

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Emas

Emas adalah unsur yang memiliki simbol kimia Au (dari bahasa latin *Aurum*), berwarna kuning, lembut, dapat dibengkokkan, nomor atom 79, berat atom 196,967, dalam tabel periodik terdapat dalam group I B (logam transisi), titik leleh 1.064,43 °C, titik didih 3.080 °C dan berat jenis pada suhu 20 °C adalah 19,32 g/cm³.

Di alam, ketersediaan emas selalu berasosiasi dengan *ganggue mineral* atau mineral ikutan seperti *pyrite*, *chalcopyrite*, *colveyte*, *pyhotite* dan *sphalerite*. Bahkan emas banyak ditemukan di dalam berbagai jenis batuan yang mempunyai komposisi mineral kompleks, oleh karenanya, proses pengolahan emas memegang peranan yang sangat penting di dalam proses mendapatkan emas murni yang siap dipasarkan.⁽⁴⁾

2.2. Geologi

Endapan emas tersebar dalam batuan-batuan yang terbentuk pada waktu pra-Kambium-Tersier akhir. Endapan emas ini dibedakan atas dua macam yaitu primer dan sekunder yang terbentuk dalam berbagai kondisi geologi. Banyaknya gunung api dengan segala aktivitasnya di Indonesia, serta iklim tropis yang dimilikinya memungkinkan terdapatnya kedua jenis endapan tersebut.

2.2.1. Cara Terjadinya

Kebanyakan endapan emas berasal dari proses emanasi magmatis atau pengkonsentrasian emas dipermukaan. Cebakan emas yang terbentuk di daerah gunung api biasanya dangkal, kedalamannya kurang dari 200 m dari permukaan bumi, suhu pembentukannya rendah. Jenis cebakan ini disebut cebakan bersuhu rendah atau cebakan *epithermal*.

2.2.2. Bahan tambang

Secara umum jenis bahan tambang bijih emas terdiri :

1. *Free milling ore* : adalah cebakan emas yang tidak dapat dipisahkan dari batuan induknya melalui proses *crushing* dan *grinding* saja. Untuk mendapatkan konsentrat emas dari bijih ini, proses lanjutan masih dibutuhkan antara lain : proses *amalgasi*, *flotasi*, *gravitasi* atau melalui proses kimia seperti *sianidasi*.
2. *Based metal ore* : adalah cebakan emas yang berasosiasi dengan mineral lain seperti Cu, Pb dan Ni. Cebakan emas ini biasanya mengandung Au dan Ag yang cukup berharga. Pada saat produksi konsentrat, bijih emas biasanya diolah bersama-sama dengan mineral sulfida yang berasosiasi dengannya, kemudian konsentrat tersebut dipisahkan dari mineral sulfida pada proses peleburan dan pemurnian.
3. *Refractory ore* : adalah cebakan emas yang tidak dapat dipisahkan dari ikatannya dengan mineral lain melalui proses *grinding*, walaupun telah mencapai ukuran paling halus.⁽²⁾

2.2.3. Mineralogi

Karena sifatnya yang reaktif, emas di alam terdapat dalam mineral pembawa emas yang terbatas jenisnya. Mineral-mineral pembawa emas yang bernilai ekonomis terdiri dari emas *native*, elektrum, emastelurida, sejumlah paduan dan senyawa emas dengan unsur-unsur belerang, antimoni dan selenium. Elektrum sebenarnya jenis lain dari emas *native* juga, hanya kandungan perak di dalamnya $\geq 20\%$. Secara mineralogi tidak ada perbedaan yang tegas antara emas *native* dengan elektrum dilihat dari struktur kristal dan sifat optiknya yang sama.⁽⁶⁾

2.3. Keadaan Lokasi Pengambilan Sampel

2.3.1. Letak lokasi

Lokasi pengambilan sampel terletak di Pasir Menyan (Desa Kotawaringin, Kecamatan Soreang, Kabupaten Bandung) dengan ketinggian 595 m dari permukaan laut.

2.3.2. Topograpi

Daerah tersebut merupakan rangkaian perbukitan yang terjal dari Gunung Buleud. Pada arah timur lokasi merupakan dataran rendah dengan sungai-sungai yang bermuara ke arah Sungai Ciherang.

2.3.3. Geologi

Daerah ini merupakan daerah batuan beku yang tertutup batuan vulkanik. Batuan breksi vulkanik terhampar menutupi Pasir Menyan dan Pasir Gedongan. Breksi vulkanik ini mengandung fragmen andesit, basal dan tufa.

Batuan andesit sebagai intrusi yang tersingkap di Curug Bentang. Patahan terdapat dengan arah barat laut-tenggara pada daerah Sungai Cipetir dan Desa Cikoneng Hulu. Daerah patahan lainnya dengan timur-barat memotong urat kuarsa di Pasir Menyan dan Sungai Walihir.

Batuan sedimen (aluvial) yang terdiri dari batuan pasir lempung tufa terdapat pada daerah aliran sungai menuju Kampung Ciherang.

2.3.4. Pengambilan sampel

Pengambilan sampel dilakukan di dalam lubang pertambangan rakyat, di mana lubang ini merupakan urat kwarsa dengan arah barat laut-tenggara dengan kemiringan rata-rata 72° ke arah barat. Urat kwarsa tersebut mempunyai ketebalan antara 0,08 sampai dengan 0,32 m membentuk prisma yang menyempit di atas dan melebar ke arah bawah.

2.3.5. Cara terjadinya

Proses terjadinya mineral dari hasil pengamatan secara mikroskopis, bijih emas ini terdapat pada urat kwarsa yang merupakan terobosan sulfida yang mengandung mineral sfalerit, kalkopirit, galena dan pirit.

Terbentuknya emas bebas di dalam mineral ikutan menunjukkan pembentukan emas terjadi setelah pembentukan mineral lain.

Kadar emas yang tidak merata memungkinkan adanya terobosan urat yang mengandung mineral sulfida yang membawa bijih emas dengan tingkat pengayaan yang berbeda.

Pengaruh perombakan struktur permukaan yang diakibatkan oleh kejadian luar, bijih emas tersebut pada daerah kontak mineralisasi bersama-sama dengan mineral sulfida lainnya.

Pengaruh transformasi yang terus-menerus mengakibatkan bijih emas mengalir ke daerah rendah terutama pada sungai-sungai, adanya proses tersebut emas dapat terlepas dari mineral lainnya, sehingga ditemukan emas yang bebas. Pada umumnya kadar emas yang ditemukan di sungai-sungai tidak jauh berbeda dengan kadar emas yang terdapat di dalam batuan asalnya.⁽⁷⁾

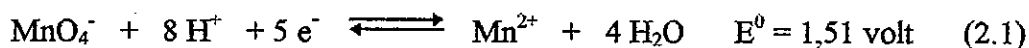
Dari hasil analisa ayak yang bertujuan untuk mengetahui distribusi emas pada setiap fraksi dengan analisa basah didapat gambaran bahwa bijih emas tersebar secara homogen pada setiap fraksi dan distribusi emas tersebar terdapat pada fraksi halus lolos ayakan 325 mesh sebesar 40%.⁽⁸⁾

2.4. Kalium Permanganat

Kalium permanganat merupakan oksidator kuat yang bereaksi dengan cara yang berbeda-beda, kekuatannya sebagai oksidator juga berbeda-beda sesuai dengan pH larutan. Reaksi yang beragam ini disebabkan oleh valensi mangan yang dimiliki yaitu antara 1 sampai dengan 7, kesemuanya stabil kecuali valensi 1 dan 5.

Reduksi MnO_4^- berlangsung sebagai berikut :

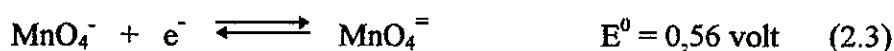
1. Dalam larutan asan, $[H^+]$ 0,1 atau lebih⁽⁹⁾



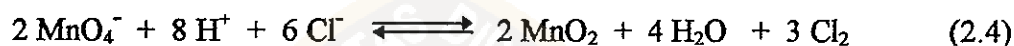
2. Dalam larutan netral, pH 4 - 10⁽⁹⁾



3. Dalam larutan basa, OH^- 1 N atau lebih⁽⁹⁾

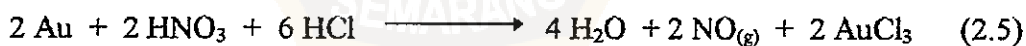


Dalam reaksi antara kalium permanganat dengan asam klorida, ion Cl^- akan teroksidasi menjadi gas klor. Persamaan reaksi yang terjadi pH 4 - 10 adalah

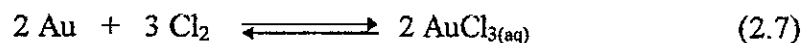


2.5. Klorinasi

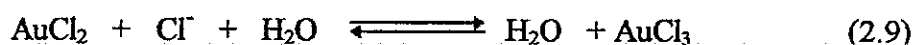
Pelarut emas yang umum adalah dengan reagen aqua regia, tetapi emas dapat juga terlarut dalam gas bromin dan gas klorin dalam media air membentuk senyawa trihalogen sesuai dengan persamaan reaksi berikut.⁽³⁾



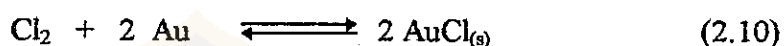
Banyak teori lain yang berhasil menerangkan klorinasi emas antara lain dipaparkan oleh Jackson dan Stickland (1958)⁽¹⁰⁾, reaksi klorinasi ini dapat terjadi menurut reaksi:



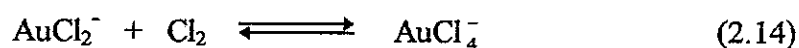
Austin (1911)⁽¹¹⁾ menerangkan jalannya mekanisme reaksi klorinasi ini antara lain :



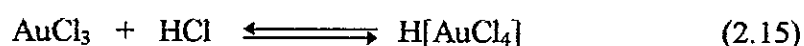
Putnam (1944)⁽¹²⁾ menjelaskan bahwa mekanisme itu terbentuk kompleks dengan pembentukannya menurut reaksi:



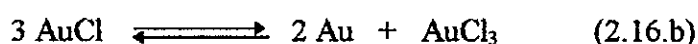
Sedangkan Nesbitt (1989)⁽¹³⁾ menggambarkan bahwa mekanisme reaksi yang terjadi antara emas dan gas klor adalah :



Kompleks Au dalam larutan HCl berbentuk asam tetrakloroaurat (III) yang terlarut dalam air.⁽³⁾



Semua garam emas tidak stabil dalam air, tetapi akan stabil dalam asam klorida, garam emas AuCl_3 ini dengan pemanasan yang berlahan-lahan akan berubah menjadi garam aurum klorida AuCl yang berwarna kekuningan⁽³⁾



2.6. Ekstraksi⁽¹⁴⁾

Ekstraksi pelarut adalah suatu metoda pemisahan berdasarkan pada perpindahan zat terlarut dari suatu pelarut ke pelarut lain ketika terjadi kontak di antara pelarut tersebut.

2.6.1. Klasifikasi sistem ekstraksi anorganik

Pada dasarnya ada dua kategori besar kompleks koordinasi netral yang dapat diekstraksi, yaitu melibatkan ikatan kimia koordinasi dan elektronik permukaan atau gabungan ion. Sistem ekstraksi anorganik dibedakan menjadi :

1. Sistem primer.

Sistem ekstraksi primer meliputi :

1. Kompleks koordinasi sederhana (monodentat).

Kompleks koordinasi sederhana terbentuk dari penggabungan ligan anion (monodentat) dengan ion logam Hg(II) , Ge(IV) dan As(III) , kompleks yang terbentuk netral, kompleks yang demikian dapat diekstraksi dalam pelarut hidrokarbon atau hidrokarbon terklorinasi.

2. Asam heteropoli.

Senyawa-senyawa kompleks di mana ion pusatnya sendiri lebih dari satu atom pusat, misalnya asam fosfomolibdat ($H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$). Asam heteropoli terlarut dalam larutan yang dapat membentuk ikatan hidrogen, yakni pelarut-pelarut yang mengandung oksigen.

3. Kompleks khelat (koordinasi polidentaat).

Senyawa-senyawa kompleks khelat lebih mudah larut dalam pelarut organik dibanding dalam media air. Contohnya pelarut organik dialkildithiokarbamat, cupferron, 8-quinolinol, dithizone dan 8-mercaptoquinolin.

4. Kompleks asosiasi ion.

Yaitu kompleks yang terjadi pada ion-ion yang besar, hidrasiannya sangat rendah cenderung berasosiasi membentuk senyawa netral yang sedikit larut dalam air tetapi relatif larut dalam pelarut organik, terutama bila salah satu ionnya memiliki karakter organik. Contoh R_4N^+ , R-OH (R = amil), garam-garam dengan anion anorganik yang besar (perklorat, tiosianat, dan lain-lain). Kation berukuran besar dengan muatan kecil (Rb^+ , Cs^+), membentuk garam-garam dengan anion seperti I_3^- , PF_6^- dan alkil fenolat diekstraksi menggunakan nitrobenzen.

2. Sistem ekstraksi campuran.

Sistem ekstraksi dari senyawa-senyawa kompleks yang pembentukannya merupakan kombinasi dari faktor-faktor berikut :

1. Campuran sistem koordinasi sederhana dan pasangan ion.

Logam-logam kation dari kompleks bermuatan negatif dengan ligan-ligan anion, seperti halida, tiosianat atau oksianion, bila berpasangan dengan kation dapat diekstraksi dalam pelarut organik. Kation yang dimaksud terbentuk dalam larutan asam adalah ion hidronium terhidrat, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]_3\text{O}^+$, untuk menjaga kesetabilan ion ini diperlukan adanya ikatan hidrogen, karenanya digunakan pelarut-pelarut yang mengandung oksigen, contoh ekstraksi dari Fe(III) dalam HCl 6 M sebagai $(\text{H}_9\text{O}_4^+, \text{FeCl}_4^-)$ atau Zn(II) dalam HCl 1 M sebagai $(\text{H}_9\text{O}_4^+)_2\text{ZnCl}_4^{2-}$, dapat diekstraksi menggunakan pelarut seperti eter, alkohol, keton atau ester, tetapi tidak dapat menggunakan pelarut hidrokarbon atau hidrokarbon terklorinasi.

2. Campuran sistem khelat dan pasangan ion.

Jika agen khelat seperti dipyridil atau fenanthrolin bereaksi dengan ion logam menghasilkan khelat dengan muatan positif (Fephen_3^{2+}), kation ini mudah berpasangan dengan anion yang sesuai, seperti ClO_4^- atau $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$, menghasilkan spesies yang dapat diekstraksi. Analog dengan hal tersebut agen anion pengkhelat membentuk khelat bermuatan negatif berpasangan dengan kation seperti $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, senyawa yang terbentuk dapat diekstraksi. Senyawa kompleks dengan ligan anion oksalato atau khelat asam etilendiamintetraasetat (EDTA) dapat diekstraksi dengan menggunakan ion amonium kuaterner yang mempunyai berat molekul tinggi.

3. Campuran ligan khelat.

Ion-ion logam yang memiliki bilangan koordinasi lebih dari dua kali muatan listriknya, bereaksi dengan ligan-ligan bidentat membentuk khelat-khelat yang koordinasinya tak terjenuhkan. Contoh khelat demikian adalah $Mg(\text{oksinat})_2$, tempat koordinasi tidak ditempati oleh senyawa khelat tetapi diisi air. Pada saat ekstraksi molekul air ini dapat digantikan oleh ligan organik seperti alkohol, keton, eter atau amin. Sistem ekstraksi menggunakan kombinasi agen pengkhelat dan ligan-ligan pembantu lebih baik dari pada ekstraksi secara terpisah. Ekstraksi dengan sistem koordinasi tersebut di atas disebut "Ekstrasi Sinergik".

2.6.2. Dasar-dasar Pemisahan dalam Ekstraksi

Umumnya digunakan untuk ukuran tingkat pemisahan dari suatu senyawa dalam suatu proses ekstraksi diantaranya adalah :

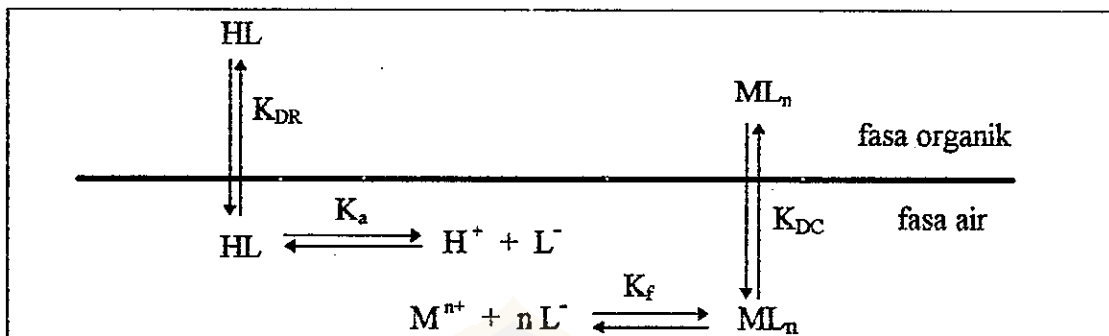
1. Rasio Distribusi

Rasio distribusi (D) adalah rasio konsentrasi total dari distribusi satu senyawa dalam fasa organik dan fasa air (C_o / C_w). Besarnya nilai D konstan apabila senyawa yang terdistribusi tidak bereaksi dengan pelarut yang digunakan, tetapi seringkali merupakan sebagai suatu fungsi dari kondisi khusus percobaan. Rasio konsentrasi total distribusi ion logam dalam fasa organik dan air tertera dalam persamaan 2.17 berikut ⁽¹⁴⁾

$$D \equiv \frac{C_{M(o)}}{C_M} = \frac{[ML_m]_o}{[M^{n+}] / \alpha_M} \quad (2.17)$$

di mana α_M menunjukkan fraksi dari semua spesies logam dalam fasa air yang berbentuk M^{n+} .

Gambar 2.1 menggambarkan kesetimbangan pelarutan senyawa mengandung anion kompleks yang dihubungkan dengan berbagai konstanta kesetimbangan⁽¹⁴⁾



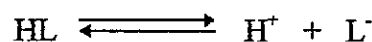
Gambar 2.1 gambaran proses pengekstraksian ion logam yang melibatkan berbagai konstanta kesetimbangan.

dan persamaan yang memperlihatkan kenaikan konsentrasi pemisahan ion logam ke dalam fasa organik dengan melibatkan pengaruh pH dalam fasa air. Distribusi ligan khelat [HL] dalam kedua fasa.



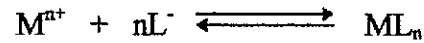
$$K_{DR} = \frac{[HL]_o^n}{[H^+]^n} \quad (2.18)$$

Disosiasi ligan khelat



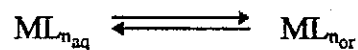
$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (2.19)$$

Anion khelat bergantung dengan ion logam M yang membentuk khelat terekstraksi



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}] [L^-]^n} \quad (2.20)$$

Khelat terdistribusi pada kedua fasa



$$K_{DC} = \frac{[ML_n]_o}{[ML_n]_{aq}} \quad (2.21)$$

dengan mengkombinasikan persamaan 2.18 sampai 2.21 yang di substitusikan pada persamaan 2.17, didapat ⁽¹⁴⁾

$$D = \frac{K_{DC} \cdot K_f \cdot K_a^n}{K_{DR}^n} \cdot \frac{[HL]_o^n}{[H^+]^n} \cdot \alpha_M \quad (2.22)$$

Di mana

K_{DC} = Konstanta distribusi khelat

K_f = Konstanta pembentukan khelat

K_a = Konstanta ionisasi

K_{DR} = Konstanta distribusi agen pengkhelat

n = Jumlah hidrogen terlepas dari satu agen pengkhelat tiap ion logam

M = Logam

L = Ligan

2. Fraksi Terekstraksi

Fraksi terekstraksi (θ) bila dihubungkan dengan D persamaannya adalah⁽¹⁴⁾

$$\theta = \frac{C_0 V_0}{C_0 V_0 + C_w V_w} = \frac{DV}{1 + DV} \quad (2.23)$$

di mana C_0 dan C_w menunjukkan konsentrasi total zat terlarut dalam fasa organik dan fasa air dan V adalah rasio volume (V_0/V_w).

Persamaan di atas memperlihatkan kemungkinan peningkatan tingkat pemisahan dari suatu proses ekstraksi yang dihubungkan dengan nilai D dengan memperkecil rasio volume, tetapi dilakukan pengulangan sehingga volume total fasa organik sama. Fraksi yang tertinggal dalam fasa air yang dilakukan n kali pengulangan adalah $\theta(1 - \theta)^{n-1}$.⁽¹⁴⁾

2.7. Spektrofotometri Serapan Atom (AAS)⁽¹⁵⁾

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

2.7.1. Prinsip dasar⁽¹⁵⁾

Atom terdiri dari suatu inti yang dikelilingi oleh elektron-elektron. Pada suhu rendah semua atom suatu sampel berada dalam keadaan dasar yang merupakan

keadaan konfigurasi normal dari suatu atom. 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. Akan tetapi keadaan tereksitasi dari suatu atom ini tidak bertahan lama, hanya berumur 10^{-9} detik atau lebih pendek, yang akan segera kembali ke keadaan dasarnya. Sewaktu kembali ke keadaan dasar ini atom tersebut akan memancarkan suatu kuantum energi sinar yang sesuai dengan nilai panjang gelombang tertentu.

Tiap unsur mempunyai konfigurasi yang khas, maka panjang gelombang yang dipancarkan juga khas untuk tiap unsur. Energi yang digunakan untuk proses eksitasi dapat diatur dan digunakan untuk analisa. Dari proses di atas dapat dihasilkan suatu spektrum emisi yang khas sehingga dapat digunakan untuk identifikasi kualitatif.⁽¹⁴⁾

Absorpsi Atom Bebas. Besarnya perbandingan antara jumlah atom yang tereksitasi dan kedudukan dasar tergantung dari energi radiasi dan temperatur yang diberikan oleh Boltzmann dengan rumus⁽¹⁵⁾

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \cdot e^{-E/kT} \quad (2.24)$$

Dengan :

N_0 = Jumlah atom dalam keadaan dasar

N_j = Jumlah atom dalam keadaan tereksitasi

E = Selisih energi antara keadaan dasar dan eksitasi

P_0 = Jumlah keadaan kuantum dengan energi yang sama pada keadaan dasar

P_j = Jumlah keadaan kuantum dengan energi yang sama pada keadaan tereksitasi

k = Konstanta distribusi Boltzmann

T = Temperatur absolut.

Pada temperatur kamar elektron-elektron terluar dari atom menempati orbital dasar. Eksitasi elektron-elektron ini dapat terjadi dengan memberi energi yang sesuai untuk tiap atom. Besarnya energi sinar yang diperlukan untuk mengeksitasikan elektron dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi besarnya dapat dinyatakan dalam persamaan berikut ⁽¹⁵⁾

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2.25)$$

Di mana :

ΔE = Selisih energi antara keadaan dasar dan eksitasi

E_1 = Energi setelah penyerapan

E_2 = Energi sebelum penyerapan

h = Konstanta planck

ν = Frekuensi

c = Kecepatan cahaya

λ = Panjang gelombang

Hubungan ini menjelaskan bahwa energi radiasi yang dapat diabsorpsi harus sama dengan selisih energi antara kedudukan eksitasi dan kedudukan dasar.

Hukum Absorpsi Bouguer (Lambert). Hubungan antara absorpsi radiasi dan panjang jalan yang melalui medium penyerap pertama kali dirumuskan oleh (Bouguer, 1729), meskipun berasal dari (Lambert, 1768).

Penemuan Bouguer dapat dirumuskan secara matematik sebagai berikut ⁽¹⁵⁾

$$-\frac{dP}{db} = k_1 \cdot P \quad (2.26)$$

Di mana P adalah energi radiasi yang datang dari suatu medium setebal b cm. Bila persamaan di atas diintegrasikan antara batas-batas P_0 dan P dengan tebal medium antara 0 dan b maka akan diperoleh persamaan : ⁽¹⁵⁾

$$\log \frac{P_0}{P} = k_2 \cdot b \quad (2.27)$$

di mana

P_0 : energi radiasi mula-mula

P : Energi radiasi setelah melewati medium

k_2 : $2,303 \ln K_1$

k : Konstanta.

Hukum absorpsi Beer. Hubungan antara besarnya konsentrasi dan besarnya absorpsi dirumuskan oleh Beer pada tahun 1859. Hukum Beer analog dengan

Hukum Beuguer dalam menguraikan persamaan eksponensial energi radiasi dengan meningkatkan aritmetika dalam konsentrasi :⁽¹⁵⁾

$$-\frac{dP}{dc} = k_3 \cdot P \quad (2.28)$$

Setelah diintegrasikan dan dirubah ke dalam bentuk logaritma menjadi :⁽¹⁵⁾

$$\log \frac{P_0}{P} = k_4 \cdot c \quad (2.29)$$

Di mana c adalah konsentrasi penyerap.

Hukum absorpsi Bouguer (Lambert)-Beer. Hukum-hukum Beuguer dan Beer dapat digabung menjadi persamaan yang sesuai :⁽¹⁵⁾

$$\log \frac{P_0}{P} = k \cdot b \cdot c \quad (2.30)$$

Tanda - tanda P_0 dan P adalah energi radiasi yang masuk dari medium. Istilah $\log P_0/P$ adalah absorban dan diberi lambang A .

Dari satuan yang berbeda dari konsentrasi (c) yang sering digunakan adalah gram/liter dan mol/liter. Harga tetapan K di atas tergantung pada satuan konsentrasi yang digunakan. Apabila c dalam gram/liter tetapan disebut *absorptivitas* dengan tanda a. Apabila c dalam mol/liter tetapan disebut *absorptivitas molar* dengan tanda ε. Maka dalam suatu sistem, hukum Bouguer-Beer dapat berupa dua bentuk :⁽¹⁵⁾

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{atau} \quad A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.31)$$