari β_{Cu-Fe} dan β_{Cu-Ni} sebagai fungsi nisbah O/A. Nilai β_{Cu-Fe} tertinggi didapat pada nisbah O/A 5/1, sementara nilai β_{Cu-Ni} tertinggi didapat pada nisbah O/A 2/1. Berdasarkan hasil percobaan dengan variasi nisbah O/A, kondisi terbaik diperoleh pada nisbah O/A = 2/1. Oleh karena itu, percobaan selanjutnya dengan variasi konsentrasi ekstraktan dan temperatur dilakukan pada nisbah O/A = 2/1.

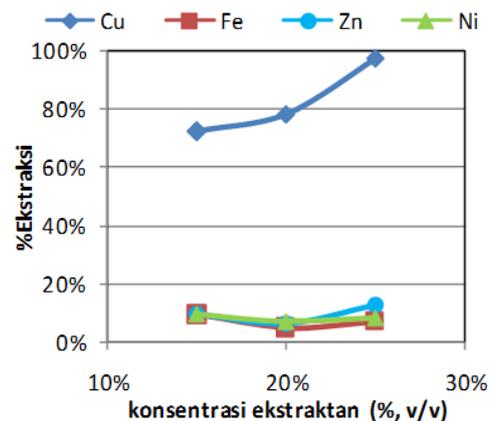


Gambar 5. Grafik β_{Cu-Fe} dan β_{Cu-Ni} terhadap nisbah O/A

E. Pengaruh Konsentrasi Ekstraktan terhadap Persen Ekstraksi Logam

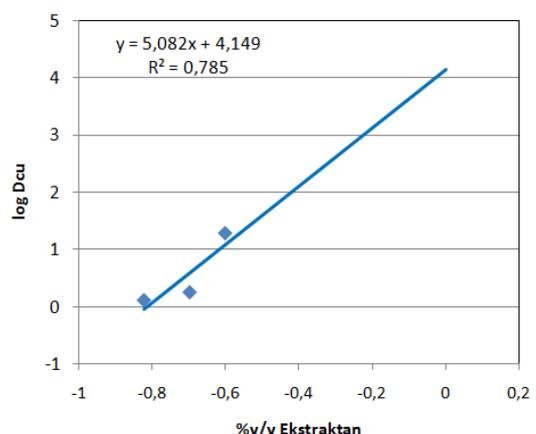
Hasil percobaan menunjukkan bahwa konsentrasi ekstraktan terbaik diperoleh pada 25% (v/v). Semakin tinggi konsentrasi ekstraktan, ekstraksi Cu yang diperoleh juga semakin tinggi. Gambar 6 menunjukkan profil persen ekstraksi Cu, Fe, Ni dan Zn sebagai fungsi konsentrasi ekstraktan pada pH 2. Ko-ekstraksi Fe dan Ni tidak terlalu dipengaruhi oleh konsentrasi ekstraktan sehingga penggunaan konsentrasi ekstraktan yang tinggi dapat digunakan. Namun demikian, konsentrasi ekstraktan yang terlalu tinggi mengakibatkan kekentalan senyawa organik meningkat yang mengurangi kemampuan alir (fluiditas)

ekstraktan selain juga konsumsi ekstraktan menjadi lebih tinggi.



Gambar 6. Persen ekstraksi Cu, Fe, Ni dan Zn sebagai fungsi konsentrasi ekstraktan (pH kesetimbangan 2)

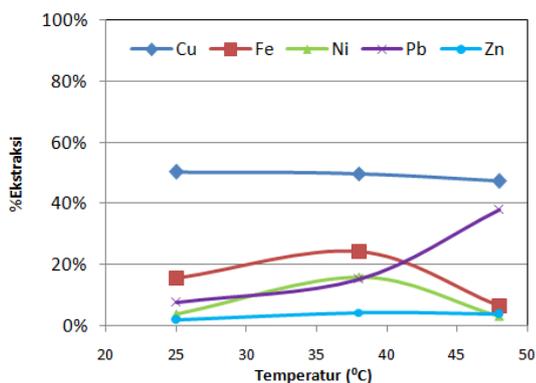
Untuk mengetahui jumlah mol ekstraktan yang bereaksi dengan satu mol ion logam tembaga, data $\log D_{Cu}$ dialurkan terhadap \log konsentrasi ekstraktan. Hasil pengaluran tersebut ditunjukkan pada Gambar 7. Hasil pengaluran cenderung menghasilkan garis lurus dengan gradien mendekati 5. Hal ini mengindikasikan bahwa setiap 1 mol ion tembaga bereaksi dengan 5 mol ekstraktan untuk membentuk senyawa kompleks R-Cu. Jika data jumlah mol ion hidrogen yang dilepaskan (dari perhitungan sebelumnya) dan data jumlah mol ekstraktan yang bereaksi digabungkan, maka ekstraksi Cu oleh Mextral 5640H dalam larutan limbah elektrolit Ag dapat diperkirakan berlangsung melalui reaksi sebagai berikut:



Gambar 7. Pengaluran nilai $\log D_{Cu}$ terhadap \log konsentrasi ekstraktan

F. Pengaruh Temperatur terhadap Persen Ekstraksi Logam

Profil persen ekstraksi Cu, Fe, Ni, Pb dan Zn sebagai fungsi temperatur pada konsentrasi ekstrak 25% (v/v), nisbah O/A 2/1 pH 2 ditunjukkan pada Gambar 8. Hasil percobaan menunjukkan bahwa temperatur terbaik yang memberikan ekstraksi tembaga lebih tinggi adalah 25 °C, meskipun penurunan ekstraksi tembaga tidak terlalu signifikan terhadap peningkatan temperatur. Selain persen ekstraksi tembaga yang lebih tinggi, temperatur yang lebih rendah memberikan ko-ekstraksi pengotor yang lebih rendah.



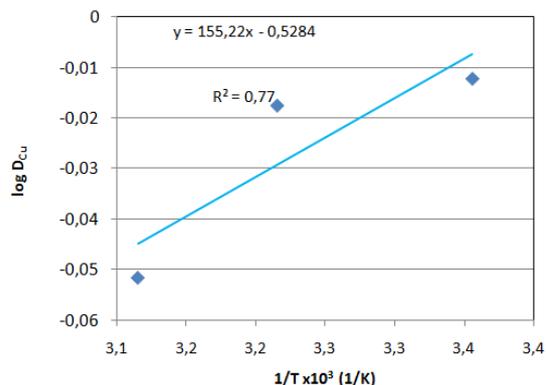
Gambar 8. Profil persen ekstraksi Cu, Fe, Ni, Pb dan Zn sebagai fungsi temperatur (konsentrasi ekstrak 25%, nisbah O/A 2/1 pH 2)

Untuk mengetahui jenis reaksi yang terjadi pada proses ekstraksi tembaga apakah bersifat eksotermis atau endotermis, dilakukan pengaluran $\log D$ terhadap $1/T$ (K). Hubungan tersebut didapat dari persamaan Van't Hoff sebagai berikut^[11]:

$$\log K = \log D = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + K^* \quad (8)$$

dimana R adalah konstanta gas ideal dengan nilai 8,314 J/mol.K, T temperatur dalam derajat Kelvin, sementara K^* merupakan nilai konstanta hasil penambahan K_1 yang berupa nilai $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ dan K_2 yang merupakan nilai $\log \frac{[HA]^{(2+x)}}{[H^+]^2}$. Pengaluran data $\log D$ terhadap $1/T$ (K) akan menghasilkan garis linier dengan nilai kemiringan $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$. Hasil pengaluran nilai $\log D_{Cu}$ terhadap $1/T$ ditunjukkan pada Gambar 9, dengan nilai R^2 0,774 dan kemiringan garis sebesar 155,2. Berdasarkan nilai gradien pengaluran $\log D$ terhadap $1/T$ tersebut diperoleh nilai ΔH° ekstraksi Cu sebesar -2,97 kJ. Nilai ΔH° yang negatif ini mengindikasikan bahwa reaksi ekstraksi Cu dalam larutan klorida dengan Mextral 5640H bersifat

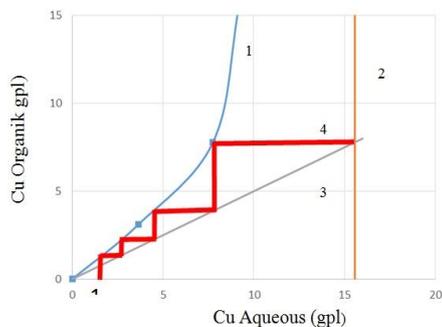
eksotermis atau melepaskan energi panas dan cenderung berlangsung lebih baik pada suhu yang lebih rendah.



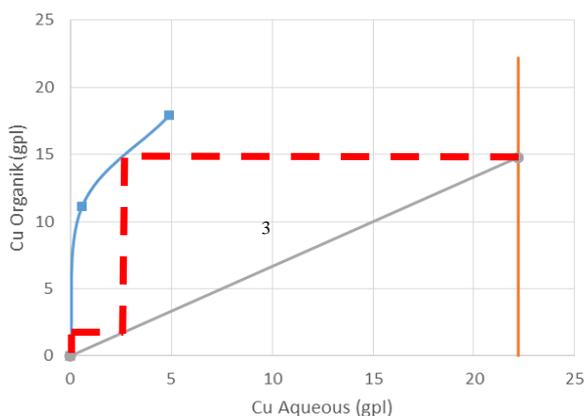
Gambar 9. Pengaluran nilai $\log D$ terhadap $1/T$ (konsentrasi ekstrak 25%, nisbah O/A 2/1 pH 2)

G. Konstruksi Diagram McCabe-Thiele

Diagram McCabe-Thiele dikonstruksi untuk memprediksi jumlah tahapan ekstraksi yang dapat menghasilkan level ekstraksi yang diinginkan pada pH dan konsentrasi ekstrak tertentu. Diagram McCabe-Thiele dikonstruksi berdasarkan data percobaan dengan variasi nisbah O/A pada pH as received larutan limbah (yaitu 0,8) dan pada pH 2. Diagram McCabe-Thiele yang dihasilkan ditunjukkan masing-masing pada Gambar 10 dan Gambar 11. Berdasarkan konstruksi diagram McCabe-Thiele pada pH 0,8, untuk mendapatkan nilai persen ekstraksi Cu > 90% pada nisbah O/A 2/1 dan pH 0,8 diperlukan setidaknya 4 tahap ekstraksi. Sementara, untuk mendapatkan persen ekstraksi mendekati 100% pada pH 2 dapat dilakukan ekstraksi dalam 2 tahap dengan menggunakan nisbah O/A 1,5. Diagram McCabe-Thiele pada pH 2 tidak dapat dikonstruksi pada nisbah O/A ≤ 1 karena perpotongan garis berada di atas diagram isothermal yang dihasilkan.



Gambar 10. Diagram McCabe-Thiele ekstraksi tembaga dengan nisbah O/A 2/1 pada pH 0,8
Keterangan: 1=Isothermal diagram, 2 = konsentrasi Cu awal di fasa aqueous, 3= kemiringan garis nisbah fasa A/O dan 4 = tahapan ekstraksi



Gambar 11. Diagram McCabe-Thiele pada pH kesetimbangan 2 dengan nisbah O/A 1,5 pada pH 2
Keterangan: 1 =Isothermal diagram, 2 = konsentrasi Cu awal di fasa aqueous, 3= kemiringan garis nisbah fasa A/O dan 4 = tahapan ekstraksi

H. Hasil Percobaan Stripping

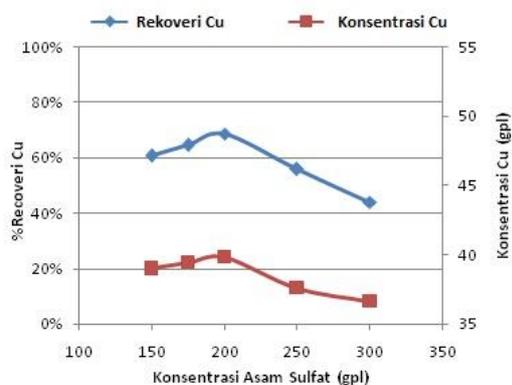
Nilai persen *recovery* Cu pada proses *stripping* dihitung dengan persamaan berikut:

$$\%recovery = \frac{W_{or} - (W'_{aq} - W_{aq})}{W_{or}} \times 100\% \quad (9)$$

dengan w_{or} adalah berat awal Cu dalam fasa organik, w_{aq} adalah berat awal Cu dalam fasa *aqueous* dan w'_{aq} adalah berat akhir Cu pada fasa *aqueous*.

I. Pengaruh Konsentrasi Asam Sulfat terhadap Persen Recovery Cu pada Proses Stripping

Hasil percobaan *stripping* dengan variasi konsentrasi asam sulfat ditunjukkan pada Gambar 12, dimana peningkatan konsentrasi asam dalam larutan yang digunakan untuk proses *stripping* dari 150 gpl ke 200 gpl cenderung meningkatkan persen *recovery* Cu, sementara peningkatan konsentrasi asam sulfat dari 200 gpl hingga 300 gpl cenderung memberikan efek yang sebaliknya (menurunkan *recovery* Cu).

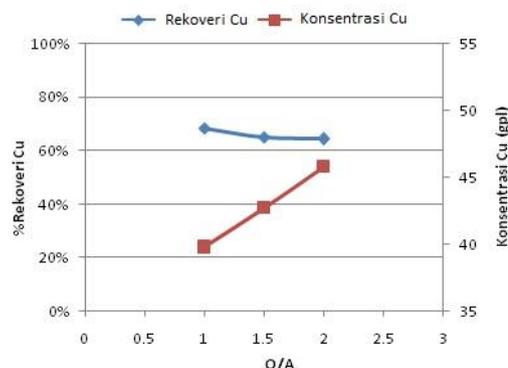


Gambar 12. Grafik persen *recovery* dan kadar tembaga pada fasa *aqueous* terhadap konsentrasi asam sulfat

Secara umum, reaksi ekstraksi Cu yaitu reaksi (1) akan berjalan ke arah kiri jika konsentrasi H^+ dalam fasa *aqueous* ditingkatkan^[6]. Dalam hal ini, konsentrasi Cu dalam fasa *aqueous* meningkat seiring dengan penambahan H^+ . *Recovery* tertinggi yang didapat dengan menggunakan asam sulfat 200 gpl sebesar 68,57% dengan kadar Cu pada fasa *aqueous* sebesar 39,8 gpl. Pada konsentrasi asam di atas 200 gpl, *recovery* tembaga menurun karena pada konsentrasi asam yang terlalu pekat mobilitas ion Cu^{2+} dari fasa organik menuju fasa *aqueous* menjadi lebih rendah.

J. Pengaruh Nisbah Fasa terhadap Persen Recovery Tembaga pada Proses Stripping

Hasil percobaan *stripping* dengan variasi nisbah O/A ditunjukkan pada Gambar 13. Konsentrasi Cu dalam fasa *aqueous* dapat ditingkatkan dengan meningkatkan nisbah O/A. Konsentrasi Cu pada nisbah O/A 2/1 dapat mencapai 45,8 gpl dimana diharapkan konsentrasi Cu yang masuk ke sirkuit elektrowining adalah sebesar 40 gpl. Peningkatan nisbah O/A berbanding terbalik dengan *recovery* Cu, dimana semakin tinggi nisbah O/A yang digunakan cenderung menurunkan *recovery* Cu meskipun penurunannya tidak signifikan.



Gambar 13. Grafik persen *recovery* Cu dan konsentrasi Cu pada fasa *aqueous* terhadap nisbah O/A

K. Pengaruh Temperatur terhadap Persen Recovery Tembaga Proses Stripping

Sebagaimana telah dibahas pada sub bab sebelumnya, reaksi ekstraksi tembaga merupakan reaksi eksotermis. Karena reaksi *stripping* merupakan kebalikan dari reaksi ekstraksi, maka reaksi *stripping* merupakan reaksi endotermis yang membutuhkan panas. Salah satu cara untuk meningkatkan kinerja reaksi endotermis adalah dengan menaikkan temperatur. Berdasarkan hasil percobaan yang

diperoleh, peningkatan temperatur meningkatkan persen *recovery* Cu pada proses *stripping*. Dengan meningkatkan temperatur *stripping* dari 25 menjadi 46 °C, persen *recovery* Cu meningkat dari 65,1% menjadi 87,1% dan konsentrasi Cu dalam fasa *aqueous* meningkat dari 45,8 gpl menjadi 50,3 gpl.

L. Hasil Percobaan *Electrowining*

Data hasil percobaan *electrowinning* ditunjukkan pada Tabel 3. Percobaan *electrowinning* dilakukan dalam elektrolit artifisial yang komposisinya mengacu pada komposisi larutan hasil *stripping* larutan organik hasil SX Cu dari larutan dari limbah pemurnian perak pada kondisi terbaik. Berdasarkan persamaan Faraday, berat teoritik Cu yang terdepositasi di katoda dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$m = MI/nF \quad (10)$$

dimana M adalah berat atom Cu (63,5 gram/mol), I adalah arus listrik yang diberikan yaitu $200 \text{ A/m}^2 \times (4,5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}) = 0,45 \text{ A}$, t waktu elektrolisis (4 jam = 14400 s), n adalah elektron yang terlibat reaksi elektrokimia (2) dan F adalah konstanta Faraday (96485 Coulomb/mol). Berat teoritik Cu yang terdepositasi adalah sebesar 2,108 gram, sementara berat aktual deposit Cu yang diperoleh sebesar 2,08 gram, sehingga diperoleh efisiensi arus sebesar 98,7%. Efisiensi arus yang tidak mencapai 100% mengindikasikan terjadinya reaksi lain di katoda selain reduksi tembaga (Cu^{2+} menjadi Cu). Kemungkinan yang terjadi selain reduksi Cu^{2+} menjadi Cu adalah reduksi ion H^+ menjadi gas H_2 meskipun tidak signifikan.

Tegangan sel teoritik adalah sebesar 0,89 volt, sementara tegangan sel aktual yang terukur adalah sebesar 2,4 volt. Tegangan sel aktual yang signifikan lebih tinggi ini karena adanya over potensial evolusi oksigen di anoda, over potensial karena hambatan pada elektrolit, dan over potensial karena hambatan pada anoda, katoda dan kontak kelistrikan yang ada. Dengan tegangan sel aktual sebesar 2,4 volt dan efisiensi arus 98,7%, diperoleh konsumsi energi listrik sebesar 2,1 kWh/kg-Cu. Harga tegangan sel dan konsumsi energi listrik hasil percobaan tidak jauh berbeda dengan rata-rata konsumsi energi listrik proses *electrowining* tembaga di industri yaitu sekitar 2 kWh/kg-Cu^[12].

Tabel 3. Data hasil percobaan *electrowining*

Waktu (jam)	Arus (A)	Tegangan (V)	Temperatur (°C)
0	0,45	2,6	40
1	0,45	2,4	48
2	0,45	2,4	48
3	0,45	2,4	48
4	0,45	2,4	48
W katoda awal		187,07 gram	
W katoda akhir		189,15 gram	

4. KESIMPULAN

Proses ekstraksi tembaga dari limbah elektrolit *electrorefining* perak dapat dilakukan pada limbah yang telah melalui proses pengendapan perak terlebih dahulu. Kondisi terbaik ekstraksi tembaga dari *spent electrolyte* *electrorefining* perak dengan Mextral 5640H yang didapat dari hasil percobaan adalah pada pH kesetimbangan 2, nisbah O/A 2/1, konsentrasi ekstrakatan 25% (v/v) dan temperatur 25 °C dengan ekstraksi tembaga mencapai 97%. Kondisi terbaik proses *stripping* yang didapat dari hasil percobaan adalah pada konsentrasi asam sulfat 200 gpl, nisbah O/A 2/1 dan temperatur 46 °C dengan konsentrasi Cu dalam larutan *aqueous* hasil *stripping* mencapai 50 gpl dan *recovery* Cu 87,1%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih sebesar-besarnya kepada Koordinator Laboratorium Metalurgi, Program Studi Teknik Material ITB yang telah memberikan kesempatan luas untuk melakukan penelitian ini, dan juga kepada para teknisi laboratorium yang telah membantu membuat percobaan yang dilakukan, sehingga penelitian ini dapat memberi hasil yang memuaskan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Arif Tirto Aji, "Pengaruh pengotor Cu dan Au dalam proses *electrorefining* perak yang dilakukan dalam sel moebius PT. ANTAM TBK UBPP logam mulia," Tesis Magister, Program studi magister Rekayasa Pertambangan, Institut Teknologi Bandung, 2013.
- [2] Gordon M. Ritcey, "Solvent extraction principles and applications to process Metallurgy," G.M. Ritcey and Associates, Ottawa, 2006.
- [3] Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C. and Davenport, W.G., "Extractive

- metallurgy of copper,” 5th Edition, Elsevier, 2011.
- [4] Rotuska, K. and Chmielewski, T, “Growing role of solvent extraction in copper ores processing,” *Physicochemical Problems of Mineral Processing.*, vol. 42, p. 29-36, 2008.
- [5] Gunardi Setyawan dan M. Zaki Mubarak, “Pelindian tembaga dari bijih kalkopirit dalam larutan asam sulfat dan ozon sebagai oksidator,” *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara.*, vol. 11, No. 2, Mei, 2015.
- [6] Jorgensen, G.V. II, “Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowining Technology,” *Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME).*, Inc, 1999.
- [7] Kordosky, G.A., “Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually,” *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy.*, 2002.
- [8] Crane, P., Urbani, M., Dudley, K, Horner A., and Virnig, M., “Solvent extraction (SX) reagent selection for high temperature, acid, chloride and Cu PLS at Port Pirie and its impact on electrowinning (EW),” *Hydrometallurgy Conference, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.*, 2009.
- [9] Informasi dari <http://owl.oit.umass.edu/departments/Chemistry/appendix/ksp.html> diunduh, Januari 2017.
- [10] McKeivitt, B.R., “Removal of iron by ion exchange from copper electrowinning electrolyte solutions containing antimony and bismuth,” Master Thesis, The Faculty of Graduate Studies, The University of British Columbia., 2007.
- [11] M.Z. Mubarak and F.E. Yunita, “Solvent extraction of nickel and cobalt from ammonia-ammonium carbonate solution by using LIX 84-ICNS,” *International Journal of Non-Ferrous Metallurgy, SCR Publisher.*, vol.4, No.3, 2015.
- [12] Beukes, N.T. and Badenhorst, J, “Copper electrowinning: theoretical and practical design,” *Hydrometallurgy Conference, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.*, 2009.

