

DETOKSIFIKASI SIANIDA PADA TAILING TAMBANG EMAS DENGAN NATRIUM METABISULFIT ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) DAN HIDROGEN PEROKSIDA (H_2O_2)

Mariska Margaret Pitoi¹, Audy D. Wuntu¹ dan Harry S. J. Koleangan¹

¹Jurusan Kimia Fakultas MIPA UNSRAT Manado

ABSTRACT

Pitoi, M. M., A. D. Wuntu and H. S. J. Koleangan. 2008. cyanide detoxification in gold mining tailing using sodium metabisulphite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) and hydrogen peroxide (H_2O_2).

Experiments have been made to test the performance of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Cu's method, H_2O_2 's method, and H_2O_2 and Cu's method in cyanide detoxification in gold mining tailing with the varying theoretic concentration of the reagent was 100 %, 200 %, 300 %, 500 %, 750 %, and 1000 %. Tailing that used was taken from one of the people mining which used cyanide. It was treated with the three methods and six theoretic concentrations for four hours on magnetic stirrer. The result showed that $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Cu's method gave significant difference for CN free and CN WAD detoxification better than H_2O_2 's method and H_2O_2 and Cu's method, whereas H_2O_2 and Cu's method gave significant difference for CN free detoxification better than H_2O_2 's method but not for CN WAD detoxification. Theoretic concentration 750 % gave the best detoxification result but it was not have significant difference with 500 %, 300 %, and 200 % for CN free and 1000 %, 500 %, 300 %, and 200 % for CN WAD, so theoretic concentration 200 % was the economic considerations choice.

Key words: Detoxification, CN free, CN WAD

PENDAHULUAN

Di Sulawesi Utara terdapat beberapa tambang emas yang dikelola oleh perusahaan asing dan penambang rakyat. Penambang rakyat mula-mula menggunakan air raksa atau merkuri untuk mengambil emas dari padatan, tetapi angka *recovery* (perolehan) emas dengan cara ini rendah. Perusahaan asing seperti PT Newmont Minahasa Raya memanfaatkan sianida dalam mengambil emas dari padatan lewat *leaching*. Pengambilan emas lewat *leaching* dengan sianida memiliki persen perolehan emas lebih dari 90 % (Smith dan Mudder, 1991). Karena tingginya persen perolehan emas dengan menggunakan sianida menyebabkan banyak penambang rakyat mulai beralih ke metode ini, bahkan ada penambang rakyat yang menggunakan sianida untuk mengolah material sisa penambangan emas dengan merkuri. Ternyata pengolahan material sisa ini memberikan hasil yang memuaskan.

Dalam *leaching*, lumpur yang mengandung emas ditambahkan larutan sianida agar terbentuk kompleks emas sianida yang akan diserap oleh karbon aktif. Karbon aktif kemudian dipisahkan dari lumpur sisa yang disebut *tailing*. *Tailing* mengandung sejumlah sianida yang jika dibuang langsung

ke badan air ataupun tanah dapat menyebabkan kerusakan lingkungan bahkan kematian makhluk hidup. Dengan demikian maka *tailing* yang mengandung sianida harus didetoksifikasi sebelum dibuang ke lingkungan. Proses detoksifikasi dapat dilakukan dengan mengubah bentuk-bentuk sianida dalam larutan menjadi padatan yang stabil ataupun menjadi CNO^- (sianat). Sianat akan terdegradasi menjadi NH_4^+ (amonium) dan CO_3^{2-} (karbonat) yang banyak dijumpai di lingkungan.

Detoksifikasi sianida pada *tailing* tambang emas yang diterapkan PT Newmont Minahasa Raya (Anonim, 1997a) adalah dengan menggunakan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (natrium metabisulfit) sebagai sumber SO_2 (belerang dioksida), udara sebagai sumber O_2 (oksigen), dan Cu (tembaga) sebagai katalis untuk proses oksidasi sianida menjadi CNO^- . Proses detoksifikasi ini tergolong rumit karena membutuhkan kompresor, selain itu kontrol pH harus dilakukan karena proses ini menghasilkan H_2SO_4 (asam sulfat) sebagai produk samping. Pembentukan H_2SO_4 dapat menurunkan pH dan membebaskan gas HCN (hidrogen sianida) yang mematikan. Kehadiran H_2SO_4 dapat

menjadi masalah untuk pengolahan material bijih atau penggunaan air proses yang kadar kalsiumnya tinggi, dimana kalsium dapat bereaksi dengan SO_4^- (sulfat) membentuk kerak yang perlu dibersihkan. Dari hal ini dapat dilihat bahwa detoksifikasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ membutuhkan modal awal yang besar dan pengawasan secara terus-menerus untuk mengontrol pH sehingga metode ini sulit diterapkan untuk penambang rakyat yang umumnya bermodal kecil dan membutuhkan kesederhanaan proses detoksifikasi.

Smith dan Mudder (1991) mengemukakan bahwa H_2O_2 dapat mengoksidasi sianida menjadi CNO^- dan proses oksidasi sianida menjadi CNO^- dapat dipercepat dengan kehadiran Cu. Namun apakah H_2O_2 ataupun H_2O_2 dan Cu dapat mendetoksifikasi sianida seperti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu masih menjadi sebuah pertanyaan. Pertanyaan ini dapat dijawab dengan mengadakan penelitian dengan metode-metode tersebut dan melihat penurunan konsentrasi sianida pada *tailing* tambang emas sebelum dan sesudah perlakuan. Tujuan penelitian ini adalah menguji apakah metode H_2O_2 ataupun metode H_2O_2 dan Cu dapat mendetoksifikasi sianida pada *tailing* tambang emas sebaik metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu dan melihat metode yang terbaik di antara ketiga metode ini pada beberapa konsentrasi teoritis.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel berupa *tailing* yang diambil dari salah satu lokasi pertambangan rakyat yang menggunakan sianida, H_2O_2 30 % v/v kualitas *medical* dan *pure analysis*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , NaOH , CdCl_2 , indikator rodanin, NaCN , reagen A, dan reagen B diperoleh dari MERCK (Darmstadt, Germany). Sedangkan alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah magnetik stirer, alat-alat gelas, kompresor, buret digital, CN WAD *analyzer* produksi ALPKEM, pipet mikro, dan *marcy scale*.

Metode

Sampel diambil dari buangan tangki *leaching* pada saat pemisahan karbon yang telah menyerap emas dengan *tailing*.

Selanjutnya sampel tersebut mengalami beberapa tahap pengukuran awal yaitu:

- Pengukuran konsentrasi awal CN bebas (HCN dan CN^-) dengan cara titrasi menggunakan AgNO_3 dan indikator rodamin.
- Pengukuran konsentrasi awal CN WAD (*weak acid dissociable cyanide* termasuk didalamnya CN^- , HCN , dan kompleks sianida yang lemah dan sedang) dengan menggunakan CN WAD *analyzer*.

Konsentrasi CN WAD awal digunakan dalam menentukan variasi konsentrasi untuk masing-masing metode detoksifikasi. Secara teoritis, 1 mol CN^- akan bereaksi dengan 0,5 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ atau dengan 1 mol H_2O_2 . dalam hal ini, mol teoritis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sama dengan dua kali mol CN WAD awal, sedangkan mol teoritis H_2O_2 sama dengan mol CN WAD awal. Konsentrasi teoritis x % berarti konsentrasi teoritis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ atau H_2O_2 yang dikali x %. Selanjutnya untuk perlakuan detoksifikasi untuk sampel adalah sebagai berikut:

- Metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu
Ke dalam 6 buah gelas kimia yang dilengkapi dengan batang magnet dan saluran udara yang terhubung dengan kompresor dimasukkan sampel *tailing* masing-masing 250 mL. Selanjutnya ke dalam gelas-gelas kimia tersebut dimasukkan 29 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (dalam 5 mL DW) dan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (dengan variasi konsentrasi teoritis untuk masing-masing gelas kimia: 100 %, 200 %, 300 %, 500 %, 750 %, dan 1000 %).
- Metode H_2O_2
Ke dalam 6 buah gelas kimia yang dilengkapi dengan batang magnet dimasukkan sampel *tailing* masing-masing 250 mL. Selanjutnya ke dalam gelas-gelas kimia tersebut ditambahkan H_2O_2 (dengan variasi konsentrasi teoritis untuk masing-masing gelas kimia: 100 %, 200 %, 300 %, 500 %, 750 %, dan 1000 %).
- Metode H_2O_2 dan Cu
Ke dalam 6 buah gelas kimia yang dilengkapi dengan batang magnet dimasukkan sampel *tailing* masing-masing 250 mL. Selanjutnya ke dalam gelas-gelas kimia tersebut dimasukkan 29 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (dalam 5 mL DW)

dan H₂O₂ (dengan variasi konsentrasi teoritis untuk masing-masing gelas kimia: 100 %, 200 %, 300 %, 500 %, 750 %, dan 1000 %).

Selanjutnya masing-masing gelas kimia diperlakukan selama 4 jam di atas magnetik stirer, dan larutan hasil perlakuan digunakan untuk mengukur konsentrasi akhir CN bebas dan CN WAD. Masing-masing variasi konsentrasi untuk setiap metode diulangi sebanyak tiga kali. Keefektifan metode dilihat dari persen penurunan konsentrasi sianida.

Data yang diperoleh dianalisis

berdasarkan rancangan acak lengkap (RAL) dua faktor. Untuk setiap perlakuan yang memberikan F_{hitung} yang lebih besar dari F_{tabel} maka dilakukan uji lanjut yaitu beda nyata jujur (BNJ).

HASIL DAN PEMBAHASAN

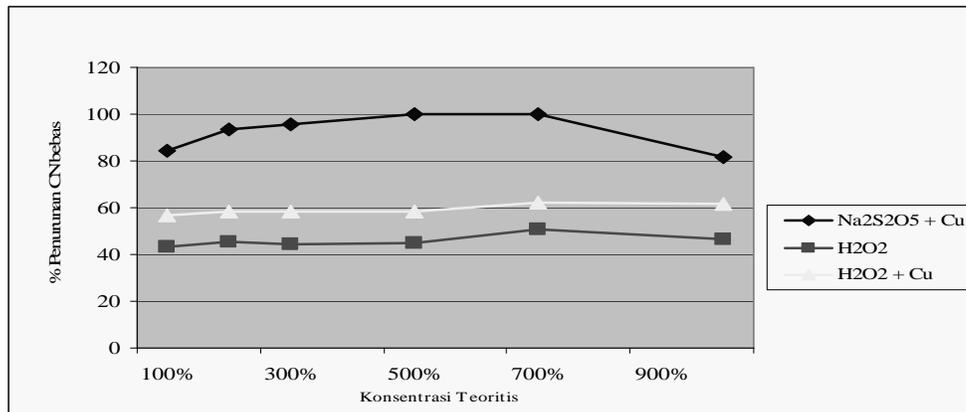
Penurunan konsentrasi CN bebas yang dinyatakan dalam persentase pada *tailing* yang mengalami perlakuan dengan tiga metode dan enam variasi konsentrasi teoritis disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Persentase Penurunan Konsentrasi CN Bebas pada *Tailing*

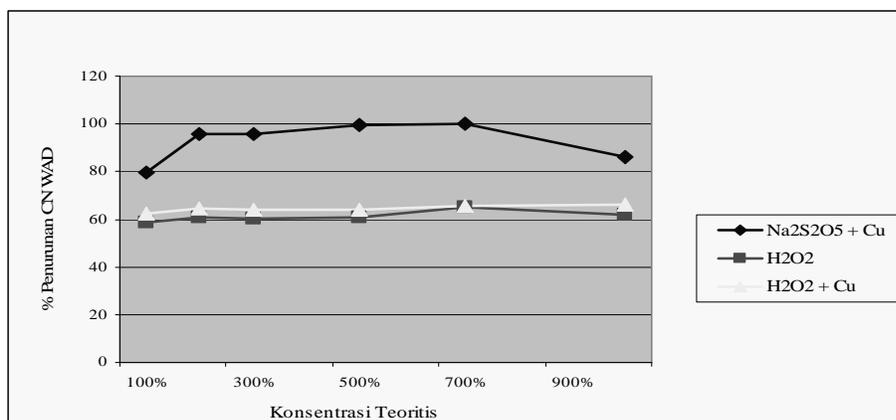
Metode	Ulangan	Konsentrasi Teoritis (%)					
		100	200	300	500	750	1000
Na ₂ S ₂ O ₅ dan Cu	1	89,56	99,39	99,76	99,99	100,00	84,94
	2	88,54	91,00	98,54	99,25	99,99	86,81
	3	75,68	89,94	89,22	99,95	99,97	72,69
H ₂ O ₂	1	40,95	43,76	42,53	42,87	54,73	43,67
	2	46,48	50,78	47,77	47,91	53,05	50,34
	3	41,62	41,80	42,89	43,07	44,70	45,41
H ₂ O ₂ dan Cu	1	55,29	58,96	59,14	58,43	62,94	60,57
	2	53,89	55,23	54,39	56,07	61,50	60,52
	3	60,90	61,10	61,06	61,12	62,62	63,77

Tabel 2. Persentase Penurunan Konsentrasi CN WAD pada *Tailing*

Metode	Ulangan	Konsentrasi Teoritis (%)					
		100	200	300	500	750	1000
Na ₂ S ₂ O ₅ dan Cu	1	86,66	99,23	99,47	99,85	99,86	87,48
	2	79,70	94,52	99,08	99,53	99,98	90,73
	3	73,18	93,25	89,06	99,76	99,77	80,68
H ₂ O ₂	1	64,63	66,75	65,21	65,71	73,25	68,65
	2	57,94	61,69	60,31	60,31	64,61	62,27
	3	53,18	53,70	55,69	55,82	56,69	55,51
H ₂ O ₂ dan Cu	1	67,72	69,37	69,89	68,52	70,66	70,48
	2	59,57	63,47	62,75	62,97	65,45	65,35
	3	59,32	60,35	60,16	60,42	61,58	62,70



Gambar 1. Grafik Nilai Rata-rata Persentase Penurunan Konsentrasi CN bebas.



Gambar 2. Grafik Nilai Rata-rata Persentase Penurunan Konsentrasi CN WAD.

Analisis ragam untuk data CN bebas (Tabel 1) menunjukkan bahwa F_{hitung} untuk perlakuan metode, konsentrasi, dan interaksi antara metode dan konsentrasi lebih besar dari F_{tabel} pada taraf 1 % sehingga dapat dikatakan perbedaan antara nilai rata-rata perlakuan metode, konsentrasi, dan interaksi sangat nyata. Untuk melihat perbedaan pada perlakuan metode, konsentrasi dan interaksi antara metode dan konsentrasi dilakukan uji BNJ.

BNJ pada taraf 5 % untuk perlakuan metode adalah 3,40. Hal ini berarti dua metode yang memiliki beda nilai rata-rata yang lebih besar dari 3,40 memberikan hasil persen penurunan CN bebas yang berbeda secara nyata. Jika nilai rata-rata untuk setiap metode diurutkan dari yang terendah hingga yang tertinggi dan dihitung bedanya maka diperoleh bahwa metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu berbeda secara nyata lebih baik dibanding metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu, dan metode H_2O_2 dan Cu berbeda secara nyata lebih baik dibanding metode H_2O_2 ditinjau dari kemampuannya mendetoksifikasi CN bebas. Perbedaan ini jelas terlihat jika nilai rata-rata setiap metode ditampilkan dalam bentuk grafik seperti pada Gambar 1.

Untuk pengaruh konsentrasi, perbedaan nyata terlihat untuk persen penurunan CN bebas pada *tailing* yang diperlakukan dengan konsentrasi teoritis 100 % dan 500 % (nilai BNJ = 5,91), artinya *tailing* yang diperlakukan dengan salah satu metode detoksifikasi (diantara tiga metode detoksifikasi) pada konsentrasi teoritis 500 % memberikan hasil detoksifikasi CN bebas yang berbeda secara nyata lebih baik dari pada perlakuan pada konsentrasi teoritis 100

%. Hal yang sama berlaku pada konsentrasi teoritis 100 % dan 750 %, dan konsentrasi teoritis 1000 % dan 750 %. Konsentrasi teoritis 750 % memberikan nilai rata-rata yang tertinggi (terbaik) namun tidak berbeda secara nyata dengan konsentrasi teoritis 500 %, 300 %, ataupun 200 %. Artinya *tailing* yang diperlakukan dengan salah satu metode detoksifikasi dengan konsentrasi teoritis 750 %, 500 %, 300 %, ataupun 200 % memberikan hasil yang kurang lebih sama, sehingga berdasarkan pertimbangan ekonomis sebaiknya digunakan konsentrasi teoritis 200 %.

Perhitungan BNJ untuk pengaruh interaksi antara metode dengan konsentrasi memberikan nilai BNJ 12,76. Interaksi antara metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu dengan konsentrasi 750 % memiliki nilai rata-rata tertinggi namun tidak berbeda nyata dengan interaksi antara metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu dengan konsentrasi 500 %, 300 %, dan 200 %. Artinya interaksi antara metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu dengan konsentrasi 750 %, 500 %, 300 %, dan 200 % akan memberikan hasil detoksifikasi CN bebas yang hampir sama sehingga sebaiknya digunakan interaksi antara metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu dengan konsentrasi 200 %.

Data hasil analisis ragam untuk data CN WAD (Tabel 2) menunjukkan bahwa F_{hitung} untuk perlakuan metode dan perlakuan konsentrasi lebih besar dari F_{tabel} pada taraf 1 %. Hal ini berarti bahwa pengaruh perlakuan metode dan pengaruh perlakuan konsentrasi sangat nyata. Pada perlakuan interaksi, F_{hitung} lebih kecil dari F_{tabel} pada taraf 5 %.

Berdasarkan uji BNJ untuk data CN WAD, metode $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dan Cu berbeda

secara nyata lebih baik dibanding metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu, sedangkan metode H_2O_2 dan Cu dan metode H_2O_2 tidak memberikan perbedaan yang nyata (nilai $BNJ = 4,18$). Hal ini akan tampak jelas jika nilai rata-rata setiap metode ditampilkan dalam bentuk grafik seperti pada Gambar 2.

Uji BNJ (nilai $BNJ = 7,28$) untuk pengaruh konsentrasi menunjukkan perbedaan nyata untuk persen penurunan CN WAD pada *tailing* yang diperlakukan dengan konsentrasi teoritis 100 % dan 500 % dan juga untuk konsentrasi teoritis 100 % dan 750 %. Konsentrasi teoritis 750 % memberikan nilai rata-rata tertinggi namun tidak berbeda nyata dengan konsentrasi 500 %, 300 %, 200 %, dan 1000 %.

Berdasarkan analisis statistik, metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu memberikan hasil detoksifikasi CN bebas dan CN WAD yang terbaik dibandingkan dengan metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu. Dengan kata lain walaupun metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu dapat mendetoksifikasi sianida dalam *tailing* dengan menurunkan konsentrasi CN bebas dan CN WAD, namun hasilnya tidak sebaik metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu.

H_2O_2 adalah oksidator yang kuat, namun demikian sifat *tailing* yang heterogen (terdiri dari berbagai macam zat organik dan anorganik) menyebabkan H_2O_2 kurang efektif dalam mendetoksifikasi sianida karena sebagian H_2O_2 terkonsumsi untuk proses oksidasi senyawa organik dan anorganik yang terdapat pada *tailing*. Disamping itu, H_2O_2 juga dalam keadaan tidak murni seperti di dalam *tailing* dapat terurai menjadi air dan oksigen.

Jika ditinjau dari penurunan konsentrasi CN bebas, metode H_2O_2 dan Cu ternyata lebih baik jika dibandingkan dengan metode H_2O_2 , namun jika ditinjau dari penurunan konsentrasi CN WAD, kedua metode ini tidak berbeda nyata. Artinya penambahan Cu hanya berpengaruh pada detoksifikasi CN bebas dan tidak pada detoksifikasi CN WAD. Hal ini kemungkinan dikarenakan pada metode H_2O_2 dan Cu sebagian Cu yang ditambahkan bereaksi dengan CN^- membentuk kompleks tembaga sianida. Pada pengukuran CN bebas, kompleks ini tidak terurai sehingga tidak terukur (sianida dalam kompleks dianggap terdetoksifikasi), sedangkan pada pengukuran CN WAD, kompleks ini terurai dan terukur

sebagai sianida yang tidak terdetoksifikasi.

Pengaruh konsentrasi pada metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu jika dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2 berbanding lurus dengan konsentrasi teoritis kecuali untuk konsentrasi teoritis 1000 %. Persen penurunan konsentrasi CN bebas dan CN WAD pada penambahan $Na_2S_2O_5$ dengan konsentrasi teoritis 1000 % jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan konsentrasi teoritis 750 %, hal ini kemungkinan disebabkan interferensi yang muncul karena banyaknya $Na_2S_2O_5$ yang ditambahkan pada konsentrasi teoritis 1000 %. Konsentrasi teoritis pada metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu tidak berbanding lurus dengan persen penurunan CN bebas dan CN WAD. Hal ini dapat dijelaskan dari sifat H_2O_2 yang tidak stabil.

Secara umum, konsentrasi teoritis 750 % untuk setiap metode memberikan penurunan konsentrasi CN bebas dan CN WAD yang terbaik namun berdasarkan uji statistika hasil ini tidak berbeda secara nyata dengan konsentrasi teoritis 500 %, 300 %, dan 200 % pada CN bebas dan 1000 %, 500 %, 300 %, dan 200 % pada CN WAD sehingga berdasarkan pertimbangan ekonomis dapat digunakan konsentrasi teoritis 200 %.

Terlepas dari masalah-masalah yang ditimbulkan oleh metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu dalam mendetoksifikasi sianida seperti dipaparkan dalam pendahuluan, metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu masih tetap menjadi metode detoksifikasi yang terbaik (dibandingkan dengan metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu). Dengan kata lain, walaupun metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu dapat mengatasi masalah-masalah yang muncul akibat penggunaan metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu (tidak dibutuhkan kompresor dan kontrol pH seperti pada metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu), kedua metode ini belum dapat menyamai hasil detoksifikasi sianida yang diberikan oleh metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu.

KESIMPULAN

Dari pembahasan dapat disimpulkan: Metode H_2O_2 dan metode H_2O_2 dan Cu dapat mendetoksifikasi sianida (menurunkan konsentrasi CN bebas dan CN WAD) pada *tailing* tambang emas namun belum dapat menyamai metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu. Metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu ternyata memberikan hasil

detoksifikasi CN bebas dan CN WAD yang berbeda nyata lebih baik dibanding kedua metode yang menggunakan H_2O_2 .

Metode H_2O_2 dan Cu memberikan hasil detoksifikasi CN bebas yang berbeda nyata lebih baik dibanding metode H_2O_2 , tetapi tidak berbeda nyata untuk CN WAD.

Konsentrasi teoritis 750 % memberikan nilai rata-rata (persen penurunan konsentrasi sianida) tertinggi (terbaik) pada CN bebas dan CN WAD, namun hasil ini tidak berbeda nyata dengan konsentrasi teoritis 500 %, 300 %, dan 200 % untuk CN bebas, dan 1000 %, 500 %, 300 , dan 200 % untuk CN WAD sehingga berdasarkan pertimbangan ekonomis sebaiknya digunakan konsentrasi teoritis 200 %.

Interaksi antara metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu dengan konsentrasi teoritis 750 % memberikan nilai rata-rata (persen penurunan konsentrasi sianida) tertinggi diantara interaksi yang lain, namun interaksi ini tidak berbeda nyata dengan interaksi metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu dengan konsentrasi 500 %, 300 %, dan 200 % sehingga sebaiknya digunakan interaksi metode $Na_2S_2O_5$ dan Cu dengan konsentrasi 200 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 1997a. Deskripsi Proses dan Prosedur untuk Leach/CIP/Detox and Thickener. PT Newmont Minahasa Raya, Mesel.
- Smith, A. dan T. Mudder. 1991. The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes. Mining Journal Books Ltd, London.