

**STUDI EKSTRAKSI PELARUT EMAS (III) DALAM LARUTAN
KONSENTRAT TEMBAGA PT FREEPORT DENGAN 8-METYLXANTIN**
(Study on Solvent Extraction of Au (III) in Cu-Concentrate Solution at PT Freeport by
using 8-Methylxantine)

Bambang Rusdiarso

Jurusan Kimia FMIPA, UGM, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

ABSTRAK

Telah diteliti ekstraksi pelarut emas (III) dalam konsentrat tembaga PT Freeport Indonesia dengan 8-Metilxantin. Tiga tahapan penelitian telah dilakukan yaitu sintesis ekstrak 8-Metilxantin, uji kemampuan dan selektivitas ekstraksi emas dan aplikasinya dalam ekstraksi emas dalam sampel konsentrat tembaga. Hasil sintesis menunjukkan bahwa ekstrak 8-Metilxantin berupa kristal putih kekuning-kuningan dengan titik lebur 366 – 368 °C. Selektivitas ekstraksi emas (III) terhadap ion logam tembaga dan ion logam besi, sangat tinggi. Ekstrak 8-Metilxantin mampu mengisolasi emas (III) dalam konsentrat tembaga dan struktur senyawa hasil ekstraksi diduga merupakan senyawa kompleks dua inti

Kata kunci : ekstraksi emas, konsentrat Cu, metilxantin

ABSTRACT

Solvent extraction of Au (III) in Cu-concentrate solution at PT Freeport Indonesia by using 8-Methylxanthine had been carried out. Three steps of research consisted of Synthesis of 8-Methylxanthine as an extractant, Selectivity and Ability Test of gold extraction, and its application for the sample of Cu-concentrate. The result of synthesis showed that the extractant 8-Methylxanthine was a yellowish white crystal with m.p. 366 – 368 °C. The selectivity of Au (III) extraction on to Cu as well as Fe metal ions was very high. The extractant 8-Methylxanthine was able to isolate Au(III) in the Cu-concentrate and the structure of compound obtained was predicted to be two nuclei complex compound.

Keywords : extraction, gold, Cu-Concentrate, methylxanthine

Makalah diterima tanggal 26 Maret 2007

1. PENDAHULUAN

Di bumi, umumnya emas ditemukan dalam bentuk logam (native) yang terdapat di dalam retakan-retakan batuan kwarsa dan dalam bentuk mineral. Emas juga ditemukan dalam bentuk emas aluvial yang terbentuk karena proses pelapukan terhadap batuan-batuan yang mengandung emas (*gold-bearing rocks*) (Lucas, 1985). Kelimpahan relatif emas didalam kerak bumi diperkirakan sebesar 0,004 g/ton, termasuk sekitar 0,001 g/ton terdapat didalam perairan laut .

Pada industri , emas diperoleh dengan cara mengisolasinya dari batuan bijih emas. Menurut Greenwood dkk (1989), batuan bijih emas yang layak untuk dieksploitasi sebagai industri tambang emas, kandungan emasnya sekitar 25 g/ton.

Metode isolasi emas yang saat ini banyak digunakan untuk keperluan eksploitasi emas skala industri adalah metode sianida dan metode amalgamasi (Hiskey, 1985 dan Lee, 1994) Namun demikian, kedua metode tersebut memiliki beberapa kelemahan. Kelemahan metode sianida adalah : (a) proses berjalan sangat lambat, dan (b)

menggunakan natrium sianida yang sangat beracun (Parkes dan Phil, 1961). Pada metode amalgamasi, penggunaan merkuri dapat berdampak mencemari lingkungan. Oleh karena itu, perlu dilakukan usaha untuk menciptakan metode pemisahan emas alternatif yang lebih baik (Steele *et al*, 2000).

Diantara beberapa metode isolasi logam-logam yang mempunyai nilai ekonomis, metode ekstraksi pelarut adalah suatu metode yang telah banyak aplikasinya didalam bidang industri saat ini (Mojski, 1980, Jensen *et al*, 1980, Lewis *et al*, 1975, Mojski, 1979, Zipperian and Raghavan, 1998). Pemilihan metode ekstraksi pelarut untuk keperluan pemisahan logam, pada umumnya, disebabkan oleh kelebihan-kelebihan yang dimilikinya, diantaranya, mudah, desain eksperimennya sederhana, cepat prosesnya dan luas cakupannya. Teknik ekstraksi pelarut sudah digunakan secara besar-besaran untuk memperoleh kembali logam-logam trace yang mempunyai nilai ekonomis (emas, perak) (Bailes *et al*, 1980, Kordosky, 1993) ; yang merugikan lingkungan (logam radioaktif atau beracun) (Paping, 1983, Ayres, 1997) ; atau untuk memisahkan logam yang mempunyai sifat mirip (misal : Zr-Hf, Ni-Co, Nb-Ta, Logam tanah jarang) (Ritshey dan Ashbrock, 1984).

Penerapan metode ekstraksi pelarut untuk pemisahan emas, memerlukan suatu ekstrakтан yang memiliki selektivitas pemisahan tinggi, karena emas merupakan unsur kelumit (trace) diantara logam – logam lain yang merupakan unsur utama (Deschenes, 1998, Addison, 1980), seperti komposisi yang terdapat dalam sampel konsentrat tembaga PT Freeport.

2. METODOLOGI

Sintesis metilxantin, H_3MeX , dilakukan berdasarkan cara-cara sintesis aminourasil Norman (1963) dan metode Traube (Speer dan Raymond, 1953). Karakterisasi terhadap hasil sintesis dilakukan berdasarkan spektra IR (infra merah) dan titik leburnya.

Ekstraksi dikerjakan dalam suatu tabung gelas 100 ml, dalam termostat dengan temperatur larutan 25 ± 1 °C, dilengkapi dengan elektroda gelas dan pengaduk magnetik.

Pelaksanaan ekstraksi dilakukan selama 30 menit. Setelah terjadi kesetimbangan, phase air dan phase organik dipisahkan. Variabel yang dipelajari pada pelaksanaan ekstraksi meliputi :

Konsentrasi ekstrakтан, pH, lama pengadukan dan adanya logam lain dalam sistem. Konsentrasi emas total dalam phase air ditentukan dengan metode spektrometri serapan atom, dan konsentrasi emas dalam phase organik dihitung berdasarkan konsentrasi emas sebelum dan sesudah proses ekstraksi. Pengaruh pH larutan (keasaman) phase air dipelajari dengan cara memvariasikan konsentrasi larutan NaOH yang digunakan dalam sistem ekstraksi. Untuk mengetahui selektivitas ekstraksi, khususnya terhadap logam-logam yang terkandung dalam sampel konsentrat tembaga, misal : tembaga (II), dan besi (II) , kedalam sampel larutan emas (III) ditambahkan logam pengganggu tersebut dengan konsentrasi dua kali konsentrasi emas (III). Untuk mengetahui kemampuan ekstrakтан hasil sintesis (metilxantin), diaplikasikan pada ekstraksi emas (III) dalam sampel konsentrat tembaga yang diperoleh dari PT Freeport Indonesia

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis 8-Metilxantin.

Hasil sintesis 8-metilxantin terdiri dari empat tahapan sintesis, yaitu sintesis 5-nitroso-6-aminourasil (tidak stabil sehingga tidak dapat ditentukan efisiensinya), reduksi gugus nitro, asetilasi dan siklisasi. Dibandingkan dengan metode Norman, yang menggunakan pereduksi natrium ditionit ($Na_2S_2O_4$), efisiensi reduksi senyawa nitroso yang diperoleh dalam penelitian ini (61 %) lebih rendah, yaitu berkisar antara 68% - 81% (Norman, 1963). Menurut Forterfield (1984), diantara oksonium belerang, ditionit merupakan pereduksi yang paling kuat. Kurang baiknya efisiensi reduksi yang diperoleh (61%), kemungkinan besar disebabkan oleh kurang kuatnya sifat pereduksi amonium sulfida yang digunakan dalam penelitian ini. Menurut Smith (1990), mekanisme reaksi reduksi yang melibatkan transfer atom O oleh pereduksi oksoanion belerang melibatkan pasangan elektron bebas atom S. Sehingga diperkirakan mekanisme reaksi reduksi transfer atom O dari gugus nitroso oleh pereduksi amonium sulfida disajikan pada gambar 1.

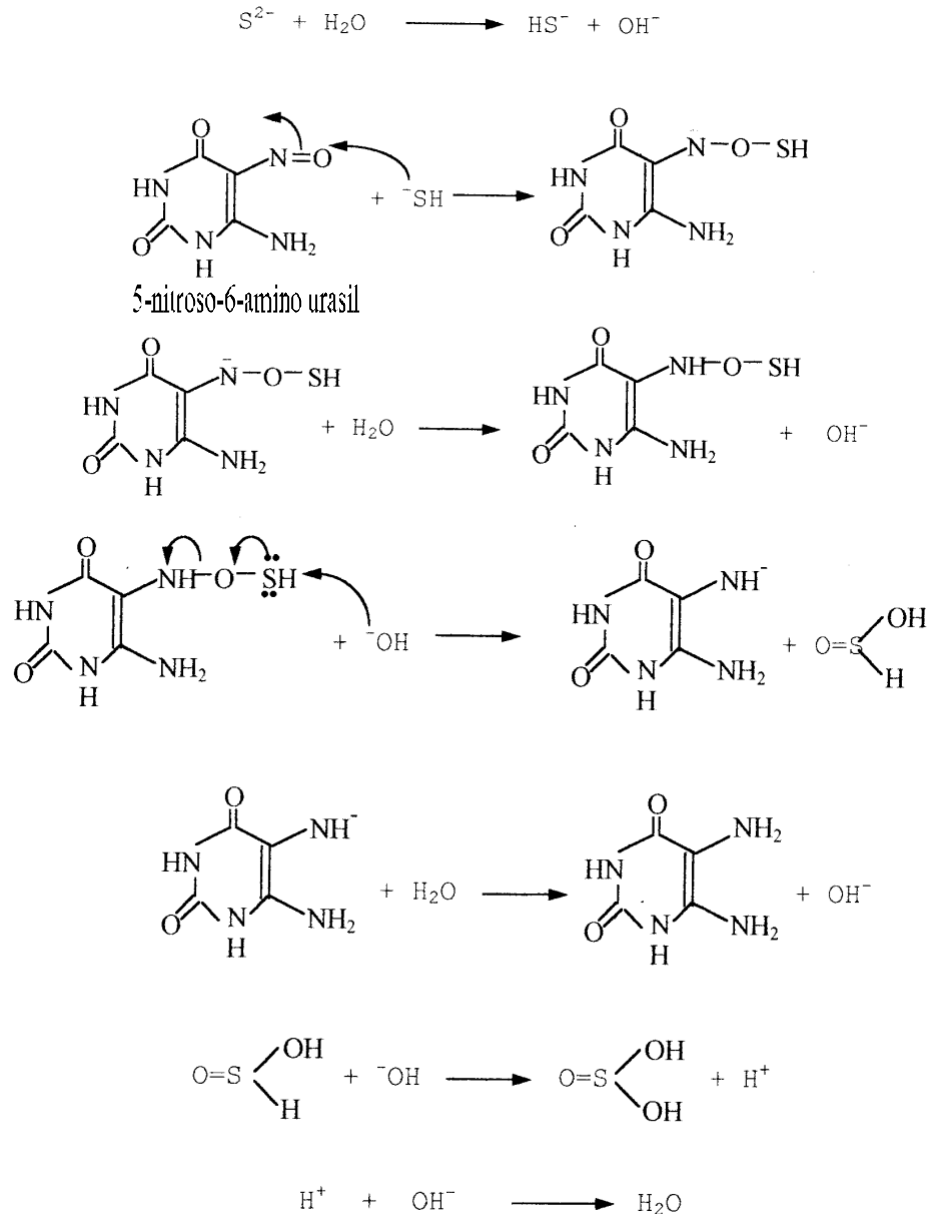
Selain faktor kekuatan reduksi, efisiensi reduksi juga dapat dipengaruhi oleh suhu reaksi dan perbandingan jumlah pereduksi dan air.

Asetilasi tahap ketiga, mengacu pada penelitian Traube (Speer dan Ramond, 1953), memiliki efisiensi yang cukup tinggi (84,9%), dan

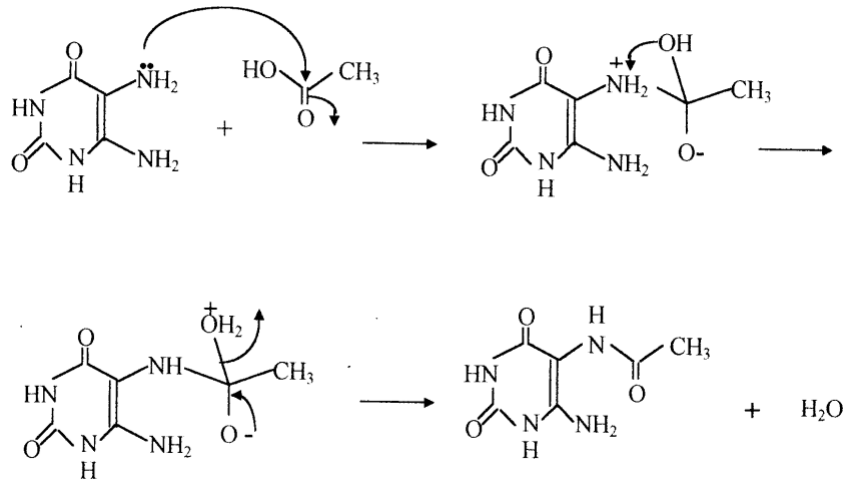
perkiraan mekanisme reaksi asetilasi disajikan pada gambar 2.

Karena proses siklisasi tidak melibatkan pereaksi lain, maka efisiensi proses siklisasi hanya

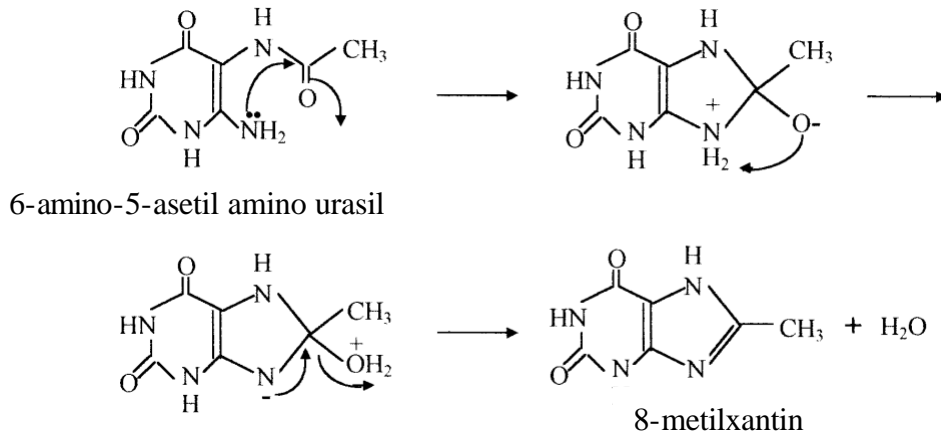
ditentukan oleh kondisi reaksi yaitu suhu reaksi dan lama pemanasan. Mekanisme reaksi siklisasi diperkirakan mengikuti skema pada gambar 3.



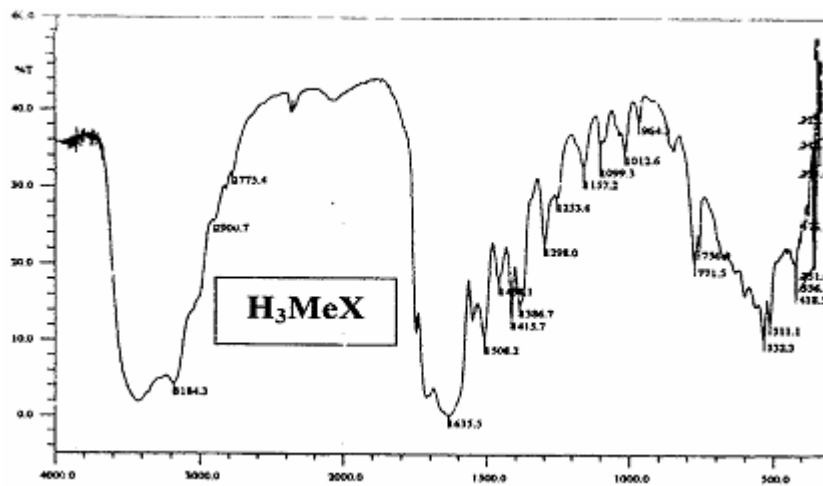
Gambar 1. Mekanisme reaksi reduksi transfer atom O dari gugus nitroso oleh pereduksi amonium sulfida



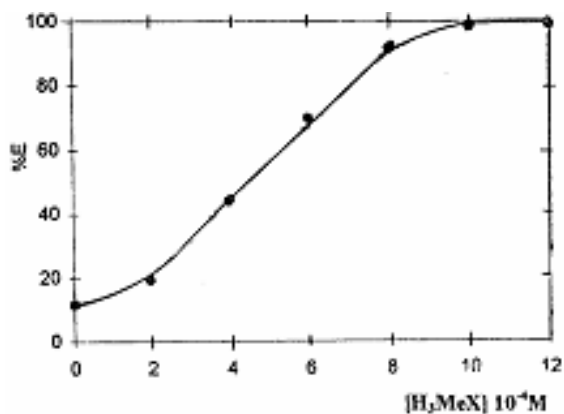
Gambar 2. Mekanisme reaksi asetilasi tahap ketiga



Gambar 3. Mekanisme reaksi siklisasi



Gambar 4. Spektra infra merah H₃MeX



Gambar 5 : Grafik hubungan [H₃MeX] dengan % Ekstraksi

Metilxantin hasil reaksi tersebut mempunyai titik lebur : 366 – 368 °C dan berwarna putih kekuning-kuningan. Analisis spektra infra merah menginformasikan senyawa tersebut memiliki gugus imida, CO-NH-CO, dari cincin urasil (gambar 4). Gugus imida siklis biasanya ditandai oleh dua getaran ukur C = O pada 1790 – 1735 cm⁻¹ dan 1745 – 1680 cm⁻¹. Pita serapan getaran ulur gugus imida metilxantin hasil sintesis masing-masing terjadi pada 1751,2 cm⁻¹ dan 1715 cm⁻¹. Gugus metil pada metilxantin (H₃MeX) hasil siklisasi ditunjukkan oleh pita serapan pada 2925,8 cm⁻¹ dan 2819,7 cm⁻¹, yang masing-masing merupakan pita serapan getaran ulur C – H asimitris dan pita serapan getaran ulur C – H simetris. Getaran tekuk C – H asimitris dan getaran tekuk C – H simetris ditunjukkan oleh pita serapan pada 1458,1 cm⁻¹ dan 1386,7 cm⁻¹.

Ekstraksi emas (III) sampel laboratorium

Emas (III) merupakan bentuk ion yang paling umum dari emas (Gardea - Torresdey, 1998). Larutan Au(III) dalam medium air dapat dibuat dengan melarutkan logam emas kedalam aqua-regia.

Hubungan konsentrasi 8-metilxantin dengan hasil ekstraksi terhadap larutan emas (III), pada konsentrasi awal 75 mg/L, disajikan dalam gambar 5. Gambar 5 tersebut menunjukkan bahwa makin besar konsentrasi 8-metilxantin, makin besar pula emas (III) yang terekstraksi kedalam fase organik. Pada konsentrasi ekstrak 10⁻³ M, hampir semua emas (III) terekstraksi. Pada konsentrasi tersebut perbandingan mol metilxantin dan emas sekitar 3:1. Besarnya emas (III) yang terekstraksi (± 99%) merupakan petunjuk kuat bahwa emas (III) terekstraksi kedalam fase organik dalam bentuk kompleks netral.

Selektivitas ekstraksi emas(III) menggunakan ekstrak H₃MeX, diuji terhadap suatu logam pengganggu, yang kemungkinan terbesar terdapat dalam sampel konsentrat tembaga yang akan diteliti, misalnya tembaga(II) dan besi(III). Konsentrasi logam pengganggu dibuat dua kali konsentrasi emas(III). Hasil penelitian yang menginformasikan bahwa ekstraksi emas(III) menggunakan H₃MeX tidak terpengaruh oleh adanya ion tembaga(II), yang mempunyai konsentrasi dua kali lebih besar. Emas(III) yang terekstraksi (85,5%) relatif tidak berbeda bila dibandingkan dengan ekstraksi tanpa ada ion logam pengganggu. Ini berarti tidak ada tembaga yang dapat terekstraksi. Faktor tersebut menunjukkan bahwa, selama proses ekstraksi, tidak terjadi interaksi antara ion tembaga(II) dengan H₃MeX yang menghasilkan senyawa kompleks. Sebab bila interaksi antara ion tembaga(II) dengan H₃MeX terbentuk kompleks, walaupun tidak berinteraksi. Jumlah H₃MeX yang tersedia dalam sistem ekstraksi akan berkurang, sehingga akan menurunkan jumlah emas(III) yang terekstraksi.

Menurut Huheey (1993), tembaga (II) adalah asam intermediate (borderline), sehingga sulit bagi ion tembaga (II) bersaing dengan emas (III) untuk membentuk kompleks stabil dengan H₃MeX, yang bersifat basa keras. Kondisi phase air yang cukup asam menambah faktor kesulitan pembentukan kompleks tembaga (II).

Adanya besi (III) dalam sampel emas (III) sedikit berpengaruh terhadap jumlah emas (III) yang terekstraksi (96,2%). Untuk dapat menghasilkan kompleks kelat netral, besi(III), apabila membentuk senyawa kompleks, biasanya mempunyai bilangan koordinasi 6, harus mengikat tiga anion metilxantin. Pada kondisi yang cukup asam, dimana jumlah anion metilxantin relatif kecil, maka akan sangat sulit bagi besi (III) untuk dapat mengikat tiga buah anion ligan kelat sekaligus. Disamping itu, hasil penelitian menunjukkan kebasaaan H₃MeX telah sesuai dengan keasaman emas(III) daripada keasaman besi (III).

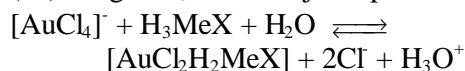
Ekstraksi Emas (III) sampel konsentrat tembaga

Hubungan antara konsentrasi ekstrak 8-metilxantin dan % E emas (III) dalam pelarut diklorometan dan kloroform (gambar 6), menginformasikan bahwa persen E emas (III) merupakan fungsi konsentrasi H₃MeX atau jumlah emas (III) yang terekstraksi kedalam fase organik

meningkat dengan peningkatan konsentrasi H₃MeX. Kondisi optimum ekstraksi dengan pelarut diklorometan tercapai pada konsentrasi ekstrak 8 x 10⁻⁴ M, dimana perbandingan mol ekstrak H₃MeX dengan emas (III) 3 : 1. Hasil ekstraksi sampel konsentrat tembaga PT Freeport diperoleh sbb : Emas (0,0092%) , Tembaga (46,44%) dan Besi (39,28%). Efisiensi ekstraksi yang mencapai 98,5% mengindikasikan bahwa proses ekstraksi emas (III) melalui pembentukan kompleks kelat netral

Pembentukan kompleks kelat netral pada proses ekstraksi emas(III) merupakan substitusi ligan. Mekanisme reaksi substitusi ligan pada kompleks segi empat planar adalah mekanisme asosiatif (Katalis dan Gordon, 1987, Huheey dkk, 1993).

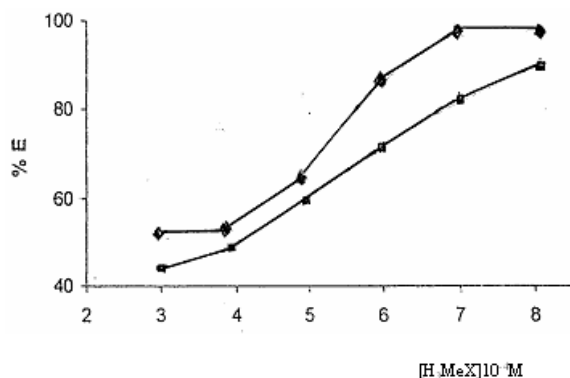
Persamaan reaksi proses ekstraksi emas (III) dengan H₃MeX disajikan persamaan (1) :



dimana

$$K_{ex} = \frac{[\text{AuCl}_2\text{H}_2\text{MeX}][\text{Cl}^-]^2[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AuCl}_4^-][\text{H}_3\text{MeX}]} \quad (1)$$

Bila kompleks kelat netral emas(III)-H₃MeX memiliki struktur seperti gambar 4 , maka pada prinsipnya proton H₃MeX yang dilepaskan dalam rangka membentuk ikatan kelat emas (III) adalah proton N(3), sedangkan apabila kompleks kelat netral emas(III)- H₃MeX



Gambar 6. Grafik Hubungan [H₃MeX] dengan % E emas konsentrat tembaga à dalam CH₂Cl₂, dalam CHCl₃

tersebut memiliki seperti gambar 6, maka proton H₃MeX yang dilepaskan untuk menghasilkan ikatan kelat dengan emas (III) adalah proton yang diikat oleh atom N(7).

Mekanisme pembentukan kompleks kelat emas (III)-H₃MeX mungkin diawali oleh substitusi terhadap ligan Cl dari kompleks [AuCl₄]⁻ oleh ligan H₃MeX melalui N(9) yang sudah dalam

bentuk anion, diikuti dengan pembentukan ikatan kelat melalui N(3) setelah melepas proton. Karena proses pembentukan kompleks terjadi dalam suasana cukup asam, maka dapat terjadi protonasi terhadap N(7).

Kompleks netral emas(III) hanya dapat terbentuk bila dua ligan Cl dalam kompleks [AuCl₄]⁻ tergantikan oleh sebuah ligan kelat asam berbasis satu. Ikatan kelat yang terbentuk oleh senyawa-senyawa turunan purin (misal : hipoxantin, xantin) dimana atom-atom N(3) dan N(9) tidak teralkilasi, biasanya melalui atom N(3) dan N(9) tersebut. Kompleks yang dihasilkan, biasanya merupakan kompleks inti ganda atau kompleks dimer (Colacio dkk, 1996). Jadi atom N(3) dan N(9) pada H₃MeX juga tidak teralkilasi, sehingga ikatan kelat antara H₃MeX dengan emas (III) dapat terjadi melalui atom-atom tersebut. Kompleks kelat netral emas (III)- H₃MeX diduga merupakan kompleks dwi inti dengan struktur gambar 4. Selain melalui N(3) dan N(9), ikatan kelat oleh H₃MeX juga dapat terjadi melalui N(7) dan O karbonil C(6) sehingga kompleks kelat yang terbentuk merupakan kompleks monointi, dengan struktur gambar 5.

4. KESIMPULAN

Ekstraktan 8-Metilxantin (H₃MeX) dapat disintesis melalui empat tahapan, yaitu sintesis 6-diaminourasil, reduksi gugus nitro, asetilasi terhadap 5,6-diaminourasil dan siklisasi 6-amino-5-asetiaminourasil.

Ekstraksi Emas (III) dengan H₃MeX mencapai hasil maksimal (%E = 99%) pada perbandingan mol H₃MeX dan Emas (III) sekitar 3 : 1. Selektivitas ekstraksi Emas (III) terhadap tembaga (II) dan besi cukup tinggi. 8-Metilxantin mampu mengisolasi Emas (III) dari konsentrat tembaga dengan baik dan diperoleh kandungan emas (0,00082%), tembaga (46,44% dan besi (39,28%).

Spesies hasil ekstraksi merupakan senyawa kompleks netral [AuCl₂H₂MeX] dan diduga memiliki struktur kompleks dwi inti.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan secara khusus kepada Universitas Gadjah Mada, QUE PROJECT Jurusan Kimia, yang telah membiayai penelitian ini, dan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, yang telah mengizinkan penggunaan Laboratorium Kimia Anorganik, lengkap dengan segala peralatannya

DAFTAR PUSTAKA

- Addison,R, 1980, *Gold and Silver Extraction From Sulfide Ores*, Mining Congress J, (October), 47 – 54.
- Ayres, RU, 1997, *Metals Recycling : economic and environmental implication*, Res. Conser. Recyc, 21, 145 – 173.
- Bailes, HC., Hanson, C., and Hughes, MA, Liquid-liquid Extraction *Metal'* dalam Larry Ricci(ed), 1980, *Separation Techniques I : Liquid-liquid System*, Chemical Engineering, McGraw-Hill Pub. Co, New York.
- Colacio, E, Cuesta, R, Gutierrez-Zorrilla, JM, Luque, A, Roman, P, Giraldi, T, Taylor, MR, 1996, *Gold (I)-Purin Interaction : synthesis and Characterization of Cyclic and Open Chain Polynuclear Gold (I) Complexes Containing Xanthine Derivatives and Bis(Phosphine) as Bridging Ligands. Crystal Structure of [Au₂(μ-HX)(μ-dmpe)].3H₂O and [Au₂(μ-TT)(μ-dmpe)].H₂O*. Inorg. Chem., 35, 4232 – 4238.
- Deschenes, G, 1998, *Leaching of Gold from Chalcopyrite Concentrate by Thiourea*, Hydrometallurgy, 20, 180 – 202.
- Gardea-Torresdey, JL, Tiemann, KJ, Gomez, G, and Yacaman, MJ, 1998, *Inovative Technology to Recover Gold (III) from Aqueous Solution by Using Medicago sativa (alfalfa)*, Proceeding of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research, Mexico.
- Greenwood, NN., and Earnshaw, A., 1989, *Chemistry of Element*, Pergamon Press, Singapore.
- Hiskey, JB, 1985, *Gold and Silver Extraction : the Application of Heap-Leaching Cyanidation*, Arizona Bureau of Geology and Mineral Technology Field Notes, 15 (4), 1 – 5.
- Huheey, JE., Keiter, EA., Keiter RL., 1993, "Inorganic Chemistry : Principle of Structure and Reactivity", 4 th ed, Harper Collins College Publishers, New York.
- Jensen, GA., Rohmann, CA., and Perrigo, LD., 1980, "Recovery and use of Fission Product Noble Metals", 1-20, Batella Memorial Institute, Las Vegas, Nevada.
- Katakis, D., and Gordon, G, 1987, "Mechanisms of Inorganic Reaction", John Wiley & Sons Inc, New York.
- Kordosky, GA, "Metals Recovery by Solvent Extraction" dalam McDivite, JF (ed), 1993, International Mineral Development Sourbook, First Edition, Forum for International Mineral Development, Colorado.
- Lee JD., 1994, "Concise Inorganic Chemistry" 4 th ed, Chapman & Hall, London.
- Lewis, PA., Morris, DFC., and Short, EL., 1975, Application of Solvent Extraction of the Refining of Precious Metals, J. Uss-Common Metal, 45, 193-214.
- Lucas, JM, 1985, Gold Mineral Facts and Problems, United State Dept of the Interior, Burreau of Mines Preprint from Bulletin, 675, 1 – 6.
- Mojski, M., 1980, Solvent Extraction of Platinum Metals, *Chemia Analitzyzna*, 25, 919-943.
- Mojski, M., 1979, Extraction of Noble Metals with Neutral Sulfur Containing Organic Compound, *Chemia Analitzyzna*, 24, 207-208.
- Norman, R., 1963, A Revised Edition of Annual, vol; 30-39, "Org Chem. Collective" vol 4, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Paping, IR, 1983, "The Extraction of Copper (II) and Nickel (II) by Strained Dioximes and Truoximes", Proefschrift, De Technische Waterschappen aan de Technische Hogesshool Eindhoven, Eindhoven.
- Parkes, GD., and Phil, DMA., 1961, "Mellor's Modern Inorganic Chemistry", Longmans Green & Co Ltd, England.
- Porterfield, WW., 1984, "Inorganic Chemistry", Addison-Wesley Publishing Company Inc, California.
- Ritchey, GM., and Ashbrook , AW, 1984, "Process Metallurgy I", Principles and Application to Process Metallurgy, Elsevier, New York.
- Smith, DW., 1990, "Inorganic Substances. : Prelude to study of Discriptive Inorganic Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Speer, JM., and Raymond, AL, 1953, Alkyl Homolog of Theophilline, *J.Am.Chem.Soc*, 75, 114-115.
- Steele, IM, Cabri, LJ, Gaspar, JC, McMahon, G, Marquez, MA and Vasconcellos, MAZ, 2000, Comparative Analysis of Sulfides for Gold using SXRF and SIMS, *The Canadian Mineralogist*, 38, 1 – 10.
- Zipperian,D and Raghavan, 1998, Gold and Silver Extraction by Ammoniacal thiosulfate Leaching from Rhyolite Ore, *Hydrometallurgy*, 20, 203 – 300.

