

PEMULIHAN TEMBAGA LARUT SECARA ELEKTROLISIS PADA LIMBAH LARUTAN TEMBAGA-NITRAT PENGRAJIN PEMURNIAN EMAS PERHIASAN DI KOTA MAKASSAR

Apollo¹⁾, Sumardi²⁾, & Suyitno³⁾

Abstract: This research is aimed to recovery of copper that has been dissolved in the copper-nitrate wastewater from gold jewelry purification, with a content concentration 5318.52 mg/l of Cu, which can be obtained pure copper powder of high economic value and can contribute to a decrease in weight metal content copper on the wastewater before discharge to urban drainage. The method used is the recovery process by electrolysis or electrowinning process that using liberation cell, which uses a single pair of stainless steel electrode with copper (SS-Cu), a single pair of graphite electrodes with copper (G-Cu), also multi pairs stainless steel electrode with copper (MSS-Cu). Single-electrode pair was examined by varying the voltage and current values at time variation of process, while for many electrode pairs by varying the process time at constant voltage and current values. The recoverable amount of copper was measured by weighing the mass changes at the cathode and the copper content test of the solution using Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer. Laboratory test results show the decreasing maximum content for each pair, respectively 66.60% for the SS-Cu, 49.38% for the G-Cu, and 78.94% for the MSS-Cu. With reference to the effectiveness of multi-electrode cell liberation, there are business opportunities for wastewater treatment to find powder copper that can accompany the business of gold jewelry purification.

Keywords: electrolysis, recovery, copper, refining, gold.

I. PENDAHULUAN

Dalam bentuk perhiasan, kualitas emas beragam kadar/karatnya. Keragaman ini dipengaruhi oleh campuran unsur logam lain; perak dan/atau tembaga, yang ditambahkan pada saat pengolahan kepingan emas murni menjadi sebuah emas perhiasan dengan kadar yang beragam tersebut. Pada bagian akhir proses pemurnian emas perhiasan, para pengrajin menghasilkan limbah cair yang dibuang langsung ke saluran drainase perkotaan yang akan bermuara ke pantai khususnya kota Makassar. Padahal limbah cair tersebut mengandung unsur logam berat tembaga (Cu) dengan nilai melebihi batas yang ditetapkan. Limbah cair berbahaya tersebut merupakan hasil reaksi substitusi perak-tembaga pada larutan perak-nitrat yang diperoleh dari penggunaan asam nitrat (HNO_3) untuk melarutkan

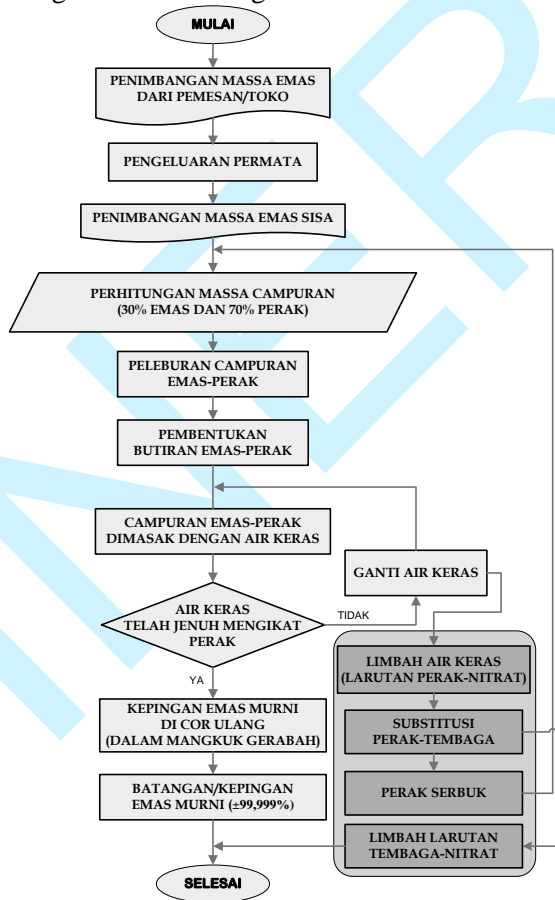
¹ Staf Pengajar Jurusan Teknik Mesin Politeknik Negeri Ujung Pandang

² Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada

³ Staf Pengajar Jurusan Teknik Mesin dan Industri, Universitas Gadjah Mada

perak pada proses pemurnian emas perhiasan. Secara detail proses pemurnian emas perhiasan, dijelaskan pada diagram alir pada Gambar 1. Limbah cair proses pemurnian emas ini berpotensi untuk di daur ulang dengan cara pemulihan (*recovery*). Selain itu, berpotensi mendapatkan unsur-unsur lain, khususnya emas dan perak pada limbah cair tersebut (Newmark, 2001).

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan tembaga yang telah larut pada limbah cair tembaga-nitrat pengrajin pemurnian emas perhiasan serta menurunkan konsentrasi kandungan tembaga larutnya sebelum dibuang ke saluran drainase. Hasil penelitian ini dapat bermanfaat atas tersedianya peluang memanfaatkan kembali tembaga hasil pemulihan (*recovery*) serta memberikan kontribusi penyelesaian permasalahan lingkungan kepada pihak yang terkait khususnya pengrajin pemurnian emas perhiasan tentang metode penanganan limbah cair yang mengandung unsur logam berat tembaga.



Gambar 1. Blok diagram proses pemurnian emas perhiasan

Metode elektrolisis merupakan cara yang paling konservatif dan umum digunakan dalam memproduksi tembaga dari bahan baku pertambangan serta untuk mengendalikan kandungan tembaga larut dari suatu larutan yang akan dibuang ke lingkungan, demikian pula untuk logam-logam berat lainnya. Moat dan Free (2007) yang menyatakan bahwa selama duapuluh tahun terakhir *electrowinning* telah menjadi pilihan dalam banyak proyek untuk mendapatkan tembaga kualitas tinggi. Menurut Pavlovic dan Popov (2005): *the majority of the metals are obtained by molten-salt electrolysis and powders of about 20 metals can be electrodeposited from aqueous solutions*. Sedangkan Wang (2002): *Electrolytic winning (or electro winning), the most widely used pure metal production technique, permits the recovery of metal values from a greater variety of ever-decreasing grades of feedstock and compliance with increasingly stringent environmental regulations*.

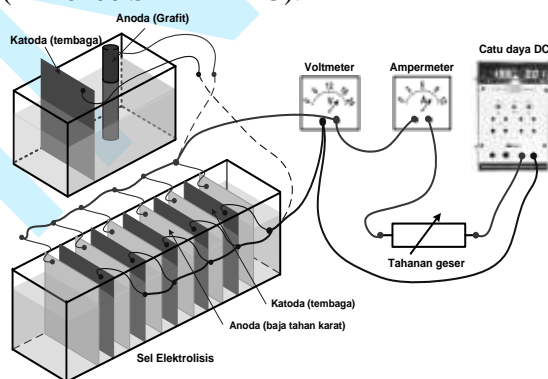
Penelitian elektrolisis tembaga seperti tersebut di atas, telah dilakukan oleh Masavetas dkk (2008) yang berhasil memproduksi 97,5% tembaga serbuk secara elektrodposisi dari limbah peralatan listrik dan elektronik dengan terlebih dahulu melarutkannya ke dalam larutan $\text{HNO}_{3\text{aq}}$. Angka tersebut tertinggi jika dibanding dengan yang menggunakan pelarut HCl_{aq} dan $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$. Wang (2008) melakukan penelitian yang membandingkan antara dua jenis teknologi sel elektrolisis bentuk silinder untuk memulihkan tembaga larut dengan konsentrasi awal yang sama 15 g/l Cu, kandungan akhir keluaran *EMEW-Cell*[®] menjadi 300 ppm Cu sedangkan *RenoCell*[®] kurang dari 1 ppm Cu. Sebelumnya Wang (2002) juga telah melakukan studi perbandingan antara *EMEW-Cell*[®] dengan *Liberator-Cell*[®], yang mana keduanya memiliki keuntungan dan kerugian dalam penerapannya. Hindarti (2007) melakukan pengolahan secara elektrolisis pada limbah cair proses etsa (limbah cair pelarutan tembaga pada pembuatan papan rangkaian elektronik), dengan jenis elektroda yang paling efektif adalah baja tahan karat dan tembaga untuk menurunkan konsentrasi Cu dari 110,96 ppm menjadi 0,2 ppm pada tegangan 6 Volt. Saba dkk (2007) melakukan pengujian lima tahap yang menggunakan sel elektroda *Swiss-Roll*[®] untuk melepaskan tembaga larut dalam limbah cair yang berasal dari berbagai jenis limbah industri, konsentrasi akhir tembaga diperoleh kurang dari 0,04 g/l dengan efisiensi arus sekira 50% dan konsumsi energi 8,61 kWh/g. Stopić dkk (2007) melakukan pemulihan tembaga pada simulasi limbah cair yang mengandung kontaminan tembaga larut, mereka menggunakan sel elektrolisis dengan elektroda yang berbentuk cakram berputar, katoda terbuat dari baja tahan karat sedangkan anoda terbuat dari titanium yang dilapisi dengan platinumium. Lemos dkk (2005) mengalirkan tembaga larut pada sebuah sel elektrolisis dengan katoda dan anoda yang dipisahkan oleh membran, yang mampu memulihkan 99,6% tembaga serta membebaskan 99,4% sianida sebagai ion bebas. Sedangkan Choi dan Kim (2002) mampu memproduksi tembaga kualitas tinggi 6N (99,9999%) secara elektrolisis pada larutan tembaga perak, pada penelitian ini temperatur elektrolit dijaga konstan 35°C. Dutra dkk (2002) melakukan *electrowinning* tembaga dan

emas dari larutan limbah pengolahan emas dengan menggunakan katoda RVC (*reticulated vitreous carbon*) dan anoda Ti/IrO₂ pada sel silinder aliran sirkulasi.

II. METODE PENELITIAN

Bahan penelitian ini merupakan limbah cair proses pemurnian emas perhiasan yang dikumpul dari salah satu pengrajin pemurnian emas perhiasan di kota Makassar. Biasanya limbah tersebut dibuang ke saluran drainase perkotaan, tanpa dilakukan pengolahan awal baik pengenceran maupun penambahan zat lain. Pemulihan tembaga larut ini dilakukan dengan menggunakan sel elektrolisis tipe liberasi (*liberation cell*) dengan volume larutan dan tidak mengalir. Berdasarkan prosesnya, limbah cair tersebut mengandung larutan tembaga(II) nitrat. Pada tahap awal, pengujian kandungan tembaga dilakukan dengan metode *Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer* di Balai Besar Laboratorium Kesehatan Kota Makassar terhadap tiga sampel yang diambil, dengan nilai rata-rata 5318,52 mg/l.

Peralatan proses yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas: a) Sel elektrolisis yang terbuat dari wadah plastik dan bak kaca seperti ditunjukkan pada Gambar 1, b) Elektroda, terdiri dari batangan bulat karbon grafit ukuran Ø30x200mm sebanyak 1 batang dan pelat baja tahan karat ukuran 170x160x1mm sebanyak 6 lembar yang digunakan sebagai elektroda positif (anoda), sedangkan pelat tembaga ukuran 170x160x1mm sebanyak 5 lembar untuk elektroda negatif (katoda), c) Power suplai tegangan searah bervariasi (*dc variable power supply adapter*) 0-9 Volt, d) Tahanan geser, e) Amperemeter, f) Voltmeter, g). Multimeter, h). Kabel konektor jepit buaya dan lubang tusuk sebagai penghubung rangkaian listrik. i). Stopwatch, dan j). Kamera digital. Sedangkan peralatan pendukung penelitian terdiri dari: a) Timbangan massa dengan ketelitian pembacaan hingga 10 miligram (JP₂-3000 Chyo Balance Corporation, Kyoto Japan), dan b) *Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer* (AA-6200 SHIMADZU).



Gambar 2. Rangkaian pengujian proses elektrolisis limbah tembaga-nitrat

5 *Apollo, Sumardi, Suyitno, Pemulihan Tembaga Larut secara Elektrolisis pada Limbah Larutan Tembaga-Nitrat Pengrajin Pemurnian Emas Perhiasan di Kota Makassar*

Proses elektrolisis pada penelitian ini menerapkan tiga metode pasangan elektroda yakni: pasangan tunggal pelat baja tahan karat dengan pelat tembaga, pasangan tunggal batangan bulat grafit dengan pelat tembaga, serta pasangan banyak pelat baja tahan karat dengan pelat tembaga.

Parameter yang diamati pada pengujian pasangan tunggal elektroda tersebut adalah hubungan perubahan waktu proses (variasi waktu: 3 jam, 4 jam, 5 jam, 6 jam dan 7 jam) dan arus elektrolisis terhadap peningkatan massa deposit tembaga pada katoda, penurunan massa anoda, dan perubahan kandungan tembaga pada larutan.



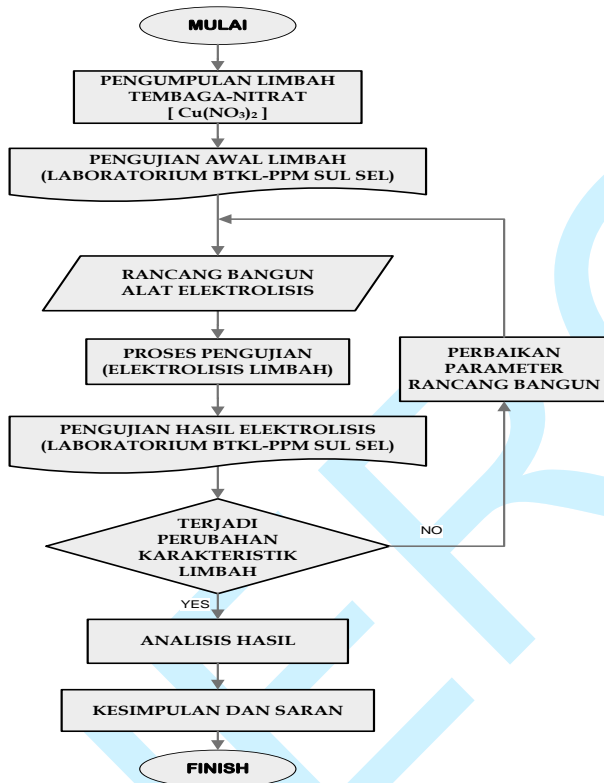
Gambar 3. Perbedaan warna limbah cair, sebelum dan sesudah di elektrolisis pada pengujian pasangan tunggal elektroda.

Pada pengujian pasangan multi elektroda, parameter yang diamati adalah hubungan antara perubahan waktu proses (variasi waktu: 3 jam, 4 jam, 5 jam, 6 jam dan 7 jam) dan arus elektrolisis terhadap peningkatan massa deposit tembaga pada katoda, penurunan massa anoda serta perubahan kandungan tembaga pada larutan.



Gambar 4. Perbedaan warna limbah cair sebelum dan sesudah elektrolisis untuk pasangan multi elektroda MSS-Cu.

Secara skematik, rangkaian penelitian ini dapat diperhatikan pada blok diagram Gambar 5.



Gambar 5. Diagram alir penelitian

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengolahan data penelitian sebagaimana ditunjukkan pada tabel-tabel berikut.

Tabel 1. Hasil pengolahan data pada proses elektrolisis dengan pasangan tunggal elektroda baja tahan karat dengan tembaga

No	I [Amp.]	V [Volt]	Konsentrasi Cu [ppm]			Deposit Cu [gram]			Spesifik Energi [kWh/kg.Cu]
			Awal	Akhir	[%]	Katoda	Limbah	Teoritis	
1	1,5	2,3	5318,52	3582,10	-32,65	1,64	6,95	5,37	1,49
2	2,0	2,5	5318,52	3421,50	-35,67	1,68	7,59	7,16	1,98
3	3,0	3,2	5318,52	2872,40	-45,99	2,81	9,78	10,75	2,94
4	4,0	3,6	5318,52	2770,30	-47,91	3,38	10,19	14,33	4,24
5	5,0	4,0	5318,52	1776,40	-66,60	4,67	14,17	17,91	4,23

Tabel 2. Hasil pengolahan data pada proses elektrolisis dengan pasangan tunggal elektroda grafit dengan tembaga

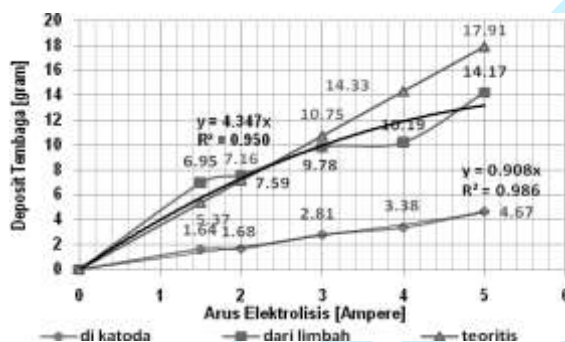
No	I [Amp.]	V [Volt]	Konsentrasi Cu [ppm]			Deposit Cu [gram]			Spesifik Energi [kWh/kg.Cu]
			Awal	Akhir	[%]	Katoda	Limbah	Teoritis	
1	1,5	2,4	5318,52	3497,55	-34,24	1,79	7,28	5,37	1,48
2	2,0	2,8	5318,52	3169,97	-40,40	2,60	8,59	7,16	1,95
3	3,0	3,5	5318,52	3058,69	-42,49	2,86	9,04	10,75	3,48
4	4,0	3,8	5318,52	2909,06	-45,30	3,33	9,64	14,33	4,73
5	5,0	4,5	5318,52	2692,07	-49,38	4,38	10,51	17,91	6,43

Tabel 3. Hasil pengolahan data proses elektrolisis dengan pasangan multi elektroda baja tahan karat dan tembaga

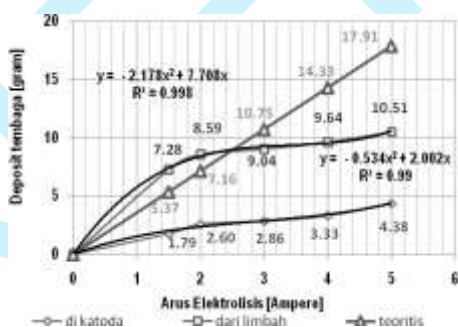
No	I [Amp.]	V [Volt]	t [Jam]	Konsentrasi Cu [mg/l]		Deposit Cu [gram]		Spesifik Energi [kWh/kg.Cu]
				Awal	Akhir	Katoda	Limbah	
1	3,0	1,7	3	Awal	5318,52	Katoda	16,51	0,55
				Akhir	1320,59	Limbah	27,99	
				Turun [%]	-75,17	Teoritis	10,75	
2	3,0	1,7	4	Awal	5318,52	Katoda	18,60	0,72
				Akhir	1283,33	Limbah	28,25	
				Turun [%]	-75,87	Teoritis	14,33	
3	3,0	1,7	5	Awal	5318,52	Katoda	19,55	0,89
				Akhir	1238,06	Limbah	28,56	
				Turun [%]	-76,72	Teoritis	17,91	
4	3,0	1,7	6	Awal	5318,52	Katoda	19,38	1,07
				Akhir	1214,78	Limbah	28,73	
				Turun [%]	-77,16	Teoritis	21,49	
5	3,0	1,7	7	Awal	5318,52	Katoda	19,73	1,21
				Akhir	1119,97	Limbah	29,39	
				Turun [%]	-78,94	Teoritis	25,07	

Peningkatan kuat arus elektrolisis menyebabkan meningkatnya jumlah deposit tembaga pada katoda dan berkurangnya massa anoda, hal ini disebabkan oleh terjadinya reduksi ion tembaga pada larutan menuju ke katoda serta oksida ion krom (Cr^{3+}), ion besi (Fe^{2+}) dan ion nikel (Ni^{2+}) di anoda. Peningkatan arus ternyata cukup signifikan pengaruhnya terhadap proses elektrolisis dibandingkan dengan peningkatan waktu elektrolisis. Oleh karena itu, dengan pemilihan nilai arus yang tepat maka proses elektrolisis dapat dilakukan secara efektif. Penurunan kandungan tembaga pada larutan, merepresentasikan sejumlah massa tembaga yang terdeposit di katoda serta yang mengendap didasar sel elektrolisis.

Adanya interseksi antara grafik deposit tembaga dari limbah dengan perhitungan teoritis disebabkan oleh acuan kandungan tembaga teoritis yang tidak terbatas sedangkan pada kondisi aktual kandungan tembaga terbatas. Terbatasnya kandungan tembaga ini mempengaruhi jumlah ion-ion yang menempel di katoda, yang mana terus berkurang selama proses elektrolisis. Oleh karena itu, kecenderungan grafik teoritis terus meningkat sedangkan hasil aktual cenderung menuju ke keadaan jenuh.



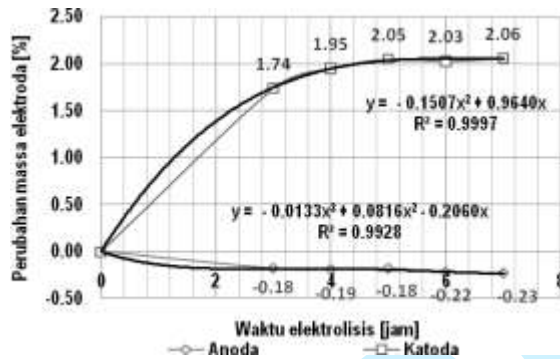
Gambar 6. Hubungan antara arus elektrolisis terhadap deposit tembaga, untuk pasangan tunggal elektroda SS-Cu.



Gambar 7. Hubungan antara arus elektrolisis terhadap deposit tembaga, untuk pasangan tunggal elektroda G-Cu.

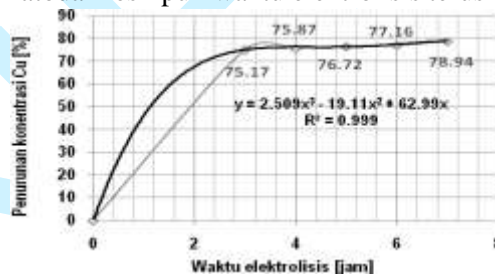
Untuk elektroda multi pasangan baja tahan karat dan tembaga (MSS-Cu), persentasi penambahan massa katoda mengalami peningkatan sebagai fungsi dari waktu elektrolisis. Pada saat yang sama persentasi penurunan massa anoda juga meningkat namun gradient-nya lebih kecil. Hal ini disebabkan oleh terjadinya reduksi ion tembaga (Cu^{2+}) pada larutan menjadi unsur tembaga murni (Cu) dan selanjutnya menempel pada katoda, sedangkan unsur krom, besi dan nikel pada anoda baja tahan karat teroksidasi menjadi ion krom (Cr^{3+}), ion besi (Fe^{2+}) dan ion nikel (Ni^{2+}) pada larutan. Reduksi ion tersebut mencapai keadaan jenuh apabila seluruh ion-ion tembaga

pada larutan telah menempel di katoda. Oksidasi di anoda terus terjadi selama suplai tegangan dan arus masih mengalir pada sel elektrolisis.



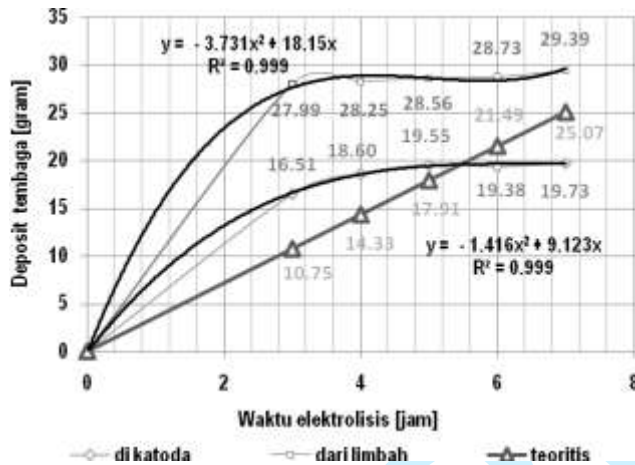
Gambar 8. Hubungan antara waktu elektrolisis terhadap persentase perubahan massa elektroda untuk pasangan multi elektroda MSS-Cu pada arus 3 Ampere dan tegangan 1,7 Volt.

Gambar 9 menunjukkan bahwa konsekuensi dari terdepositnya unsur tembaga pada katoda, maka kandungan tembaga pada larutan juga terus berkurang sebagai fungsi dari waktu elektrolisis. Konsentrasi penurunan kandungan tembaga terlarut mencapai nilai maksimal (100%) atau jenuh apabila ion-ion tembaga pada larutan telah habis tereduksi di katoda meskipun waktu elektrolisis terus bertambah.



Gambar 9. Hubungan antara waktu elektrolisis terhadap persentase penurunan konsentrasi tembaga untuk pasangan multi elektroda MSS-Cu

Apabila luas penampang elektroda diperbesar dengan meningkatkan jumlah pasangannya, maka deposit tembaga pada katoda berlangsung lebih cepat dibanding dengan keadaan teoritis. Hal ini dapat ditunjukkan pada Gambar 10, di mana grafik teoritis secara umum berada di bawah grafik aktual baik pengukuran massa di katoda maupun dari limbah.



Gambar 10. Hubungan antara waktu elektrolisis terhadap deposit tembaga pada katoda, limbah dan perhitungan teoritis, untuk pasangan multi elektroda MSS-Cu.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Pemulihan (*recovery*) tembaga pada limbah cair tembaga nitrat yang menggunakan pasangan tunggal elektroda baja tahan karat-tembaga (SS-Cu) lebih baik dibanding dengan pasangan grafit-tembaga (G-Cu), dengan persentase penurunan masing-masing 66,60% dan 48,38%. Pada arus 3 Ampere dan tegangan 1,7 Volt yang menggunakan multi pasangan elektroda baja tahan karat dan tembaga selama kurun waktu 7 jam elektrolisis, penurunan konsentrasi tembaga maksimum sebesar 78,94%, dengan model persamaan pola polinomial $y = 2,509x^3 - 19,11x^2 + 62,99x$ pada $R^2 = 0,999$. Terdapat potensi benefisiasi terhadap pengolahan limbah cair dari proses pemurnian emas perhiasan dengan nilai energi spesifik 1,21 kWh/kg.Cu.

Limbah larutan tembaga nitrat sebaiknya ditampung pada suatu unit usaha yang bersifat komersil sehingga pengrajin lebih tertarik mengolah limbahnya. Oleh karena itu, sangat perlu dilakukan penelitian lanjut tentang kualitas serbuk tembaga hasil proses elektrolisis dari larutan tembaga-nitrat ini, karena pada kualitas dan ukuran tertentu serbuk tembaga memiliki nilai benefisiasi yang sangat tinggi.

V. DAFTAR PUSTAKA

- Avci, Esref. 1987. *Electrolytic Recovery of Copper from Dilute Solutions Considering Enviromental Measures*. Journal of Applied Electrochemistry 18 (1988): 288-291.

11 Apollo, Sumardi, Suyitno, *Pemulihan Tembaga Larut secara Elektrolisis pada Limbah Larutan Tembaga-Nitrat Pengrajin Pemurnian Emas Perhiasan di Kota Makassar*

Cheng, S.C. et. al. 2005. *Electrochemical Studies of Gold Ore Processing Wastewater Containing Cyanide, Copper, and Sulfur Compounds*. Journal of Applied Electrochemistry 36 (2006): 1317-1326

Choi, J.S. dan Kim, D.S. 2002. *Production of Ultrahigh Purity Copper Using Waste Copper Nitrate Solution*. Elsevier Science 2003, diakses pada November 2009

Dutra, A.J.B. et. al. 2002. *Gold and Copper Electrowinning from A Gold Plant Waste Solution*. Centro de Tecnologia Mineral, Lulea, Sweden, TMS Fall June 2002.

Hindarti, F. 2007. *Pengolahan Limbah Cair Proses Etching (Limbah Cair Pelarutan Tembaga dalam Proses Pembuatan PCB) dengan Metoda Elektrolisis*. Tesis Magister Sistem Teknik. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.

Lemos, et. al. 2005. *Copper Electrowinning from Gold Plant Waste Streams*. Minerals Engineering 19 (2006): 388-398.

Masvetas, I. et. al. 2008. *Production of Copper Powder from Printed Circuit Boards by Electrodeposition*. Global NEST Journal, Volume 11, No. 2, pp 241-247, 2009.

Moat, M. dan Free, M. 2007. *A Bright Future for Copper Electrowinning*. Journal of Metallurgy (JOM). Oktober (2007): 34-36.

Newmark, Ann. 2001. *Jendela Iptek Kimia*. Jakarta: Balai Pustaka.

Pavlovic dan Popov. 2005. *Metal Powder Production by Electrolysis*. Electrochemistry Encyclopedia. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-p04-metalpowder.htm> diakses pada tanggal 2 Oktober 2010.

Saba, A.E. et. al. 2007. *The Electroremoval of Copper from Dilute Waste Solutions Using Swiss-Roll Electrode Cell*. Journal of Metallurgy (JOM). Oktober (2007): 53-57.

Stopić, et. al. 2007. *Electrolytic recovery of copper from highly contaminated wastewaters*. Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES) www.metalurgija.org.rs/mjom/vol13/No%201/4Stopic.pdf, diakses tanggal 2 Oktober 2010.

Wang, Shijie. 2002. *Recovering Copper Using a Combination of Electrolytic Cells*. Journal of Metallurgy (JOM). June (2002): 51-54.

Wang, Shijie. 2008. *Recovering Novel Electrowinning Technologies: The Treatment and recovery of Metals from Liquid Effluents*. Journal of Metallurgy (JOM). Volume 60 No. 10. www.tms.org/jom.html, diakses pada November 2009.

SINERGI