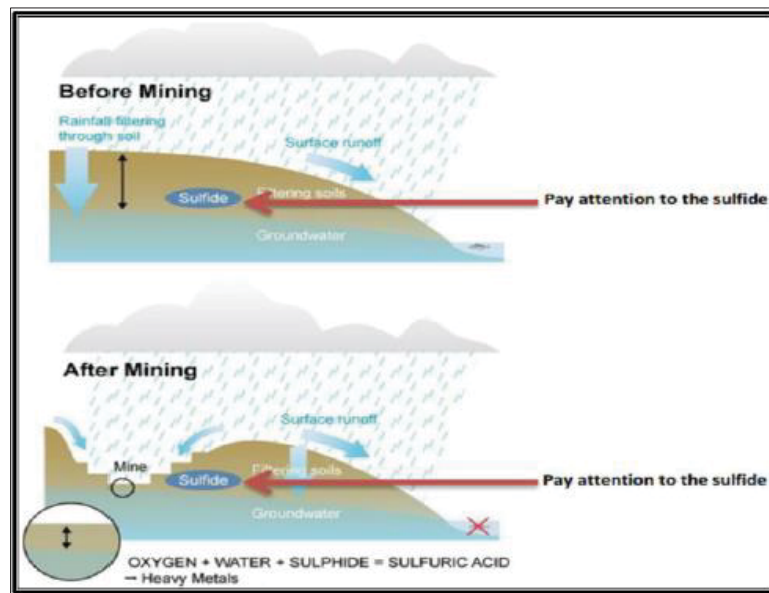


## Bab II Tinjauan Pustaka

### II.1 Air Asam Tambang (AAT)

#### II.1.1 Pengertian air asam tambang

Air asam tambang atau AAT (*Acid Mine Drainage-AMD*) atau disebut juga sebagai air asam batuan – AAB (*Acid Rock Drainage – ARD*) adalah air yang bersifat asam dengan tingkat keasaman yang tinggi dan sering ditandai dengan nilai pH yang rendah (di bawah 5) sebagai hasil dari oksidasi mineral sulfida yang terpajang atau terdedah di udara dengan kehadiran air. Penambangan yang kegiatan utamanya adalah penggalian, mempercepat proses pembentukan AAT karena mengakibatkan tersingkapnya mineral sulfida ke udara, air dan mikroorganisme (Gautama, 2012).



Gambar II.1 Pembentukan air asam tambang

Prinsip terjadinya air asam tambang adalah adanya reaksi pembentukan  $\text{H}^+$  yang merupakan ion pembentuk asam akibat oksidasi mineral-mineral sulfida dan bereaksi dengan air ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Kemudian oksidasi dari  $\text{Fe}^{2+}$ , hidrolisis  $\text{Fe}^{3+}$  dan pengendapan logam hidroksida. Prinsip tersebut bila dilihat secara kimia, sedangkan secara biologi terjadi air asam tambang akibat adanya bakteri-bakteri

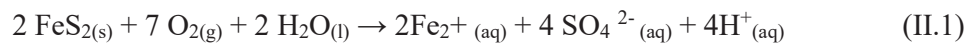
tertentu yang sanggup untuk mempercepat proses (katalisator) dari oksida mineral-mineral sulfida dan oksidasi-oksidasi besi.

### II.1.2 Pembentukan air asam tambang

Faktor utama dari pembentukan air asam tambang (AAT), yaitu mineral sulfida sebagai sumber sulfur atau asam, oksigen dalam udara sebagai pengoksidasi, serta air sebagai pencuci hasil oksidasi (*leaching*). Jenis sulfur yang terdapat pada batuan yang mudah teroksidasi adalah sulfur yang terdapat dalam bentuk mineral sulfida. Setelah terekspos dalam kondisi oksidasi, mineral sulfida mengoksidasi air dan oksigen yang ada untuk membentuk asam serta air asam tambang. Komposisi dan konsentrasi logam bergantung pada tipe mineral sulfida dan jumlah keberadaannya.

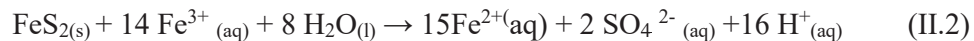
Seri reaksi geokimia pembentukan AAT adalah sebagai berikut (Gautama, 2012):

1. Reaksi pelapukan dari pirit disertai proses oksidasi, pirit dioksidasi menjadi sulfat dan besi ferro.



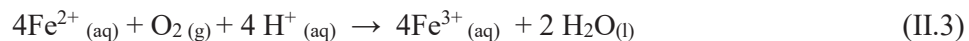
Dari reaksi ini dihasilkan dua mol keasaman dari setiap mol pirit yang teroksidasi.

2. Aqueous ferric iron juga dapat mengoksidasi pirit



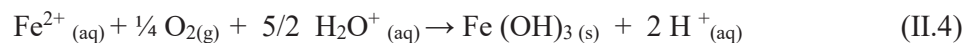
Reaksi oksidasi lanjutan dari pirit oleh besi ferri lebih cepat dibandingkan dengan oksidasi dengan oksigen dan menghasilkan keasaman yang lebih banyak per mol pirit. Tetapi reaksi ini terbatas pada kondisi ketika terdapat jumlah ion ferri yang cukup.

3. Besi ferro dioksidasi menjadi besi ferri.



Pada reaksi ini terjadi konversi dari besi ferro menjadi besi ferri yang mengkonsumsi satu mol keasaman.

4. Besi ferri dihidrolisis menjadi besi hydroxide yang tidak terlarut (yellowboy)



Ion ferri yang dihasilkan pada reaksi 1 dapat mengalami oksidasi dan hidrolisa dan membentuk ferri hidroksida

5. Net reaction (reaksi 1 dan reaksi 4 digabungkan)



Pirit + Oksigen + Air  $\rightarrow$  yellow boy + sulfat + asam

Kondisi keasaman dari pelapukan ion-ion hidrogen selama oksidasi dapat pula disebabkan karena adanya aktivitas biologi oleh bakteri-bakteri. Bakteri tersebut mampu untuk mempercepat proses oksidasi dari mineral-mineral sulfida dan oksidasi besi serta mendapat energi hasil pelepasan energi dari proses oksidasi. Bakteri ini termasuk dalam subgroup strick aerobes, genus trobhasillus, species thiobasillus, ferroxidans (kadang - kadang dijumpai Ferrobacillus ferroxidans).

Pada kegiatan penambangan, terdapat beberapa mineral sulfida, menurut Ferguson and Erickson (1988) dalam *U.S. Environmental Protection Agency* tahun 1994 mineral sulfida yang umum ditemukan adalah:

1.  $\text{FeS}_2$  : *Pyrite*
2.  $\text{FeS}_2$  : *Marcasite*
3.  $\text{CuFeS}_2$  : *Chalcopyrite*
4.  $\text{Cu}_2\text{S}$  : *Chalcocite*
5.  $\text{ZnS}$  : *Sphalerite*
6.  $\text{PbS}$  : *Galena*
7.  $\text{NiS}$  : *Millerite*
8.  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0,2$ ) : *Pyrrhotite*
9.  $\text{FeAsS}$  : *Arseno Pyrite*
10.  $\text{HgS}$  : *Cinnabar*

Dampak yang dapat ditimbulkan akibat air asam tambang adalah terjadinya pencemaran lingkungan, yaitu ketika komposisi atau kandungan air di daerah yang terkena dampak tersebut akan berubah sehingga dapat mengurangi kesuburan tanah, mengganggu kesehatan masyarakat sekitarnya, dan dapat mengakibatkan korosi pada peralatan tambang. Menurut Skousen dan Ziemkiewics (1996) dalam Said 2017, air asam tambang terbagi menjadi beberapa tipe yaitu:

1. Air Asam Tambang Tipe 1

Air pada tambang dengan alkalinitas yang rendah memiliki  $\text{pH} < 4,5$  dan mengandung Fe, Al, Mn dan logam lain, keasaman (acidity) tinggi serta oksigen. Air jenis ini disebut air asam tambang (AAT)

2. Air Asam Tambang Tipe 2

Air pada tambang dengan jumlah padatan terlarut atau Total Dissolved Solid (TDS) yang tinggi mengandung banyak besi ferro dan Mn, tidak atau sedikit mengandung oksigen dan  $\text{pH} > 6.0$ . Jika teroksidasi pH akan turun dengan cepat menjadi tipe-1

3. Air Asam Tambang Tipe 3

Air pada tambang dengan TDS sedang sampai tinggi, kandungan besi ferro dan Mn yang rendah sampai sedang, tidak atau sedikit mengandung oksigen,  $\text{pH} > 6.0$  dan alkalinitas lebih besar dari keasaman. Biasa disebut ” *alkaline mine drainage* ”. Jika teroksidasi, asam yang terbentuk dari reaksi hidrolisa dan presipitasi logam akan dinetralkan oleh alkalinitas yang terdapat di dalam air

4. Air Asam Tambang Tipe 4

Air asam tambang (AAT) yang ternetralkan, memiliki  $\text{pH} < 6.0$  dan kandungan TDS yang tinggi. Hidroksida logam belum terendapkan. Pada kolam pengendap, padatan akan mengendap dan membentuk air tipe 5

5. Air Asam Tambang Tipe 5

Air asam tambang (AAT) yang ternetralkan dengan  $\text{pH} > 6.0$  dan kandungan TDS yang tinggi. Setelah hidroksida logam mengendap di kolam pengendap, yang tertinggal di dalam air umumnya Ca dan Mg serta bikarbonat dan sulfat ( $\text{SO}_4$ )

### II.1.3 Indikasi lapangan AAT

Beberapa limpasan air yang mengalir dari kegiatan penambangan, pengolahan air sisa tambang, dam tailing, ataupun pond akan bersifat asam. Indikator paling umum di lapangan yang mencirikan kehadiran AAT adalah:

- a. pH yang bernilai kurang dari 5,5. Kebanyakan air permukaan bersifat sedikit asam (pH mencapai 5,6) yang disebabkan oleh hubungan atmosfer yang mengandung karbon dioksida di air sehingga menghasilkan asam karbonat. Ketika pH air kurang dari 5,5 maka asamnya itu berasal dari oksidasi mineral sulfida.
- b. Ketidakhadiran dari hewan dan tumbuhan yang hidup di air. AAT yang mempunyai pH rendah mengandung metal berat, metalloid, sulfat, dan *total dissolved Solid* (TDS) yang tinggi. Hal ini menyebabkan degradasi atau bahkan kematian dari ekosistem air.
- c. Presipitasi besi-kaya solid (seperti *yellow boy*) yang menutupi aliran air. Kehadiran variasi warna kuning-merah-coklat di dasar aliran air, merupakan indikasi bahwa proses pembentukan AAT, sedang berlangsung dengan baik.
- d. Warna air yang bersih. AAT biasanya berwarna variasi kuning-merah-coklat yang disebabkan oleh kehadiran partikel besi hidroksida tersuspensi.
- e. Kehadiran alga dan bakteri slimmes. Variasi level AAT akan menyebabkan pertumbuhan alga, serta air asam akan menimbulkan aliran alga yang berwarna hijau atau coklat (Lottermoser, 2010).

### II.1.4 Pengolahan Air Asam Tambang

Pengolahan AAT diperlukan untuk agar memenuhi baku mutu air limbah kegiatan pertambangan batubara sebelum dilepaskan ke badan perairan alami. Walaupun metode pencegahan telah dilakukan dengan baik, tetap saja ada AAT yang terbangkitkan dan perlu diolah. AAT yang tak dapat dicegah pembentukannya, misalnya: dari pit tambang, pengotor hasil dari pencucian batubara, dan stockpile batubara (Gautama, 2012).

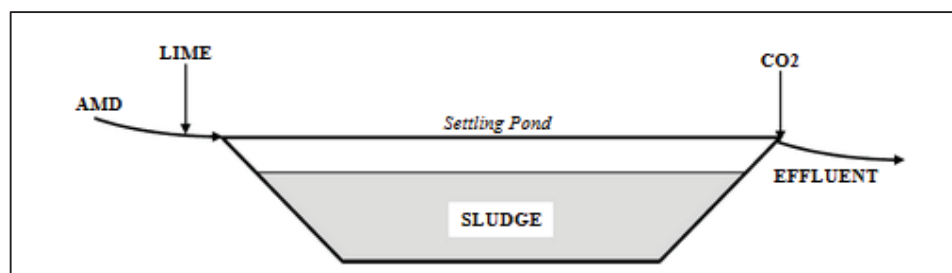
#### a. *Active Treatment – Lime Treatment*

*Active treatment* adalah teknologi yang memerlukan operasi, perawatan, dan pemantauan oleh manusia berdasarkan pada sumber energi eksternal dan

menggunakan infrastruktur dan sistem yang direkayasa. Contoh metode penanganan air asam tambang secara aktif adalah penetralan air asam tambang dengan menggunakan kapur.

Metode terdahulu sering kali menggunakan kapur dengan cara yang kurang efektif dan tidak menggunakan sistem kontrol treatment yang baik. Seiring dengan pembaharuan teknologi, proses penetralan yang dilakukan sekarang memang membutuhkan investasi yang lebih besar namun secara keseluruhan menunjukkan tingkat efisiensi yang lebih tinggi baik dari segi penggunaan jumlah kapur maupun dari pembentukan lumpur yang dihasilkan.

Salah satu metode yang sering digunakan dalam penetralan air asam tambang dengan menggunakan kapur adalah dengan menggunakan kolam treatment. Proses treatment ini memerlukan penambahan kapur ke dalam perairan atau melalui sistem pencampuran dan membiarkan terbentuknya endapan di dalam kolam. Kolam pengolahan ini dipisahkan menjadi dua tipe kolam yaitu kolam primer dan kolam sekunder. Kolam utama atau kolam primer sebagai media pengendapan lumpur dalam jumlah besar dan biasanya akan sangat cepat terisi. Umumnya memerlukan pemeliharaan atau penggalian lumpur setiap tahunan untuk mengembalikan fungsi storage atau wadah pengendapan seperti semula. Kolam sekunder umumnya memiliki ukuran yang lebih besar untuk menyediakan kebutuhan waktu pengendapan atau yang biasa disebut long retention dengan kondisi aliran laminar untuk memaksimalkan proses pengendapan efluen.



Gambar II.2 Kolam pengendapan

Sumber: Aubé et al, 2003

Sistem kolam pengendapan sering dipilih dan digunakan karena kesederhanaan proses dan umumnya hanya memerlukan biaya yang rendah dengan adanya ketersediaan lokasi. Treatment ini dapat digunakan pada jumlah debit aliran air yang besar dan memiliki kandungan metal atau logam yang tinggi hanya saja hal ini berbanding lurus dengan kebutuhan luar area untuk pelaksanaan prosesnya (Aubé et al, 2003).

## **II.2 Batu Kapur (*Limestone*) dan Kapur Tohor (*Lime*) Sebagai Bahan Penetral Air Asam Tambang**

### **II.1 Batu kapur (*Limestone*)**

Batu kapur (*Limestone*) adalah jenis batuan karbonat yang terbentuk di alam, disebut juga batu gamping. Mineral utama batu kapur adalah kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), mineral lainnya merupakan mineral pengotor, biasanya terdiri dari kuarsa ( $\text{SiO}_2$ ), karbonat yang berasosiasi dengan mineral besi dan mineral lempung, serta bahan organik sisa tumbuhan. Mineral kalsit terbentuk melalui proses sedimentasi sehingga batu kapur disebut pula batuan sedimen. Mineral kalsit berstruktur kristal sistem heksagonal. Selain kalsit di alam ditemukan pula mineral karbonat lainnya yaitu aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) yang mempunyai komposisi kimia sama dengan kalsit namun struktur kristalnya berbeda yaitu sistem ortorombik. Aragonit ditemukan pada kulit kerang (oyster shells) dan keong (oolites). Aragonit bersifat metastabil, dalam waktu lama akan berubah menjadi kalsit. Mineral karbonat lain yang berasosiasi dengan kalsit adalah siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), ankerit ( $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$ ), dan magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ), mineral-mineral tersebut umumnya ditemukan dalam jumlah kecil (Aziz, 2010).

Batukapur yang baik untuk digunakan sebagai bahan penetral air asam tambang antara lain (Lamar, 1961):

- a. Kadar  $\text{CaCO}_3$  lebih dari 95%
- b. Kandungan magnesium carbonate yang tidak lebih dari 2 %
- c. Kandungan dolomit pada *Limestone* akan membuat reaksi berjalan lambat pada air asam

- d. Memiliki ukuran  $\leq 3$  mm untuk penetralan *upflow* dan 1 s.d 3 inchi untuk penetralan *downflow*

Reaksi umum penetralan yang terjadi ketika air asam tambang bercampur dengan larutan calcite dapat dilihat pada reaksi berikut (GardGuide):



Asam Sulfat atau  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang terlarut di dalam suatu larutan atau solution terurai menjadi ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dan ion  $2\text{H}^+$  dan kemudian konsentrasinya diukur dalam istilah yang biasa disebut dengan kadar keasaman atau pH. Asam akan bereaksi dengan  $\text{CaCO}_3$  melepaskan  $\text{Ca}^{2+}$  ke dalam larutan air asam tambang. Ketika reaksi mengambil alih,  $\text{CaCO}_3$  akan terkonsumsi sehingga konsentrasi ion  $\text{H}^+$  akan berkurang dan karena itu pH akan naik.

Mineral calcium carbonate atau  $\text{CaCO}_3$  dalam bentuk padatan yang terkandung dalam serbuk batu kapur merupakan zat yang bersifat insoluble atau tidak mudah terlarut, hanya dengan adanya gas  $\text{CO}_2$  terlarut yang berasal dari atmosfer terbukalah yang dapat membuat  $\text{CaCO}_3$  dapat terdisolusi dan terlarut. Prinsip ini sangat cocok jika diterapkan pada proses pelarutan air asam tambang *open channel* dengan menggunakan sistem kolam pengendapan.

## II.2 Kapur Tohor (*Lime*)

Kapur tohor atau *Lime* terbuat dari batu kapur atau dolomit yang kemudian di bakar untuk melepaskan kandungan  $\text{CO}_2$  didalamnya. Batu kapur ini menghasilkan produk yang didominasi oleh *calcium oksida* ( $\text{CaO}$ ) sedangkan produk yang dihasilkan dari dolomit didominasi oleh calcium dan magnesium oksida (Lamar, 1961). Adapun reaksi pembentukan kapur tohor atau *Lime* yang terbentuk dari batu kapur adalah sebagai berikut:





Bowles dalam Lamar tahun 1961 menyebutkan ada tiga jenis dari kapur tohor (*Lime*) antara lain:

- a. Kapur tohor berkualitas tinggi / *High Calcium Lime* dengan komposisi *calcium oxide* tidak kurang dari 90% dan 0-5 % magnesium oxide
- b. *Dolomitic High Magnesium Lime* terdiri atas 25 – 45 % magnesium oksida
- c. *Low Magnesium Lime* yang terdiri atas 5 – 25 % magnesium oksida

Pada beberapa kapur tohor, memiliki bentuk terlarut dalam air yang disebut *Hydraulic Lime*. Terbuat dari batu kapur yang dibakar, terdiri atas material argillaceous dan siliceous yang kemudian dilarutkan di dalam air (Boynton dalam Lamar, 1961).

Spesifikasi kimia dari kapur tohor atau *Lime*, seperti pada kapur tohor umumnya terbuat dari batu kapur yang tersusun atas pengotor kurang dari 3%, kandungan magnesium carbonate kurang dari 5 %, dan lebih dari 90% kandungan calcium carbonate dan bahkan lebih dari 97 atau 98% *calcium carbonate*. Sama halnya, high magnesium-*Lime* (kecuali yang terbuat dari magnesitic dolomite) terbuat dari dolomit dengan kandungan pengotor kurang dari 3% dan lebih dari 40% calcium carbonate. *Low-magnesium Limes* terbentuk dari dolomit atau dolomitic *Limestone* dengan kandungan pengotor kurang dari 3 % dan kandungan magnesium carbonate secara kasar berkisar antara 6 – 40%. Tidak ada spesifikasi lain ditemukan tentang jumlah maksimum dari kandungan argillaceous yang diperbolehkan hadir dalam batu kapur yang akan digunakan dalam pembuatan hydraulic *Lime* tapi dari data sebelumnya menyarankan bahwa nilai maksimum kandungan komponen *non-carbonate* kurang dari 25% dengan magnesium carbonate umumnya kurang dari 10%.

Spesifikasi fisik antara lain batu kapur dapat dibakar menjadi kapur tohor atau *Lime* baik dengan menggunakan tungku vertikal atau rotary. Sebelumnya, ukuran yang biasa digunakan antara 3 – 10 inchi (Boynton dalam Lamar, 1961) namun saat ini sebagian besar kilns atau tungku pembakaran menggunakan ukuran 5 – 8 inchi. Pada tungku putar atau rotary kilns batu dengan ukuran  $\frac{3}{8}$  atau  $2\frac{1}{2}$  inchi mungkin

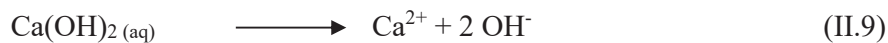
digunakan. Meskipun batu dengan ukuran yang lebih kecil akan memberikan hasil yang lebih baik.

Kadar reaktivitas dari *Lime* (CaO) tergantung dari beberapa hal antara lain (Lewis et al):

- a. Struktur fisik dari batuan pembentuk
- b. Jumlah pengotor (Impurities)
- c. Derajat pembakaran

*Lime* (CaO) dengan derajat pembakaran *soft burned* atau yang disebut dengan *soft burned Lime* memiliki derajat reaktivitas yang paling tinggi jika dibandingkan dengan *medium hard – hard burned Lime*.

Kelarutan *Lime* (CaO) akan semakin berkurang seiring dengan kenaikan suhu atau temperature. *Lime* (CaO) baik itu dalam bentuk *slaked Lime* atau *hydrated Lime* memiliki tingkat kelarutan 100 kali lebih besar jika dibandingkan dengan batu kapur (*Limestone*). Reaksi umum penetralan yang terjadi ketika air asam tambang bercampur dengan larutan *Lime* yang telah dilarutkan dapat dilihat pada reaksi berikut (Lewis et al):



Ion inilah yang kemudian akan bergabung dan berikatan dengan ion asam dari air asam tambang yang memiliki nilai ion berkebalikan, kemudian membentuk garam calcium dan air sebagai produk hasil reaksi (Lewis et al). Reaksi penetralan kapur tohor dengan air asam tambang dapat dilihat pada persamaan berikut (Guo Fang, 1993)



*Soft Burned Lime* merupakan pilihan kapur tohor yang paling bagus untuk digunakan sebagai bahan penetral air asam tambang karena karakter *Lime* ini yang memiliki tingkat reaktivitas paling besar jika dibandingkan dengan *Middle – hard burned Lime*. Kapur tohor merupakan turunan dari batu kapur dengan memiliki kualitas tinggi yang kemudian mengalami proses kalsinansi, maka sudah dapat dipastikan kapur tohor atau *Lime* akan memiliki kadar kemurnian yang tinggi

bahkan lebih dari 95% kandungan mineral *calcite*. Kemurnian ini akan menjadikan kapur tohor akan memiliki kemampuan penetralan yang sangat besar (Lewis et al).

### II.3 Proses Disolusi *Calcium Carbonate* ( $\text{CaCO}_3$ ) dan *Calcium Oxide* ( $\text{CaO}$ )

Disolusi zat padat adalah salah satu proses heterogen yang terjadi pada batas antara dua fase, yang disebut fase interface, salah satunya adalah fasa padat, sehingga reaksi ini merupakan reaksi yang terjadi pada permukaan padat dan dapat dibagi menjadi beberapa tahap, antara lain (Menad):

- Difusi dari interaksi antara zat padat dengan permukaan bidang
- Adsorpsi pada permukaan
- Reaksi pada permukaan
- Desorpsi dari permukaan
- Difusi produk dari permukaan

Bentuk Persamaan Hukum Fick Pertama (Bùcsi et all):

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (\text{II.11})$$

dengan

$dn$  = jumlah padatan yang terlarut dalam waktu interval  $dt$  (s)

$D$  = koefisien difusi [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$A$  = menunjukkan total permukaan (phase interface) dari padatan terlarut [ $\text{m}^2$ ]

$dc/dx$  = gradien konsentrasi

#### II.3.1 Disolusi *Calcium Carbonate* ( $\text{CaCO}_3$ )

Calcite atau  $\text{CaCO}_3$  merupakan suatu zat yang *insoluble* terhadap air, namun karena adanya  $\text{CO}_2$  yang terlarut bersama air maka  $\text{CaCO}_3$  dalam dilarutkan. Reaksi kimia proses pelarutan Calcite atau  $\text{CaCO}_3$  ditunjukkan pada reaksi berikut (Chang, 2010):



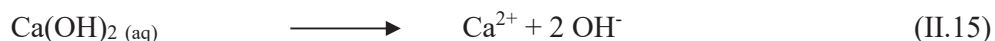
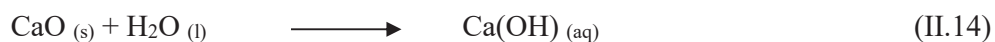
Ketika kontak dengan air, *calcium carbonate* akan terlarut dan memproduksi calcium dan carbonate ion. Proses disolusi calcium akan terjadi ketika kondisi larutan berada pada kondisi *undersaturated* atau tidak terjadi proses saturasi. Pada kondisi asam ketika pH berada pada 2-5, proses disolusi hadir atau terjadi melalui reaksi langsung antara proton aqueous dengan permukaan zat padat, pada kondisi ini reaksi persamaan yang terjadi adalah sebagai berikut (Bouchelagem, 2009):



Pada kondisi heterogen, konstanta  $k = 0.043 \pm 0.015 \text{ cm/s}$ , nilai  $k$  menunjukkan laju kecepatan reaksi pelarutan.

### II.3.2 Disolusi Calcium Oxide (CaO)

*Lime* (CaO) dalam bentuk terlarut atau *Lime* hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) memiliki sifat yang sedikit sukar terlarut meskipun masih 100 kali lebih besar kelarutannya dibandingkan dengan batu kapur (*Limestone*) jika dilarutkan atau diberikan pada saat yang bersamaan. Kelarutan *Lime* (CaO) menurun seiring dengan kenaikan temperatur dari air. Adapun reaksi disolusi atau terlarutnya *Lime* (CaO) ditunjukkan pada reaksi berikut (Lawis et al):



Ion inilah yang kemudian akan bergabung dan berikatan dengan ion asam dari air asam tambang yang memiliki nilai ion berkebalikan, kemudian membentuk garam calcium dan air sebagai produk hasil reaksi (Lewis et al).

### II.5 Langelier Saturation Index (LSI)

Index saturasi (SI) berfungsi untuk mengukur kekuatan thermodynamika menuju state equilibrium. Derajat saturasi  $\text{CaCO}_3$  terhadap air biasanya dihitung dengan menggunakan persamaan LSI karena persamaan ini mampu menunjukkan perbedaan antara pH aktual dan pH teoritis pada kondisi equilibrium. Definisi Index

saturasi dari reaksi presipitasi atau disolusi dengan equilibrium konstan di tunjukkan melalui persamaan berikut (Langelier dalam Moel et al, 2013):

$$SI = \lg \left( \frac{\{Ca^{2+}\}\{CO_3^{2-}\}}{K_s} \right) \quad (II.16)$$

$$= \lg\{Ca^{2+}\} + \lg\{HCO_3^-\} + \lg K_2 - \lg K_s + pH \quad (II.17)$$

dengan:

$K_2$  = Konstanta disosiasi  $HCO_3$  dan  $CO_3$  solubilitas produk

$K_{sp}$  = Hasil kali konsentrasi ion pada kondisi larutan jenuh

$\{Ca^{2+}\}$  = Konsentrasi  $Ca^{2+}$

$\{HCO_3^-\}$  = Konsentrasi Alkalinitas atau bisa juga menggunakan  $2 \times \{CO_3^{2-}\}$

Efek Temperatur terhadap solubilitas produk  $CaCO_3$  (Plummer and Busenberg 1982, dalam Wojtowich, 2001)

$$pK_{sp} = -171.9065 - 0.077993 t + \frac{2839.319}{T} + 71.595T \log T \quad (II.18)$$

Dengan T dalam kelvins

Pengaruh Temperatur terhadap equilibrium konsentrasi dari spesies dalam sistem carbonic (Plummer and Busenberg 1982, dalam Wojtowich, 2001)

$$pK_2 = -107.8871 - 0.0032528 T + \frac{5151.79}{T} = 38.92561 \log T - \frac{56371.9}{T^2} \quad (II.19)$$

Dengan T dalam kelvins

Parameter mudah berkaitan dengan saturasi *calcium carbonate* adalah *Calcium Carbonate Precipitation Potential* (CCPP) (*Standard Methods* 2330, 2010), parameter ini sering digunakan untuk mengukur jumlah *calcium carbonate* yang secara teoritis dapat terpresipitasi. *Saturation Index* (SI) dan *Calcium Carbonate Precipitation Potential* (CCPP) akan bernilai positif pada air dengan kondisi *oversaturated*, akan bernilai nol (0) jika kondisi *air saturated* dan akan bernilai negatif jika kondisi *undersaturated* (Moel et al, 2013).

## II.6 Reaksi Pada Larutan Aqueous

Solusion adalah campuran homogen dari dua atau lebih zat. Solute (padatan) adalah zat yang memiliki jumlah lebih sedikit dan *solvent* (pelarut) adalah zat yang memiliki jumlah yang lebih besar. Solusion dapat berupa gas (contohnya udara), padatan (contohnya campuran alloy) dan cair (contohnya air laut) (Chang, 2010).

Larutan Aqueous adalah larutan dengan zat awal berupa padatan (solid) atau cair (liquid) dan pelarutnya adalah air. Pada saat padatan terlarut di dalam air, ikatan tiga dimensi pada zat padat tersebut akan hancur dan terlepas sehingga ion-ion yang ada di dalam zat tersebut akan berubah menjadi unit individu dan terpecah menjadi komponen anion (ion yang bernilai negative) serta komponen kation (ion bernilai positif) (Chang, 2010).

## II.7 Persamaan Kontinuitas untuk Perhitungan Waktu Tinggal (*Residence Time*)

Di dalam persamaan Kontinuitas disebutkan bahwa apabila suatu fluida ideal bergerak atau mengalir di dalam suatu pipa, maka massa fluida yang masuk ke dalam pipa sama dengan massa fluida yang keluar pipa

$$\frac{m_1}{t_1} = \frac{m_2}{t_2} \quad (\text{II.20})$$

$$\frac{\rho V_1}{t_1} = \frac{\rho V_2}{t_2} \quad (\text{II.21})$$

$$\frac{V_1}{t_1} = \frac{V_2}{t_2} \quad (\text{II.22})$$

Dari persamaan di atas menyatakan bahwa debit air yang masuk ke dalam suatu penampang sama dengan debit air yang keluar dari penampang yang lain.

$$Q = \frac{V}{t} \quad (\text{II.23})$$

Dengan kecepatan masuk dan keluar suatu fluida dijelaskan dalam persamaan:

$$Q_1 = Q_2 \quad (\text{II.24})$$

$$\frac{V_1}{t_1} = \frac{V_2}{t_2} \quad (\text{II.25})$$

$$\frac{A_1 S_1}{t_1} = \frac{A_2 S_2}{t_2} \quad (\text{II.26})$$

$$A_1 V_1 = A_2 V_2 \quad (\text{II.27})$$

Persamaan di atas menyatakan hasil kali kecepatan dan luas penampang adalah konstan. Kecepatan fluida lebih besar pada penampang yang luasnya lebih kecil atau sebaliknya kecepatan fluida lebih kecil pada penampang yang luasnya lebih besar. Persamaan ini disebut dengan persamaan kontinuitas.

$$A_1V_1 = A_2V_2 \quad (\text{II.28})$$

Keterangan:

Q : Debit

A : Luas Penampang

V : Kecepatan Aliran

t : Waktu

## II.8 Uji Mineralogi, Unsur dan Elemen

### II.8.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray difraksi mengidentifikasi fase mineral dan mengukur kuantitasnya dari puncak yang dibuat oleh penyebaran radiasi oleh *array* tiga dimensi atom yang unik untuk masing-masing mineral. Fase mineral diidentifikasi dengan membandingkan lokasi dan intensitas puncak difraksi dengan standar referensi mineral di database *International Center for Diffraction Data*. XRD tidak dibatasi oleh ukuran butiran dan mampu membedakan mineral seperti pirit dan marcasite dengan komposisi serupa namun memiliki struktur kristal yang berbeda. Secara tradisional XRD menyediakan data semi kuantitatif.

Dua keuntungan penting dari analisis XRD adalah sifat kuantitatif dari data dan batas deteksi rendah (Raudsepp dan Pani, 2001 dan 2003). Analisis XRD menghitung pola difraksi untuk setiap fase mineral dari data serbuk XRD dan sesuai dengan pola difraksi serbuk yang diamati. Batas deteksi untuk berbagai fase mineral menggunakan metode Rietveld dapat terendah 0,1 sampai 0,2 wt%, jika tidak ada tumpang tindih dari puncak fase mineral lainnya (perkiraan petrografi kelimpahan mineral dinyatakan dalam vol.%).

Metode Rietveld mensyaratkan bahwa sampel digolongkan di bawah alkohol ke ukuran partikel rata-rata  $<5\ \mu\text{m}$ . Alkohol meminimalkan produksi panas selama penggilingan, melindungi struktur kristal dari mineral halus seperti micas dari kerusakan, dan menyebarkan sampel, sehingga mencegah penggumpalan. Ukuran partikel  $<5\ \mu\text{m}$  meminimalkan penyerapan mikro dan orientasi pilihan dan meningkatkan reproduktifitas pola difraksi.

Puncak yang berpotensi penting adalah puncak utama pirit dan sfalerit, kalkopirit dan kalsit, dan biotit dan ilite / muskovit. Keterbatasan lain dari XRD termasuk ketidakmampuan untuk mengidentifikasi komposisi mineral larutan padat, pelapis fraktur, mineral hadir dalam jumlah sedikit, dan mineral tak teratur atau amorf seperti sulfat terhidrasi dan mineral lempung sekunder. Spesies mineral lempung Phyllosilicate, seperti smectite dan kaolinite, dapat diidentifikasi dengan perbedaan perubahan pada jarak interlayer yang disebabkan oleh perlakuan awal K, Mg, pemanasan dan glikol. Sekali lagi, XRD bukanlah teknik yang berdiri sendiri. Diperlukan dukungan analisis visual dan petrografi dan sesekali SEM-EDS atau mikropron elektron. (GARDGuide, 2012)

### II.8.2 X-ray Fluorescence (XRF)

Metodenya cepat, akurat dan tidak merusak, dan biasanya hanya membutuhkan persiapan sampel minimal. Aplikasi sangat luas mencakup industri logam, semen, minyak, polimer, plastik dan makanan, pertambangan, mineralogi dan geologi, dan analisis lingkungan terhadap air dan bahan limbah. XRF juga merupakan teknik analisis yang sangat berguna untuk penelitian dan apotek.

Sistem spektrometer dapat dibagi menjadi kelompok utama; sistem *energy dispersive system* (EDXRF) dan *wavelength dispersive system* (WDXRF). Elemen yang dapat dianalisis dan tingkat deteksi, bergantung pada sistem spectrometer yang digunakan. Rentang unsur untuk EDXRF dari sodium ke uranium (Be to U). Kisaran konsentrasi dari tingkat (sub) ppm sampai 100%, secara umum, elemen dengan nomor atom tinggi memiliki batas deteksi yang lebih baik daripada elemen yang lebih ringan. Ketepatan dan reproduktifitas analisis XRF sangat tinggi. Hasil



yang sangat akurat bila spesimen standar yang baik tersedia, namun juga pada aplikasi ketika tidak ada spesimen standar khusus yang tersedia, namun juga pada aplikasi yang tidak memiliki standar khusus. Waktu pengukuran tergantung pada jumlah elemen yang akan ditentukan dan akurasi yang dibutuhkan dan bervariasi antara detik dan 30 menit. Waktu analisis setelah pengukuran hanya beberapa detik. (Brouwer, 2010)

### **II.8.3 ICP – MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*)**

Pemanfaatan ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry*) banyak digunakan untuk pengukuran sampel konsentrasi rendah atau sangat rendah baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Dengan range pengukuran yang sangat rendah 0.01 - 0.1 ppb (part per billion, satu per semiliar), ICP-MS dapat digunakan untuk menganalisis unsur-unsur dengan konsentrasi sangat kecil (*trace elements*) dan juga dapat digunakan untuk analisis isotop. Oleh karena itu, ICP-MS sering digunakan untuk mencari jejak suatu unsur / nuklida melalui analisis rasio isotop suatu unsur. Teknik ICP-MS ini dapat menentukan rasio isotop secara cepat dan biaya rendah.

Batas ketelitian berkisar 0.1% -1%, sehingga dengan tingkat presisi yang cukup tinggi tersebut, ICP-MS dapat digunakan untuk membedakan / memverifikasi bahan nuklir dengan tingkat kepercayaan tinggi secara statistik. Dengan karakteristik yang demikian itu maka ICP-MS dapat dimanfaatkan untuk menganalisis sampel-sampel lingkungan yang konsentrasinya sangat rendah (berorde ppb) untuk kepentingan safeguard (Pudjadi et al, 2004)

### **II.9 Geochemical Modelling (PHREEQC Interactive 3.0)**

PHREEQC Interactive 3.0 merupakan program komputer yang ditulis dalam Bahasa pemrograman C yang di desain untuk berbagai perhitungan geokimia cairan pada suhu rendah. PHREEQC mampu melakukan simulasi untuk berbagai reaksi kesetimbangan antarlain mineral, *ion exchange*, reaksi kompleks permukaan, larutan padatan dan gas. PHREEQC juga mampu melakukan perhitungan spesiasi *saturation index*, melakukan *Invers Modeling*, perhitungan reaksi *batch* dan transport 1 dimensi. Program ini juga memiliki formula kinetik

umum yang memungkinkan permodelan disolusi dan pengendapan non-equilibrium mineral, reaksi *microbial*, dekomposisi senyawa organik dan reaksi kinetik lainnya.

PHREEQC memiliki kemampuan untuk melakukan simulasi back-analysis yaitu *Invers Modeling*. *Invers Modeling* dapat menghitung perubahan kimia yang terjadi selama air berevolusi sepanjang pola aliran. Dengan asumsi terdapat dua karakteristik larutan yang merepresentasikan komposisi awal dan akhir sepanjang pola aliran, *Invers Modeling* digunakan untuk menghitung mol mineral dan gas yang harus masuk atau meninggalkan larutan untuk memperhitungkan perbedaan dalam komposisinya. Terjadinya transfer mol dari suatu larutan menjadi larutan lain disebabkan oleh larutan awal tersebut bereaksi dengan sumber (*sink*) tertentu.

Selain memiliki kemampuan untuk melakukan inverse modeling, PHREEQC juga mempunyai kemampuan untuk melakukan forward modeling yang dalam penelitian ini digunakan untuk melakukan verifikasi dan prediksi kualitas air. Dalam penelitian ini, model geokimia untuk suatu larutan memiliki keterbatasan pada ketersediaan data termodinamika yang sesuai, asumsi kesetimbangan geokimia yang diterapkan, ketersediaan data kimia air untuk larutan yang dimodelkan dan kualitas data.

## II.10 Jar Test

Jar Test adalah suatu percobaan skala laboratorium untuk menentukan kondisi operasi optimum pada proses pengolahan air dan air limbah. Metode ini dapat menentukan nilai pH, variasi dalam penambahan dosis koagulan atau flokulan, pada skala laboratorium untuk memprediksi kebutuhan bahan kimia dalam pengolahan air yang sebenarnya. Metode jar test mensimulasikan proses koagulasi dan flokulasi untuk menghilangkan padatan tersuspensi (*suspended solid*) dan zat-zat organik yang dapat menyebabkan masalah kekeruhan, bau dan rasa.

Jar Test mensimulasikan beberapa tipe pengadukan dan pengendapan yang terjadi clarification plant pada skala laboratorium. Jar test memiliki variabel kecepatan putar pengaduk yang dapat mengontrol energi yang diperlukan untuk proses. Ada

dua tahap proses dalam pengujian jar test. Jar test dilakukan dengan menggunakan alat yang disebut flocculator. Flocculator adalah alat yang digunakan untuk flokulasi. Berdasarkan cara kerjanya flocculator dibedakan menjadi 3 jenis, yaitu penumatik, mekanik dan baffle. Flocculator pada dasarnya bertugas untuk melakukan pengadukan lambat supaya jangan sampai mikro flok yang ada menggumpal (Anonim dalam Nuryani, 2016).

Penambahan bahan kimia tidak dapat dilakukan sembarangan, harus dengan dosis yang tepat dan bahan kimia yang cocok serta harus memperhatikan pH. Jar test bertujuan untuk mengoptimalkan pengurangan polutan dengan (Anonim dalam Nuryani, 2016):

- a. Mengevaluasi koagulan dan flokulan
- b. Menentukan dosis bahan kimia
- c. Mencari pH yang optimal

## II.11 Bilangan Reynolds

Dalam mekanika fluida, bilangan Reynolds adalah rasio antara gaya inersia ( $v_s^2$ ) terhadap gaya viskos ( $\mu/L$ ) yang mengkuantifikasikan hubungan kedua gaya tersebut dengan suatu kondisi aliran tertentu. Bilangan ini digunakan untuk mengidentifikasikan jenis aliran yang berbeda, misalnya laminar dan turbulen. Namanya diambil dari Osborne Reynolds (1842–1912) yang mengusulkannya pada tahun 1883.

Bilangan Reynold merupakan salah satu bilangan tak berdimensi yang paling penting dalam mekanika fluida dan digunakan seperti halnya dengan bilangan tak berdimensi lain, untuk memberikan kriteria untuk menentukan *dynamic similitude*. Rumus bilangan Reynolds umumnya diberikan sebagai berikut:

$$Re = \frac{\rho v_s L}{\mu} = \frac{v_s L}{\mu} = \frac{\text{Gaya Inersia}}{\text{Gaya Viskos}} \quad (\text{II.29})$$

dengan:

- $v_s$  - kecepatan fluida,
- $\mu$  - viskositas absolut fluida dinamis,
- $\nu$  - viskositas kinematik fluida:  $\nu = \mu / \rho$ ,
- $\rho$  - kerapatan (densitas) fluida.
- $L$  - panjang karakteristik (m)

$h$  untuk aliran terbuka

$d$  untuk aliran tertutup

Menurut hasil percobaan oleh Reynold, apabila angka Reynold kurang daripada 2000, aliran biasanya merupakan aliran laminar. Apabila angka Reynold lebih besar daripada 4000, aliran biasanya adalah turbulen. Sedang antara 2000 dan 4000 aliran dapat laminar atau turbulen tergantung pada faktor-faktor lain yang mempengaruhi.