

EKSTRAKSI EMAS DENGAN TETRA N-BUTILAMONIUM KLORIDA-KLOROFORM

Gold Extraction Using Tetra N-Butylammonium Chloride-Chloroform

Yuli Puspito Rini¹, Agus Kuncaka², dan H. Ngatidjo Hadipranoto²

*Program Studi Ilmu Kimia
Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada*

ABSTRACT

The existence of the AuCl_4^- ion as the function of pH before performing the extraction of gold in the system of tetra N-butylammonium chloride (TBACl) - chloroform has been studied. The experimental data showed that at pH of 5-10, AuCl_4^- ion would be hydrolyzed, whereas at pH of 11 - 14, an amorf dark-brown precipitate was appeared. The amount of gold in the solution at pH 14 before extraction was around 70 %.

Extraction had been carried out by investigating the influence of pH and TBACl concentration on the extraction efficiency. The experimental result indicated that TBACl was a very efficient extractant for the extraction of gold from aqueous halide with an efficiency higher than 99 %. The extraction in the TBAACl-chloroform was effective at pH of 0 - 4 with minimum concentration of TBACl 10^{-3} M, and the calculated K_{ex} (extraction constant) was 5.07×10^{-4} .

Key Words: *Extraction, extraction efficiency, extraction constant.*

PENGANTAR

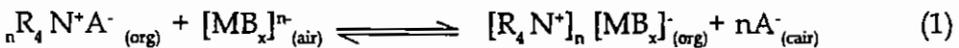
Ekstraksi pelarut merupakan salah satu metode pemisahan yang sederhana dan populer, karena pemisahan ini dapat dilakukan, baik dalam tingkat makro maupun mikro, dan tidak memerlukan alat yang canggih kecuali corong pemisah (Pecsock dkk, 1976). Oleh karena itu, metode ini masih dikembangkan, baik dalam skala laboratorium maupun dalam skala industri.

Sistem ekstraksi dengan amina telah dipelajari secara luas dan dilaporkan oleh banyak peneliti. Bagian yang terpenting yang ada kaitan-

1. Jurusan PMIPA FKIP Universitas Lambung Mangkurat, Banjarmasin

2. Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

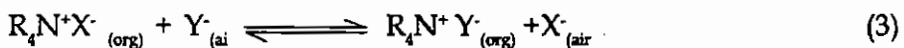
nya dengan penelitian ini adalah studi tentang halida amonium kuaterner. Tetra *N*-butilamonium klorida (TBACl) adalah salah satu ekstrakтан yang termasuk golongan garam-garam amonium kuaterner (R_4N^+). Good dkk (dalam Anil dkk, 1970) melaporkan bahwa halida amonium kuaterner sebagai ekstrakтан pada ekstraksi ion logam dari media halida berair akan lebih efisien daripada amina sekunder dan tersier. Hal ini disebabkan oleh mekanisme reaksinya adalah asosiasi ion atau penukar ion yang menghasilkan spesi netral, dan senyawa-senyawa amonium kuaterner akan sebanding dengan muatan kompleks logam anion. Mekanisme ekstraksi digambarkan sebagai berikut :



Bila ion $AuCl_4^-$ diekstraksi dengan amonium kuaterner pada kondisi tertentu, antara lain konsentrasi reaktan, keasaman media reaksi, temperatur, dan waktu ekstraksi yang sesuai, maka akan terjadi pertukaran anion di dalam larutan dan anion Cl^- pada TBACl disubstitusi oleh anion $AuCl_4^-$ membentuk tetra *N*-butilamonium-tetrakloroaurat (III) dalam fasa organik seperti yang digambarkan dalam persamaan di bawah ini:



Secara umum ekstraksi logam dengan garam amonium kuaterner sebagai penukar anion, reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut:



Perbandingan distribusi (D) adalah:

$$D = \frac{[R_4N^+Y^-]_{(org)}}{[Y^-]_{(air)}} \quad (4)$$

Konstanta ekstraksi (K_{eks}) adalah:

$$K_{eks} = \frac{[R_4N^+Y^-]_{(org)} [X^-]}{[Y^-]_{(air)} [R_4N^+X^-]_{(org)}} \quad (5)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (4) ke dalam persamaan (5) maka akan diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$K_{\text{eks}} = D \frac{[X^-]_{\text{air}}}{[R_4N^+X^-]_{(\text{org})}} \quad (6)$$

Atau

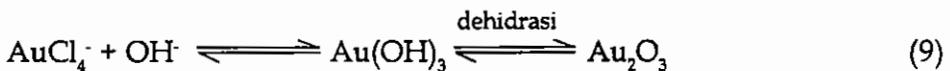
$$D = K_{\text{eks}} \frac{[R_4N^+X^-]_{(\text{org})}}{[X^-]_{(\text{air})}} \quad (7)$$

Bila diambil nilai logaritmanya maka persamaan (7) menjadi sebagai berikut :

$$\log D = \log K_{\text{eks}} + \log [R_4N^+X^-]_{(\text{org})} - \log [X^-]_{\text{air}} \quad (8)$$

Dari persamaan (8) dapat dipelajari hubungan log D terhadap log $[R_4N^+X^-]_{\text{org}}$ pada $[X^-]_{\text{air}}$ tetap, dan nilai slope yang dihasilkan menunjukkan banyaknya molekul $[R_4N^+X^-]_{\text{org}}$ yang berikatan dengan kompleks logam anion membentuk kompleks tidak bermuatan. Dari grafik hubungan log D versus log $[X^-]_{\text{air}}$ pada konsentrasi ligan $[R_4N^+X^-]_{\text{org}}$ konstan, nilai slope yang dihasilkan menunjukkan banyaknya jumlah anion yang berasosiasi membentuk kompleks netral.

Dalam penelitian ini digunakan sampel kristal $H(AuCl_4) \cdot 3H_2O$ dari Merck, yang dalam lingkungan asam klorida akan membentuk $AuCl_4^-$ yang stabil. Tetapi dalam lingkungan basa akan terbentuk $Au(OH)_3$ yang selanjutnya akan mengalami dehidrasi membentuk oksida emas Au_2O_3 seperti yang digambarkan dalam persamaan reaksi berikut ini (Lee, 1991) :



Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi guna mengetahui pH optimum emas dalam larutan. Di samping itu, pada waktu ekstraksi emas dengan garam tetra *N*-butil amonium, pada suasana basa akan terbentuk $R_4N^+OH^-$ dalam larutan sehingga efisiensi ekstraksi menjadi rendah. Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi untuk mengetahui pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi emas dengan garam tetra *N*-butil amonium.

Persentase ekstraksi (%E) adalah perbandingan konsentrasi zat hasil ekstraksi dengan konsentrasi zat mula - mula dikalikan 100 %.

$$\% E = \frac{[S]_o \cdot V_o}{[S]_o \cdot V_o + [S]_a \cdot V_a} \times 100\% \quad (10)$$

Dalam hal ini,

- % E = Persentase ekstraksi (%)
- $[S]_o$ = Solut dalam fasa organik (mol/L)
- $[S]_a$ = Solut dalam fasa air (mol/L)
- V_o = Volume fasa organik (mol/L)
- V_a = Volume fasa air (mol/L)

CARA PENELITIAN

Menentukan Konsentrasi Emas Awal

Sederet larutan emas yang volumenya masing-masing 10 mL dengan konsentrasi 50 ppm ditempatkan dalam gelas piala (diketahui pH awal larutan emas 2,5). Larutan emas itu diatur pHnya dari 0 hingga 14 dengan alat pH meter.

Untuk membuat pH yang lebih rendah (0, 1, dan 2), larutan ditetesi sedikit demi sedikit HCl pekat 0,1M atau 5M, disesuaikan dengan kondisi pH larutan dan batas pH yang diinginkan. Untuk membuat pH yang lebih besar (3, 4, 5, ...), ke dalam larutan ditetesi sedikit demi sedikit larutan NaOH 0,1 M atau yang lebih pekat (misalnya 1, 3, 5 M) untuk disesuaikan dengan kondisi pH larutan dan batas pH yang diinginkan. Volume larutan asam atau basa yang ditambahkan diusahakan seminimum mungkin. Kemudian larutan yang telah diatur pHnya, dianalisis kandungan emasnya dengan AAS guna menentukan konsentrasi awal larutan emas.

Menentukan pH Optimum

Sederet larutan emas yang volumenya masing-masing 10 mL dengan konsentrasi 50 ppm diatur pHnya (0, 1, 2, 3, ...14), kemudian tiap-tiap volume ditambah 10 mL larutan TBACl 0,01 M. Larutan diaduk dengan pengaduk magnet secara serentak dengan kecepatan yang sama (400 rpm) selama 15 menit, dan selanjutnya larutan dipisahkan dengan menggunakan corong pisah. Fasa airnya dianalisis dengan AAS untuk mengetahui konsentrasi emas yang masih tertinggal.

Konsentrasi emas yang ada dalam fasa organik dapat diketahui

dengan mengurangi konsentrasi emas awal dengan konsentrasi emas dalam fasa air.

Menentukan Konsentrasi TBACl Optimum

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi TBACl pada ekstraksi emas, dibuat sederet larutan TBACl yang konsentrasinya bervariasi. Variasi konsentrasi TBACl itu (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , dan 10^{-2} M) dibuat dengan cara mengencerkan larutan induk dengan kloroform.

Di samping itu, sederet larutan emas dibuat dalam erlenmeyer masing-masing dengan volume 10 ml dan konsentrasi 50 ppm, pada pH optimum 1, kemudian larutan itu diekstraksi dengan 10 mL larutan TBACl dengan konsentrasi yang bervariasi. Ekstraksi dilakukan dengan cara mengaduk secara serentak dengan pengaduk magnet selama 15 menit dengan kecepatan yang sama. Selanjutnya campuran larutan dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan hingga timbul dua lapisan cairan. Kedua lapisan dipisahkan, emasnya yang tertinggal dalam fasa air dianalisis dengan AAS.

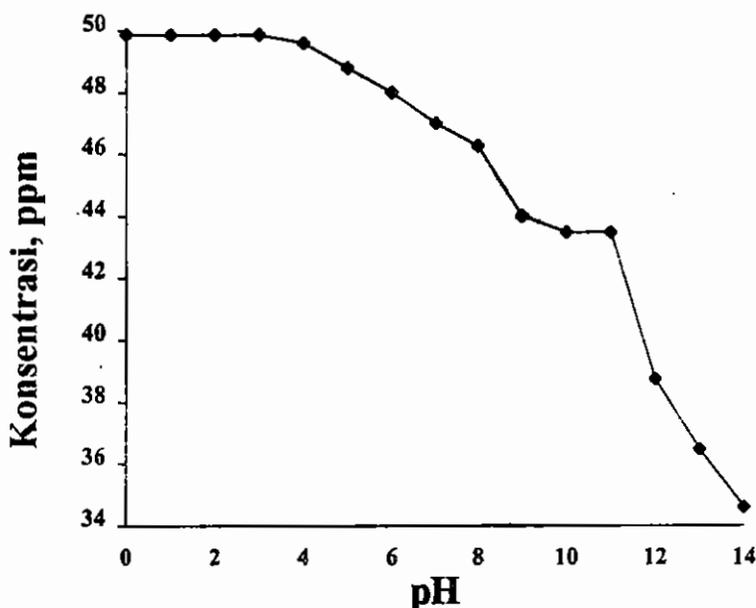
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH Terhadap Konsentrasi Emas

Hasil pengamatan menunjukkan bahwa ternyata pH mempunyai pengaruh yang cukup besar terhadap konsentrasi emas (lihat gambar 1). Dengan adanya perubahan nilai pH, maka konsentrasi emas yang mula-mula 50 ppm mengalami perubahan. Semakin tinggi pH maka konsentrasi emas di dalam larutan menjadi semakin berkurang/menurun. Konsentrasi emas relatif stabil pada pH sekitar 0 - 4. Pada pH di atas 4 larutan emas berubah warna dari kuning jernih menjadi tidak berwarna, sedangkan pada pH 11 - 14 larutan tidak lagi berwarna jernih, melainkan jernih kehitaman atau kecoklatan karena terbentuknya endapan oksida emas.

Cotton & Wilkinson (1988) mengemukakan bahwa penambahan basa pada larutan $AuCl_4^-$ menghasilkan suatu endapan $Au_2O_3 \cdot nH_2O$ yang berwarna coklat dan amorf.

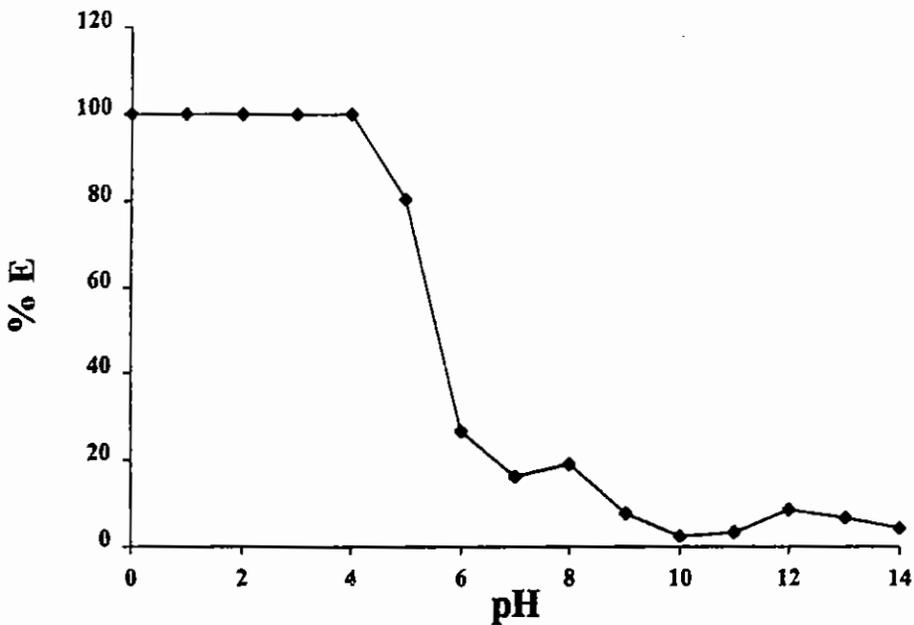
Hal ini menunjukkan bahwa apabila penambahan basa ke dalam larutan emas konsentrasinya semakin besar, maka akan terbentuk endapan oksida emas dalam jumlah yang semakin besar pula, sehingga pada pH 14 konsentrasi emas di dalam larutan menjadi $\pm 30\%$ lebih rendah bila dibanding dengan konsentrasi emas awal.



Gambar 1. Pengaruh pH terhadap konsentrasi emas

Ekstraksi Emas Dengan TBACl-Kloroform

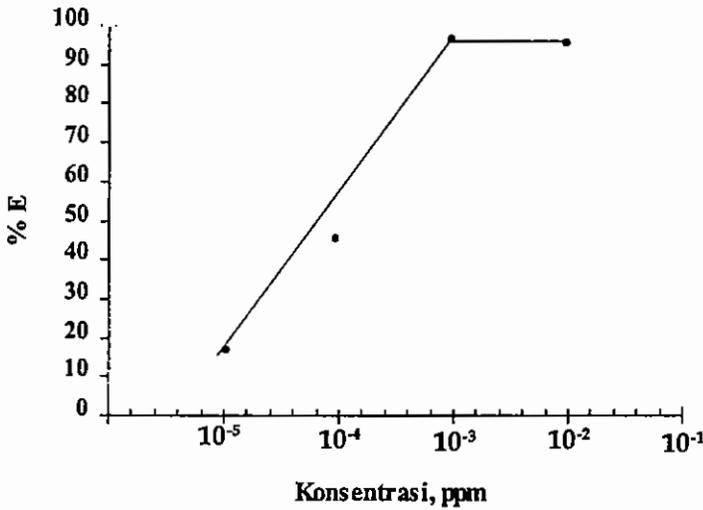
Dari hasil penelitian tampak bahwa pada pH 0 - 4 persentase ekstraksi yang diperoleh adalah maksimal (lihat gambar 2), sedangkan pada pH yang lebih tinggi, prosentase ekstraksi menurun dengan tajam, karena pada suasana alkalis ion $(AuCl_4)^-$ di dalam larutan terhidrolisis menjadi $Au(OH)_3$ yang tidak terekstrak ke dalam TBACl-kloroform. Selain itu, kemungkinan terjadi juga kompetisi antara ion $(AuCl_4)^-$ yang masih tersisa dengan ion OH^- dalam usahanya untuk berikatan dengan R_4N^+ , sehingga pada pH tinggi yang terekstrak ke dalam fasa organik bukan $R_4N^+(AuCl_4)^-$, melainkan $R_4N^+OH^-$.



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap persentase ekstraksi (%E) pada ekstraksi emas dengan TBACl - kloroform.

Selain pengaruh pH, dipelajari juga pengaruh konsentrasi ekstraktan terhadap efisiensi ekstraksi. Dari hasil pengamatan (lihat gambar 3), semakin besar konsentrasi TBACl, maka semakin besar pula efisiensi ekstraksinya, yang berarti semakin banyak emas yang terekstrak ke dalam fasa organik membentuk $(R_4N)^+(AuCl_4)^-$. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi TBACl yang digunakan untuk mengekstraksi 10 mL larutan emas 50 ppm agar emas mampu terekstrak maksimal ke dalam fasa organik, diperlukan 10 mL larutan TBACl dengan konsentrasi minimal 0,001 M.

Selanjutnya, dari hasil perhitungan dapat ditentukan nilai perbandingan distribusi (D) dan log D yang disajikan dalam tabel di bawah ini.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi TBACl terhadap %E dalam ekstraksi emas dengan TBACl - kloroform

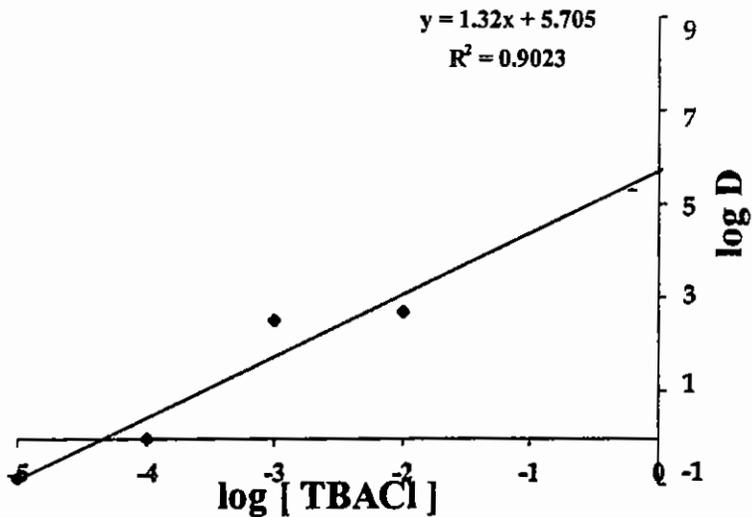
Tabel 1. Nilai D dan log D pada ekstraksi 10 ml larutan emas 50 ppm dengan 10 ml TBACl-kloroform, konsentrasi bervariasi dan pH = 1

TBACl (M)	Au dalam fasa air, ppm	Au dalam fasa organik, ppm	D	log D
1.10^{-5}	43,69	6,30	0,14	-0,85
1.10^{-4}	25,89	24,10	0,93	- 0,03
1.10^{-3}	0,15	49,84	332,27	2,52
1.10^{-2}	0,10	49,89	498,90	2,70

Dengan mengacu pada persamaan (9) maka hubungan antara log D dengan log [TBACl] dapat ditulis seperti di bawah ini:

$$\log D = \log \frac{K_{\text{eks}}}{[\text{Cl}^-]} + \log [\text{TBACl}] \quad (11)$$

Dengan demikian berdasarkan persamaan (11) dapat dibuat kurva log D versus log [TBACl] seperti yang disajikan pada gambar 4.



Gambar 4. Hubungan log D dengan log [TBACl] pada ekstraksi. emas dengan TBACl - kloroform

Dari gambar 4 diperoleh kurva yang berupa garis lurus dengan arah garis positif dan mempunyai persamaan garis sebagai berikut:

$$y = 1,32x + 5,705$$

$$r \text{ (koefisien korelasi)} = 0,9499$$

$$\text{Slope} = 1,32$$

Berdasarkan persamaan garis itu diperoleh harga slope mendekati 1 (satu), yang menunjukkan bahwa banyaknya molekul TBACl yang berikatan dengan (AuCl_4^-) , atau setiap satu ion klorida (Cl^-) dari TBACl tersubstitusi (mengalami penukaran ion) dengan satu ion (AuCl_4^-) membentuk kompleks tidak bermuatan $\text{R}_4\text{N}^+\text{AuCl}_4^-$ dalam kloroform.

Dari persamaan $\log D = f [\log (\text{TBACl})]$ diperoleh nilai intersep sama dengan 5,705, sehingga nilai K_{eks} dapat dihitung sebagai berikut :

$$\log \frac{K_{\text{eks}}}{[\text{Cl}^-]} = 5,705$$

Pada penelitian ini konsentrasi Cl^- dianggap konstan (0,1M) dan perhitungan K_{eks} dilakukan hanya dengan memvariasi konsentrasi TBACl, sehingga diperoleh nilai $K_{\text{eks}} \cong 5,07 \cdot 10^4$.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan perhitungan dapat ditarik kesimpulan berikut.

1. Keberadaan ion AuCl_4^- di dalam larutan sebelum dilakukan ekstraksi merupakan fungsi pH. Ion AuCl_4^- stabil pada pH 0-4; mulai terhidrolisis pada pH 5-10 dan pada pH 11-14 terbentuk endapan amorf berwarna coklat kehitaman dari oksida emas.
2. TBACl adalah ekstrakтан yang sangat efisien untuk mengekstraksi emas dari media halida berair dengan efisiensi ekstraksi di atas 99%.
3. Ekstraksi emas dengan TBACl-kloroform efektif dilakukan pada pH 0-4 dengan konsentrasi TBACl minimum 10^{-3} M.
4. Besarnya nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}) pada ekstraksi emas dengan TBACl-kloroform adalah $5,07 \cdot 10^4$.

DAFTAR PUSTAKA

- Anil, K.D.E., Schripad, M., Khopkar, S.M., and Chalmers, R.A., 1970, *Solvent Extraction Of Metals*, Van Nostrand Reinhold Company, London.
- Brown, T.L., LeMay, H.E. and Bursten, B.E., 1997, *Chemistry The Central Science*, Edisi ketujuh, Prentice Hall International, Inc., New York.
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1980, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4 ed., John Wiley & Sons, New York, 966-980.
- Lee, J.D., 1991, *Concise Inorganic Chemistry*, 4 ed., Chapman & Hall, New York.
- Parker, S.P., 1983, *Mc Graw-Hill Encyclopedia of Chemistry*, Mc Graw Hill Company, New York, 425-428.
- Pecsok, R.L., Shields, L.D., Cairns, T, and McWilliam, I.G., 1976, *Modern Methods of Chemical Analysis*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York.
- Saptohardjo, A dan Nurhadi, A., 1990, *Konsep Dasar Kimia Analitik* (terjemahan dari Khopkar, S.M., 1985, *Basic Concepts of Analytical Chemistry*), UI Press, Jakarta.
- Welcher, F.J., 1964, *Organic Analytical Reagents.*, Vol. 3, D. Van Nostrand Company, Inc., New York.