

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Endapan bijih tembaga tersebar di daratan dan di laut dalam. Di daratan, terkandung sebagai cebakan magmatik, endapan proses sedimentasi dan proses pengayaan. Sedangkan di laut dalam, endapan tembaga umumnya berbentuk cebakan nodul (butiran berukuran 2-5 cm), yang selain mengandung tembaga juga mengandung logam lainnya seperti nikel, mangan, dan kobalt.

#### 2.1. Bahan tambang Cu

Menurut penggolongannya, tembaga yang ditemukan di alam dibagi atas tiga kelompok, yaitu tembaga sulfida, tembaga oksida, dan tembaga bebas. Secara umum jenis bahan tambang bijih tembaga terdiri bijih oksida dan bijih sulfida. Termasuk ke dalam golongan bijih oksida adalah bijih oksida, karbonat, silikat, dan lain-lain diluar bijih sulfida. Bijih tembaga oksida pada umumnya mempunyai tipe endapan dalam bentuk oksida, karbonat, dan silikat. Contoh-contoh bijih tembaga bentuk oksida adalah kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); bijih tembaga bentuk karbonat yaitu malakit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) dan azurit ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ); bijih tembaga bentuk silikat yaitu krisokola ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Sedangkan jenis bijih tembaga bentuk sulfida yaitu: kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), kalkosit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), dan kovelit ( $\text{CuS}$ ). Bijih tembaga sulfida sering pula ditemukan mempunyai ikutan kompleks dengan mineral-mineral ikutannya seperti emas, perak, seng, timbal, serta unsur-unsur lainnya<sup>(3)</sup>.

Tembaga adalah unsur yang memiliki simbol kimia Cu, berwarna merah kecoklatan, lembut, dapat dibengkokkan, nomor atom 29, berat atom 63,546. Dalam tabel periodik terdapat dalam golongan IB, titik leleh  $1083^{\circ}\text{C}$ , titik didih  $2570^{\circ}\text{C}$  dan berat jenis pada temperatur  $20^{\circ}\text{C}$  adalah  $8,95\text{ g/cm}^3$  <sup>(4)</sup>. Tembaga juga memiliki sifat penghantar panas dan listrik yang baik <sup>(1)</sup>.

## 2.2. Destruksi

Destruksi merupakan metode pendahuluan yang dilakukan untuk memutus berbagai jenis ikatan unsur dengan komponen-komponen lain. Selain itu juga bertujuan untuk mengurangi gangguan dari unsur lain, mendapatkan sampel dalam bentuk yang sesuai dengan metode yang digunakan dan membuat konsentrasi unsur dalam batas-batas yang diperlukan dengan prosedur analitik yang digunakan <sup>(5)</sup>.

Analisis kimia unsur-unsur dalam suatu cuplikan yang mengandung bahan organik, sering dilakukan dengan destruksi cuplikan lebih dahulu. Destruksi yang akan digunakan sangat bergantung pada jenis cuplikan dan unsur-unsur yang akan diteliti. Cara umum untuk mendestruksi cuplikan dapat dilakukan dengan cara kering maupun basah.

Dalam destruksi cara basah, cuplikan direaksikan dengan asam mineral dan oksidator kuat. Penggunaan asam nitrat sebagai oksidator cukup luas terutama untuk cuplikan yang banyak mengandung bahan-bahan organik, yang biasanya dikombinasikan dengan asam pengoksidasi yang lain seperti asam sulfat, asam perklorat atau hidrogen peroksida.

Kombinasi asam nitrat dengan oksidator lain sangat efektif untuk destruksi bahan organik yang sukar dioksidasi, tetapi asam ini mempunyai resiko yang mudah menimbulkan ledakan. Pemilihan komponen kombinasi mempengaruhi kekuatan oksidasi pada proses destruksi. Kombinasi asam nitrat dengan asam sulfat dimaksudkan untuk menaikkan temperatur destruksi sehingga bahan organik yang sukar dioksidasi pada titik didih asam nitrat akan dioksidasi dengan sempurna <sup>(6) (7)</sup>.

### 2.3. Elektrolisis

Apabila arus listrik mengalir ke dalam suatu sel elektrokimia, potensial keseluruhannya dapat dipengaruhi oleh dua fenomena lain yang timbul, yaitu adanya potensial ohmik dan polarisasi. Pada dasarnya fenomena polarisasi dapat digolongkan atas polarisasi kinetika dan polarisasi konsentrasi.

Sifat dari sel dapat diamati oleh hubungan berikut ini:

$$E_{app} = E_k - E_a + \pi_1 + \pi_2 - IR$$

$E_{app}$  adalah potensial terpasang dari sumber luar.  $E_k$  dan  $E_a$  merupakan potensial termodinamika dan reversibel dari katoda dan anoda, yang harganya dapat dihitung dari potensial standar dengan bantuan persamaan Nernst. Notasi  $\pi_1$  dan  $\pi_2$  masing-masing adalah potensial yang berkaitan dengan polarisasi konsentrasi dan polarisasi kinetika. Keduanya selalu negatif, sehingga sejumlah potensial tambahan diperlukan untuk menghilangkan efek ini <sup>(8) (9)</sup>.

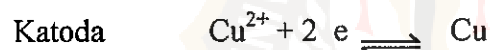
Tiga kondisi yang dapat diterapkan pada suatu sel elektrolisis, yaitu:

- Elektrolisis dilakukan pada suatu harga potensial sel luar yang digunakan ( $E_{app}$ ) pada harga yang tetap.
- Elektrolisis dilakukan pada suatu harga arus yang tetap.
- Elektrolisis dilakukan dengan mempertahankan potensial salah satu elektrodanya (elektroda kerja) pada suatu harga yang tetap.

#### 2.4. Elektrolisis pada potensial terpasang ( $E_{app}$ ) tetap <sup>(10)(11)</sup>

Metoda ini sangat sederhana, tetapi memiliki keterbatasan-keterbatasan. Prinsipnya adalah digunakannya suatu potensial terpasang dari luar pada suatu harga tetap.

Reaksi sel:



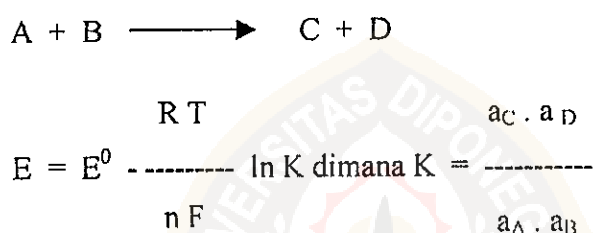
Massa tembaga ( $w$ ) yang mengendap selama elektrolisis ternyata berbanding lurus terhadap muatan ( $Q$ ) dan massa molarnya ( $M$ ) dan berbanding terbalik dengan jumlah elektron yang berpindah ( $z$ ) serta ( $F$ ) konstanta Faraday,  $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ .

$$Q = \frac{wzF}{M}$$

Apabila sejumlah arus dilewatkan ke dalam sel, maka ion logam akan mengendap pada katoda dan gas oksigen akan dilepaskan pada anoda. Secara teoritis, apabila potensial terpasang ( $E_{app}$ ) adalah sama dengan potensial sel, maka

tidak ada arus yang mengalir ke dalam sel elektrolisis. Tetapi, apabila potensial terpasang memiliki harga lebih besar dari potensial sel, secara teoritis akan dapat terjadi elektrolisis. Harga arus dapat diperhitungkan berdasarkan besarnya tahanan sel. Potensial yang merupakan batas dimana untuk harga potensial terpasang yang lebih besar dari nilai tersebut sudah dapat menghasilkan elektrolisis, secara teoritis dinamakan potensial dekomposisi.

Berdasarkan persamaan Nernst dapat diperkirakan potensial dekomposisi sistem sel. Sistem sel tersusun oleh reaksi setengah sel yang memiliki potensial reduksi standar spesifik. Misal reaksi setengah sel:



Notasi E merupakan potensial perkiraan yang terukur, sedangkan  $E^0$  adalah potensial reduksi standar. Notasi  $a_A$  merupakan aktifitas spesies A dalam reaksi.

Selama elektrolisis berlangsung pada potensial terpasang yang tetap, arus mengalami penurunan sebagai fungsi waktu yang tetap, yang disebabkan adanya penurunan dari konsentrasi ion logam dan kenaikan derajat polarisasi konsentrasi. Arus menurun terhadap waktu elektrolisis dengan mengikuti persamaan:

$$I_t = I_0 e^{-k \cdot t}$$

$I_t$  adalah arus pada saat waktu t dan  $I_0$  adalah arus sesaat sebelum terjadi polarisasi.

Lebih lanjut lingane memperlihatkan bahwa harga tetapan  $k$  dapat dinyatakan dengan:

$$k = \frac{25,8D.A}{V\delta}$$

$D$  merupakan koefisien difusi (dalam  $\text{cm}^2/\text{detik}$ ) yang berarti menyatakan laju difusi dari reaktan pada setiap gradien konsentrasi.  $A$  adalah luas permukaan elektroda (dalam  $\text{cm}^2$ ) dan  $\delta$  adalah tebal lapisan difusi (dalam  $\text{cm}$ ) dimana terdapat gradien konsentrasi. Pada umumnya harga  $D$  berkisar sekitar  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{detik}$  dan harga  $\delta$  adalah sekitar  $2 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}$ . Nilai tersebut tergantung dari beberapa faktor yang tidak dapat ditentukan melalui perhitungan.

Pada elektrolisis ini, potensial anoda ( $E_a$ ) praktis tidak berubah, tetapi dipihak lain potensial katoda ( $E_k$ ) semakin berkurang dengan berkurangnya konsentrasi ion logam di dalam larutan (persamaan Nearnst). Dengan demikian, potensial sel akan mengalami penurunan sejalan dengan menurunnya konsentrasi ion logam. Selanjutnya dengan menurunnya harga arus elektrolisis, dengan sendirinya harga potensial jatuh pun berkurang secara eksponensial<sup>(14)</sup>.

## 2.5. Spektrofotometri Serapan Atom<sup>(15)(16)</sup>

Spektrofotometer serapan atom adalah suatu alat untuk menentukan unsur-unsur logam di dalam suatu sampei. Analisis didasarkan pada penyerapan energi sinar oleh unsur menuju keadaan tereksitasi, dalam keadaan gas. Cara ini memberikan kadar total unsur logam dalam cuplikan dan tidak tergantung dari bentuk molekul logam tersebut dalam sampel.

### 2.5.1. Prinsip dasar

Atom terdiri dari suatu inti yang dikelilingi oleh elektron. Jika energi dikenakan pada suatu atom, maka energi akan diserap oleh atom tersebut dan elektron terluar akan dipromosikan ke tingkat energi yang lebih tinggi atau tingkat tereksitasi.

Untuk memperoleh atom-atom pada tingkat energi dasar, dilakukan proses pengatoman dengan cara pemanasan, cara ini banyak digunakan dalam analisis. Teknik pemanasan dengan pemanfaatan nyala api tertentu. Berbagai nyala api dapat digunakan antara lain udara-hidrogen, udara-asetilen, nitrous-oksida asetilen dan lain sebagainya.

Apabila suatu tenaga radiasi elektromagnetik dilewatkan pada sel yang berisi atom-atom bebas, yang ada pada tingkat energi dasar, maka sebagian energi akan diserap oleh atom-atom bebas. Penyerapan energi ini akan menyebabkan penurunan intensitas radiasi yang dipancarkan. Penurunan intensitas tersebut sebanding dengan banyaknya atom yang ada pada tingkat energi dasar.

Hal ini sesuai dengan hukum Lambert-Beer yang menyatakan:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

A adalah absorban yang sebanding dengan konsentrasi atom yang menyerap energi radiasi yang dilambangkan dengan c. Sedangkan a adalah absorbtivitas dan b adalah tebal tabung yang dilewati energi radiasi. Cara umum yang digunakan untuk menentukan konsentrasi atom dalam larutan cuplikan, yaitu dengan membuat kurva kalibrasi absorbansi terhadap konsentrasi larutan standar. Selanjutnya dengan menginterpolasikan absorbansi yang dihasilkan dari larutan cuplikan pada kurva kalibrasi, maka konsentrasi atom ditetapkan.