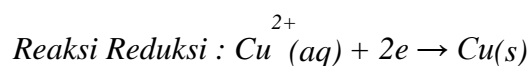
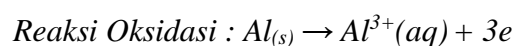


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Elektrokimia

Sel elektrokimia merupakan ilmu kimia yang mempelajari tentang perpindahan elektron yang terjadi pada sebuah media penghantar listrik (elektroda). Elektroda terdiri dari elektroda positif dan elektroda negatif. Hal ini disebabkan karena elektroda tersebut akan dialiri oleh arus listrik sebagai sumber energi dalam pertukaran elektron. Konsep sel elektrokimia didasari oleh reaksi reduksi-oksidasi (redoks) dan larutan elektrolit. Reaksi redoks merupakan gabungan dari reaksi reduksi dan oksidasi yang berlangsung secara bersamaan. Pada reaksi reduksi terjadi peristiwa penangkapan elektron sedangkan reaksi oksidasi merupakan peristiwa pelepasan elektron yang terjadi pada media penghantar pada sel elektrokimia.

Proses sel elektrokimia membutuhkan media penghantar sebagai tempat terjadinya penyerahan elektron dalam suatu sistem reaksi yang dinamakan larutan. Larutan dapat dikategorikan menjadi tiga bagian yaitu larutan elektrolit kuat, larutan elektrolit lemah dan larutan bukan elektrolit. Larutan elektrolit kuat merupakan larutan yang mengandung ion-ion terlarut yang dapat menghantarkan arus listrik sangat baik sehingga proses serah terima elektron berlangsung cepat dan energi yang dihasilkan relatif besar. Sedangkan larutan elektrolit lemah merupakan larutan yang mengandung ion-ion terlarut cenderung terionisasi sebagian sehingga dalam proses serah terima elektron relatif lambat dan energi yang dihasilkan kecil. Namun demikian proses elektrokimia tetap terjadi. Untuk larutan bukan elektrolit, proses serah terima elektron tidak terjadi. Pada proses elektrokimia tidak menyebabkan elektroda ikut bereaksi. Sebagai contoh sebuah elektroda aluminium (Al) yang sudah dimasukkan kedalam sebuah larutan tembaga (Cu) maka akan mengalami reaksi reduksi dan reaksi oksidasi sebagai berikut :



Pada proses ini zat yang mengalami oksidasi dinamakan reduktor, sedangkan zat yang mengalami reduksi disebut oksidator. Reaksi elektrokimia melibatkan perpindahan elektron-elektron bebas dari suatu logam kepada komponen didalam larutan. Kesetimbangan reaksi elektrokimia sangat penting dalam sel galvani dan sel elektrolisis. Dalam bidang elektrokimia antara sel galvani dan sel elektrolisis terdapat perbedaan yaitu berhubungan dengan reaksi spontan dan tidak spontan. Sel galvani secara umum terjadi reaksi spontan, sedangkan sel elektrolisis terjadi reaksi tidak spontan. Reaksi spontan artinya reaksi elektrokimia tidak menggunakan energi atau listrik dari luar, sedangkan reaksi tidak spontan yaitu reaksi yang memerlukan energi atau listrik. Secara umum sel elektrokimia dibagi menjadi sel galvani dan sel elektrolisis. Proses yang terjadi pada sel galvani ialah reaksi kimia berubah menjadi energi listrik, sedangkan di dalam sel elektrolisis sebaliknya, dari energi listrik menjadi energi kimia. Pada sel galvani elektroda positif menjadi katoda dan elektroda negatif sebagai anoda, sedangkan pada sel elektrolisis sebaliknya, yaitu elektroda negatif sebagai katoda dan elektroda positif sebagai anoda. (Daryoko, Mulyono. 2009).

2.1.1 Sel Galvani

Sel galvani (sel volta) adalah sel elektrokimia yang menghasilkan energi listrik diperoleh dari reaksi kimia yang berlangsung spontan. Sel galvani terdiri dari dua buah elektroda dan elektrolit. Elektroda ini dihubungkan oleh penghantar yang dapat mengangkut elektron ke dalam sel maupun ke luar sel. Elektroda ada yang terlibat langsung dalam reaksi sel, namun ada pula yang tidak berperan dalam reaksi sel yang disebut dengan elektroda inert. Reaksi kimia berlangsung di permukaan elektroda. Anoda adalah elektroda di mana terjadi reaksi oksidasi, sedangkan elektroda di mana terjadi reaksi reduksi adalah Katoda. Anoda dan katoda akan dicelupkan kedalam larutan elektrolit yang terhubung oleh jembatan garam. Jembatan garam memiliki fungsi sebagai pemberi suasana netral (*grounding*) dari kedua larutan yang menghasilkan listrik. Dikarenakan listrik yang dihasilkan harus melalui reaksi kimia yang spontan maka pemilihan dari larutan elektrolit harus mengikuti kaidah deret volta. Deret volta atau biasa disebut deret elektrokimia adalah urutan logam – logam berdasarkan kenaikan potensial elektroda standarnya.

Deret volta disusun berdasarkan daya oksidasi dan reduksi dari masing – masing logam. Urutan deret tersebut sebagai berikut.

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, (H₂O), Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H),
Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Pada deret volta, unsur logam dengan potensial elektroda lebih negatif ditempatkan dibagian kiri, sedangkan unsur dengan potensial elektroda yang lebih positif ditempatkan dibagian kanan.

Semakin ke kiri kedudukan suatu logam dalam deret tersebut, maka :

- a. Logam semakin reaktif (semakin mudah melepas elektron).
- b. Logam merupakan reduktor yang semakin kuat (semakin mudah mengalami oksidasi).

Sebaliknya, semakin ke kanan kedudukan suatu logam dalam deret tersebut, maka:

- a. Logam semakin kurang reaktif (semakin sulit melepas elektron).
- b. Logam merupakan oksidator yang semakin kuat (semakin mudah mengalami reduksi).

Sel galvani terdiri atas beberapa bagian yang memiliki fungsi masing – masing. Seperti : dua buah logam berbeda digunakan sebagai anoda dan katoda. Anoda sebagai tempat terjadinya reaksi oksidasi, contoh yang bertindak sebagai anoda adalah elektron aluminium atau Al (*aluminium electrode*). Katoda sebagai tempat terjadinya reaksi reduksi, contoh yang bertindak sebagai katoda adalah tembaga atau Cu (*copper electrode*). Jembatan garam (*salt bridge*) yang berguna menghubungkan setengah sel yang dipisahkan dengan membran porous dan menjaga kenetralan muatan listrik pada larutan. Dan voltmeter berguna untuk menentukan besarnya potensial sel yang dihasilkan. Sel volta dibedakan menjadi tiga jenis yaitu, sel volta primer merupakan sel volta yang tidak dapat diperbarui (sekali pakai) dan bersifat tidak dapat balik (*irreversible*) contohnya baterai kering. Sel volta sekunder merupakan sel volta yang dapat diperbarui (sekali pakai) dan bersifat dapat balik (*reversible*) ke keadaan semula contohnya baterai aki. Sel volta bahan bakar (*fuel cell*) merupakan sel volta yang tidak dapat diperbarui tetapi tidak habis contohnya sel campuran bahan bakar pesawat luar angkasa.

2.1.2 Sel Elektrolisis

Sel elektrolisis merupakan sel elektrokimia yang menggunakan sumber energi listrik untuk mengubah reaksi kimia yang terjadi. Pada sel elektrolisis katoda memiliki muatan negatif sedangkan anoda memiliki muatan positif. Terdiri dari zat yang dapat mengalami proses ionisasi, elektroda dan sumber listrik (baterai). Larutan akan mengalami ionisasi menjadi kation dan anion. Kation di katoda akan mengalami reduksi sedangkan di anoda akan mengalami oksidasi. Salah satu aplikasi dari sel elektrolisis yaitu penyepuhan logam emas dengan menggunakan larutan elektrolit yang mengandung unsur emas (Au). Hal ini dilakukan untuk melapisi kembali perhiasan yang kadar emasnya sudah berkurang. Pada reaksi elektrolisis terjadi peristiwa penguraian elektrolit oleh arus listrik searah. Elektrolit yang digunakan dapat berupa lelehan atau larutan. Bila arus listrik dialirkan ke dalam elektrolit, maka akan terjadi pergerakan ion – ion. Ion positif akan tertarik ke kutub negatif (katoda) dan dibebaskan (direduksi) menjadi spesi yang netral. Ion negatif akan bergerak ke kutub positif (anoda) dan teroksidasi menjadi spesi yang juga bersifat netral. Reaksi ini terjadi di daerah sekitar elektroda.

2.2 Reaksi Redoks

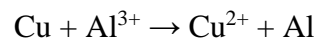
Elektrokimia adalah cabang ilmu kimia yang berkenaan dengan interkonversi energi listrik dan energi kimia. Proses elektrokimia adalah reaksi redoks (oksidasi-reduksi) dimana dalam reaksi ini energi dilepas oleh reaksi spontan diubah menjadi listrik atau dimana energi listrik digunakan agar reaksi yang nonspontan bisa terjadi.

2.2.1 Menyetarakan Persamaan Redoks

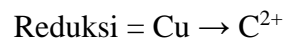
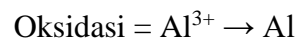
Pada dasarnya, dapat menyetarakan semua persamaan redoks dengan menggunakan prosedur yang diberikan, tetapi ada teknik – teknik khusus untuk menangani reaksi redoks. Disini akan membahas salah satu teknik tersebut, yang dinamakan metode ion – elektron. Dalam metode ini, reaksi keseluruhan dibagi menjadi dua setengah-reaksi, satu untuk oksidasi dan satu untuk reduksi. Persamaan untuk kedua setengah-reaksi ini disetarakan secara terpisah dan kemudian dijumlahkan untuk menghasilkan persamaan serta keseluruhannya.

Sebagai contoh menyetarakan persamaan yang menunjukkan terjadinya oksidasi ion Al^{3+} menjadi ion Al oleh ion Cu menjadi ion Cu^{2+} dalam keadaan dengan larutan elektrolit air asam tambang. Tahap – tahap berikut ini akan membantu menyetarakan persamaannya.

Tahap 1. Tulis Persamaan taksetara untuk reaksi ini.

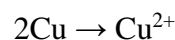


Tahap 2. Pisahkan persamaan tersebut menjadi dua setengah-reaksi. adalah



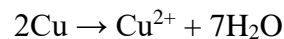
Tahap 3. Setarakan atom yang bukan O dan H di setiap setengah-reaksi secara terpisah.

Setengah-reaksi oksidasi sudah setara untuk atom Al. Untuk setengah-reaksi reduksi kita kalikan Cu dengan 2 untuk menyetarakan Cu^{2+} .

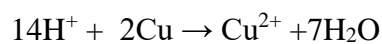


Tahap 4. Untuk reaksi dalam medium asam, tambahkan H_2O untuk menyetarakan atom O dan tambahkan H^+ untuk menyetarakan atom H.

Karena reaksi berlangsung dalam lingkungan asam, kita tambahkan 7 molekul H_2O di sebelah kanan setengah-reaksi reduksi untuk menyetarakan atom O :

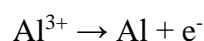


Untuk menyetarakan atom H, kita tambahkan 14 ion H^+ disebelah kiri:

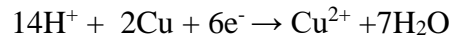


Tahap 5. Tambahkan elektron pada salah satu sisi dari setiap setengah-reaksi untuk menyetarakan muatan. Jika perlu, samakan jumlah elektron di kedua setengah-reaksi dengan cara mengalikan satu atau kedua setengah-reaksi dengan koefisien yang sesuai.

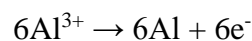
Untuk setengah-reaksi oksidasi kita tuliskan



Kita tambahkan satu elektron di sisi kanan sehingga terdapat satu muatan 2^+ pada setiap sisi dari setengah-reaksi. Dalam setengah-reaksi reduksi terdapat total 12 muatan positif pada sisi kiri dan hanya 6 muatan positif disisi kanan. Jadi, kita tambahkan 6 elektron disebelah kiri.

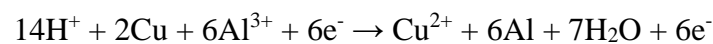


Untuk menyamakan banyaknya elektron pada kedua setengah-reaksi, kita kalikan setengah-reaksi oksidasi dengan 6.

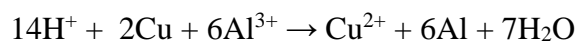


Tahap 6. Jumlahkan kedua setengah-reaksi dan setarakan persamaan akhir dengan pengamatan. Elektron – elektron di kedua sisi harus saling meniadakan.

Kedua setengah-reaksi dijumlahkan sehingga diperoleh :



Elektron pada kedua sisi saling meniadakan dan kita mendapatkan persamaan ionik bersih yang sudah setara :



Tahap 7. Periksa kembali apakah persamaan ini mengandung jenis dan jumlah atom yang sama serta setara periksa juga apakah muatan pada kedua sisi persamaan sudah sama.

2.3 Elektroda

Elektroda adalah konduktor yang digunakan untuk bersentuhan dengan bagian atau media non-logam dari sebuah sirkuit (semikonduktor, elektrolit atau vakum). Ungkapan kata ini diciptakan oleh ilmuwan Michael Faraday dari bahasa Yunani elektron (berarti amber, dan hodos sebuah cara). Elektroda dalam sel elektrokimia dapat disebut sebagai anoda atau katoda, kata-kata yang diciptakan oleh Faraday.

Anoda ini didefinisikan sebagai elektroda dimana elektron datang dari sel elektrokimia dan oksidasi terjadi dan katoda didefinisikan sebagai elektroda di mana elektron memasuki sel elektrokimia dan reduksi terjadi. Setiap elektroda dapat menjadi sebuah anoda dan katoda tergantung dari tegangan listrik yang diberikan ke sel elektrokimia tersebut. Elektroda bipolar adalah elektroda yang berfungsi sebagai anoda dari sebuah sel elektrokimia dan katoda bagi sel elektrokimia lainnya.

2.4.1 Potensial Elektroda

Untuk menggerakkan muatan dari satu titik ke titik lain diperlukan beda potensial listrik antara kedua muatan. Beda potensial diukur antara dua elektroda yaitu elektroda pengukur dan elektroda pembanding. Sebagai elektroda pembanding digunakan hidrogen ($H^+ | H^2$). Beda potensial inilah yang dinyatakan sebagai daya gerak listrik (DGL). Potensial elektroda hidrogen standar diberi harga = 0 volt ($E^\circ = 0 \text{ Volt}$).

Banyaknya arus listrik yang dihasilkan dari kedua elektroda dapat ditentukan dengan menetapkan potensial elektroda dari Al dan Cu. Hanya saja potensial elektroda suatu zat tidak mungkin berdiri sendiri, harus ada patokan yang menjadi standar. Sebagai elektroda standar digunakan elektroda hidrogen. Jadi potensial elektroda digambarkan dengan reaksi reduksi. Tetapi jika zat ternyata lebih mudah melakukan reaksi oksidasi dibanding hidrogen, maka harga potensial elektrodanya adalah negatif. Dalam hal ini potensial oksidasinya positif, tetapi karena potensial elektroda harus ditulis reduksi berarti reduksinya adalah negatif.

2.4.2 Elektrolit

Elektrolit adalah suatu zat yang larut atau terurai kedalam bentuk ion-ionnya. Elektrolit yang digunakan pada penelitian ini adalah air asam tambang dengan $pH < 4$. Zat yang jumlahnya lebih sedikit di dalam larutan disebut sebagai zat terlarut atau solute, sedangkan zat yang jumlahnya lebih banyak daripada zat-zat lain dalam larutan disebut pelarut atau solvent. Komposisi zat terlarut dan pelarut dalam larutan dinyatakan konsentrasi larutan, sedangkan proses pencampuran zat terlarut dan pelarut membentuk larutan disebut pelarutan atau solvani. Elektrolit dapat

berubah senyawa garam, asam atau amfoter. Elektrolit kuat identik dengan asam, basa dan garam. Elektrolit merupakan senyawa yang berikatan ion dan kovalen polar. Sebagian besar senyawa yang berikatan ion merupakan elektrolit kuat sebagai contoh garam dapur atau NaCl.

2.4 Air Asam Tambang

Air asam tambang (AAT) dihasilkan oleh pelapukan mineral sulfur atau sulfida yang terdapat di tapak tambang, biji, atau berbagai jenis limbah yang dihasilkan oleh kegiatan pertambangan. Lapisan batuan penutup, bahan tambang (batubara atau biji mineral), atau limbahnya yang kaya mineral sulfida, terutama pirit (FeS_2), yang terdedah (*exposed*) ke permukaan bumi mengalami oksidasi menghasilkan asam sulfat dan logam-logam larut (McLemore, 2008). Air asam tambang merupakan terjemahan dari frase istilah bahasa Inggris *acid mine drainage* (AMD). Istilah ini sering digunakan secara bergantian dengan beberapa istilah lain, seperti *acid rock drainage* (ARD) dan *acid drainage* (AD), meskipun kedua istilah terakhir itu lebih umum dan tidak selalu terkait langsung dengan kegiatan tambang. Dua istilah ini sering dipakai untuk air asam yang berasal dari usikan lahan bukan tambang (non-mining land disturbance) seperti konstruksi jalan, atau bahkan terjadi secara alami (Mc Lemore, 2008; Coil et al., 2013).

Air asam tambang yang telah mengalami proses reaksi kimia akan berdampak langsung pada kualitas tanah dan air tanah karena pH air dan tanah di area tersebut menurun sangat tajam. PT BA telah melakukan uji geokimia batuan bekerja sama dengan LAPI ITB, pada umumnya formasi batuan di IUP Tambang Air Laya terdiri dari batuan *Potencial Acid Forming* (PAF) (Sipahutar, 2013). Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Widyati (2010) pada lahan bekas tambang batubara PT. Bukit Asam Tbk. diperlihatkan bahwa pH tanah mencapai 3,2 dan pH air berada pada kisaran 2,8. Pada kasus ini pH tanah yang sangat menurun akan mengganggu keseimbangan unsur hara pada area lahan itu. Menurut Hards and Higgins (2004) dalam Widyati (2010) turunnya pH secara drastis akan meningkatkan kelarutan logam-logam berat pada lingkungan tersebut. Sesuai dengan konsep ini tentunya kondisi lingkungan dengan pH rendah mengakibatkan ketidaktersediaan unsur hara makro dikarenakan unsur-unsur makro tersebut

terikat oleh unsur logam sedangkan bersamaan dalam kondisi ini kelarutan dari pada unsur hara mikro akan semakin meningkat. Adapun dampak dari AAT ini di antaranya adalah perusahaan pertambangan mengalami dampak percepatan proses korosif pada peralatan yang berbahan besi atau baja sehingga menyebabkan kerusakan peralatan menjadi semakin cepat yang tentunya berpengaruh pada keuangan perusahaan sebagai beban belanja perusahaan penambang tersebut, pada biodiversity, dampak dari AAT ini adalah merusak sistem kehidupan fauna juga flora yang terjadi di area bekas aktivitas pertambangan dan kehidupan di sepanjang aliran sungai yang dilalui oleh air asam tambang ini baik yang disengaja ataupun tidak disengaja. Dengan adanya peristiwa ini maka kualitas air yang ada di sekitar area pertambangan akan mengganggu tingkat kesehatan manusia. Dampak lain yang ditimbulkan oleh AAT yaitu meningkatkan kesulitan saat melakukan reklamasi lahan bekas tambang tersebut karena kualitas tanah dan air yang terlalu asam bagi tanaman untuk tumbuh dan berkembang. Pengelolaan air asam tambang yang telah dilakukan oleh PT. Bukit Asam (Persero), Tbk. Menggunakan dua sistem pengelolaan yaitu pengelolaan secara preventif dan pengelolaan secara kuratif. Pengelolaan secara kuratif dilakukan pada AAT yang telah terbentuk sebagai air permukaan. Pengelolaan secara kuratif terdiri dari dua metode yaitu metode pasive (*passive treatment*) dan metode active (*active treatment*). Metode aktif merupakan pengelolaan AAT dengan cara menambahkan bahan kimia untuk memperbaiki kualitasnya. Pengelolaan dengan metode aktif dilakukan dengan tujuan mengendapkan partikel yang terkandung di dalam AAT. Metode aktif yang telah dilakukan oleh PT. Bukit Asam (Persero), Tbk. yaitu dilakukan dengan dua cara, pertama menggunakan kapur tohor (CaO) atau batu kapur (CaCO₃) pada AAT yang berasal dari *mine sump* dengan tujuan menaikkan pH AAT namun akan mengurangi kejernihan air tersebut dan metode kedua dilakukan dengan penambahan Kuriflok. Kuriflok ini merupakan jenis koagulan yang berfungsi untuk proses koagulasi yang bertujuan menjernihkan air dan tidak mempengaruhi pH air. Teknologi elektrokoagulasi sangat menarik digunakan untuk pengolahan air asam tambang karena flokulan yang dihasilkan hanya berasal dari air asam tambang tersebut tanpa adanya tambahan bahan campuran koagulan dari luar, selain itu tidak terdapat potensi pencemaran dari ceceran bahan

kimia saat penyimpanan atau saat distribusi bahan kimia ke lokasi pengolahan limbah cair.

Secara pengertian istilah-istilah tersebut memiliki satu kesamaan, yaitu air asam yang berasal dari oksidasi mineral-mineral sulfida di dalam bahan atau batuan yang terdedah ke udara dan air. Dengan demikian air asam itu dapat terjadi secara alami atau konsekuensi dari kegiatan pertambangan (Akcil & Koldas, 2006; Johnson & Hallberg, 2005; McLemore, 2008). Tampaknya air asam tambang (AAT) adalah terjemahan yang paling sesuai untuk *acid mine drainage* (AMD), karena merujuk kepada sumber atau asalnya yakni tambang. Istilah lain yang memiliki arti lebih umum yaitu air terdampak oleh tambang (*mine influenced water*, MIW). Istilah ini lebih inklusif, artinya meliputi semua jenis air tambang (*mine drainage*), baik yang bereaksi masam maupun alkalin yang mengandung logam-logam dan kontaminan lain yang berasal dari tambang (McLemore, 2008). Istilah air logam (*metalliferous drainage*) merupakan bentuk AAT yang bereaksi sekitar netral yang mengandung logam berat, metaloid, dan sulfat tinggi (Australian Government, 2016). Yang terakhir ini bersumber dari tambang mineral, logam, dan metaloid.

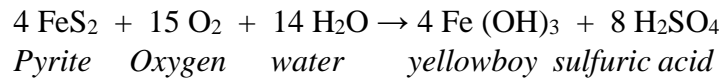
2.4.1 Pembentukan Air Asam Tambang

Sumber pembentukan AAT ialah mineral sulfida yang terkandung pada batuan. Kegiatan penggalian dan penimbunan memungki mnkan mineral sulfida yang awalnya terkurung dalam batuan di bawah permukaan, menjadi terdedah (*exposed*) di udara terbuka dengan kondisi dimana terdapat air dan oksigen (sebagai faktor utama), yang menyebabkan terjadinya proses oksidasi dan menghasilkan air dengan kondisi asam (Gautama, 2014).

Terbentuknya AAT ditandai oleh pH yang rendah (1,5 - 4), konsentrasi logam terlarut yang tinggi (besi, aluminium, mangan, cadmium, tembaga, timbal, seng, arsenik dan merkuri), nilai *acidity* yang tinggi (50 – 1500 mg/L CaCO₃), nilai sulfat yang tinggi (500 – 10.000 mg/L), nilai salinitas (1 – 20 mS/cm) dan konsentrasi oksigen terlarut yang rendah.

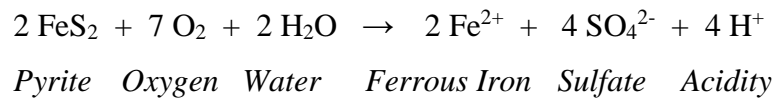
Jika AAT keluar dari tempat terbentuknya dan keluar kelingkungan umum maka faktor lingkungan akan ikut terpengaruhi. Reaksi umum pembentukan AAT

sebagai berikut :

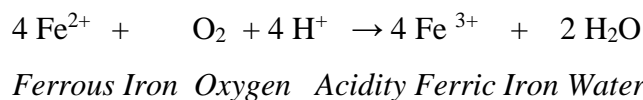


Reaksi tersebut dapat dirinci menjadi empat tahap :

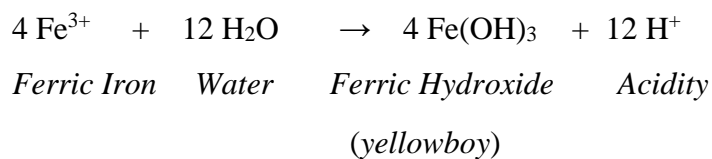
1. Reaksi pertama adalah reaksi pelapukan dari pirit disertai proses oksidasi. Sulfur dioksidasi menjadi sulfat dan [Fe (II)] dilepaskan. Dari reaksi ini dihasilkan dua mol keasaman dari setiap mol pirit yang teroksidasi.



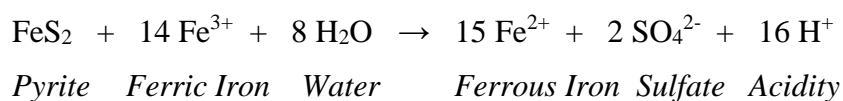
2. Reaksi kedua terjadi konversi dari [Fe(II)] menjadi [Fe(III)] yang mengkonsumsi satu mol keasaman. Laju reaksi lambat pada pH < 5 dan kondisi abiotik. Bakteri *thiobacillus* akan mempercepat proses oksidasi.



3. Reaksi ketiga adalah hidrolisa dari besi. Hidrolisa adalah reaksi yang memisahkan molekul air. Tiga mol keasaman dihasilkan dari reaksi ini. Pembentukan presipitat (III) hidroksida tergantung pH, yaitu lebih banyak pada pH di atas 3,5.



4. Reaksi keempat adalah oksidasi lanjutan dari pirit oleh [Fe(III)]. Ini adalah reaksi propagasi yang berlangsung sangat cepat dan akan berhenti jika pirit atau [Fe(III)] habis. Agen pengoksidasi dalam reaksi ini adalah [Fe(III)].



Reaksi di atas dapat dipercepat dengan hadirnya bakteri *Thiobacillus ferroksidan*.

2.4.2 Tipe Air Asam Tambang

Tipe air asam tambang merupakan hasil dari reaksi kimia yang menghasilkan berbagai macam senyawa kimia yang mengalami degradasi secara alami dan mengakibatkan ditemukannya berbagai macam tipe atau bentuk senyawa air tambang tersebut. Dalam menentukan kualitas air tambang diperlukan beberapa kriteria yang dapat menentukan apakah air tambang dapat dimanfaatkan untuk kehidupan manusia, seperti air minum, air mandi dan cuci, air toilet, air irigasi untuk pertanian, air minum untuk peternakan atau air untuk usaha budidaya perikanan atau juga untuk dimanfaatkan sebagai wilayah pariwisata. Adakalanya wilayah kolam air dapat juga digunakan untuk tempat pengembangan pemukiman atau sering dimanfaatkan sebagai *water front city area*.

Air asam tambang adalah air bersifat asam dan mengandung zat besi dan sulfat, yang terbentuk pada kondisi alami pada saat strata geologi yang mengandung *pyrite* terpapar ke atmosfer atau lingkungan yang bersifat oksidasi. Air asam tambang dapat terbentuk dari tambang batubara, baik pada pertambangan permukaan maupun pertambangan bawah tanah.

Air tambang alkali (*alkaline mine drainage*) adalah air tambang yang mempunyai tingkat keasaman (pH) 6 atau lebih, mengandung alkalinitas tetapi masih mengandung logam terlarut yang dapat menghasilkan asam seperti pada persamaan reaksi (2) dan (3). Kualitas air tambang, asam atau alkali, bergantung pada ada atau tidaknya kandungan mineral asam (sulfida) dan material alkali (material karbonat) di dalam strata geologi. Umumnya material yang banyak mengandung sulfida dan mengandung sedikit material alkali cenderung membentuk air asam tambang. Sebaliknya material yang banyak mengandung alkali, walaupun mengandung material sulfida dengan konsentrasi yang banyak, sering menghasilkan air alkali (*net alkaline water*).

Menurut Skousen dan Ziemkiewicz (1996) air tambang dapat dikelompokkan ke dalam 5 tipe yaitu:

- a. Air Tambang Tipe 1 adalah air tambang dengan alkalinitas yang rendah memiliki $\text{pH} < 4,5$, mengandung Fe, Al, Mn dan logam lain serta oksigen

ataupun keasaman yang tinggi. Air dengan jenis ini disebut dengan air asam tambang.

- b. Air Tambang Tipe 2 adalah air tambang dengan jumlah padatan terlarut atau *Total Dissolve Solid* (TDS) yang tinggi banyak mengandung besi ferro dan Mn tidak atau sedikit oksigendengan $\text{pH} > 6$, jika teroksidasi pH akan turun dengan cepat menjadi tipe I.
- c. Air Tambang Tipe 3 adalah air tambang dengan TDS sedang sampai tinggi dengan kandungan besiferro dan Mn yang rendah sampai sedang, tidak atau sedikit mengandung oksigen dengan $\text{pH} > 6$, dan alkalinitas lebih besar daripada keasaman, biasa disebut *alkaline mine drainage*. Jika teroksidasi, asam yang terbentuk dari hasil hidrolisa dan presipitasi logam akan dinetralkan oleh alkalinitas yang terdapat dalam air.
- d. Air Tambang Tipe 4 adalah air asam tambang yang ternetralkan memiliki $\text{pH} > 6$, dan kandungan TDS yang tinggi. Hidroksida logam belum terendapkan, pada kolom pengendap padatan akan mengendap dan membentuk air tipe 5.
- e. Air Tambang Tipe 5 adalah air asam tambang yang ternetralkan $\text{pH} > 6$ dan kandungan TDS yang tinggi. Setelah hidroksida logam mengendap di kolam pengendapan yang tertinggal di perairan umum hanyalah Ca, Mg, bikarbonat dan sulfat.

Tipe lain dari air tambang terjadi dari tambang yang mengandung sedikit sulfida dan karbonat dengan konsentrasi rendah sampai sedang. Air tipe ini biasanya mendekati pH netral, spesifik konduktan rendah ($< 100 \mu\text{S}/\text{mm}$) dan alkalinitas mendekati setimbang. Air tipe ini dikelompokkan sebagai air netral atau *inert*. Di antara tipe-tipe air tambang di atas terdapat kemungkinan adanya tipe transisi sehingga pengambilan data yang sesuai dan analisa konsentrasi logam, pH air, serta status oksigen perlu dilakukan untuk menentukan tipe atau karakteristik air tambang.

Air asam tambang dapat terjadi pada kegiatan penambangan baik itu tambang terbuka maupun tambang bawah tanah. Umumnya keadaan ini terjadi karena unsur sulfur yang terdapat di dalam batuan teroksidasi secara alamiah didukung juga dengan curah hujan yang tinggi semakin mempercepat perubahan oksidasi sulfur menjadi asam. Sumber-sumber air asam tambang antara lain berasal dari :

1. Air Dari Tambang Terbuka

Lapisan batuan akan terbuka sebagai akibat dari terkupasnya lapisan penutup, sehingga unsur sulfur yang ada dalam batuan sulfida akan terpapar oleh udara maka terjadilah oksidasi yang apabila hujan atau air tanah mengalir di atasnya maka jadilah air asam tambang.

2. Air Dari Unit Pengolah Batuan Buangan

Material yang banyak terdapat limbah kegiatan penambangan adalah batuan buangan (waste rock). Jumlah batuan buangan ini akan semakin meningkat dengan bertambahnya kegiatan penambangan. Akibatnya batuan buangan yang banyak mengandung sulfur akan berhubungan langsung dengan udara membentuk senyawa sulfur oksida, selanjutnya dengan adanya air akan membentuk air asam tambang.

3. Air Dari Lokasi Penimbunan Batuan

Timbunan batuan yang berasal dari batuan sulfida dapat menghasilkan air asam tambang karena adanya kontak langsung dengan udara luar yang selanjutnya terjadi pelarutan akibat adanya air.

4. Air Dari Unit Pengolahan Limbah Tailing

Kandungan unsur sulfur di dalam tailing diketahui mempunyai potensi dalam membentuk air asam tambang, pH dalam tailing pond ini biasanya cukup tinggi karena adanya penambahan hydrated lime untuk menetralkan air yang bersifat asam yang dibuang kedalamnya.

5. Air Dari Tempat Penimbunan Bahan Galian/Stockpile

Bahan galian batubara yang dihasilkan dari kegiatan penambangan diangkut dan dikumpulkan di stockpile untuk diolah dan dipasarkan. Pada proses pengiriman batubara ke konsumen terlebih dahulu dikecilkan ukurannya dengan metode penghancuran (*crushing*). Dalam proses penghancuran batubara disiram dengan air untuk mengurangi debu, dimana terkadang didalam lapisan batubara terdapat mineral sulfida. Hal ini berpotensi membentuk air asam tambang.

2.4.3 Pencegahan dan Pengelolaan Air Asam Tambang

Mengingat bahaya dari air asam tambang bagi lingkungan maka perlu dilakukan upaya pencegahan dan penanganan air asam tambang. Berikut ini ada beberapa cara untuk mencegah dan menghambat terbentuknya air asam tambang.

1. Penempatan Selektif

Menempatkan batuan yang berpotensi membentuk air asam tambang PAF (*Potencial Acid Forming*) dengan batuan yang tidak berpotensi NAF (*Non Acid Forming*) ke tempat yang terpisah dengan cara ditimbun. Kemudian lokasi penimbunan batuan yang berpotensi membentuk air asam tambang ditempatkan sejauh mungkin dari aliran air, selanjutnya rembesan-rembesan dikumpulkan pada satu lokasi.

2. Manajemen Tanah

Manajemen tanah ini bertujuan untuk :

- 1) Memisahkan tipe tanah secara benar, sehingga pencampuran dan degradasi kualitas tanah pucuk tidak terjadi.
- 2) Menjamin kualitas tanah pucuk sebagaimana adanya struktur, nutrisi, tersedia digunakan dalam rehabilitasi. Pencegahan pembentukan air asam tambang dilakukan dengan mengurangi kontak antara mineral sulfida dalam reaksi tersebut sebagai pirit dengan air dan oksigen di udara. Secara teknis, hal ini dilakukan dengan menempatkan batuan PAF (*Potentially Acid Forming*) dalam kondisi dimana salah satu faktor tersebut relatif kecil

jumlahnya. Secara umum dikenal dua cara untuk melakukan hal tersebut, yaitu dengan menempatkan PAF (*Potentially Acid Forming*) di bawah permukaan air di mana penetrasi oksigen terhadap lapisan air sangat rendah atau dikenal dengan wet cover system, atau dibawah lapisan batuan atau material tertentu dengan tingkat infiltrasi air. Metode lainnya dengan cara pencampuran (*blending*) beberapa tipe batuan PAF dan NAF atau bahkan dengan batu kapur, sehingga menghasilkan suatu timbunan yang dapat menimbulkan air penyaliran dengan kualitas yang memenuhi baku mutu. Diharapkan dengan menerapkan metode ini pembentukan air asam tambang dapat dihindari. Secara umum penanganan air asam tambang yang telah terbentuk berpotensi keluar dari lokasi penambangan, dilakukan untuk mengembalikan nilai-nilai parameter kualitas air menjadi seperti kondisi normalnya atau kondisi yang disyaratkan dalam Keputusan Pemerintah Pertambangan dan Energi No. 1211/K/008/M.PE/1995 tentang pencegahan dan penanggulangan perusakan serta pencemaran lingkungan pada usaha pertambangan.

Secara umum pengolahan air asam tambang dapat digolongkan menjadi 2 yaitu : *Active treatment* dan *Passive treatment*.

1. *Active Treatment Technologies*

Adalah teknologi yang memerlukan operasi, perawatan dan pemantauan oleh manusia berdasarkan pada sumber energi eksternal dan menggunakan infrastruktur dan sistem yang direkayasa. Terdiri dari : Netralisasi (yang sering termasuk presipitasi logam), penghilangan logam, presipitasi kimiawi, dan penghilangan sulfat secara biologi. Penetral yang paling umum digunakan pada perlakuan air asam tambang skala besar adalah kapur, ini karena bahan tersebut tersedia secara komersial, mudah digunakan, teknologi telah terbukti, biayanya murah dan efektif digunakan sertadikelola dengan baik dalam hal kesehatan dan keselamatan kerja bagi penerapan skala besar. Menambahkan tawas pada air asam tambang sebelum dialirkan kesungai tujuannya untuk menjernihkan air. Pengolahan dengan metode aktif yaitu dengan mencampurkan bahan kimia untuk

menetralkan air asam tambang.

2. *Passive Treatment Technologies*

Merupakan proses pengolahan yang tidak memerlukan intervensi, operasi atau perawatan oleh manusia secara reguler bahan yang biasanya digunakan adalah memakai tumbuhan yang dapat menetralkan pH, yakni purun tikus. Gabungan beberapa sistem pengolahan seperti sangat efektif meningkatkan pH dan menurunkan kandungan logam air asam tambang. Adapun sistem yang umum digunakan untuk pengolahan air asam tambang seperti sistem *permeable reactive barrier* (PRB), *open limestone channels* (OLCs), *anoxic limestone drains* (ALDs) dan rawa buatan (CW; *constructed wetland*) (Benner, 1997; Gilbert et al., 2003; Zipper dan Jage, 2002; Gloss et al., 1998; Zimkiewicz dkk., 2003). Metode yang murah dan cukup efisien untuk menetralkan air asam tambang adalah dengan menggunakan bahan alkalin seperti batu kapur (limestone) (Mylona dkk., 2000; G Maree dkk., 2004). Sistem passive treatment yang sangat efektif dalam menurunkan asiditas air asam tambang adalah sistem OLCs dan ALDs yang digabung dengan sistem CW, dan sistem ini sudah dikembangkan secara komersial di Kanada dan Amerika Serikat. Sistem limestone dan wetland yang terpisah akan lebih efektif dan lebih terkontrol dibandingkan dengan sistem yang disatukan dalam CW. Pengolahan air asam tambang biasanya menggunakan sistem pengolahan bertingkat dari beberapa sistem yang disebutkan di atas untuk perbaikan kualitas airnya (Zipper dan Jage, 2002; Faulkner dkk., 2005; Zimkiewicz dkk., 2003; Hedin dkk., 1994; Daugherty dkk., 2003). Sistem fluidized-bed limestone mampu menurunkan asiditas air asam tambang batubara dari 12000 menjadi 300 mg/L (CaCO_3) dimana pH meningkat dari 2,2 menjadi 7 dengan penurunan kandungan Fe dan Al mencapai 95% (Maree dkk., 2004). Peningkatan pH air asam tambang yang ber pH < 5, Fe > 20 mg/L, alkalinity < 80 mg/L dan oksigen terlarut < 2 mg/L dengan sistem ALD sangat efektif sebelum di alirkan ke sistem CW (Brodie et al., 1993). Selain meningkatkan pH, sistem ALD dapat meningkatkan alkalinitas efluen untuk menjaga pH agar tidak turun setelah melewati sistem CW. Sistem ALD harus diikuti oleh CW

anaerobik ataupun aerobik untuk mendapatkan kualitas air efluen yang memenuhi standar mutu air bersih (Brodie, 1993), karena untuk air asam tambang yang mengandung $Fe > 80$ biasanya dengan hanya sistem CW tidak bisa meningkatkan pH. Dengan desain yang tepat, sistem passive treatment bisa mempunyai umur (lifespan) > 20 tahun (Zimkiewicz dkk., 2003). Sistem CW atau rawa buatan juga merupakan sistem passive treatment yang cukup efektif untuk pengontrolan air asam tambang, akan tetapi untuk efektifitas pengolahan air, sistem CW tidak bisa langsung digunakan untuk mengolah air asam tambang kecuali sistem dilengkapi dengan media kapur. Sistem CW secara alamiah adalah daerah transisi (ekoton) antara ekosistem perairan dimana memiliki kondisi basah dan tergenang dengan ekosistem darat yang kering. Sistem CW dapat memiliki masa terendam air namun juga dapat praktis kering (Kadlec dan Knight, 1996). Secara alamiah, pada sistem CW terjadi proses-proses biologi, kimia dan fisika. Proses biologi terjadi pada interaksi antara tumbuhan penyusun CW dengan lingkungannya tersebut. Penyerapan (up taking) unsur-unsur yang dibutuhkan untuk pertumbuhan diserap melalui akar atau organ yang berfungsi seperti akar pada air dan substrat tumbuh tumbuhan tersebut. Penyerapan logam dalam air, terutama Fe dan Mn, akan berlangsung efektif apabila terdapat intreraksi secara biologis yang menjembatani proses oksidasi dan reduksi. Sistem CW adalah satusatunya ekosistem yang di dalamnya terjadi proses-proses oksidasi dan reduksi. Proses biologi lainnya yang terjadi pada CW adalah proses pelepasan material organik dari tumbuhan ke lingkungan sekitarnya. Tumbuhan merupakan elemen yang sangat penting bagi pertumbuhan komunitas mikrobia. Perombakan material secara langsung menjadi materi yang sangat sederhana dapat dilakukan oleh komunitas mikrobia. Keberadaan tumbuhan dengan sistem perakarannya mampu menyokong pertumbuhan mikrobia dalam sistem yang juga akan mendegradasi senyawa-senyawa logam berat pada sistem.

PT. Bukit Asam Tbk merupakan perusahaan tambang batubara yang dimiliki pemerintah Indonesia berlokasi di Sumatera Selatan. PT. Bukit Asam Tbk dalam melakukan penambangan batubara telah menggunakan prinsip-prinsip *good mining practice*. Proses penambangan PT. Bukit Asam Tbk menggunakan metode *open pit mining* atau tambang terbuka meliputi tahapan *land clearing*, *overburden*, penggalian batubara, dan proses reklamasi. Proses penambangan batubara yang dilakukan oleh PT. Bukit Asam Tbk berpotensi membentuk air asam tambang dari mineral sulfida (*pyrite*) yang bereaksi dengan oksigen dan air. Air asam tambang disebut juga air asam tambang merupakan air lindi (*leachate*), rembesan (*seepage*) atau aliran (*drainage*) hujan yang jatuh di area penambangan sehingga diwajibkan untuk dilakukan pengolahan sebelum dibuang ke sungai.

PT. Bukit Asam Tbk melakukan pemantauan karakteristik kualitas air lingkungan penambangan batubara, maka pedoman yang diacui adalah Kep Neg Lingk Hidup No 113 Tahun 2003 Ttg Baku Mutu Air Limbah Bagi Usaha dan Atau Kegiatan Pertambangan Batubara dengan parameter pH 6-9, residu tersuspensi 400mg/L, besi (Fe) total 7 mg/L, dan Mangan (Mn) total 4 mg/L. Pengolahan air asam tambang meliputi metode aktif (*active treatment*) dan metode pasif (*passive treatment*). Faktor yang mempengaruhi keberhasilan dalam proses pengolahan adalah jumlah bahan kimia yang digunakan, debit inlet air asam tambang dan metode teknis pengolahan yang diterapkan. Kolam bekas tambang batubara di PT. Bukit Asam ini terletak tidak jauh dari penumpukan *stockpile* batubara berpotensi mempengaruhi kualitas lingkungan sekitarnya. Ketika musim hujan limbah cair yang berasal dari *stockpile* batubara ikut larut dan masuk ke dalam kolam bekas tambang batubara dan sejumlah zat terlarut di dalamnya. Supaya tidak mencemari lingkungan sekitarnya, air asam tersebut harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. PT. Bukit Asam Tbk dalam melakukan penanganan air asam tambang merujuk pada peraturan pemerintah Keputusan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 113 tahun 2003 tentang Baku mutu Air Limbah Bagi Usaha atau Kegiatan Pertambangan dan Peraturan Gubernur Nomor 8 Tahun 2012 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri Pertambangan Batubara yang di dalamnya terdapat beberapa parameter yang telah diatur yaitu, pH, residu tersuspensi, besi (Fe), dan mangan (Mn).