



TESIS - SK142502

KARAKTERISTIK BATUBARA WONDAMA SEBAGAI SUMBER BAHAN BAKAR

CHRISTOFFEL SILVANUS IRSANDO MAWEIKERE
1413201039

DOSEN PEMBIMBING I
Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.

DOSEN PEMBIMBING II
Dr. Ir. ENDAH MUTIARA M.P, M.Si.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016



THESIS - SK142502

CHARACTERISTICS OF WONDAMA COAL AS A SOURCE OF FUEL

CHRISTOFFEL SILVANUS IRSANDO MAWEIKERE
1413201039

SUPERVISOR I
Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.

SUPERVISOR II
Dr. Ir. ENDAH MUTIARA M.P, M.Si.

MAGISTER PROGRAM
DEPARTMENT OF ORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

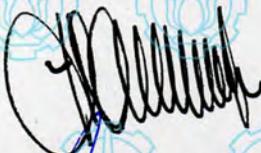
Oleh :
CHRISTOFFEL SILVANUS IRSANDO MAWEIKERE
NRP. 1413 201 039

Tanggal Ujian : 26 Januari 2016
Periode Wisuda : Maret 2016

Disetujui oleh :



1. **Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.** (Pembimbing I)
NIP. 19590215 198701 1 001



2. **Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P, M.Si** (Pembimbing II)
NIP. 19560102 198502 2 001



3. **Prof. Dr. Taslim Ersam, MS.** (Penguji)
NIP. 19520816 197903 1 004



4. **Suprpto, M.Si., Ph.D.** (Penguji)
NIP. 19720919 199802 1 002



Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc., Ph.D.
NIP. 19601202 198701 1 001

KARAKTERISTIK BATUBARA WONDAMA SEBAGAI SUMBER BAHAN BAKAR

ABSTRAK

Sumber daya alam batubara di Indonesia cukup besar sehingga berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai sumber bahan bakar sesuai karakteristiknya, salah satunya adalah batubara Wondama. Karakteristik dari batubara Wondama diidentifikasi dengan analisa data hasil Kromatografi Gas Spektroskopi-Massa. Melimpahnya *n*-alkana atom C_{25} , C_{27} dan C_{29} mengindikasikan bahwa sumber bahan organik batubara Wondama terdistribusi dari tanaman tingkat tinggi, terkhususkan yang berasal dari famili *Angiospermae* yaitu dengan dominannya senyawa de-A-lupana. Hal ini didukung oleh distribusi dari senyawa aromatik berupa kadalena, dihidroretena, diaromatik tetrasiklik dan triaromatik pentasiklik yang menunjukkan bahwa sumber utama bahan organiknya berasal dari tanaman darat. Distribusi dari senyawa asam *n*-alkanoat yang didominasi oleh atom karbon bernomor genap menegaskan bahwa kontribusi utama bahan organik batubara Wondama berasal dari tanaman darat, meskipun terdapat rantai karbon C_{16} yang berasal dari mikroorganisme. Adanya kontribusi tersebut teridentifikasi pula dengan terdapatnya senyawa hopanoid. Selain itu, senyawa keton yang terdapat pada batubara Wondama juga mencirikan bahwa sumber bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi yaitu dengan teridentifikasinya β -amiron, fridelin serta stigmastan-3-on. Lingkungan pemendaman batubara Wondama bersifat reduksi yaitu hanya ditemukan senyawa fitana dan juga ditemukannya senyawa alkena. Senyawa alkena ini pula dapat mengindikasikan bahwa batubara Wondama belum matang secara termal. Berdasarkan distribusi atom karbon yang terdistribusi pada batubara Wondama yaitu didominasi oleh senyawa tetrasiklik C_{24} , batubara tersebut berpotensi digunakan sebagai sumber bahan bakar cair.

Kata kunci : Karakteristik, Biomarka, Sumber bahan bakar

CHARACTERISTICS OF WONDAMA COAL AS A SOURCE OF FUEL

ABSTRACT

Natural resources of coal in Indonesia is quite large, to potentially be used as a source of fuel according to characteristics, one of which is Wondama coal. Characteristics of Wondama coal identified with analysis results of Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. The abundance of atoms C₂₅, C₂₇ and C₂₉ n-alkanes indicate that the source of the Wondama coal organic matter distributed of higher plants, especially comes from the Angiosperms family that is the dominant compound des-A-lupane. This supported by the distribution of aromatic compounds in the form of cadalene, dihydrotetene, diaromatic tetracyclic and triaromatic pentacyclic which indicates that the main source of organic matter derived from land plants. Distribution of n-alkanoic compound which dominated by the even-numbered carbon atom asserted that the main contribution of Wondama coal organic matter derived from land plants, despite its abundance in the C₁₆ can also contributed of microorganisms. The existence of these contributions identified also by the presence of compounds hopanoid. In addition, ketone compounds found in Wondama coal also indicate that the source of organic matter derived from higher plants, namely the identification of β -amyron, friedelyn and stigmastan-3-one. Burial environment of Wondama coal is the reduction that is only found phytane compounds and also the discovery of an alkene compounds. These alkenes compounds may also indicate that Wondama coal thermally immature. Based on the distribution of carbon atoms which is distributed in Wondama coal that is dominated by tetracyclic compounds C₂₄, coal has the potential to be used as a source of liquid fuel.

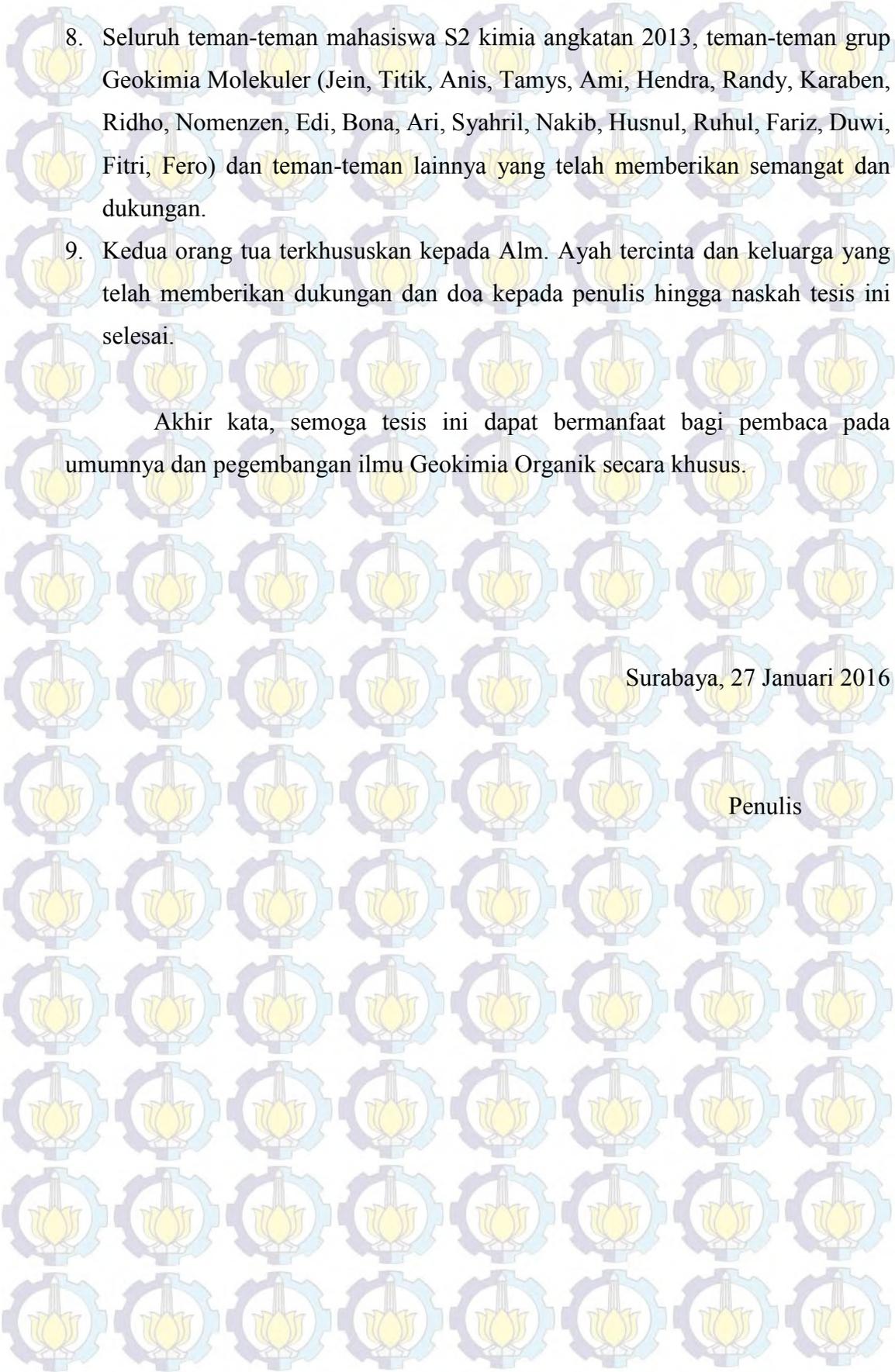
Keywords: *Characteristics, Biomarkers, Source of Fuel*

KATA PENGANTAR

Puji Syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Kuasa atas segala Berkah dan Hikmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tesis yang berjudul **“Karakteristik Batubara Wondama Sebagai Sumber Bahan Bakar”**.

Penulis menyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan bantuan dan dukungan dalam penyusunan tesis ini. Ucapan ini terutama disampaikan kepada :

1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. selaku Dosen Pembimbing pertama yang dengan tulus membimbing, mengarahkan dan memotivasi penulis hingga naskah tesis ini selesai.
2. Dr. Ir. Endah Mutiara M.P, M.Si selaku Dosen Pembimbing kedua yang dengan tulus membimbing, mengarahkan dan memotivasi penulis hingga naskah tesis ini selesai.
3. Dra. Yulfi Zetra, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Geokimia Molekuler Institut Teknologi Sepuluh Nopember yang telah membimbing dan mengarahkan penulis selama melakukan penelitian.
4. Prof. Didyk Prasetyoko selaku Ketua Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember atas sarana dan prasarana yang tersedia di jurusan kimia selama penulis menjalani studi.
5. Prof. Mardi Santoso, Ph.D selaku Ketua Program Studi Pasca Sarjana Jurusan Kimia atas bantuan dan kerja sama selama penulis menjalani studi S2 di jurusan kimia.
6. Seluruh dosen jurusan Kimia ITS dan staf TU jurusan Kimia yang telah membantu dan bekerja sama selama penulis menjalani studi.
7. Ibu Fajar (Laboratorium Forensik POLDA Jatim) yang telah memberikan kesempatan kepada penulis melakukan analisa sampel penelitian di Laboratorium Forensik POLDA Jawa Timur.



8. Seluruh teman-teman mahasiswa S2 kimia angkatan 2013, teman-teman grup Geokimia Molekuler (Jein, Titik, Anis, Tamys, Ami, Hendra, Randy, Karaben, Ridho, Nomenzen, Edi, Bona, Ari, Syahril, Nakib, Husnul, Ruhul, Fariz, Duwi, Fitri, Fero) dan teman-teman lainnya yang telah memberikan semangat dan dukungan.

9. Kedua orang tua terkhususkan kepada Alm. Ayah tercinta dan keluarga yang telah memberikan dukungan dan doa kepada penulis hingga naskah tesis ini selesai.

Akhir kata, semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi pembaca pada umumnya dan pengembangan ilmu Geokimia Organik secara khusus.

Surabaya, 27 Januari 2016

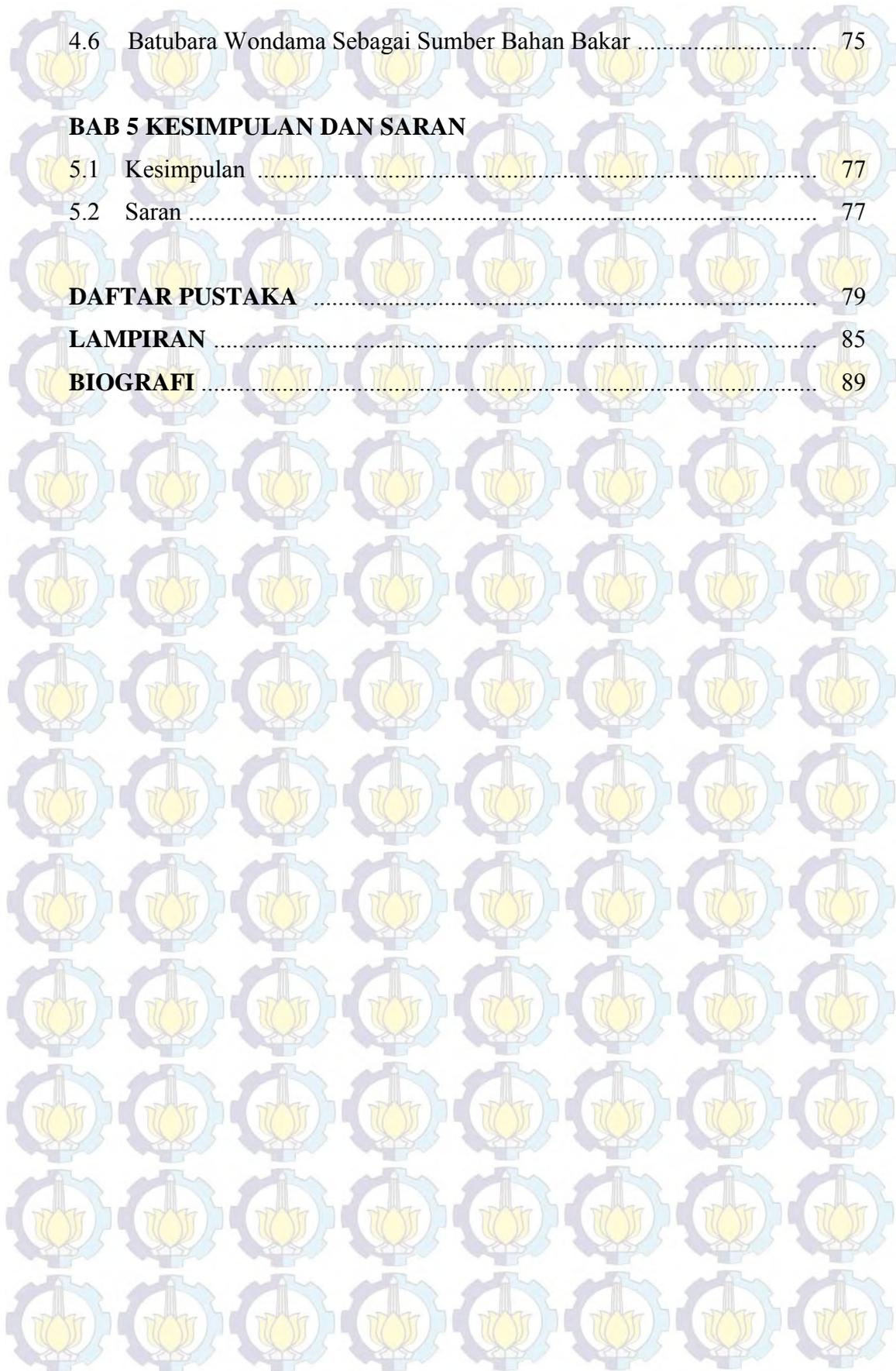
Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	iv
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Batubara	5
2.2 Klasifikasi dan Komponen Batubara	5
2.2.1 Klasifikasi	5
2.2.2 Komponen Batubara	7
2.3 Pembentukan Batubara	8
2.4 Geologi Batubara Wondama	12
2.5 Biomarka	14
2.5.1 Kelompok Hidrokarbon Jenuh	14
2.5.1.1 Sterana dan Hopana	16
2.5.1.2 Diterpana dan Triterpana	17
2.5.2 Aromatik	19
2.5.3 Keton	20
2.5.4 Alkohol	21
2.5.5 Asam	21
2.6 Analisa Batubara	23

2.6.1	Ekstraksi	23
2.6.2	Kromatografi	24
2.6.3	Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa	25
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN		
3.1	Alat dan Bahan	31
3.1.1	Alat	31
3.1.2	Bahan	31
3.2	Prosedur Penelitian	31
3.2.1	Preparasi Alat dan Bahan	31
3.2.2	Ekstraksi	32
3.2.3	Pembuatan Kolom Kromatografi	33
3.2.4	Fraksinasi	33
3.2.5	Degradasi Fraksi Polar Menggunakan Katalis <i>Ruthenium Tetraoxide</i>	34
3.2.6	Analisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa	35
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Ekstraksi Batubara	37
4.2	Fraksinasi	37
4.3	Degradasi Fraksi Polar Menggunakan Rutenium $RuCl_3 \cdot 3H_2O$	38
4.4	Identifikasi Senyawa Biomarka Batubara Wondama, Papua Barat	38
4.4.1	Fraksi Alifatik	38
4.4.1.1	Senyawa <i>n</i> -alkana	39
4.4.1.2	Steroid	43
4.4.1.3	Terpenoid	43
4.4.2	Fraksi Aromatik	53
4.4.3	Fraksi Keton	60
4.4.4	Fraksi Alkohol	67
4.4.5	Fraksi Asam	68
4.4.6	Degradasi Menggunakan Rutenium Tetraoksida	71
4.5	Lingkungan Pemendaman Batubara Wondama	74

4.6	Batubara Wondama Sebagai Sumber Bahan Bakar	75
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan	77
5.2	Saran	77
DAFTAR PUSTAKA		79
LAMPIRAN		85
BIOGRAFI		89



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Kategori batubara berdasarkan kualitasnya serta penggunaannya	6
Gambar 2.2 Struktur lignit	10
Gambar 2.3 Reaksi umum dari vanillyl pada lignin selama <i>coalification</i>	11
Gambar 2.4 Peta geologi kepala burung	13
Gambar 2.5 Peta lokasi batubara Wondama	13
Gambar 2.6 Struktur biomarka isoprenoid asiklik	15
Gambar 2.7 Struktur biomarka alkana tersubstitusi	16
Gambar 2.8 Struktur biomarka sterana	16
Gambar 2.9 Struktur biomarka hopana	17
Gambar 2.10 Struktur biomarka diterpana	18
Gambar 2.11 Struktur biomarka triterpana	18
Gambar 2.12 Struktur biomarka triaromatik triterpenoid	20
Gambar 2.13 Struktur biomarka keton	20
Gambar 2.14 Struktur biomarka alkohol	21
Gambar 2.15 Struktur biomarka asam	22
Gambar 2.16 Skema sistem kerja KG-SM	26
Gambar 2.17 Skema kromatografi gas	27
Gambar 2.18 (a) Fragmentasi molekul netral menjadi fragmen ion molekul, (b) fragmentasi ion molekul menjadi fragmen ion yang lebih sederhana	27
Gambar 2.19 Skema kerja spektroskopi massa	28
Gambar 3.1 Preparasi plat KLTP	32
Gambar 3.2 Preparasi kolom kromatografi	33
Gambar 4.1 Kromatogram ion total fraksi alifatik batubara Wondama, Papua Barat	39
Gambar 4.2 Spektrum massa senyawa nonakosan (C ₂₉)	40

Gambar 4.3	Fragmentogram m/z 57 <i>n</i> -alkana batubara Wondama, Papua Barat	40
Gambar 4.4	Spektrum massa senyawa fitana (C ₂₀)	41
Gambar 4.5	Pembentukan senyawa fitana dari senyawa prekursor klorofil	42
Gambar 4.6	Spektrum massa senyawa etil-kolestana (C ₂₉)	43
Gambar 4.7	Spektrum massa senyawa kadinana (C ₁₅)	44
Gambar 4.8	Pembentukan senyawa kadinana melalui tahap katagenesis dari prekursor polikadinana	45
Gambar 4.9	Spektrum massa senyawa de-A-lupana	46
Gambar 4.10	Spektrum massa senyawa de-A-olean-13(18)-ena	47
Gambar 4.11	Spektrum massa senyawa de-A-olean-12-ena	47
Gambar 4.12	Degradasi lupeol menjadi de-A-lupana	48
Gambar 4.13	Jalur pembentukan de-A-triterpenoid mono-, di-, dan triena hingga bentuk aromatiknya selama diagenesis	49
Gambar 4.14	Reaksi isomerisasi de-A-olean-12-ena menjadi de-A-olean-13(18)-ena pada akhir diagenesis atau awal katagenesis	50
Gambar 4.15	Fragmentogram m/z 191 senyawa hopanoid batubara Wondama, Papua Barat	51
Gambar 4.16	Spektrum massa senyawa trisnorhopana	52
Gambar 4.17	Spektrum massa senyawa hopan-17(21)-ena	52
Gambar 4.18	Spektrum massa senyawa norhopana	53
Gambar 4.19	Kromatogram fraksi aromatik batubara Wondama, Papua Barat	54
Gambar 4.20	Spektrum massa senyawa kalamanena	55
Gambar 4.21	Spektrum massa senyawa kadalena	56
Gambar 4.22	Spektrum massa senyawa 3,8-dimetil heksahidrofenantrena ..	57
Gambar 4.23	Spektrum massa senyawa 3,4-dihidroretena	57
Gambar 4.24	Jalur pembentukan senyawa 3,4-dihidroretena dari prekursor asam abitat	58
Gambar 4.25	Spektrum massa senyawa de-A-oleanana diaromatik	59

Gambar 4.26 Spektrum massa senyawa tetraaromatik pentasiklik	59
Gambar 4.27 Fragmentogram m/z 59 senyawa <i>n</i> -alkan-2-on batubara Wondama, Papua Barat	60
Gambar 4.28 Spektrum massa senyawa <i>n</i> -pentakosana-2-on	61
Gambar 4.29 Spektrum massa senyawa 4,10,14-trimetilpentadekana-2-on .	61
Gambar 4.30 Pembentukan ion m/z 59 melalui β -cleavage serta Mc Lafferty + 1	62
Gambar 4.31 Struktur senyawa keton siklik dari ekstrak batubara Wondama	63
Gambar 4.32 Spektrum massa senyawa β -amiron	63
Gambar 4.33 Spektrum massa senyawa fridelin	64
Gambar 4.34 Spektrum massa senyawa D-friedoolean-14-en-3-on	65
Gambar 4.35 Spektrum massa senyawa 17 β (H)-trisnor-hopan-21-on	65
Gambar 4.36 Spektrum massa senyawa stigmastan-3-on	66
Gambar 4.37 Reaksi umum dari asetilasi senyawa alkohol	67
Gambar 4.38 Fragmentogram m/z 74 senyawa <i>n</i> -alkanol batubara Wondama, Papua Barat	67
Gambar 4.39 Reaksi umum esterifikasi	68
Gambar 4.40 Kromatogram ion total senyawa asam ekstrak batubara Wondama, Papua Barat	68
Gambar 4.41 Spektrum massa asam heksakosanoat (C ₂₆) dalam bentuk turunannya metil heksakosanoat	69
Gambar 4.42 Spektrum massa asam <i>iso</i> -tetradekanoat	70
Gambar 4.43 Fragmentogram m/z 74 metil ester hasil degradasi senyawa polar ekstrak batubara Wondama, Papua Barat	71
Gambar 4.44 Spektrum massa metil ester atom C ₁₆	72
Gambar 4.45 Perbandingan senyawa <i>n</i> -alkanoat hasil degradasi dengan senyawa <i>n</i> -alkana fraksi hidrokarbon	73
Gambar 4.46 Kondisi geologi lingkungan pemendaman batubara Wondama	74

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Beberapa Karakteristik Fragmen Ion Senyawa Biomarka pada Sampel Geokimia	29

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Ekstraksi batubara	85
Lampiran 2. Pemisahan dengan metode kromatografi kolom	85
Lampiran 3. Pemisahan fraksi netral	86
Lampiran 4. Pemisahan fraksi non polar	86
Lampiran 5. Degradasi polar	87

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Batubara merupakan batuan organik yang dapat terbakar dan digunakan sebagai sumber energi. Batuan organik ini berasal dari sedimen yang terendapkan selama puluhan hingga ratusan juta tahun yang lalu. Batubara tidak seperti batuan lain yang umumnya didominasi oleh mineral dengan struktur teratur, tetapi merupakan kumpulan senyawa kompleks dari berbagai jenis tanaman yang membusuk, mengalami degradasi dan terakumulasi berupa gambut pada daerah berair (rawa) (Hatcher, 1990). Pengolahan dan pemanfaatan batubara yang pada mulanya hanya dibakar untuk diambil panasnya, kemudian berkembang melalui berbagai proses untuk mendapatkan batubara dengan kualitas yang lebih baik atau bahan yang lebih ramah terhadap lingkungan (Huda, 2014). Penggunaan batubara kemudian diaplikasikan terhadap berbagai jenis kebutuhan, yaitu sebagai bahan bakar pada industri listrik, industri semen, kokas ataupun hasil diversifikasi dari batubara tersebut (*World Coal Institute*, 2005).

Pembentukan batubara terjadi pada keadaan dan era tertentu, prosesnya dipengaruhi oleh berbagai faktor seperti sumber bahan organik dan kondisi geologi lingkungan pengendapannya. Periode geologi yang sering terdapat batubara adalah Karboniferus akhir, Permian akhir, Jurasik hingga awal Kretaseus dan akhir Kretaseus hingga awal Tersier. Keadaan geografi juga mempengaruhi distribusi batubara, pemendaman relatif banyak terjadi di Asia, Amerika Utara, Eropa dan relatif sedikit di Afrika dan Amerika Selatan. Perbedaan distribusi ini terjadi akibat adanya pergerakan benua dan terjadinya gejala-gejala geologi seperti patahan, lipatan sehingga tidak semua permukaan bumi baik sebagai tempat pembentukan batubara. Hal ini menyebabkan karakter dari suatu batubara adalah unik, yang merupakan gambaran dari kondisi geologi dan kondisi lingkungan pemendaman tertentu (Orem dan Finkelman dalam Davis dkk., 2003). Indonesia merupakan salah satu wilayah distribusi batubara, mayoritas batubara yang terbentuk berasal dari Eosen dan Miosen yaitu pada pulau Sumatra dan

Kalimantan, Pulau Jawa dan Sulawesi merupakan penyebaran batubara Senozoik, sedangkan Neogen (formasi stenkol) dan Permian terjadi di Pulau Papua (Belkin dkk., 2009). Kabupaten Teluk Wondama adalah salah satu wilayah distribusi batubara di Indonesia yang berasal dari Pulau Papua. Batubara Wondama secara geologi merupakan sediman yang berasal dari *Lengguru Fold Belt*. Struktur geologi *Lengguru Fold Belt* berupa lipatan-lipatan yang terbentuk dari kelompok Kembelangan, merupakan sedimen klastik Mesozoikum dan kelompok batuan gamping *New Guinea* dari Kretaseus akhir hingga Miosen (Dow dan Sukanto, 1984; Pigram dkk., 1982). Batubara Wondama secara umur dan lingkungan geologinya merupakan batubara yang dapat berasal dari sedimentasi pada Mesozoik hingga Senozoik (Tersier). Secara kenampakan fisik, batubara Wondama memiliki struktur rapuh dan berwarna hitam kecoklatan. Kenampakan fisik tersebut mencirikan bahwa batubara Wondama kemungkinan berasal dari sedimen yang berumur geologi yang muda. Hal tersebut dipertegas oleh Belkin dkk. (2009) bahwa distribusi batubara di Indonesia secara umum berasal dari sedimen berumur geologi yang muda, terdiri dari lignit 58%, sub-bituminus 27%, bituminus 14% dan antrasit <0,5%.

Saleh (2011) melaporkan bahwa sumber daya batubara di Indonesia cukup besar yaitu 105 miliar ton dengan cadangan sekitar 21 miliar ton. Propinsi Papua Barat adalah salah satu sumber batubara yang memiliki sumber daya 32,82 juta ton (Qomariah, 2012). Batubara Wondama merupakan salah satu sumber daya alam yang kemudian dapat dimanfaatkan sebagai sumber energi, baik sebagai bahan bakar padat atau dalam bentuk diversifikasinya. Hal ini dikarenakan karakteristik batubara Wondama yang belum diketahui secara rinci, hanya terbatas pada informasi geologi yang tidak dapat digunakan sebagai panduan untuk pemanfaatannya. Oleh sebab itu diperlukan penyelidikan yang khas dan rinci yang dapat menjelaskan karakteristik dari batubara tersebut, salah satunya yaitu melalui kajian biomarka.

Analisa biomarka merupakan metode didalam ilmu geokimia organik yang dapat digunakan untuk menjelaskan lingkungan geologi pembentukan batubara serta asal usul sumber bahan organiknya (Bechtel dkk., 2002). Metode ini mempelajari monomer-monomer dari senyawa organik yang terjebak pada

struktur batubara yang merupakan produk dan residu dari proses pembatubaraan. Monomer-monomer tersebut kemudian dapat dihubungkan dengan makromolekul senyawa prekursornya (Hayatsu dkk., 1978). Biomarka merupakan komponen lipid yang terjaga kerangka strukturnya selama pemendaman yang kemudian terdapat pada bitumen dari batubara (Killops dan Killops, 2005). Keanekaragaman senyawa biomarka yang terdapat pada batubara dapat memberikan informasi tentang pengaruh dari proses humifikasi, aktivitas biologi, perubahan lingkungan yang terjadi dan kondisi lingkungan geologi (Püttmann dkk., 1986; Ketola dkk., 1987). Adanya analisa tersebut, karakteristik dari batubara dapat dipelajari secara rinci sehingga penggunaannya sebagai bahan bakar dapat dimanfaatkan sesuai karakteristiknya. Sebagai contoh, biomarka batubara Jurasik dengan karakteristik nilai rasio pristana/fitana lebih besar dari 3,5 dan didominasi C₂₉ dari pada C₂₇, C₂₈ sterana dan C₂₄ tetrasiklik terpana lebih dominan dari trisiklik terpana mengindikasikan bahwa batubara tersebut memiliki potensi sebagai sumber bahan bakar cair (Wilkins dan George, 2002). Brooks dan Smith (1969) juga mengatakan adanya kesamaan distribusi biomarka n-alkana C₁₉-C₂₉ pada ekstrak batubara dan Kingfish *crude oil*, hal ini mengindikasikan bahwa batubara tersebut dapat berpotensi sebagai sumber bahan bakar cair.

1.2 Rumusan Masalah

Batubara Wondama merupakan salah satu sumber daya alam yang belum dimanfaatkan sebagai sumber energi. Batubara tersebut berdasarkan kondisi geologinya berumur Mesozoik sehingga secara geologi telah cukup tua dan matang, namun secara kenampakan fisik tidak mencirikan hal tersebut. Hal ini mengakibatkan pemanfaatannya belum dapat diketahui. Apakah batubara tersebut dapat digunakan sebagai sumber energi secara langsung untuk bahan bakar padat atau produk diversifikasinya?

1.3 Tujuan Penelitian

Mendapatkan karakteristik batubara Wondama melalui analisa senyawa biomarka sehingga dapat menjelaskan potensinya sebagai sumber bahan bakar padat atau bentuk diversifikasinya serta asal-usul batubara tersebut sesuai dengan kondisi geologi lingkungan pembentukannya.

1.4 Manfaat Penelitian

Dapat dimanfaatkan untuk sumber bahan bakar sebagai bahan bakar padat atau diversifikasinya dan dapat menjadi sumber bahan bakar selain bahan bakar minyak bumi di Wilayah Kabupaten Teluk Wondama.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Batubara

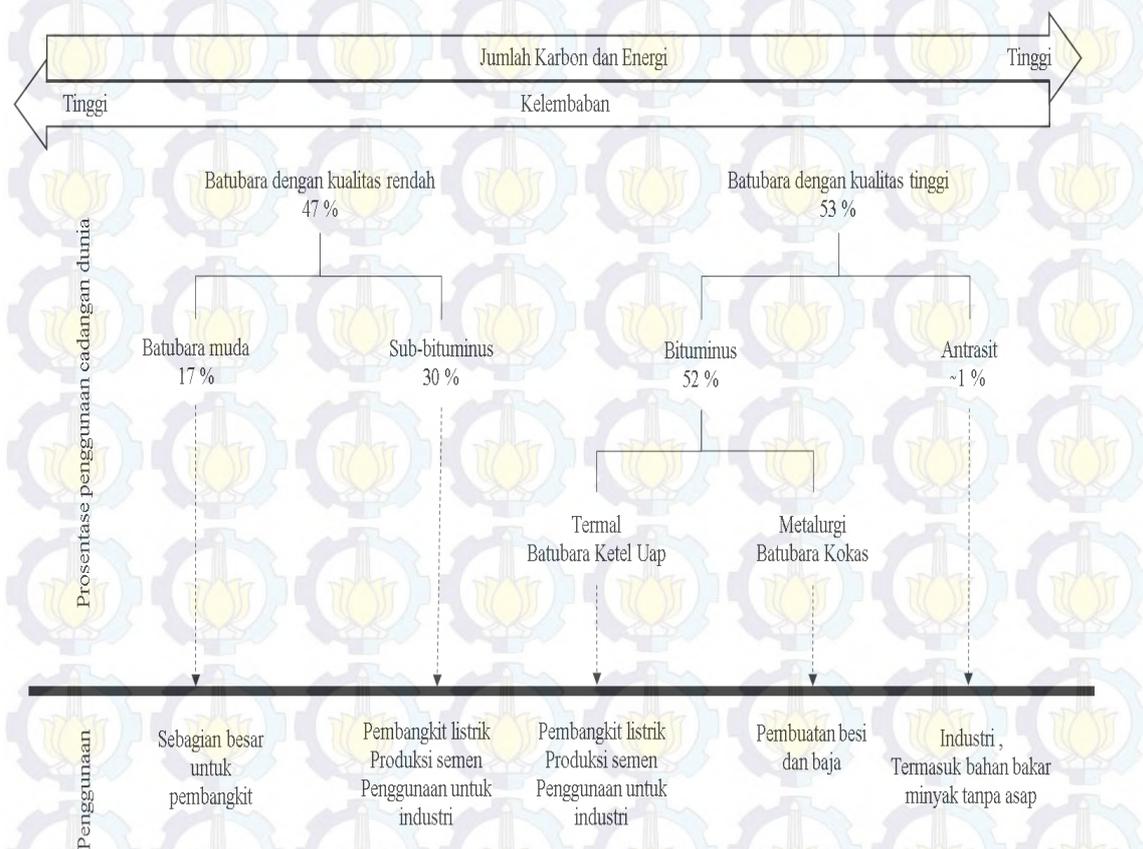
Batubara adalah bahan bahan bakar fosil yang berasal dari jaringan berbagai tumbuhan yang mengalami pemendaman pada lingkungan pengendapan yang berbeda-beda (Tissot dan Welte, 1978). Batubara merupakan batuan sedimen yang kompleks dan dapat terbakar, terendapkan sebagai gambut (*peat*), kemudian mengalami transformasi menjadi lumpur (*mud*), setelah itu mengalami transisi menjadi batubara (O'Keefe dkk., 2013). Batubara tidak seperti batuan lainnya yang umumnya didominasi oleh mineral dengan struktur teratur, tetapi merupakan suatu kumpulan senyawa kompleks dari berbagai jenis tanaman yang terdegradasi, mineral, air, minyak dan gas (Orem dan Finkelman dalam Davis dkk., 2003).

2.2 Klasifikasi dan Komponen Batubara

2.2.1 Klasifikasi

Batubara secara umum diklasifikasikan sebagai Batubara humat dan Batubara sapropelat. Batubara humat berasal dari jaringan vaskular pada tanaman, cenderung mengkilap dan terbentuk melalui tahapan *peatification* yang melibatkan proses humifikasi. Komponen utama organiknya berasal dari humifikasi jaringan berkayu, memberikan kenampakan fisik yang mengkilap, berwarna hitam atau coklat gelap walaupun terkadang terdapat resin. Batubara sapropelat terbentuk tidak melalui proses humifikasi, proses pembentukannya terjadi melalui tahap diagenesis pada kerogen yang berlimpah hidrogen. Batubara sapropelat terbentuk dari lumpur organik yang cukup halus, pada kondisi lingkungan yang kurang oksigen dan biasanya terjadi pada perairan yang dangkal. Batubara ini berasal dari bahan organik *allochthonous* (berasal dari luar lingkungan pengendapan), hidrogen yang melimpah seperti pada kerogen. Akan tetapi fraksi organiknya tetap didominasi oleh bahan organik *autochthonous* (berasal dari lingkungan pengendapan itu sendiri) dari alga dan sisa-sisa degradasi gambut (Killips dan Killips, 2005).

Berdasarkan tingkat kualitas, batubara dikategorikan menjadi batubara kualitas rendah dan batubara kualitas tinggi (Gambar 2.1). Struktur kualitas rendah lebih lembut, rapuh dan berwarna seperti tanah hingga kecoklatan sedangkan untuk yang kualitas tinggi lebih keras, kuat dan berwarna hitam mengkilap. Batubara muda dan sub-bituminus merupakan kategori kualitas rendah, memiliki kandungan karbon yang rendah dan kelembaban yang tinggi sehingga energinya pun rendah. Antrasit adalah merupakan kategori kualitas yang tinggi, memiliki energi yang besar, kelembabannya rendah serta kandungan karbon yang tinggi (*World Coal Institute, 2005*).



Gambar 2.1 Kategori batubara berdasarkan kualitasnya serta penggunaannya (*World Coal Institute, 2005*)

2.2.2 Komponen Batubara

Berdasarkan sifatnya, komponen dari batubara dapat ditinjau dari 3 aspek yaitu petrologi organik, anorganik (mineral) dan tingkat kematangannya. Aspek-aspek tersebut kemudian dipengaruhi oleh asal-usul dan evolusi dari suatu batubara (Suárez-Ruiz., dkk, 2012). Komponen petrologi organik batubara berupa sisa – sisa konstituen organik yang terjaga morfologinya, terutama berasal dari material tanaman dan bersifat mikroskopis yang kemudian dikenal sebagai maseral. Maseral kemudian dianalisa dan dipelajari sebagai ilmu petrografi yaitu menggunakan refleksi pantulan cahaya dan diamati dibawah mikroskop optik. Maseral secara umum dibagi menjadi 3 kelompok utama berdasarkan ukuran, bentuk morfologi, asal-usul, relief, struktur, intensitas refleksi dan tingkat kematangannya (Killops dan Killops, 2005).

Vitrinit adalah kelompok utama dari batubara humat, mengkilap, berwarna hitam atau gelap kecoklatan, konstituennya berasal dari proses humifikasi jaringan kayu. Telinit merupakan kelompok vitrinit yang transparan hingga berwarna *orange* hingga merah berkilauan dan juga mengandung material humat atau resin. Kolinit adalah struktur dari vitrinit yang berwarna coklat transparan. Istilah vitrinit juga umum digunakan untuk batubara dengan tingkat kematangan tinggi, dikenal kemudian sebagai huminit yaitu kelompok maseral selama tahap diagenesis terjadi (Killops dan Killops, 2005).

Internit adalah kelompok maseral yang kenampakan morfologinya mempertahankan struktur dari jaringan kayu, berwarna coklat buram atau hitam, rapuh, merupakan modifikasi dari vitrinit dan dikenal sebagai fusinit dan semifusinit. Liptinit merupakan kelompok maseral yang kandungan lipidnya melimpah, memberikan warna kuning atau merah. Kelompok ini umumnya dikenal sebagai eksinit karena distribusi bahan organiknya hanya berasal dari spora dan serbuk sari, meskipun demikian bahan organik kelompok ini juga mendapat distribusi dari kutikular daun (kutilit), resin (resinit) dan alga (alginit) (Killops dan Killops, 2005).

Komposisi kimia bahan organik pada batubara tersusun dari unsur karbon, oksigen, nitrogen, dan sulfur. Unsur oksigen terdapat dalam kelompok karboksil, keton, hidroksil dan metoksi, distribusinya bervariasi dan dipengaruhi oleh

bertambahnya kedalaman pemendaman. Nitrogen ditemukan pada amina dan pada cincin aromatik (piridil), sedangkan sulfur ditemukan di dalam tiol, sulfida dan cincin aromatik (tiofenat) (Killops dan Killops, 2005).

2.3 Pembentukan Batubara

Pembentukan batubara dipengaruhi oleh sumber asal bahan organik, sehingga dikenal sebagai batubara humat dan batubara sapropelat. Batubara dengan tingkat kematangan rendah (*low rank*), batubara humat dan sapropelat dapat dibedakan berdasarkan komposisi maseralnya. Secara umum batubara humat mengandung vitrinit dan internit, sedangkan batubara sapropelat mengandung liptinit. Melimpahnya liptinit pada batubara sapropelat menyebabkan kandungan hidrogennya lebih banyak dari pada batubara humat sehingga mudah untuk melepaskan hidrogen pada tekanan yang rendah. Namun, distribusi bahan organik pada batubara selama pembentukannya secara umum berasal dari proses humifikasi bahan humat (O'Keefe dkk., 2013).

Pembentukan batubara humat terjadi melalui dua tahap, yaitu *peatification* (penggambutan) dan kemudian *coalification* (pembatubaraan). Pembatubaraan dapat dibagi menjadi tahap biokimia dan geokimia, tahap biokimia terjadi pada proses pembentukan gambut dan awal pembatubaraan. Pada tahap tersebut agen yang berperan utama adalah makhluk hidup, sedangkan tahap geokimia yang berperan adalah peningkatan temperatur, tekanan, merupakan akhir dari pembatubaraan dan biasanya terjadi pada katagenesis (Killops dan Killops, 2005).

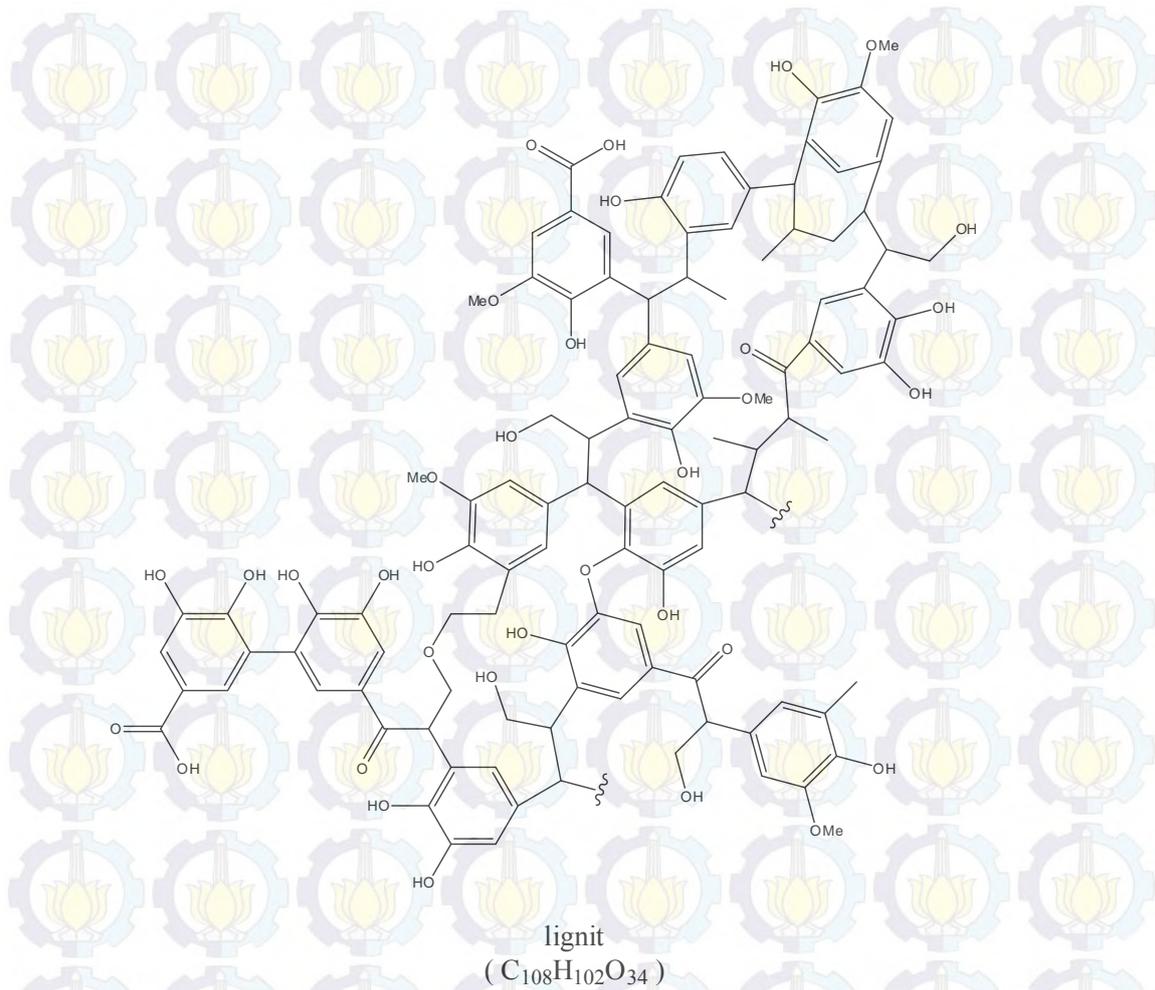
Berdasarkan tahap pembentukan batubara humat tersebut, batubara diekelompokkan berdasar tingkat kematangannya (*rank*) menjadi gambut (*peat*), lignit, batubara sub-bituminus, batubara bituminus dan antrasit. Lignit dan sub-bituminus lebih dikenal sebagai *brown coal*, sedangkan bituminus dikenal sebagai *hard coals* (Killops dan Killops, 2005).

Pembentukan gambut merupakan sebuah proses yang tidak efisien, kurang dari 10% produksi tanaman yang terakumulasi sebagai gambut dan sebagiannya dimanfaatkan oleh mikroba (Killops dan Killops, 2005). Gambut terakumulasi pada lahan yang basah, tergenang oleh air dan merupakan tempat

tumbuhnya tanaman *helophytic*, sehingga tanaman ini merupakan sumber utama bahan akumulasi dari gambut (O'Keefe dkk., 2013). Lingkungan terakumulasi gambut umumnya dikategorikan menjadi dua yaitu *fen* dan rawa (Wheeler dan Proctor, 2000), meskipun demikian gambut juga dapat ditemukan pada mangrove (Raymond dkk., 2010). Gambut yang terbentuk dari proses *peatification* umumnya merupakan substansi bahan humat, berbentuk seperti gel yang mengandung air dan berwarna coklat (Killops dan Killops, 2005).

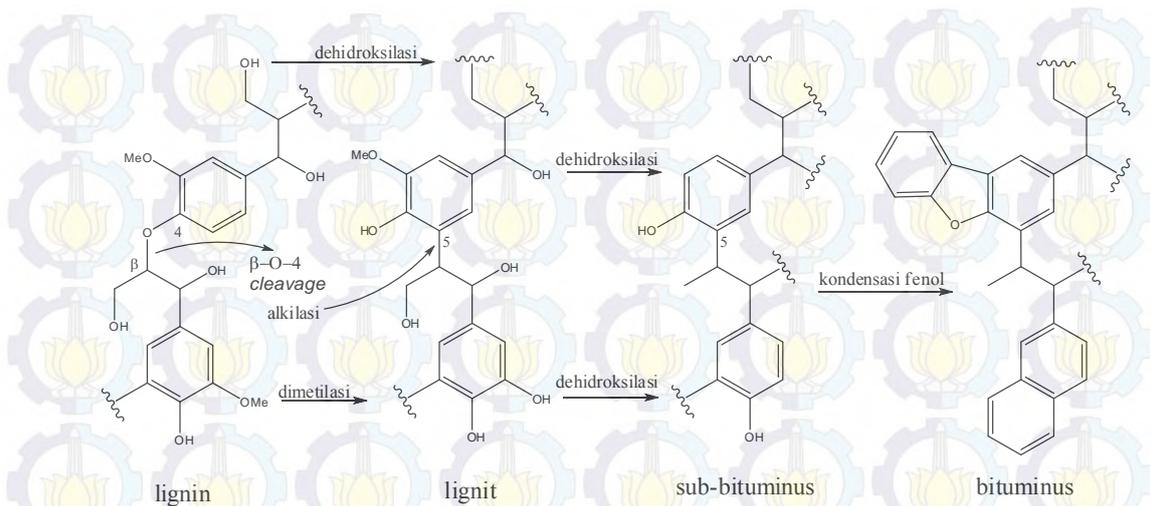
Awal *peatification* terjadi depolimerisasi polisakarida oleh dekomposer, hemiselulosa dilepas kemudian diikuti oleh konversi selulosa menjadi unit-unit glukosa (Stout dkk., 1988). Lignin lebih resisten, tetapi tetap terdegradasi pada kondisi anaerobik dan menghasilkan aromatik, fenolik dan asam karboksilat (Killops dan Killops, 2005).

Meningkatnya tahap diagenesis, jumlah lignin dan polisakarida pada gambut menurun sedangkan bahan humat meningkat. Kadar lignin di dalam gambut sekitar 35% namun pada *brown coal* menurun hingga <10%. Gambut secara umum mengandung kadar air yang tinggi yaitu 95% dan 5 – 15% bitumen yang berasal dari komponen lipid yang merupakan campuran lilin, parafin dan resin. Puncaknya tahap diagenesis, bahan organik yang mengalami pemendaman kemudian menghasilkan *brown coal* yang mengandung 50–70% karbon dan 5–7% hidrogen. Struktur dari aromatik merupakan bagian yang penting dari sebuah batubara yang diturunkan dari lignin, dan dengan meningkatnya diagenesis maka kelimpahannya juga ikut meningkat. Perubahan kimia selama pembentukan lignit (Gambar 2.2) dapat dibentuk dari modifikasi lignin oleh mikroba dengan proses enzimatik.



Gambar 2.2 Struktur lignit (Killops dan Killops, 2005)

Reaksi utama yang terjadi pada awal pembentukan lignit (Gambar 2.3) yaitu melibatkan pelepasan suatu gugus metoksi dan pelepasan β-O-4, keduanya menghasilkan kelompok fenolik. Pemutusan β-O-4 meninggalkan gugus OH pada C-4 dan terjadi pada *Angiospermae* maupun *Gymnospermae* (Bates dan Hatcher, 1989; Hatcher dkk., 1989).



Gambar 2.3 Reaksi umum dari vanillyl pada lignin selama *coalification* (Killops dan Killops, 2005)

Pembentukan sub-bituminus yaitu ditandai dengan pelepasan satu gugus hidroksi pada unit katekol dari dihidroksi menjadi monohidroksi (Gambar 2.3), hal tersebut didasarkan pada produk dari pirolisis yang didominasi oleh golongan fenol seperti orto-kresol (2-metilfenol) dan 2,4-dimetilfenol (Hatcher, 1990). Akhir dari tahap diagenesis, *brown coal* yang terbentuk sudah tidak mengandung karbohidrat, lignin mengalami penurunan hingga <10%. Sebagai makromolekul, *brown coal* juga terdiri dari substansi *volatile* dalam jumlah sedikit yaitu berupa resin dan lilin (Killops dan Killops, 2005).

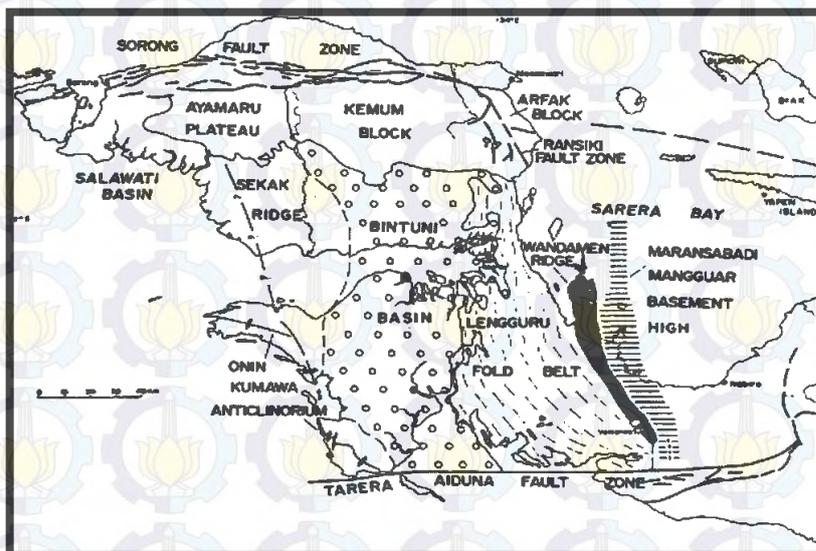
Setelah terbentuknya *brown coal* maka berakhir pula peran dari aktifitas biologi pada akhir tahap diagenensis, temperatur dan tekanan yang kemudian merupakan faktor yang berperan dalam proses pembentukan batubara selanjutnya. Perubahan dari sub-bituminus menjadi bituminus *high-volatile* ditandai dengan berkurangnya oksigen, tetapi oksigen dalam bentuk aril eter tetap terjaga jumlahnya dan juga dapat meningkat. Peningkatan oksigen terjadi akibat kondensasi dari fenol menjadi aril eter atau dibenzofuran (Hatcher dkk., 1992). Pada tahap ini, aromatisasi dan siklisasi merupakan reaksi yang terjadi seiring dengan meningkatnya temperatur dan suhu. Asam karboksilat dan gugus hidroksi menjadi berkurang akibat terjadinya dekarboksilasi, hal ini merupakan pengaruh dari naiknya temperatur (Alexander dkk., 1992).

Tahap geokimia dari *coalification*, semua bahan organik yang merupakan kelompok maseral dari vitrinit, liptinit dan inertinit mengalami peningkatan jumlah karbon aromatik, berkurangnya kandungan air, melepaskan gas metana serta karbondioksida. Pembentukan batubara pada tahap ini umumnya melibatkan reaksi dehidrasi, dekarboksilasi dan deimetilasi, dan juga aromatisasi (Killops dan Killops, 2005).

2.4 Geologi Batubara Wondama

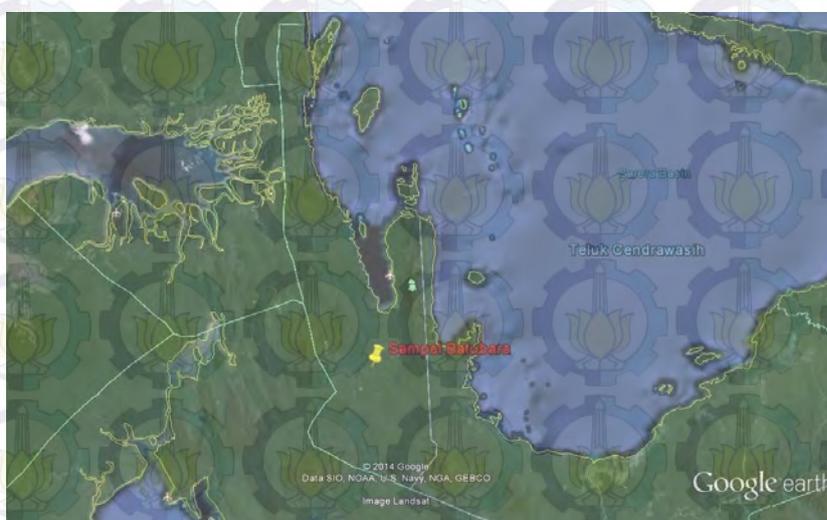
Geologi Pulau Papua terbentuk dari dua lempeng (*Plate*) yaitu Pasifik *Plate* dan Australia *Plate*. Pasifik *plate* meliputi bagian utara kepala pulau atau yang dikenal dengan kepala burung hingga leher sedangkan Australia *plate* meliputi bagian badan burung dan sebagian wilayah kepala burung. Kepala burung pulau Papua dibentuk sejak Palaeozoikum, kemudian dilapisi oleh batuan granit yang berasal dari Karboniferus dan Permian. Adanya lapisan tersebut sehingga keadaan geologi permukaannya berumur Karboniferus hingga pertengahan Miosen dari tepi utara sampai blok benua Australia. Sebagian besar sedimen pada wilayah kepala burung tidak mengalami perubahan, hal ini dikarenakan terjaga oleh blok benua yang stabil, memiliki permukaan yang datar atau jika terjadi perubahan hanya berupa lipatan yang luas. Lipatan-lipatan tersebut kemudian membentuk suatu sabuk lipatan pada bagian leher kepala burung yang dikenal sebagai sabuk lipatan Lengguru (*Lengguru Fold Belt*) (Dow dan Sukamto, 1984).

Lengguru Fold Belt merupakan lipatan yang sangat kompleks dan terbentang sepanjang 250 Km dari cekungan etna pada bagian selatan hingga blok kemum pada bagian utara. *Lengguru Fold Belt* berbatasan dengan punggung Wandamen (*Wandamen ridge*) pada bagian utara, Teluk Sarera pada bagian selatan hingga utara (Gambar 2.4). Lipatan-lipatan tersebut dibentuk dari sedimen yang berasal dari kelompok Kembelangan Mesozoikum dan kelompok batuan gamping New Guinea pada akhir Kretaseus hingga Miosen (Pigram dkk., 1982).



Gambar 2.4 Peta geologi kepala burung (Pigram dkk., 1982)

Batubara Wondama merupakan salah satu sumber daya alam yang terletak di Distrik Neikere Kabupaten Teluk Wondama Propinsi Papua barat, Indonesia. Sumber daya alam tersebut terletak pada koordinat $03^{\circ}04'517''S$ dan $134^{\circ}27'197''E$ seperti terlihat pada Gambar 2.5. Berdasarkan koordinat tersebut maka batubara Wondama merupakan bagian dari kelompok *Lengguru Fold Belt*, sehingga batubara Wondama secara geologi berumur Mesozoikum.



Gambar 2.5 Peta lokasi batubara Wondama (Google Earth)

2.5 Biomarka

Biomarka adalah senyawa molekular yang dapat diekstrak dari minyak bumi, batubara serta batuan sedimen dan dapat memberikan informasi tentang jenis makhluk hidup yang berkontribusi terhadap bahan organik yang terdapat di dalamnya (Tissot dan Welte, 1978). Biomarka juga dapat diartikan sebagai molekul lipid yang terpendam, terjaga kerangka struktur utamanya dan dapat ditemukan di dalam bitumen pada batubara maupun kerogen pada minyak bumi (Killops dan Killops, 2005).

Biomarka umumnya mengandung gugus-gugus fungsi berupa oksigen yang kemudian mengalami defungsional, aromatisasi dan isomerisasi. Gugus fungsi oksigen yang terdapat pada lipid mengalami dehidrasi, dekarboksilasi dan pada akhir diagenesis kemudian membentuk hidrokarbon jenuh dan aromatik. Hidrokarbon tak jenuh juga terbentuk, misalnya sterena dari sterol namun karena sangat reaktif dan tidak tahan terhadap panas sehingga akan mengalami penataan ulang melalui reaksi hidrogenasi menjadi hidrokarbon jenuh atau jika alkena tersebut merupakan sistem siklik beratom C-6 maka akan terhidrogenasi menjadi aromatik, misalnya sterol yang berasal dari kolesterol menjadi sterana (Killops dan Killops, 2005).

Adanya biomarka dapat menjelaskan sumber bahan organik, lingkungan proses pengendapan, serta lamanya proses pematangan yang terjadi. Biomarka juga digunakan sebagai parameter yang spesifik dalam mengidentifikasi suatu sedimen, batubara ataupun minyak bumi, misalnya kelimpahan β -karoten yang mungkin mengindikasikan bahwa distribusi bahan organiknya berasal dari bakteri *halophilic* yang hidup didasar danau. Biomarka berdasarkan korelasinya dengan sumber bahan organik, umur dan tingkat kematangannya serta lingkungan pengendapannya dikelompokkan menjadi beberapa kelompok senyawa (Peters dkk., 2005).

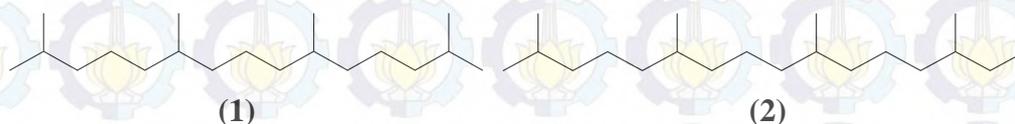
2.5.1 Kelompok Hidrokarbon Jenuh

Normal alkana (*n*-alkana) tertentu dapat digunakan sebagai biomarka untuk mengidentifikasi perbandingan antara hidrokarbon yang berasal dari lingkungan darat dengan hidrokarbon yang berasal dari lingkungan akuatik (TAR)

pada sedimen maupun ekstrak batuan (Peters dkk., 2005). Bourbonniere dan Meyers (1996) mengatakan bahwa nilai TAR yang tinggi di dalam sedimen menunjukkan bahwa distribusi bahan organik relatif berasal dari lingkungan aliran air sungai.

Romero-Sarmiento dkk. (2011a) melaporkan bahwa batubara karboniferus, hidrokarbon alifatiknya didominasi C_{13} - C_{30} dengan kelimpahan n - C_{27} dan n - C_{29} dan rantai panjangnya C_{23} - C_{33} n -alkana sedangkan isoprenoid asiklik C_{14} - C_{21} didominasi oleh norpristana (C_{18}), pristana (Pr- C_{19} , (1)) dan fitana (Ph- C_{20} , (2)). Rasio pristana dan fitana kemudian dapat digunakan untuk menjelaskan kondisi lingkungan pengendapan sedimen maupun minyak, jika Pr/Ph < 1 mengindikasikan bahwa lingkungan pengendapannya anoksidatif sedangkan Pr/Ph > 1 mengindikasikan lingkungan pengendapannya bersifat oksidatif. Bentuk hidrokarbon lain yang terdapat pada sampel geokimia yaitu berupa Isoprenoid. Isoprenoid asiklik umumnya digunakan sebagai biomarka untuk bakteri metanogenik seperti C_{31} - C_{40} kepala ke kepala, ditemukan hanya pada kondisi reduksi dari proses anaerobik (Peters dkk., 2005).

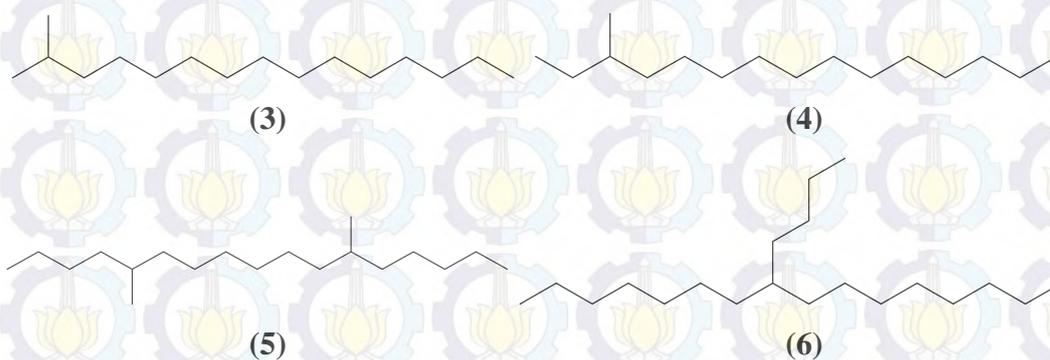
Penelitian lain yang dilakukan oleh Erik dan Sancar (2010), melaporkan bahwa batubara sub-bituminus Turki lingkungan pemendamannya berasal dari lingkungan teresterial, distribusi bahan organiknya didominasi fraksi n -alkana jenuh dengan panjang rantai C_{20} - C_{32} . Hal ini diperkuat dengan adanya C_{25} , C_{24} , C_{26} , C_{28} triterpenoid dan didominasi oleh C_{29} sterana. Proporsi rantai panjang C_{27} - C_{31} lebih tinggi dari rantai pendek n -alkana (< C_{20}) sehingga distribusi bahan organiknya relatif berasal dari tanaman tingkat tinggi dibanding berasal dari alga dan mikroorganisme.



Gambar 2.6 Struktur biomarka isoprenoid asiklik (Peters dkk., 2005)

Alkana tersubstitusi mono-, di- atau alkana bercabang umumnya merupakan hidrokarbon yang terdapat di dalam lipid pada makhluk hidup, minyak bumi dan bitumen. Iso-(2-metil) (3) dan anteiso-(3-metil) (4) alkana sering

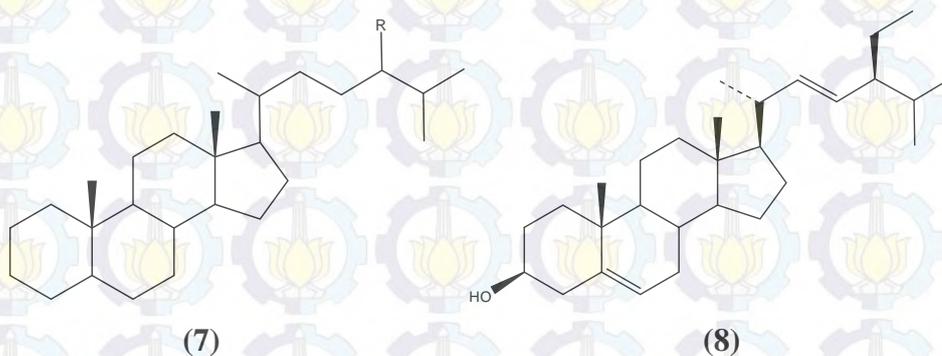
ditemukan pada minyak mentah dan bitumen dari *source rock*, akan tetapi kedua alkana tersebut tidak terlalu spesifik sebagai biomarka karena dapat dibentuk secara anorganik yaitu melalui proses kesetimbangan isomer (Peters dkk., 2005). Dimetil alkana (5) diduga prekursoranya dari mikroorganisme karena diketahui bahwa pada bakteri terdapat asam dimetil karboksilat dan merupakan kontributor utama dibandingkan dimetilalkana yang berasal dari geosfer. Sianobakteri mengandung 4-metil hingga 8-metil alkana yang relatif tinggi dengan panjang rantai utama antara C₁₆-C₂₁, dengan 7-metil dan 8-metil (6) adalah yang dominan (Peters dkk., 2005).



Gambar 2.7 Struktur biomarka alkana tersubstitusi (Peters dkk., 2005)

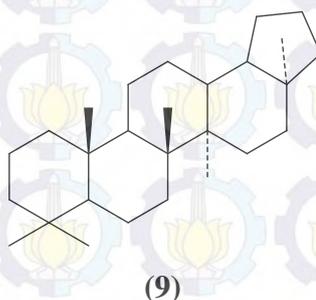
2.5.1.1 Sterana dan Hopana

Sterana reguler (7) merupakan senyawa biomarka yang prekursoranya berasal dari sterol, namun terdapat sterana yang spesifik untuk C₂₉ yaitu berasal dari stigmasterol (8) (Peters dkk., 2005; Kilops dan Killops, 2005).



Gambar 2.8 Struktur biomarka sterana (Kilops dan Killops, 2005)

Sterana reguler berasal dari organisme eukariotik dan prokariotik. Umumnya untuk organisme eukariotik berasal dari alga dan tumbuhan tingkat tinggi sedangkan prokariotik berasal dari bakteri (Peters dkk., 2005). Hopana adalah salah satu senyawa biomarka yang sumber kontribusinya berasal dari aktivitas bakteri selama diagenesis dan juga sebagai indikator bahwa bahan organik berasal dari lingkungan laut. Senyawa hopana yang kemudian dideteksi atau ditemukan dalam sedimen, minyak dan batubara dapat berupa neohopana (9) atau metil hopana (Killops dan Killops, 2005).

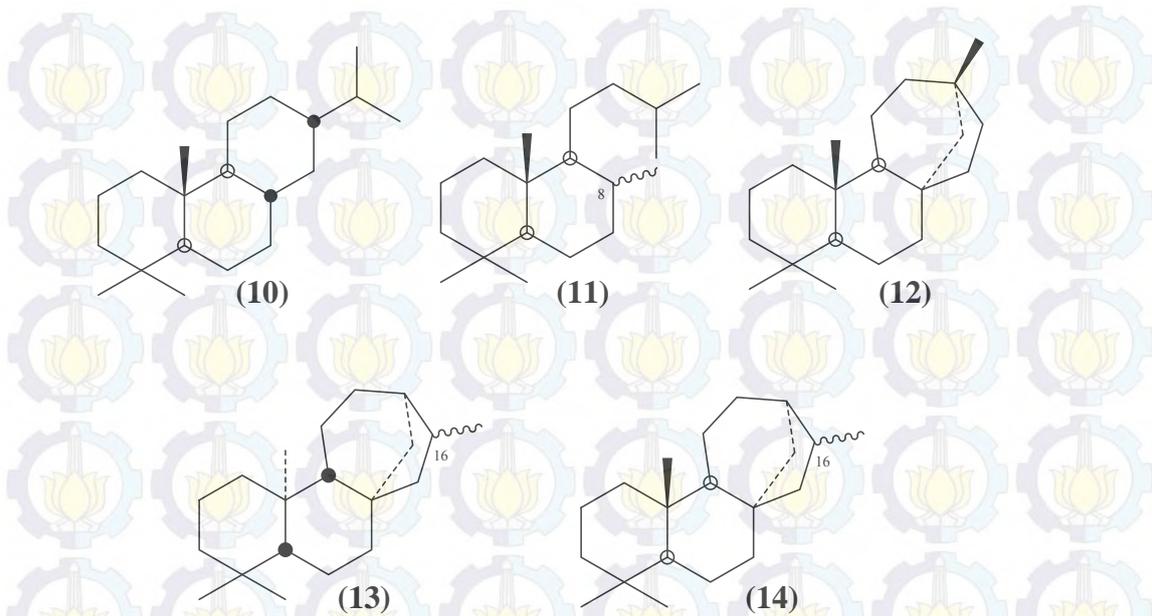


Gambar 2.9 Struktur biomarka hopana (Burhan dkk., 2002)

Perbandingan nilai konsentrasi antara sterana dan hopana kemudian digunakan untuk mengidentifikasi sumber yang dominan sebagai masukan bahan organik. Jika nilai sterana/hopana ≥ 1 maka masukan bahan organik berasal dari lingkungan laut dengan kontributor utamanya yaitu plankton dan atau alga bentik, sebaliknya jika nilai sterana/hopana ≤ 1 mengindikasikan bahwa sumber bahan organik berasal dari tanaman darat dan atau dari aktifitas bakteri (Peters dkk., 2005).

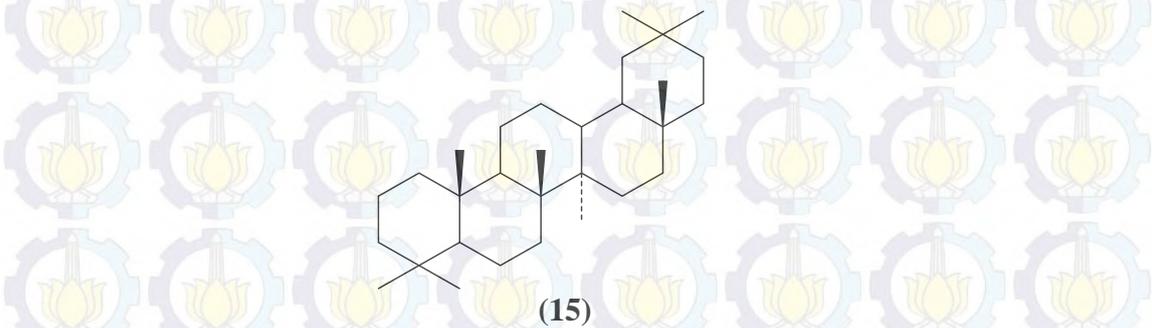
2.5.1.2 Diterpana dan Triterpana

Diterpana bisiklik (labdana (11)), trisiklik (abietana (10)), atau tetrasiklik (*ent*-beyerana (12), *ent*-kaurana (13), filokladana (14)) merupakan kelimpahan yang utama dan sebagai penanda untuk kontribusi yang berasal dari resin *Gymnospermae* pada batubara (Otto dan Simoneit, 2001).



Gambar 2.10 Struktur biomarka diterpana (Otto dan Simoneit, 2001)

Berbeda dengan diterpana, triterpana kontribusi utamanya berasal dari tanaman berkayu *Angiospermae* yang ditandai dengan terdapatnya oleanana (15), lupana, tarakstana pada sedimen dan minyak (Brocks dan Summons dalam Davis, 2014)



Gambar 2.11 Struktur biomarka triterpana (Brocks dan Summons dalam Davis, 2014)

Diterpana juga dapat dijadikan penanda untuk tingkat kematangan suatu batubara, Stefanova dkk. (2013) melaporkan bahwa diterpana pada sampel lignit dari cekungan Sofia Bulgaria kelimpahannya sangat tinggi. Kelimpahannya berupa 16 α (H)-filokladana, abietana, dehidroabietana, simonelit dan retena.

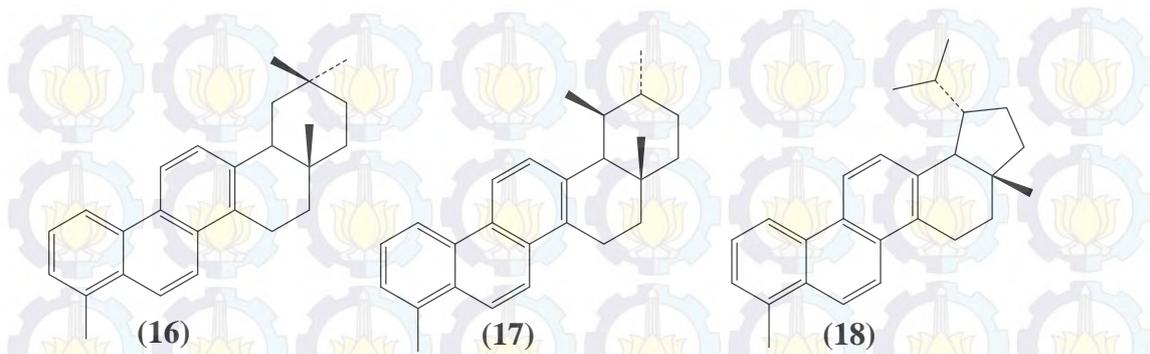
2.5.2 Aromatik

Senyawa biomarka aromatik merupakan senyawa penanda yang dapat digunakan untuk menjelaskan sumber masukan bahan organik pada sedimen, batubara, minyak bumi maupun sampel geokimia. Sebagai contoh biomarka aromatik hopanaoid bersumber dari prekursor bakteri sedangkan aromatik tetrasiklik dan pentasiklik dengan kerangka oleanana, lupana dan ursana merupakan sumber masukan dari tanaman tingkat tinggi (Peters dkk., 2005).

Senyawa aromatik tidak disintesis oleh makhluk hidup dalam jumlah yang banyak, terbentuknya pada minyak bumi maupun sampel geokimia dapat berasal dari transformasi naftenat dan olefinat sebagai prekursornya. Transformasi ini terjadi selama diagenesis dan katagenesis, melibatkan reaksi aromatisasi dari prekursor melalui alkilasi, dealkilasi, isomerisasi dan pembukaan cincin (Peters dkk., 2005).

Adapun beberapa senyawa hidrokarbon aromatik yang digunakan sebagai biomarka seperti 1,2,5,6-tetrametilnaftalena (1,2,5,6-TeMN), C₁₉ isoheksilalkil naftalena, 1-metilfenantrena (1-MP), fimantrena (1,7-DMP), kadalena, retena, simonelit dan tetrahidroretena merupakan indikator untuk sumber bahan organiknya dari tanaman teresterial (Romero-Sarmiento dkk., 2011b).

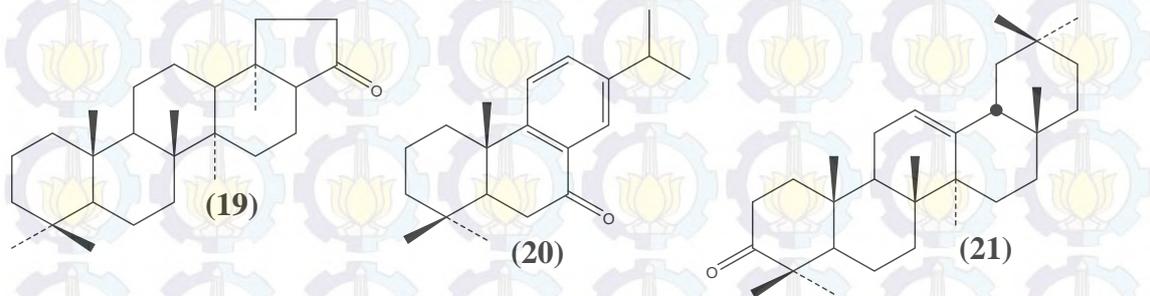
Selain naftalena dan fenantrena, Bakar dkk. (2011) melaporkan bahwa senyawa aromatik juga teridentifikasi berupa triterpenoid pentasiklik dan turunannya pada sedimen danau Bera Malaysia, yang kelimpahannya berupa mono- dan triaromatik terpenoid dengan struktur kerangka dasar oleanana (**16**), ursana (**17**), lupana (**18**) dan fridelana. Terdeteksinya aromatik triterpenoid pentasiklik tersebut menunjukkan bahwa degradasi dan aromatisasinya berasal dari lupeol dan β -amirin selama diagenesis, dimana kerangka atom C memiliki kemiripan dengan lupana dan oleanana. Senyawa aromatik triterpenoid tersebut diduga terbentuk melalui proses aromatisasi triterpenoid yang berasal dari sumber *Angiospermae* (Nakamura dkk., 2010).



Gambar 2.12 Struktur biomarka triaromatik triterpeoid (Bakar dkk., 2011)

2.5.3 Keton

Senyawa organik lain yang dapat dijadikan biomarka yaitu keton, hasil penelitian Burhan dkk. (2002) mengidentifikasi keton berupa hopanaoid seperti $17\alpha(\text{H})$ -hopana-21-on (**19**). Keton hopanaoid yang diidentifikasi tersebut memiliki kemiripan dengan keton hopanaoid yang berasal dari mentel bakteri sehingga kontribusi utamanya adalah dari bakteri.



Gambar 2.13 Struktur biomarka keton (Burhan dkk., 2002; Stefanova dkk., 2013)

Senyawa biomarka keton lainnya berupa diterpenoid dan triterpenoid. Keton diterpenoid berupa abieta-8,11,13-trien-7-on (**20**), triterpenoid berupa β -amiron (**21**) dan friedelin yang teridentifikasi pada batubara cekungan sofia. Kedua senyawa tersebut terdistribusi dari tanaman tingkat tinggi yang merupakan turunan dari oleanana (Stefanova dkk., 2013).

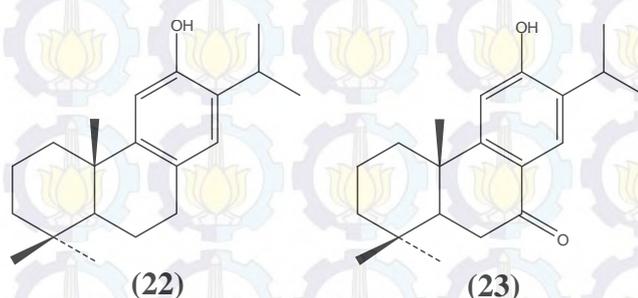
Senyawa keton asiklik rantai panjang dan C_{18} -isoprenoid secara meluas terdapat di batuan purba, *oil shale*, gambut dan sedimen muda (Tuo dan Li, 2005). Distribusi senyawa keton asiklik rantai panjang ini teridentifikasi sebagai seri homolog seperti distribusi pada *n*-alkana. Seri homolog *n*-alkan-2-on umumnya

ditemukan sebagai atom karbon bernomor ganjil yang dominan dan kemungkinan masukannya berasal dari aktivitas mikroba (Albaiges dkk., 1984).

2.5.4 Alkohol

Senyawa alkohol yang terdapat dalam sedimen muda dapat ditemukan berupa isoprenoid, struktur isoprenoidnya berupa bifitanol kepala-kepala pada sedimen yang berasal dari selokan Cariaco (Peters dkk., 2005). Penelitian yang dilakukan oleh Burhan dkk. (2002) bahwa alkohol yang teridentifikasi pada *black sandstone* dan sedimen Be'eri Israel merupakan seri turunan hopanoid berupa $\alpha\beta$ -keton hopanoid tak jenuh yang terdistribusi dari bakteri. Senyawa alkohol lain yang merupakan biomarka yaitu bakteriohopanotetrol, namun ditemukan hanya terbatas pada sedimen baru atau juga dapat diperoleh dari degradasi kerogen secara kimia, salah satu contohnya yaitu degradasi *immature messel shale* berumur Eosen dari Jerman (Mycke dkk., 1987).

Adapun bentuk lain dari alkohol yang terdapat pada suatu sampel geologi seperti yang telah dilaporkan oleh Stefanova dan Simoneit (2008), bahwa senyawa alkohol dari makrofosil Chukurovo berupa fenolik diterpenoid, ferruginol (22) dan sugiol (23) yang secara luas terdistribusi famili konifer khususnya *Cupressaceae s.l* dan *podocarpaceae*.

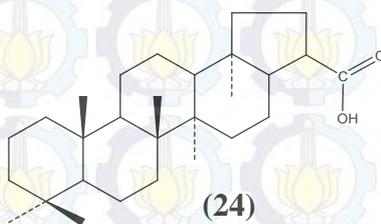


Gambar 2.14 Struktur biomarka alkohol (Stefanova dan Simoneit, 2008)

2.5.5 Asam

Asam dapat ditemukan dalam bentuk asam hopanoat, seperti yang telah dilaporkan oleh Burhan dkk. (2002) bahwa senyawa biomarka hopanoid dari *black sandstone* memiliki sisi asam yang sama dengan senyawa hopanoid yang

berasal dari sedimen Be'eri Israel. Hal ini mengindikasikan bahwa sumber utama asam hopanoid (24) tersebut berasal dari bakteri. Senyawa asam lainnya yang dapat dijadikan biomarka yaitu asam *n*-alkanoat. Bakar dkk. (2011) melaporkan bahwa asam *n*-alkanoat yang berhasil diidentifikasi yaitu mulai dari C₂₂-C₃₂, distribusi asam *n*-alkanoat tersebut menunjukkan bahwa kontribusi sumber utamanya berasal dari zat lilin tanaman. Asam *n*-alkanoat rantai panjang (>20) sumber masukannya berasal dari zat lilin tanaman sedangkan asam *n*-alkanoat rantai pendek (<C₂₀) atau berberat molekul rendah umumnya dihasilkan oleh bakteri, fungi dan alga.



Gambar 2.15 Struktur biomarka asam (Burhan dkk., 2002)

Fabianska dan Kurkiewicz (2013) menyatakan bahwa distribusi asam lemak bebas *brown coal* dan sedimen dari polandia diidentifikasi sebagai metil ester. Distribusi asam lemak tersebut didominasi oleh senyawa rantai panjang C₂₄-C₃₆ dengan kelimpahan karbon bernomor genap daripada karbon bernomor ganjil. Hal ini menjelaskan bahwa *brown coal* dan sedimen tersebut sumber utama masukan asam lemaknya berasal dari zat lilin tanaman teresterial (Bray dan Evans, 1961).

Asam lemak yang masih terikat pada lipid dari hasil ekstrak suatu sampel geokimia kemudian dapat dilakukan sebuah perlakuan lebih lanjut untuk mendapatkan senyawa yang lebih spesifik dan dapat dijadikan sebagai biomarka kondisi lingkungan tertentu (kondisi fotosintesis dan kondisi anaerobik). Salah satu metode yang digunakan adalah dengan melakukan degradasi lipid menggunakan metode oksidasi, hasil degradasinya berupa asam karboksilat dan keton (Stock dan Tse, 1983; Reiss dkk., 1997). Muhammad dan Abbott (2013) menyatakan bahwa

distribusi *n*-alkanoat hasil degradasi lipid dapat dijadikan indikator tingkat kematangan suatu batubara.

2.6 Analisa Batubara

Batubara merupakan batuan yang komposisi utama penyusunnya adalah berupa senyawa organik, walaupun terdapat juga mineral, air, minyak dan gas. Senyawa-senyawa organik yang terdapat didalam matriks batubara tersebut kemudian terbagi menjadi bagian yang dapat larut dengan pelarut organik dan yang tidak dapat larut. Bagian senyawa organik yang dapat larut dengan senyawa organik kemudian dikenal sebagai bitumen. Bitumen tersebut kemudian terbagi kedalam beberapa fraksi berdasarkan kepolaran pelarut yaitu alifatik, aromatik, aspalten dan resin (Killops dan Killops, 2005). Bitumen yang telah terekstrak dari matriks batubara tersebut sebagiannya merupakan senyawa-senyawa spesifik yang dapat digunakan sebagai senyawa penanda atau biomarka. Analisa senyawa biomarka batubara terdiri dari beberapa tahap yaitu meliputi ekstraksi, fraksinasi menggunakan metode kromatografi kolom dan kromatografi lapis tipis serta identifikasi senyawa menggunakan metode kromatografi gas-spektrofotometri massa (Miranda dkk., 1999; Norgate dkk., 1999; Stefanova dkk., 2008; Burhan dkk., 2002; Stefanova, 2013).

2.6.1 Ekstraksi

Batubara adalah sampel geokimia yang materi organiknya sangat kompleks dan terikat pada matriks padatan. Salah satu metode yang digunakan untuk mengambil atau mengisolasi materi organik tersebut adalah dengan metode ekstraksi pelarut. Ekstraksi pelarut dilakukan dengan mengambil atau mengekstrak materi organik dari matriks batubara tersebut menggunakan pelarut organik. Prinsip terekstraknya materi organik yaitu berdasarkan kelarutan materi organik di dalam pelarut organik yang digunakan. Pada metode ini, kuantitas dari hasil ekstrak tergantung pada jenis pelarut yang digunakan serta tingkat kemurnian dari pelarut tersebut. Pada sampel-sampel geokimia, termasuk batubara terdapat beberapa metode ekstraksi yang sering digunakan yaitu menggunakan

teknik pengocokan menggunakan ultrasonik atau teknik sokletasi (Murphy dalam Elington dan Murphy, 1969; Peters dkk., 1993).

Ekstraksi metode sokletasi merupakan teknik ekstraksi menggunakan pelarut yang mudah menguap dan dapat melarutkan senyawa organik yang terdapat pada matriks bahan padat tertentu tetapi tidak melarutkan zat padat yang tidak diinginkan. Prinsip kerja dari metode sokletasi adalah mengekstrak secara berulang kali dengan melibatkan kenaikan temperatur tertentu sehingga senyawa yang diinginkan diperoleh secara sempurna dan pelarut yang digunakan pun relatif sedikit. Metode ini sering digunakan untuk mengekstrak senyawa – senyawa yang kelimpahannya terdapat dalam jumlah yang sedikit, mengekstrak senyawa organik dari matriks batuan (Murphy dalam Elington dan Murphy, 1969).

Ekstraksi senyawa organik batubara menggunakan metode sokletasi dilakukan dengan menggunakan sebuah pelarut polar seperti diklorometan ataupun mencampurkan dua pelarut yang memiliki perbedaan kepolaran seperti diklorometan dengan metanol. Hasil ekstraksi yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan evaporator sehingga didapatkan eluat yang kemudian sebagai bitumen (Norgate dkk., 1999; Stefanova dkk., 2008; Stefanova, 2013).

2.6.2 Kromatografi

Identifikasi senyawa organik pada ekstrak sampel geokimia seperti yang berasal dari batubara dikelompokkan menjadi kelompok-kelompok senyawa tertentu yang kemudian dianalisa lebih lanjut. Salah satu metode yang digunakan untuk memisahkan senyawa yang kompleks dari ekstrak tersebut adalah menggunakan teknik kromatografi. Teknik kromatografi prinsip kerjanya berdasarkan adsorpsi dan partisi suatu senyawa atau zat dari suatu fasa ke fasa yang lain. Teknik kromatografi yang sering digunakan dalam pemisahan senyawa organik dari sampel geokimia yaitu kromatografi lapis tipis, kromatografi kolom, kromatografi gas, kromatografi penukar ion dan kromatografi gel (Murphy dalam Elington dan Murphy, 1969).

Kromatografi kolom merupakan salah satu teknik yang sering digunakan untuk memisahkan hasil ekstrak batubara (Romero-Sarmiento dkk., 2011a;

Stefanova dkk., 2013). Hasil kromatografi kolom dari sampel berupa kelompok senyawa tertentu (fraksi) yang dipisahkan berdasarkan jenis pelarut (eluen) yang digunakan untuk mengelusi kolom tersebut (Romero-Sarmiento dkk., 2011b). Stefanova (2013) melaporkan bahwa fraksi-fraksi yang didapatkan dengan menggunakan eluen n-heksan, eluen toluen dan eluen aseton berturut-turut berupa fraksi netral, aromatik dan polar. Ahmed dkk. (1999) memisahkan hasil ekstrak batubara Permian Australia ke dalam fraksi alifatik, aromatik dan fraksi polar.

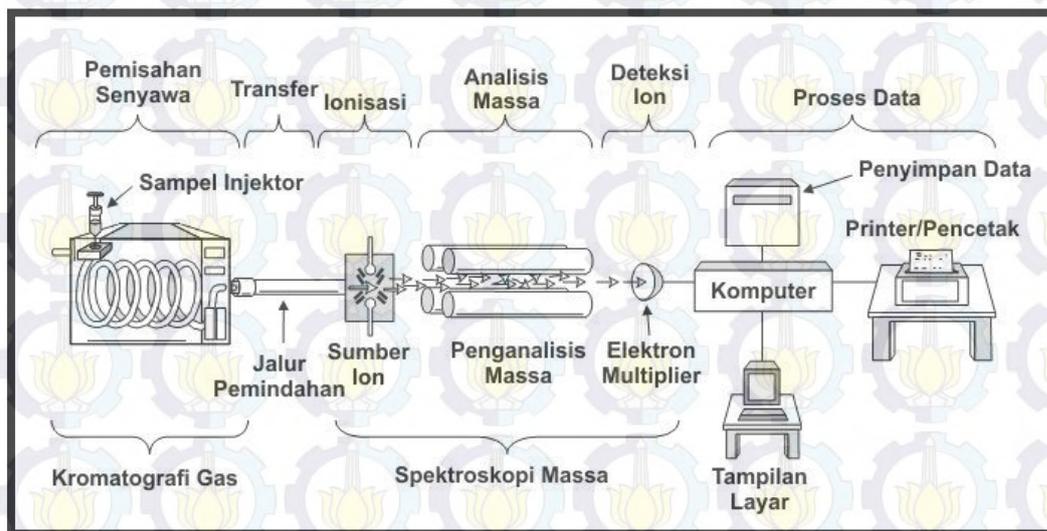
Data yang dibutuhkan di dalam menganalisa suatu sampel geokimia kemudian berkembang sehingga fraksi-fraksi yang dibutuhkan pun semakin kompleks dan spesifik. Salah satu teknik metode kromatografi agar mendapatkan fraksi yang spesifik seperti asam yaitu dengan cara melakukan impregnasi KOH terhadap silika (Mc Carthy dan Duthie, 1962). Hasil fraksi yang diperoleh menggunakan kolom tersebut dengan menggunakan eluen eter, eluen larutan asam format 2% didalam eter, eluen kloroform:metanol:air secara berturut-turut adalah berupa fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar (Burhan dkk., 2002; Stefanova, 2013). Fraksi-fraksi yang diperoleh dari hasil kromatografi kolom tersebut kemudian dipisahkan menjadi fraksi-fraksi yang lebih spesifik menggunakan teknik Kromatografi Lapis Tipis (KLT). Fraksi netral dapat difraksinasi menjadi fraksi nonpolar (R_f 1,0-0,8), fraksi keton (R_f 0,8-0,5) dan fraksi alkohol (0,5-0,05). Fraksi nonpolar kemudian difraksinasi kembali menjadi fraksi alifatik (R_f 1,0-0,9) dan fraksi aromatik (R_f 0,9-0,1). Fraksi asam yang didapatkan kemudian desterifikasi, sedangkan fraksi polar dikarenakan mengandung senyawa yang sulit menguap dan berberat molekul besar sehingga dibutuhkan sebuah metode lebih lanjut seperti degradasi menggunakan metode rutenium oksidasi agar senyawa-senyawa tersebut dapat dianalisa menggunakan kromatografi gas-spektroskopi massa. Metode tersebut spesifik terhadap senyawa biomarka yang berasal dari makhluk hidup seperti bakteri dan *Archea* (Burhan dkk., 2002).

2.6.3 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) merupakan salah satu metode yang umum digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik (biomarka) dari sampel geokimia. Sistem kerja KG-SM pada proses identifikasi

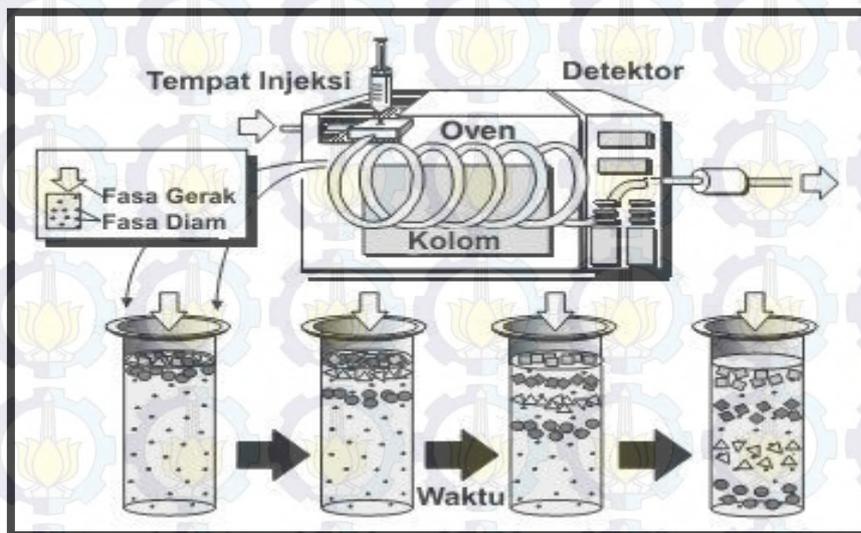
senyawa biomarka memiliki 6 tahapan secara umum seperti terlihat pada Gambar 2.16 yaitu :

- a. Pemisahan oleh kromatografi gas
- b. Transfer senyawa yang dipisahkan ke bejana ionisasi dari spektroskopi massa
- c. Ionisasi
- d. Analisis massa ion
- e. Deteksi ion dengan *electron multiplier*
- f. Proses data dan tampilan data pada komputer



Gambar 2.16 Skema sistem kerja KG-SM (Peters dkk., 1993)

KG-SM dapat digunakan untuk mendeteksi dan mengidentifikasi struktur suatu senyawa menggunakan waktu retensi relatif, pola elusi serta pola fragmen dari massa senyawa tersebut. Pada sistem kromatografi gas, sampel yang diinjeksikan ke dalam injektor kemudian berubah menjadi gas dan dibawa oleh gas pembawa yang bersifat inert. Gas pembawa yang umumnya digunakan adalah Helium atau Hidrogen. Sampel yang telah menjadi gas kemudian dibawa melewati kolom kapiler dengan panjang 30-60 m, pemisahan terjadi pada kolom tersebut selama terjadi pergerakan senyawa oleh gas pembawa. Senyawa-senyawa yang telah terpisah kemudian dibawa ke *transfer line* menuju spektroskopi massa (Peters dkk., 1993).



Gambar 2.17 Skema kromatografi gas (Peters dkk., 1993)

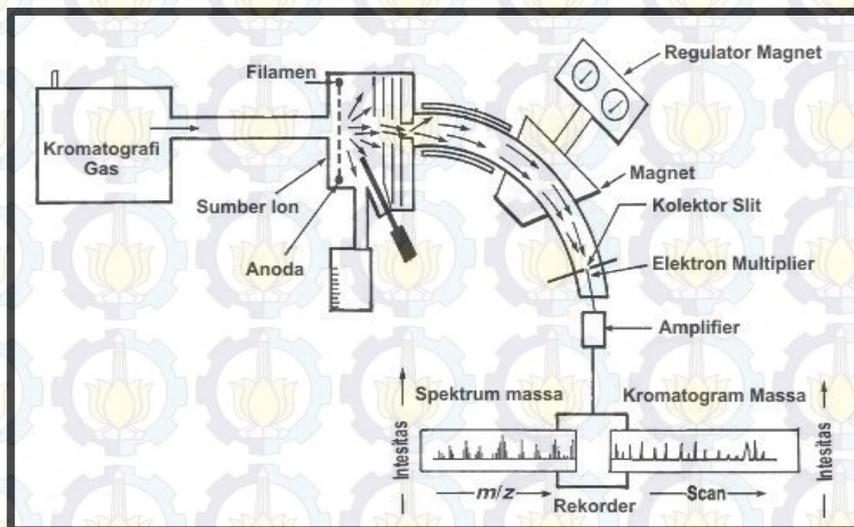
Senyawa-senyawa yang telah terpisah pada kolom kromatografi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.17 kemudian diionisasi menggunakan spektroskopi massa. Model ionisasi yang umum digunakan adalah berupa model *electron impact*. Spektroskopi dengan *electron impact* biasanya menggunakan sumber energi 70 eV. Tiap molekul (M) yang elusi dari kromatografi gas kemudian membentuk fragmen ion molekulnya ($M^{+•}$) ketika dibombardir oleh sumber elektron yang tinggi pada bejana ionisasi dari spektroskopi massa. Adapun pembentukan ion molekul dari molekul netral dapat pada Gambar 2.18.



Gambar 2.18 (a) Fragmentasi molekul netral menjadi fragmen ion molekul, (b) fragmentasi ion molekul menjadi fragmen ion yang lebih sederhana (Peters dkk., 1993)

Fragmen-fragmen ion yang bermuatan tersebut dapat terfragmentasi menjadi fragmen ion molekul yang lebih sederhana atau berberat molekul lebih rendah. Fragmen ion yang telah terbentuk kemudian diteruskan ke detektor massa, detektor mendeteksi fragmen ion dengan tegangan tinggi yang berbeda-beda. Ion-ion yang telah dideteksi oleh detektor dianalisa sebagai rasio massa/muatan (m/z)

menggunakan kutub magnet (*quadrupole*) spektroskopi massa, ion yang terdeteksi tersebut adalah ion positif. Hasil fragmen ini merupakan fragmentasi dari molekul induknya atau juga dapat dikarakterisasi dari massa molekulnya. Skema kerja dari spektroskopi massa tersebut dapat ditunjukkan pada Gambar 2.19 (Peters dkk., 1993).



Gambar 2.19 Skema kerja spektroskopi massa (Peters dkk., 1993)

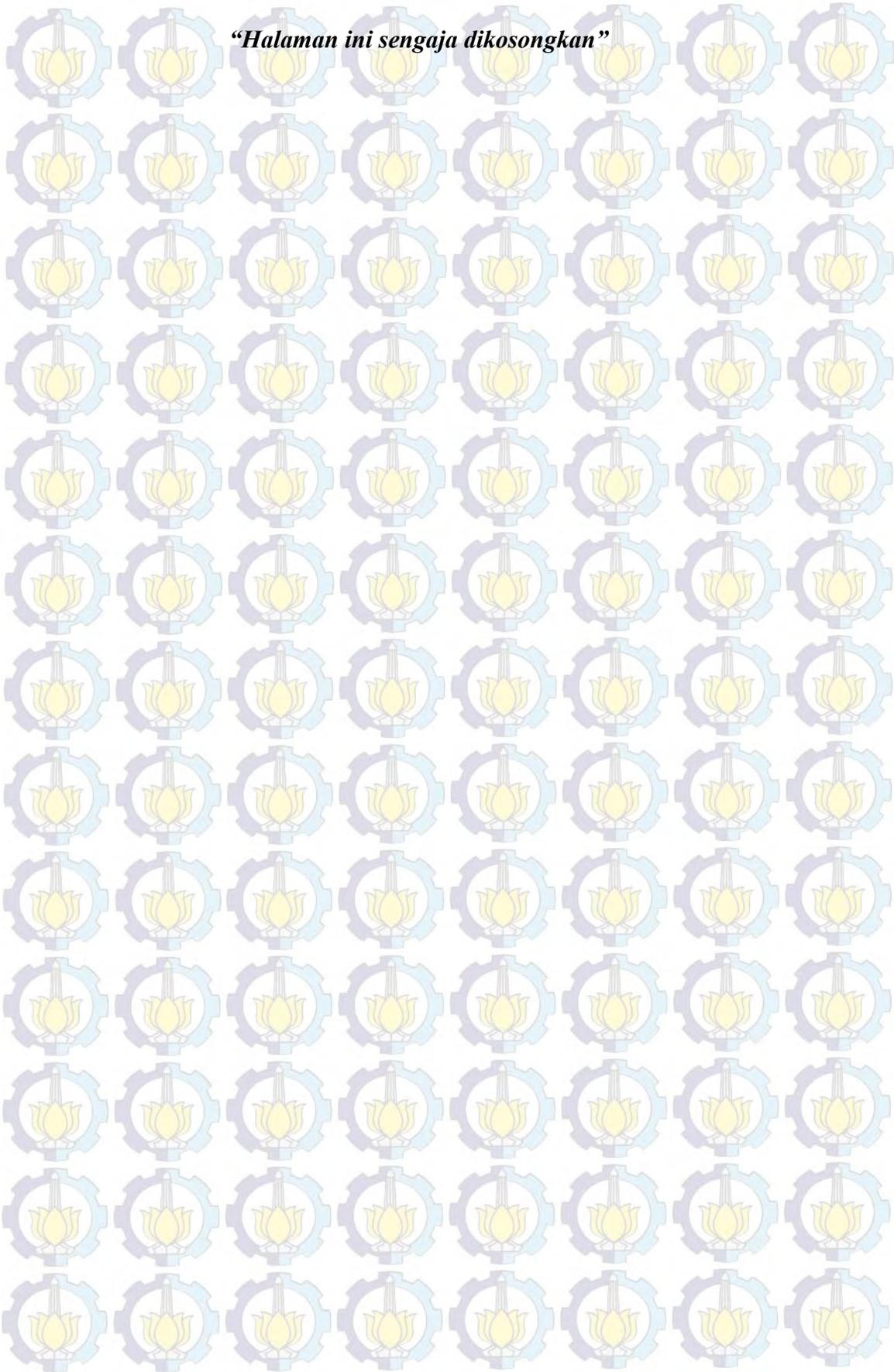
Hasil fraksinasi senyawa organik dari batubara yang disuntikkan pada alat KG-SM bukan merupakan senyawa tunggal, melainkan terdiri dari berbagai senyawa dengan tingkat kepolaran dan berat molekul yang berbeda. Senyawa tersebut memiliki spektrum massa dengan ion yang khas sehingga dari data tersebut senyawa biomarka dapat diidentifikasi. Beberapa karakteristik fragmen ion dari berbagai senyawa biomarka dapat dilihat pada Tabel 2.1. (Peters dkk., 1993).

Tabel 2.1 Beberapa Karakteristik Fragmen Ion Senyawa Biomarka pada Sampel Geokimia

Kelompok senyawa hidrokarbon jenuh	Fragmen ion (m/z)	Kelompok senyawa hidrokarbon aromatik	Fragmen ion (m/z)
Alkil sikloheksana	83	alkilbensena	91
Metilalkil sikloheksana	97	Metilbensena tersubstitusi	105
Terpana	123	Benzohopana	191
Tetrasiklik terpana	191	Steroid Monoaromatik cincin C	253,267
5 α -sterana	149	Steroid triaromatik	231,245
5 β -sterana	151	Aromatik 8,14-sekohopanaoid	159,172,365,366
14 α -sterana	217	Perilena	252
14 β -sterana	218	benzopirena	252
17 α -sterana	257		
17 β -sterana	259		
Diasterana	259		
Gamaserana	191,412		
Oleanana	191,412		
Hopana (cincin A+B)	191		
Hopana (cincin D+E) (C ₂₇ -C ₃₅)	148,163,177,191,205,219,233,247,261		
Hopana	369		
22,29,30-Trisnorhopana	149,191		
25-norhopana	177		
Isoprenoid reguler	113+70n		
Isoprenoid (kepala ke kepala)	323		

Sumber : Peters dkk., 1993

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan adalah alat penumbuk (lumpang), ayakan 120 mesh, seperangkat alat sokhlet, seperangkat alat distilasi, *rotary evaporator*, seperangkat alat refluks, peralatan gelas, gelas ukur, spatula, botol vial, pipet tetes, pipet pasteur, neraca analitik (digital), oven, *chamber*, seperangkat alat kromatografi kolom, plat KLT Preparatif (KLTP) dan seperangkat alat Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan adalah batubara asal Kabupaten Teluk Wondama, Papua Barat, gas nitrogen, kertas saring, *aluminium foil*, kapas, *sea sand*, *cellite*, akuades, dietil eter ($C_4H_{10}O$) *p.a.*, diklorometana/DCM (CH_2Cl_2) *p.a.*, aseton (C_3H_6O) *p.a.*, kloroform ($CHCl_3$) *p.a.*, metanol (CH_3OH) *p.a.*, n-heksan *p.a.*, KOH, asam format, silika gel 60, BF_3 dalam metanol, asetat anhidrida, natrium periodat ($NaIO_4$), isopropil alkohol (IPA), asetonitril *p.a.*, karbon tetraklorida (CCl_4), rutenium triklorida trihidrat ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$), $NaHCO_3$, natrium sulfat anhidrat ($NaSO_4$).

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Preparasi Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan terlebih dahulu dikondisikan ke dalam kondisi geokimia seperti peralatan gelas dibilas menggunakan diklorometana dan ditutupi menggunakan *aluminium foil* pada bagian yang kontak dengan bahan. Pencucian pipet tetes maupun pipet *pasteur* dilakukan menggunakan metode sokletasi selama 3 hari kemudian disimpan dalam botol yang telah dalam kondisi geokimia.

Bahan yang digunakan seperti silika, seasand, kapas dan *cellite* dicuci menggunakan kloroform dengan metode sokletasi selama 48 jam serta dilakukan redistilasi untuk pelarut-pelarut yang digunakan.

Plat KLTP yang akan digunakan diberi garis-garis terlebih dahulu sebagai batas dimana sampel ditotolkan maupun batas dimana elusi berakhir seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1 di bawah ini.



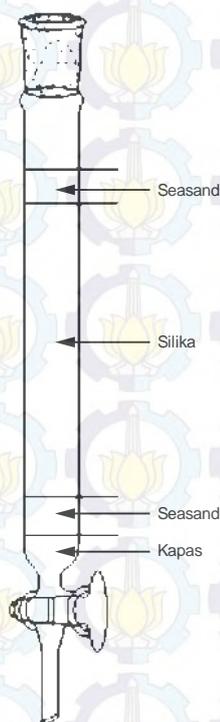
Gambar 3.1 Preparasi plat KLTP

3.2.2 Ekstraksi

Sampel batubara dihaluskan menggunakan lumpang, kemudian diayak menggunakan ayakan ukuran 120 mesh. Sebanyak 50 gram yang telah di ayak, diekstrak menggunakan metode sokletasi selama 72 jam dengan campuran pelarut DCM:metanol (93:7). Hasil ekstraksi dievaporasi menggunakan *rotarry evaporator*, setelah itu dipindahkan ke botol vial kemudian dikeringkan menggunakan gas nitrogen hingga mendapatkan ekstrak kering (Farhaduzzaman dkk, 2012).

3.2.3 Pembuatan Kolom Kromatografi

Pada pembuatan kolom kromatografi, KOH dilarutkan dengan IPA dan selanjutnya silika dimasukkan ke dalam larutan tersebut. Pencampuran dilakukan di dalam labu evaporator, kemudian pelarutnya diuapkan. Setelah itu, silika dimasukkan ke dalam kolom yang bagian dasarnya telah dimasukkan kapas dan *seasand*. Bagian atas silika dimasukkan *seasand* sebagai lapisan terakhir hingga ketinggian ± 2 cm seperti terlihat pada Gambar 3.2, elusi dilakukan menggunakan dietil eter hingga 3 kali penuangan (Mc Carthy dan Duthie, 1962).



Gambar 3.2 Preparasi kolom kromatografi

3.2.4 Fraksinasi

Fraksinasi dilakukan menggunakan kolom kromatografi yang telah diimpregnasi dengan KOH. Sampel kering dilarutkan menggunakan DCM hingga larut, kemudian ditetesi pada permukaan seasand. Elusi pertama dilakukan menggunakan eluen dietil eter untuk mendapatkan fraksi netral. Elusi kedua menggunakan campuran dietil eter dan asam format 2% dan 5% untuk

mendapatkan fraksi asam. Sedangkan fraksi polar dielusi menggunakan campuran $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (65:25:4).

Fraksi asam diesterifikasi menggunakan BF_3 didalam metanol, ester yang terbentuk difraksinasi lebih lanjut menggunakan plat KLTP dengan eluen DCM menghasilkan tiga fraksi yaitu monoester, diester dan poliester dengan menggunakan referensi R_f 0,9-0,5 sebagai monoester, R_f 0,5-0,25 sebagai diester dan R_f 0,25-0,05 sebagai poliester. Fraksi netral difraksinasi lebih lanjut dengan metode KLTP dengan eluen DCM menghasilkan fraksi non polar (R_f 1,0-0,8), fraksi keton (R_f 0,8-0,5) dan alkohol (R_f 0,5-0,05). Fraksi alkohol diasetilasi dengan asetat anhidrida menjadi bentuk ester. Fraksi non polar difraksinasi kembali dengan eluen *n*-heksana menghasilkan fraksi alifatik (R_f 1,0-0,9) dan fraksi aromatik (R_f 0,9-0,1). Sedangkan untuk fraksi polar dilakukan degradasi terlebih dahulu menggunakan katalis rutenium (Burhan dkk., 2002; Muhammad dan Abbott, 2013)

3.2.5 Degradasi Fraksi Polar Menggunakan Katalis *Ruthenium Tetroxide*

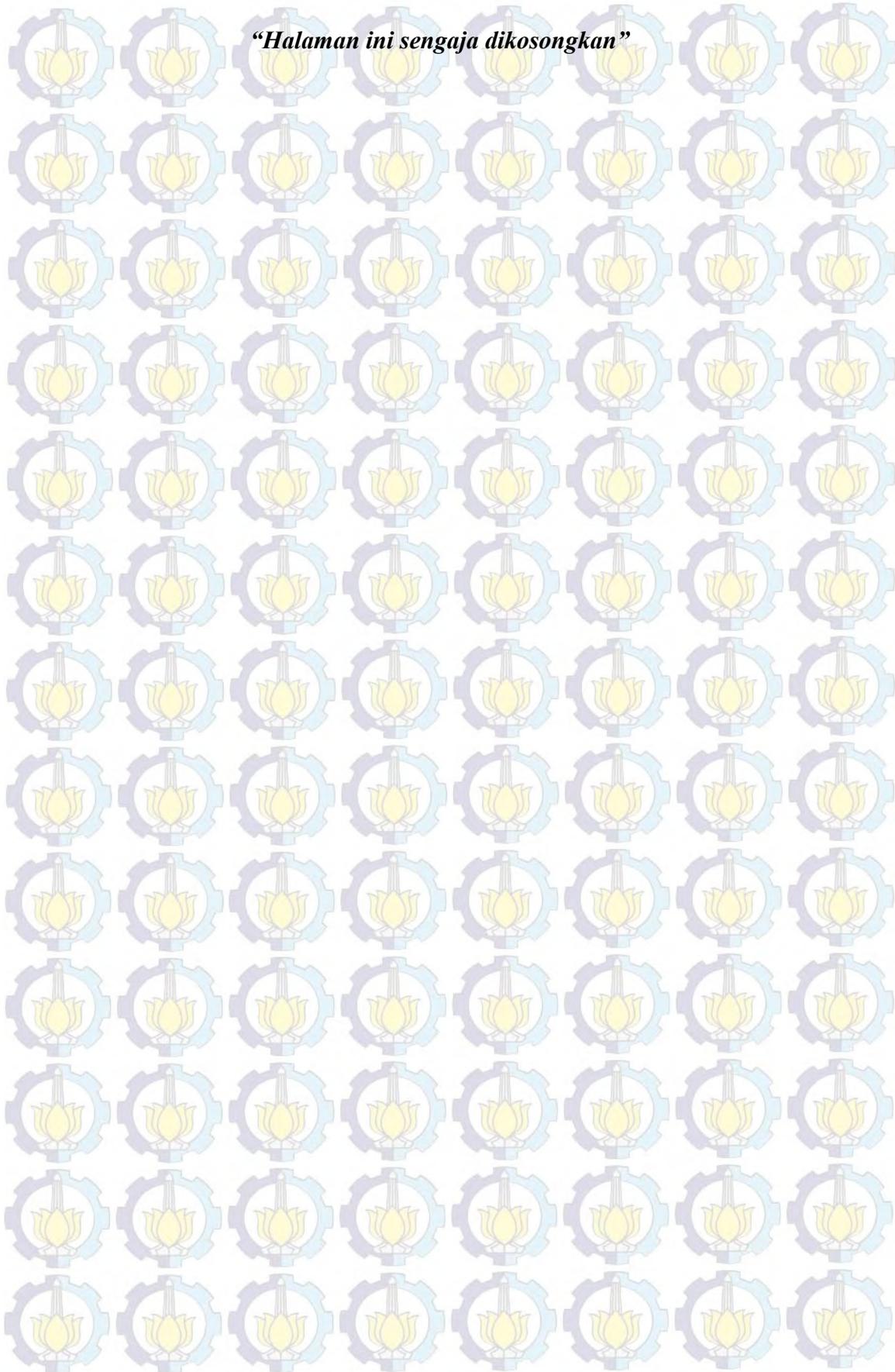
Sebanyak 50 mg fraksi polar dilarutkan dengan 4 mL DCM kemudian ditambahkan 4 mL asetonitril, 5 mL NaIO_4 12% dan 5 mg $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Setelah itu campuran distirer selama 24 jam pada suhu kamar, diikuti dengan penambahan masing-masing 10 mL DCM dan MeOH. Campuran kemudian disentrifugasi (3500 rpm, 15 menit), supernatan diambil sedangkan residu dicuci menggunakan DCM dan air masing-masing 10 mL. Supernatan kemudian digabungkan dengan hasil pencucian tersebut sehingga terbentuk 2 lapisan yaitu fasa organik dan fasa air. Pada fasa organik terdapat asam karboksilat alifatik yang kemudian dipisahkan dari fasa air menggunakan corong pisah.

Asam karboksilat alifatik diesterifikasi menjadi metil ester menggunakan metode refluks dengan asam sulfat 2% di dalam MeOH selama 3 jam. Ester yang terbentuk diekstrak dengan DCM (10 mL x 3), dicuci dengan 10 mL NaHCO_3 2%. Setelah itu dilakukan ekstrak ulang menggunakan DCM dan sisa airnya dikeringkan menggunakan natrium sulfat anhidrat berlebih (Muhammad dan Abbott, 2013)

3.2.6 Analisa Kromatografi Gas-Spektrokopi Massa

Fraksi-fraksi yang diperoleh (fraksi keton, fraksi alifatik, fraksi aromatik dan fraksi metil ester hasil degradasi) dilarutkan kembali menggunakan DCM. Setelah itu diambil 1 μL dan diinjeksikan ke dalam KG-SM Agilent D5975C. Adapun kondisi alat yang digunakan yaitu suhu awal oven 40 $^{\circ}\text{C}$ ditahan selama 2 menit, setelah itu suhu dinaikkan 10 $^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ hingga 100 $^{\circ}\text{C}$, selanjutnya suhu dinaikkan 4 $^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ hingga 290 $^{\circ}\text{C}$ dan kemudian ditahan selama 10 menit. Kolom yang digunakan pada penelitian ini adalah tipe HP-5MS yang memiliki ukuran 30 m x 250 μm x 0,25 μm , gas pembawa yang digunakan yaitu He. Spektroskopi masa yang digunakan yaitu tipe *electron ionization mode* (70 eV) dengan kisaran massa 50 – 550 Da.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Batubara

Ekstraksi batubara Wondama dengan metode sokletasi menggunakan pelarut DCM:Metanol (93:7) menghasilkan bitumen 823,6 mg (1,6 % dari berat sampel 51,4763 g), bitumen tersebut kemudian disebut sebagai bitumen. Bitumen merupakan bahan organik yang dapat larut pada pelarut organik, terdiri dari 3 fraksi yaitu aspalten, resin dan hidrokarbon (Killops dan Killops, 2005).

4.2 Fraksinasi

Ekstrak bitumen yang diperoleh kemudian difraksinasi dengan metode kromatografi kolom pada kondisi basa (Mc Carthy Duthie, 1962) dan kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP). Hasil kromatografi kolom berupa fraksi netral 104,6 mg; fraksi asam 207 mg dan fraksi polar 383,1 mg. Fraksi netral diperoleh melalui elusi menggunakan pelarut dietil eter, fraksi asam diperoleh ketika ekstrak dielusi menggunakan pelarut asam format 2% dalam dietil eter dan fraksi polar diperoleh ketika ekstrak dielusi menggunakan campuran pelarut kloroform:metanol:air.

Fraksi netral hasil kolom kromatografi selanjutnya difraksinasi kembali menggunakan plat KLTP. Fraksi netral dielusi menggunakan eluen DCM dan terpisah menjadi 3 fraksi yaitu Rf 0,8-1,0 berupa fraksi hidrokarbon sebanyak 30,1 mg, Rf 0,8-0,5 berupa fraksi keton sebanyak 13,7 mg dan Rf 0,5-0,05 berupa fraksi alkohol sebanyak 8,5 mg. Fraksi hidrokarbon kemudian difraksinasi lebih lanjut dengan eluen *n*-heksan menghasilkan 2 fraksi yaitu fraksi alifatik 2,3 mg dan fraksi aromatik 9,1 mg.

4.3 Degradasi Fraksi Polar Menggunakan Rutenium $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

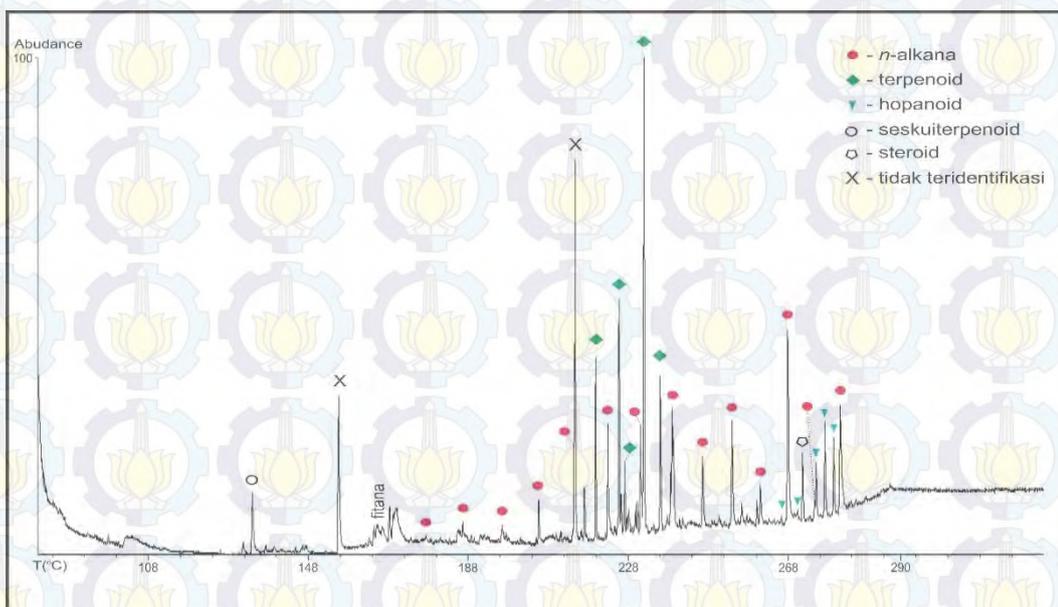
Sebanyak 50 mg fraksi polar yang diperoleh dari kromatografi kolom didegradasi menggunakan katalis $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Hasil degradasi berupa asam *n*-alifatik selanjutnya diesterifikasi menjadi turunan esternya melalui metode refluks. Hasil esterifikasi tersebut adalah berupa senyawa metil ester yang diperoleh melalui metilasi senyawa asamnya.

4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka Batubara Wondama, Papua Barat

Komposisi senyawa biomarka fraksi alifatik, aromatik, keton dan asam dianalisa dengan KG-SM. Kondisi operasi alat yang digunakan yaitu suhu awal oven $40\text{ }^\circ\text{C}$ ditahan selama 2 menit, setelah itu suhu dinaikkan $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ hingga $100\text{ }^\circ\text{C}$, selanjutnya suhu dinaikkan $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ hingga $290\text{ }^\circ\text{C}$ dan kemudian ditahan selama 10 menit. Kolom yang digunakan pada penelitian ini adalah tipe HP-5MS yang memiliki ukuran $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$, gas pembawa yang digunakan yaitu He. Spektroskopi masa yang digunakan yaitu tipe *electron ionization mode* (70 eV) dengan kisaran massa $50 - 550\text{ Da}$.

4.4.1 Fraksi Alifatik

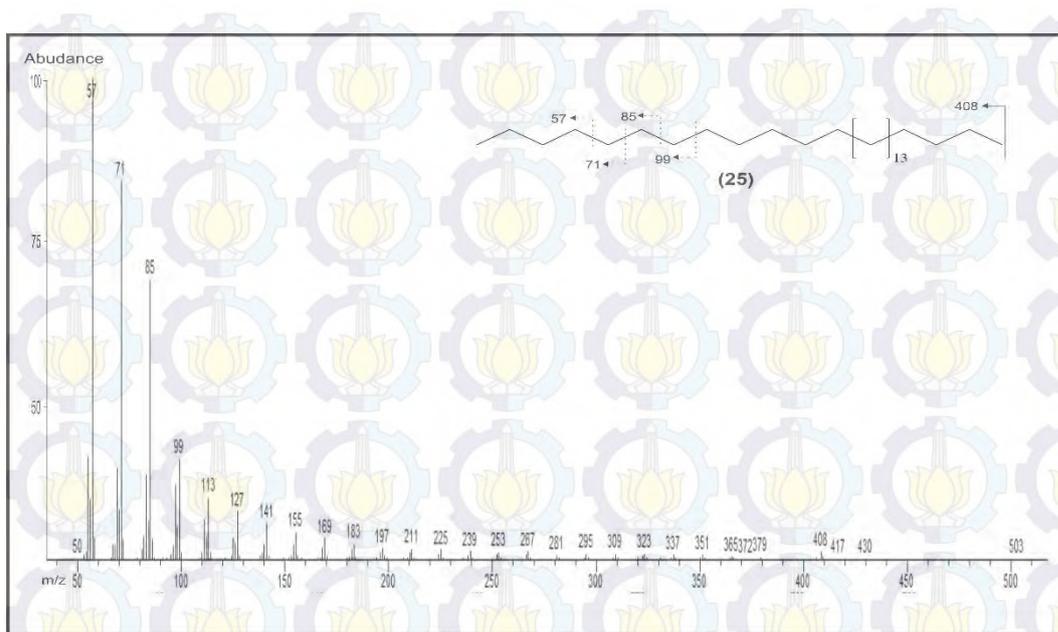
Distribusi komponen fraksi alifatik batubara Wondama terdiri dari golongan *n*-alkana, seskuiterpenoid, triterpenoid dan steroid, ditunjukkan pada Gambar 4.1.



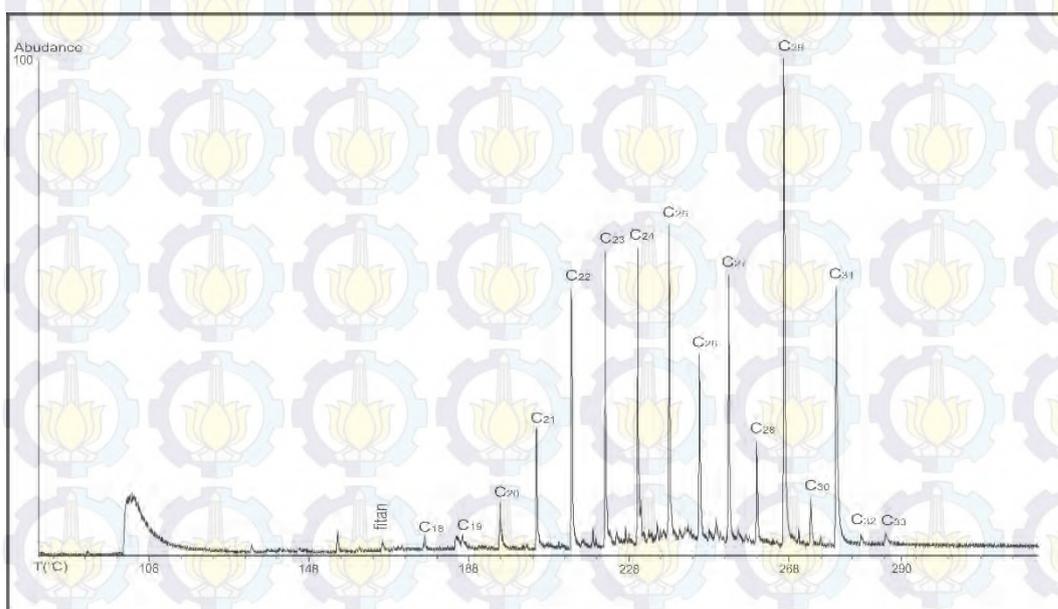
Gambar 4.1 Kromatogram ion total fraksi alifatik batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven 40 °C (ditahan 2 menit), 40 – 100 °C (10 °C/menit), 100 – 290 °C (4°C/menit) dan ditahan pada 290 °C selama 10 menit.

4.4.1.1 Senyawa *n*-alkana

Senyawa *n*-alkana pada batubara Wondama diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57. Eksploitasi spektrum massa salah satu puncak pada fragmentogram m/z 57 ditunjukkan pada Gambar 4.2. Puncak dasar (*base peak*) muncul pada m/z 57, kemudian secara berkala muncul puncak 71, 85, 99, 113 yang intensitasnya berkurang secara linier hingga massa molekul senyawa tersebut M^+ 408. Senyawa *n*-alkana yang memiliki puncak dasar m/z 57 dengan berat molekul 408 adalah senyawa nonakosan (**25**) yang memiliki rumus molekul $C_{29}H_{60}$. Analog dengan eksploitasi puncak senyawa nonakosan pada Gambar 4.2, distribusi *n*-alkana tersebar pada rentang C_{18} - C_{33} sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.2 Spektrum massa senyawa nonakosan (C_{29})

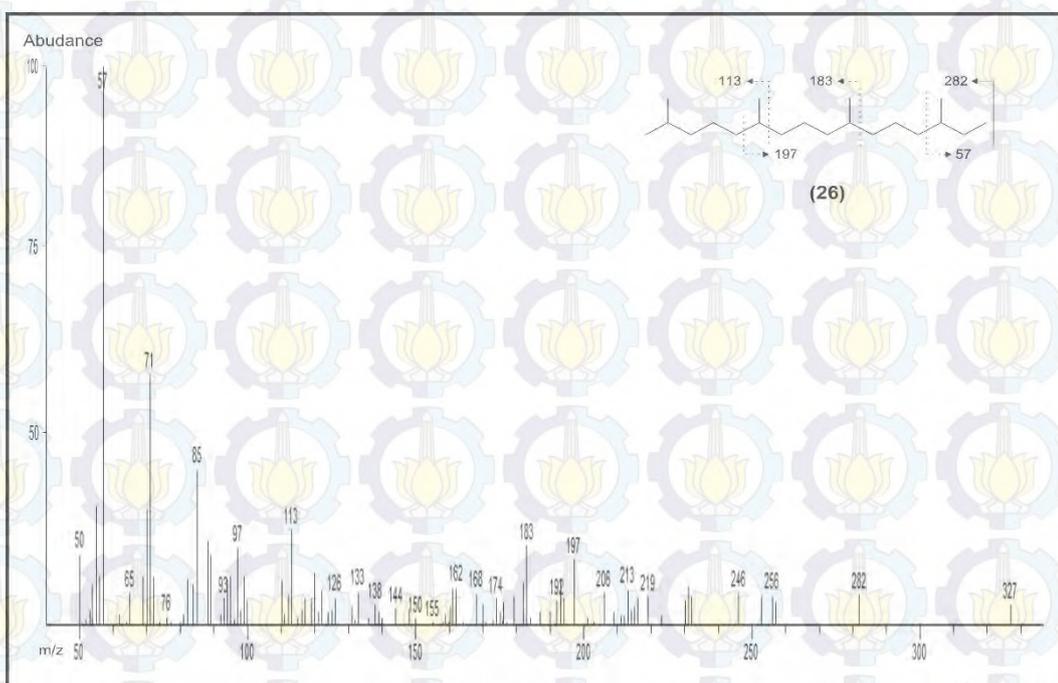


Gambar 4.3 Fragmentogram m/z 57 n -alkana batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ditahan 2 menit), $40 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100 - 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{menit}$) dan ditahan pada $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 10 menit.

Distribusi senyawa n -alkana didominasi oleh atom karbon bernomor ganjil dengan kelimpahan tertinggi pada atom C_{25} dan C_{29} . Dominasi atom C_{25} dan C_{29} mengindikasikan bahwa sumber bahan organik berasal dari tanaman tingkat

tinggi (Stefanova, 2013). Selain itu, dominannya senyawa *n*-alkana atom nomor C₂₉ yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 juga dapat menjelaskan bahwa kontribusi utama senyawa tersebut berasal dari tanaman tingkat tinggi spesies *Vaccinium oxycoccus* dan *Hypnum cupressiforme* seperti yang telah dilaporkan oleh Nott dkk. (2000) bahwa kedua spesies tanaman tersebut menghasilkan kelimpahan *n*-alkana C₂₉ yang sangat signifikan dibandingkan senyawa *n*-alkana yang lainnya. Dominasinya atom C₂₃-C₃₁ juga menjelaskan bahwa sumber utama bahan organiknya berasal dari tanaman Angiospermae yaitu *Betula* sp., *Quercus* sp. dan *Lithocarpus* sp. Komposisi senyawa *n*-alkana ekstrak batubara Wondama ini menjelaskan bahwa sumber masukan bahan organiknya terdistribusi dari tanaman tingkat tinggi Angiospermae.

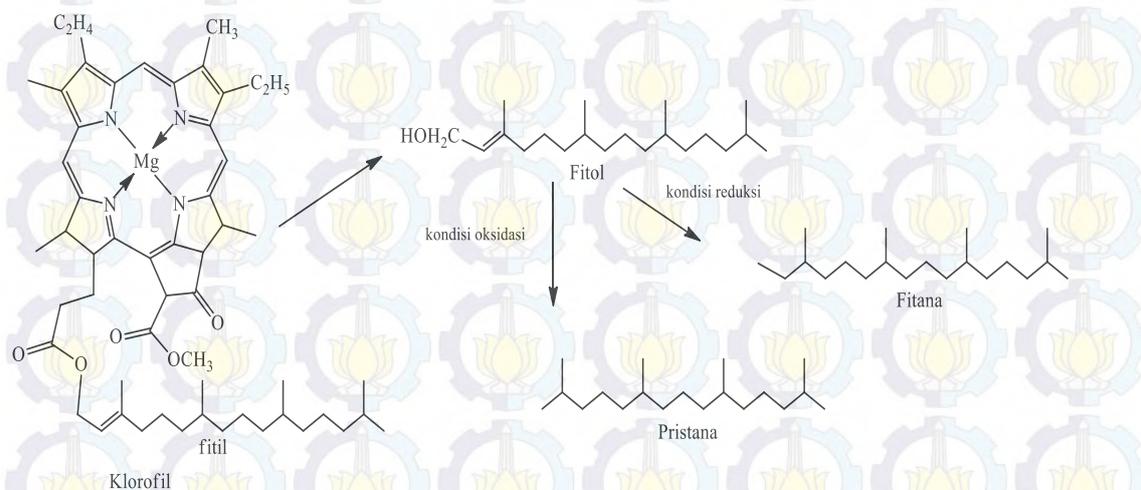
Selain senyawa *n*-alkana, teridentifikasi pula senyawa isoprenoid asiklik pada batubara Wondama berupa senyawa fitana (**26**) dengan fragmen ion m/z 57, m/z 183 dan m/z 197 yang khas (Peters dkk., 2005) (Gambar 4.4).



Gambar 4.4 Spektrum massa senyawa fitana (C₂₀).

Kehadiran senyawa fitana pada batubara Wondama menunjukkan bahwa lingkungan pemendamannya bersifat anoksidatif (reduksi), hal ini didukung oleh

tidak ditemukannya senyawa pristana (Peters dkk., 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Senyawa fitana berasal dari senyawa fitil yang merupakan bagian rantai samping klorofil. Senyawa fitil kemudian mengalami kondensasi menjadi senyawa fitol, terpendam dan mengalami defungsional pada kondisi reduksi sehingga menghasilkan senyawa fitana seperti ditunjukkan pada Gambar 4.5 (Peters dkk., 2005).

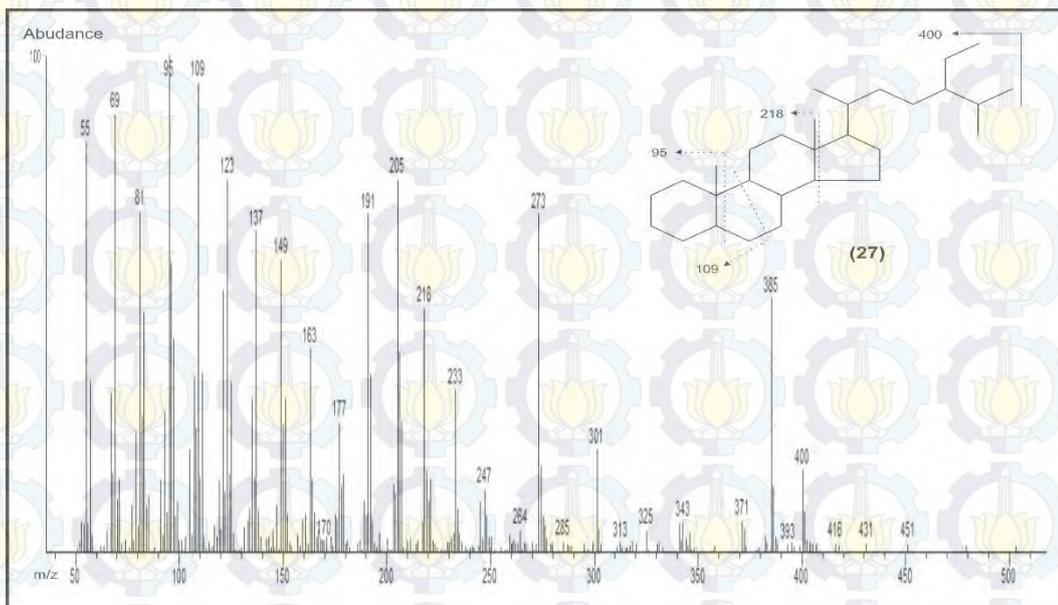


Gambar 4.5 Pembentukan senyawa fitana dari senyawa prekursor klorofil

Senyawa fitana, sumber bahan organik nya dapat berasal dari klorofil tanaman maupun bakterioklorofil. Klorofil tanaman memiliki kecenderungan sebagai sumber utama senyawa fitana karena kebanyakan jenis klorofil yang berasal dari tanaman memiliki rantai samping berupa fitil, sedangkan klorofil yang berasal dari bakterioklorofil kecenderungannya lebih sedikit karena rantai sampingnya selain mengikat fitil terdapat pula geranil-geranil dan farmesil (Killops dan Killops, 2005). Hal ini kemudian dapat menjelaskan bahwa sumber utama bahan organik senyawa fitana pada ekstrak batubara Wondama adalah berasal dari klorofil tanaman.

4.4.1.2 Steroid

Senyawa steroid pada batubara Wondama diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 218. Senyawa steroid yang diidentifikasi memiliki puncak dasar m/z 95 dengan berat molekul 400 merupakan senyawa etil-kolestana (27) (C₂₉H₅₂) ditunjukkan pada Gambar 4.6.



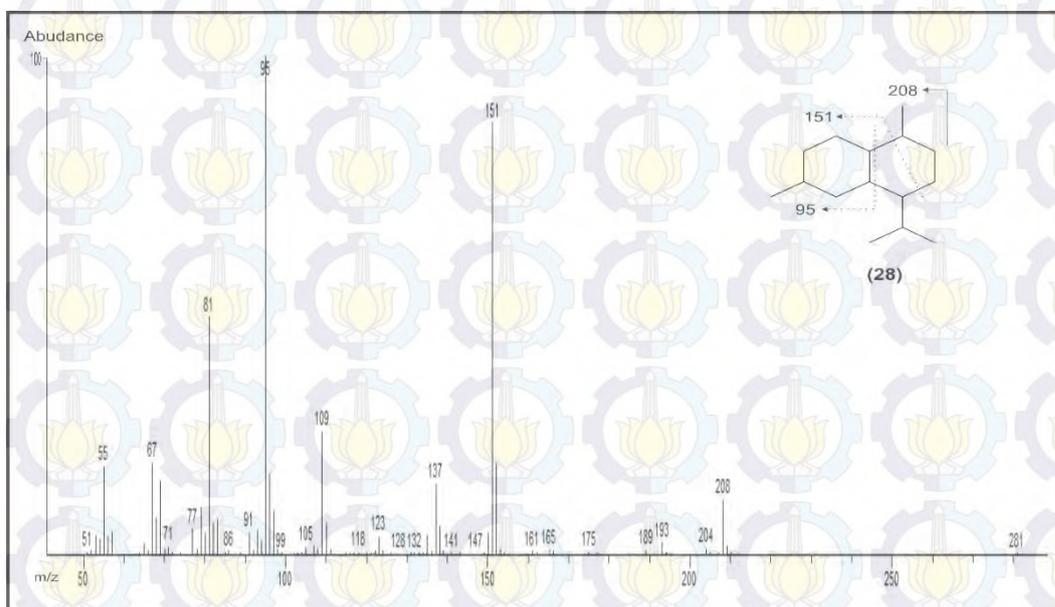
Gambar 4.6 Spektrum massa senyawa etil-kolestana

Senyawa sterana dalam sampel batubara jarang dijumpai, tetapi senyawa diasterena dapat ditemukan pada batubara coklat dan lignit (Burhan, 2006). Sterana diturunkan dari sterol pada membran sel eukariot, terutama alga dan tanaman tingkat tinggi. Senyawa etil-kolestana (C₂₉) pada sampel batubara Wondama mengindikasikan bahwa kontribusi bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi (Killops dan Killops, 2005; Kashirtsev dkk., 2010).

4.4.1.3 Terpenoid

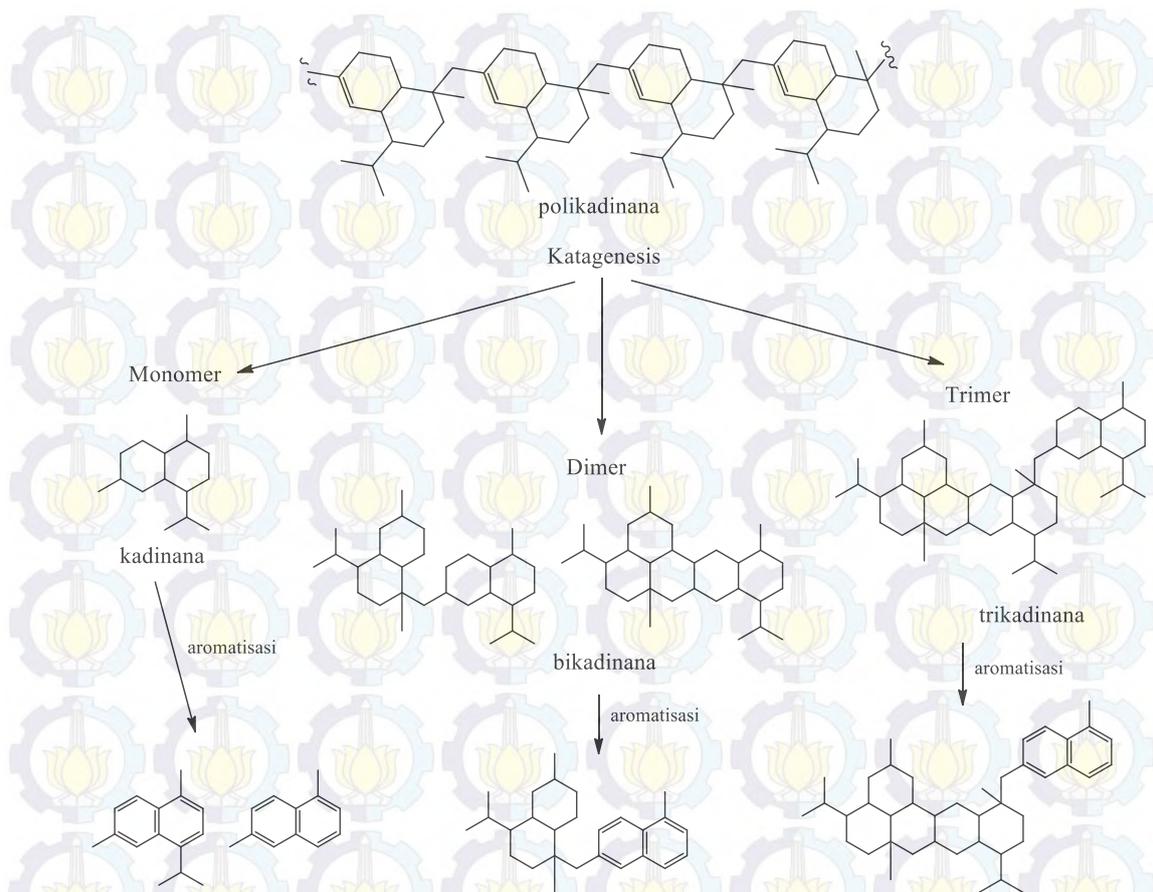
Kelompok senyawa terpenoid yang ditemukan pada batubara Wondama tergolong ke dalam golongan seskuiterpenoid, tetrasiklik triterpenoid dan pentasiklik triterpenoid. Senyawa seskuiterpenoid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 95. Senyawa seskuiterpenoid dengan puncak dasar m/z 95 dan

M⁺ 208 adalah senyawa kadinana (**28**) yang memiliki rumus molekul C₁₅H₂₈ ditunjukkan pada Gambar 4.7.



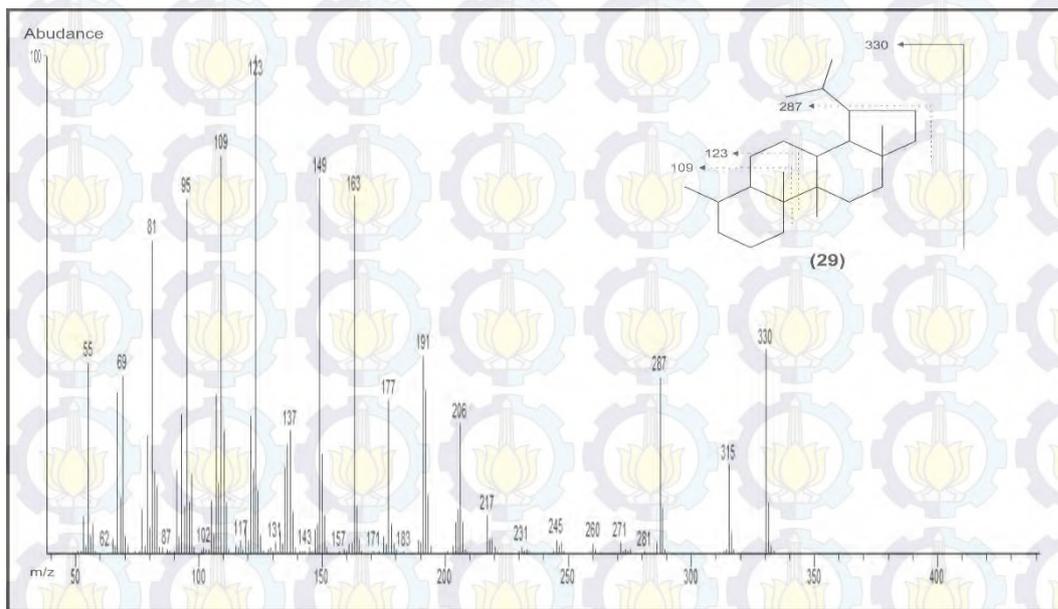
Gambar 4.7 Spektrum massa senyawa kadinana (C₁₅).

Senyawa kadinana berasal dari depolimerisasi polikadinana, prekursornya tersebar luas pada minyak asiri dari resin tanaman tingkat tinggi. Tanaman yang menghasilkan resin tersebut salah satunya adalah famili *Depterocarpaceae*, merupakan kelompok tanaman Angiospermae (van Aarsen dkk., 1990; van Aarsen dkk., 1994; Killops dan Killops, 2005). Hal ini dapat menjelaskan bahwa sumber masukan bahan organik batubara Wondama adalah berasal dari tanaman tingkat tinggi. Teridentifikasinya senyawa kadinana juga dapat mengindikasikan bahwa pemendamannya telah mencapai tahap katagenesis (van Aarsen dkk., 1994). Adapun jalur pembentukan senyawa kadinana hingga produk aromatisasinya pada katagenesis ditunjukkan pada Gambar 4.8. Hal ini kemudian dapat menjelaskan bahwa proses pemendaman dari batubara Wondama telah mencapai tahap katagenesis.



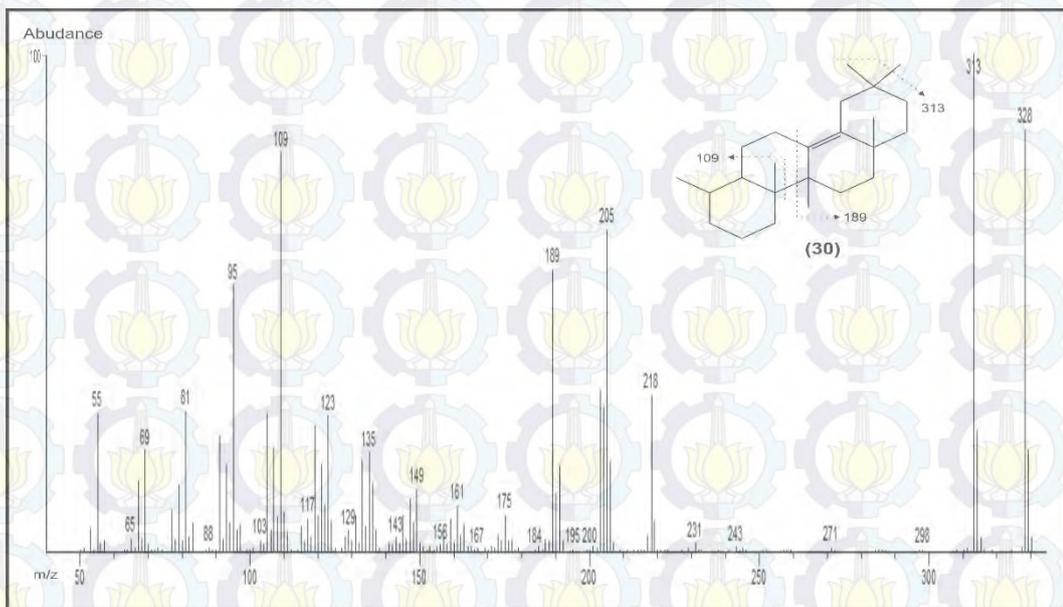
Gambar 4.8 Pembentukan senyawa kadinana melalui tahap katagenesis dari prekursor polikadinana

Senyawa tetrasiklik triterpenoid pada sampel batubara Wondama diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 123, puncak dasar m/z 123 dengan berat molekul 330. Senyawa dengan puncak dasar tersebut adalah senyawa de-A-lupana (**29**), spektrum massanya ditunjukkan pada Gambar 4.9 (Stout, 1992; Stefanova dkk., 2008).

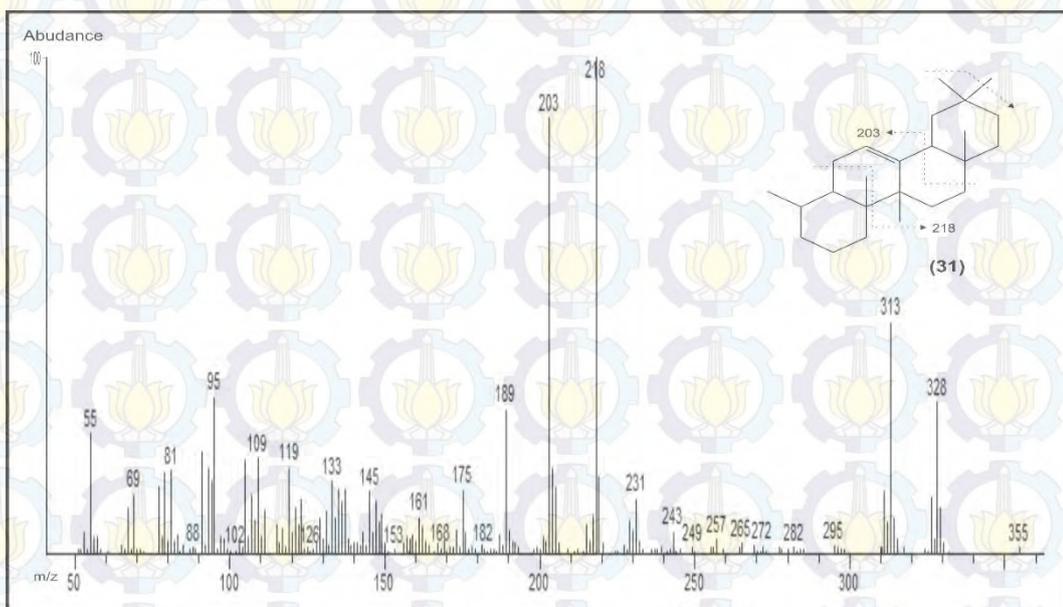


Gambar 4.9 Spektrum massa senyawa de-A-lupana.

Senyawa tetrasiklik triterpenoid lainnya yang teridentifikasi yaitu berdasarkan fragmentogram m/z 313 dan 218 adalah senyawa de-A-olean-13(18)-ena (**30**) dengan puncak dasar m/z 313 serta berat molekul 328, senyawa de-A-olean-12-ena (**31**) dengan puncak dasar m/z 218 serta berat molekul 328. Spektrum kedua senyawa tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.10 dan 4.11. Hal ini merujuk pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Stout (1992) yang berhasil mengidentifikasi senyawa de-A-olean-13(18)-ena dengan puncak dasar m/z 313, berat molekul 328 serta senyawa de-A-olean-12-ena dengan puncak dasar m/z 218 dan berat molekul 328 (Huang dkk., 2008), yang mencirikan bahwa kedua senyawa tersebut berbentuk de-A-triterpenoid yang memiliki satu ikatan rangkap (Stefanova dkk., 2008).

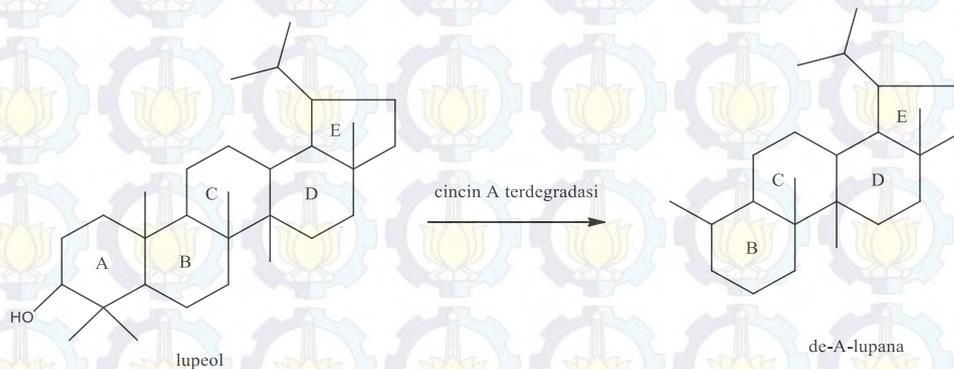


Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa de-A-olean-13(18)-ena.



Gambar 4.11 Spektrum massa senyawa de-A-olean-12-ena.

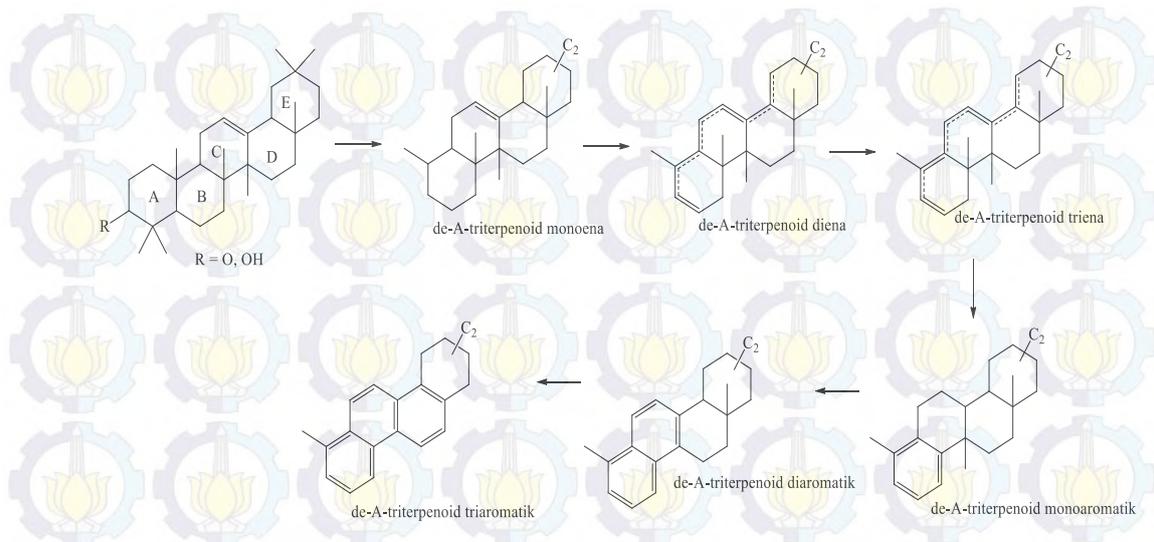
Senyawa de-A-lupana terbentuk dari degradasi cincin A senyawa lupana. Terdapatnya senyawa lupana dalam bentuk de-A-lupana mengindikasikan bahwa sumber utama bahan organiknya berasal dari tanaman Angiospermae yang diturunkan dari senyawa lupeol seperti pada Gambar 4.12 (Nakamura dkk., 2010).



Gambar 4.12 Degradasi lupeol menjadi de-A-lupana

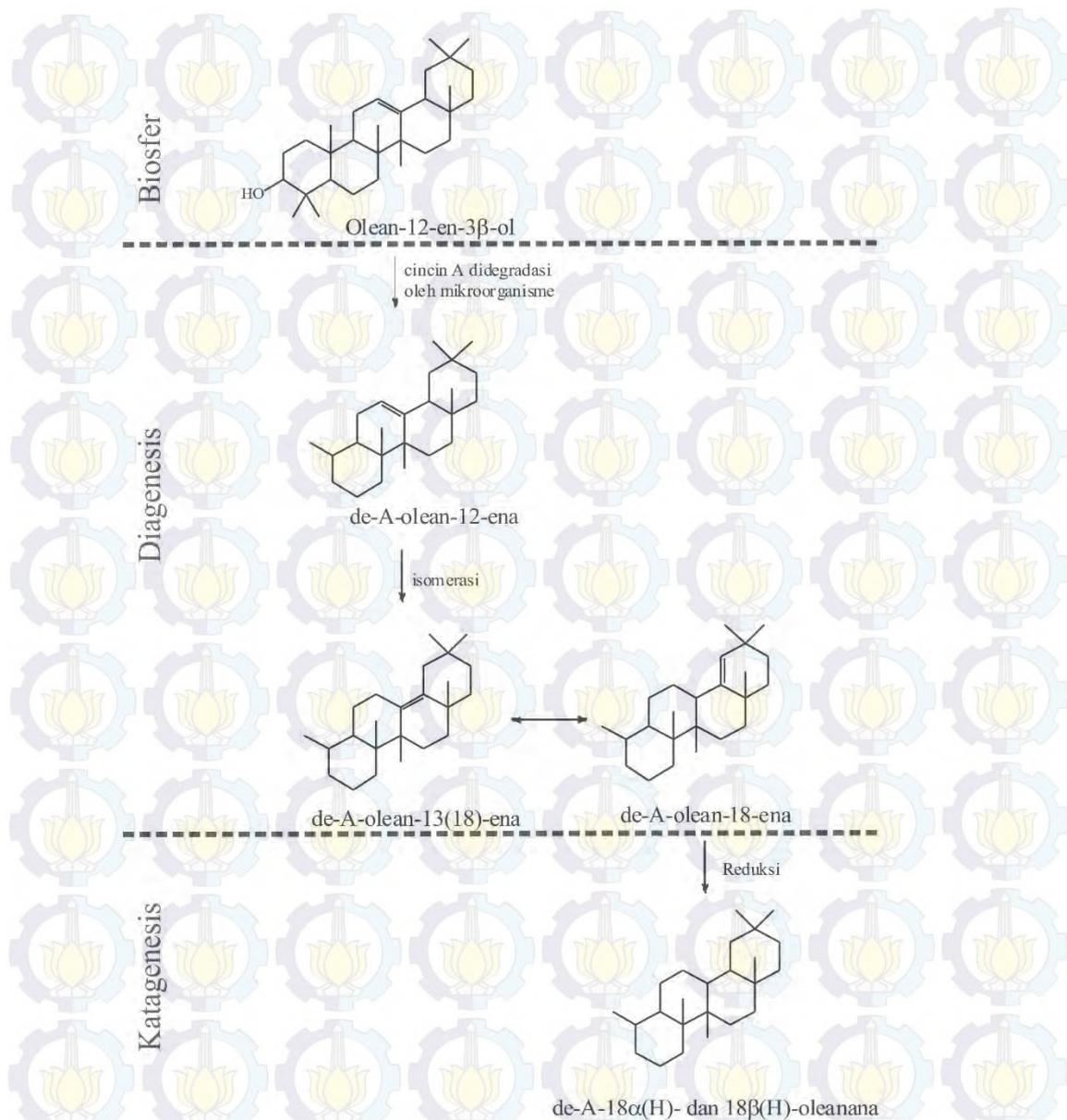
Senyawa golongan de-A-triterpenoid ini banyak teridentifikasi pada sampel lignit tersier, memiliki rumus molekul $C_{24}H_{40}$ serta memiliki puncak dasar yang sangat bervariasi. Senyawa-senyawa tersebut dapat berkerangka oleanana, lupana maupun ursana yang mengalami degradasi cincin A (Stout, 1992).

Senyawa de-A-triterpenoid tak jenuh yang terdapat pada batubara Wondama ini mengindikasikan bahwa tingkat kematangan batubara Wondama belum mencapai kematangan termal yang cukup (Peters dkk., 2005). Senyawa ini juga dapat menjelaskan pемendaman batubara Wondama telah mencapai pada tahap diagenesis (Huang dkk., 2008), spesifiknya yaitu dengan ditemukannya senyawa de-A-olean-13(18)-ena yang merupakan bentuk isomesrisasi dari senyawa de-A-olean-12-ena pada akhir diagenesis atau awal katagenesis (Rullkötter dkk., 1994). Stout (1992) memberikan kemungkinan jalur pembentukan senyawa de-A-triterpenoid mono-, di- dan triena hingga menjadi aromatik dari prekursor β -amirin melalui reaksi fotokimia ataupun oleh mikroba selama diagenesis. Adapun jalur pembentukan senyawa de-A-triterpenoid dapat dilihat pada Gambar 4.13.



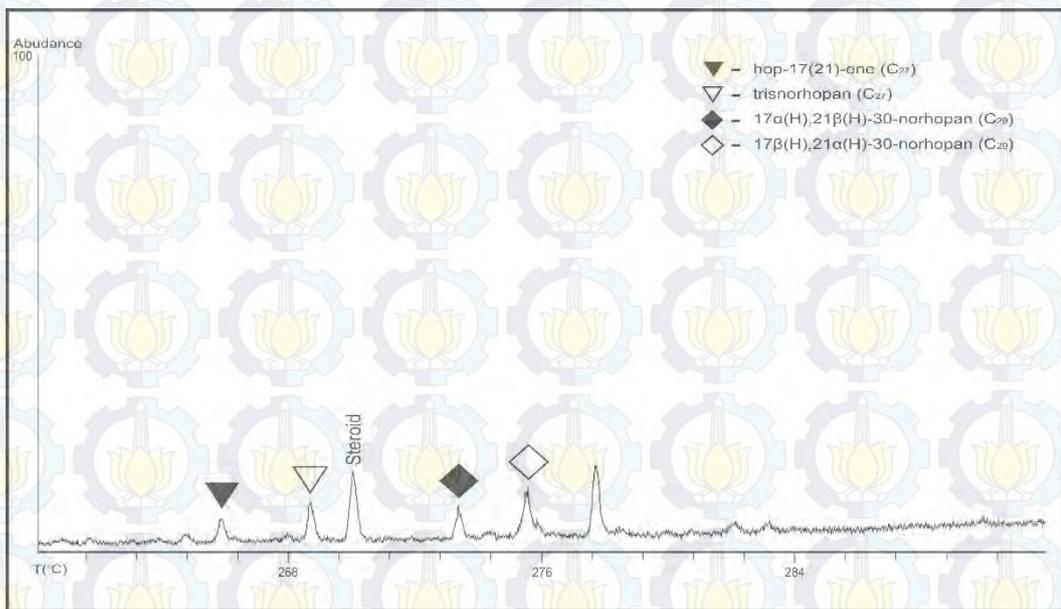
Gambar 4.13 Jalur pembentukan de-A-triterpenoid mono-, di-, dan triena hingga bentuk aromatiknya selama diagenesis (Stout, 1992)

Selain jalur pembentukan senyawa de-A-triterpenoid monoena hingga aromatik seperti pada Gambar 4.13, adapun reaksi isomerisasi (Gambar 4.14) yang terjadi pada senyawa de-A-olean-12-ena menjadi senyawa de-A-olean-13(18)-ena seperti yang telah dijelaskan bahwa reaksi tersebut terjadi pada akhir diagenesis atau awal katagenesis. Reaksi ini selain menjelaskan tahap pembentukannya, juga dapat menjelaskan kondisi lingkungan pembentukannya yaitu bersifat reduksi atau anoksidatif. Kehadiran senyawa de-A-triterpenoid yang dominan dari distribusi senyawa alifatik juga mengindikasikan bahwa pada lingkungan pemendaman batubara terdapat aktivitas mikroorganisme yang sangat tinggi (Woolhouse dkk., 1992).



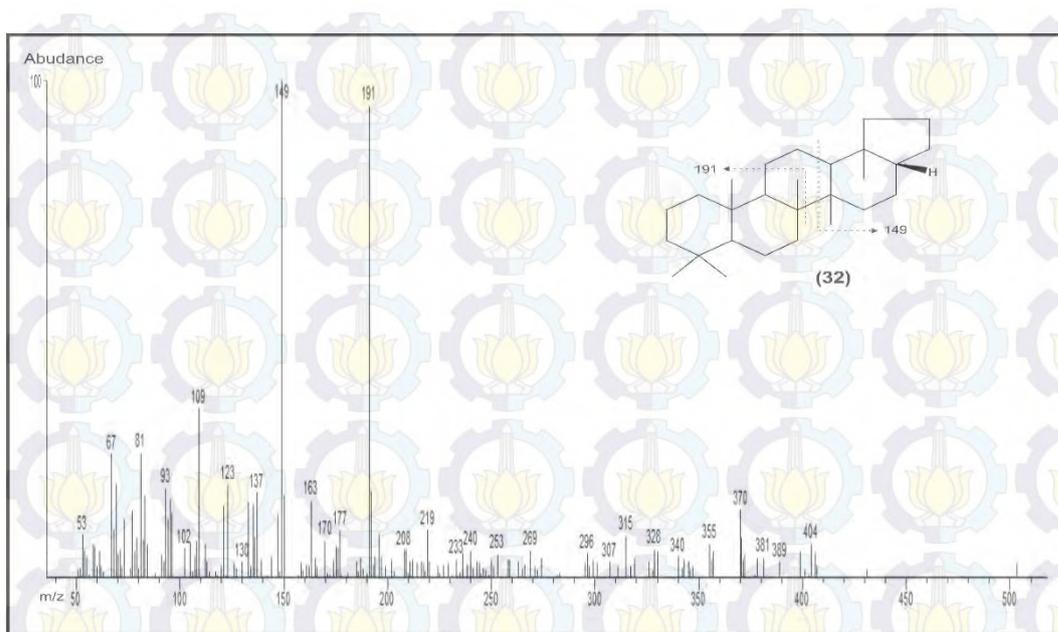
Gambar 4.14 Reaksi isomerisasi de-A-olean-12-ena menjadi de-A-olean-13(18)-ena pada akhir diagenesis atau awal katagenesis (Rullkötter dkk., 1994).

Senyawa triterpenoid pentasiklik pada ekstrak batubara Wondama diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 adalah merupakan seri senyawa hopanoid. Senyawa hopanoid ini terdistribusi pada atom C₂₇ dan C₂₉, ditunjukkan pada Gambar 4.15.

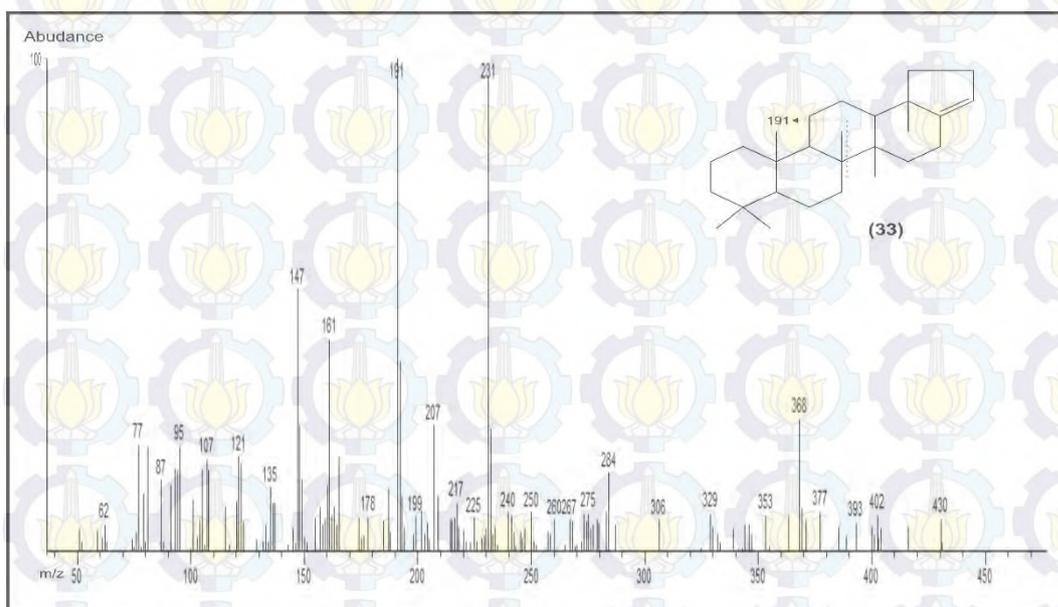


Gambar 4.15 Fragmentogram m/z 191 senyawa hopanoid batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven 40°C (ditahan 2 menit), $40 - 100^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100 - 290^{\circ}\text{C}$ ($4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$) dan ditahan pada 290°C selama 10 menit.

Senyawa hopanoid dengan jumlah atom C_{27} diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 dengan berat molekul 368 adalah senyawa hop-17(21)-ene yang merupakan senyawa hopanoid tak jenuh dengan rumus molekul $\text{C}_{27}\text{H}_{44}$. Sedangkan senyawa hopanoid dengan jumlah atom karbon yang sama berhasil diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 dengan berat molekul 370 adalah senyawa $17\beta(\text{H})$ -trisnorhopana dengan rumus molekul $\text{C}_{27}\text{H}_{46}$. Adapun spektrum massa dari senyawa trisnorhopana (**32**) yaitu dengan fragmen ion m/z 149, 191 dengan berat molekul 370 dan senyawa hop-17(21)-ene (**33**) dengan fragmen ion 191 sebagai puncak dasar serta 231 ditunjukkan oleh 4.16 dan 4.17. (Hazai dkk., 1987; Burhan dkk., 2002; Stefanova dan Simoneit, 2008).

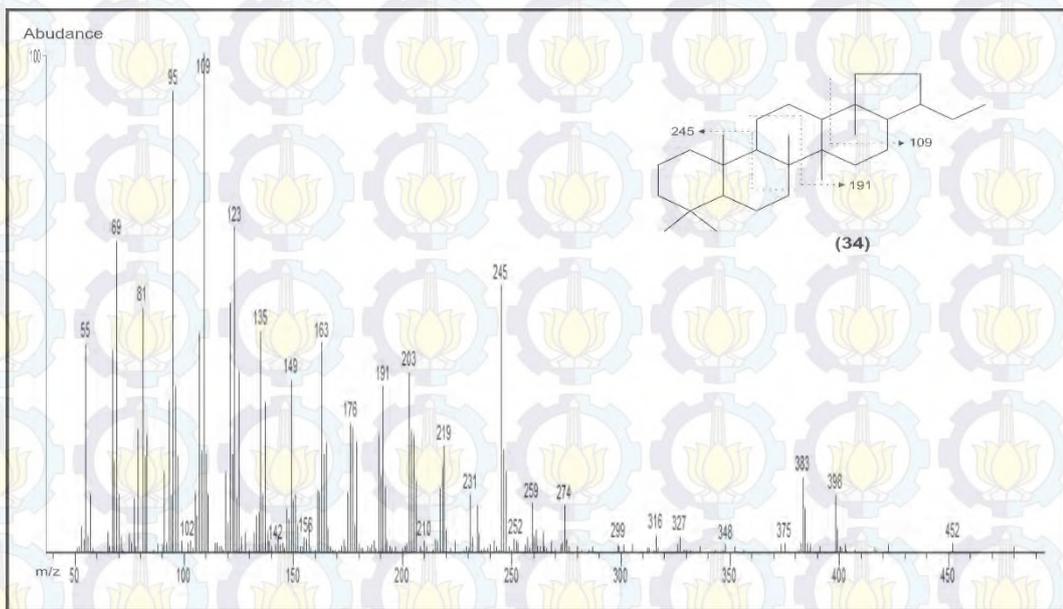


Gambar 4.16 Spektrum massa senyawa trisnorhopana.



Gambar 4.17 Spektrum massa senyawa hopan-17(21)-ena.

Senyawa hopanoid C_{29} diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 dengan puncak dasar m/z 109 dan berat molekul 398 adalah senyawa norhopana (34) yang ditunjukkan pada Gambar 4.18

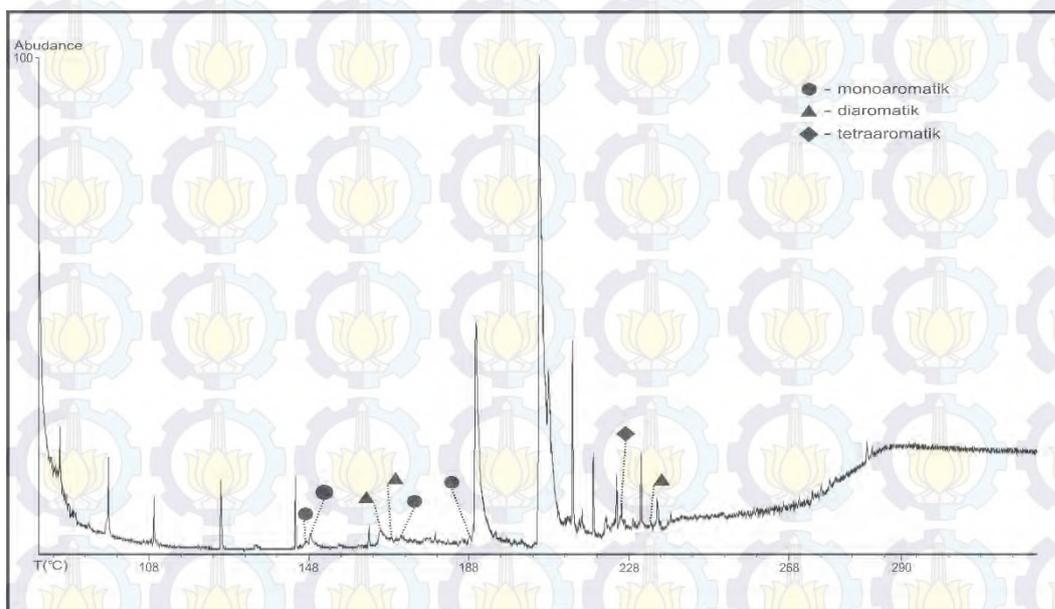


Gambar 4.18 Spektrum massa senyawa norhopana.

Kehadiran senyawa hopanoid C_{27} dan C_{29} pada batubara Wondama mengindikasikan bahwa pada lingkungan pemendamannya terdapat aktifitas bakteri (Burhan dkk., 2002).

4.4.2 Fraksi Aromatik

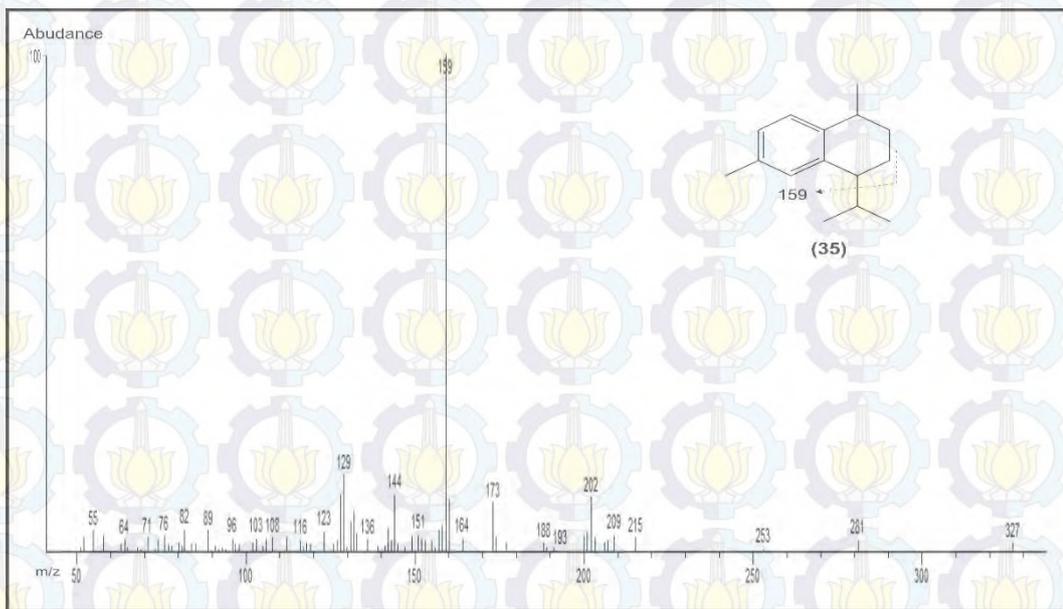
Senyawa aromatik yang teridentifikasi pada batubara Wondama terdiri dari golongan mono-, di- serta tetraaromatik dengan kerangka bisiklik, trisiklik, tetrasiklik dan pentasiklik, ditunjukkan pada Gambar 4.19.



Gambar 4.19 Kromatogram ion total fraksi aromatik batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven 40 °C (ditahan 2 menit), 40 – 100 °C (10 °C/menit), 100 – 290 °C (4 °C/menit) dan ditahan pada 290 °C selama 10 menit.

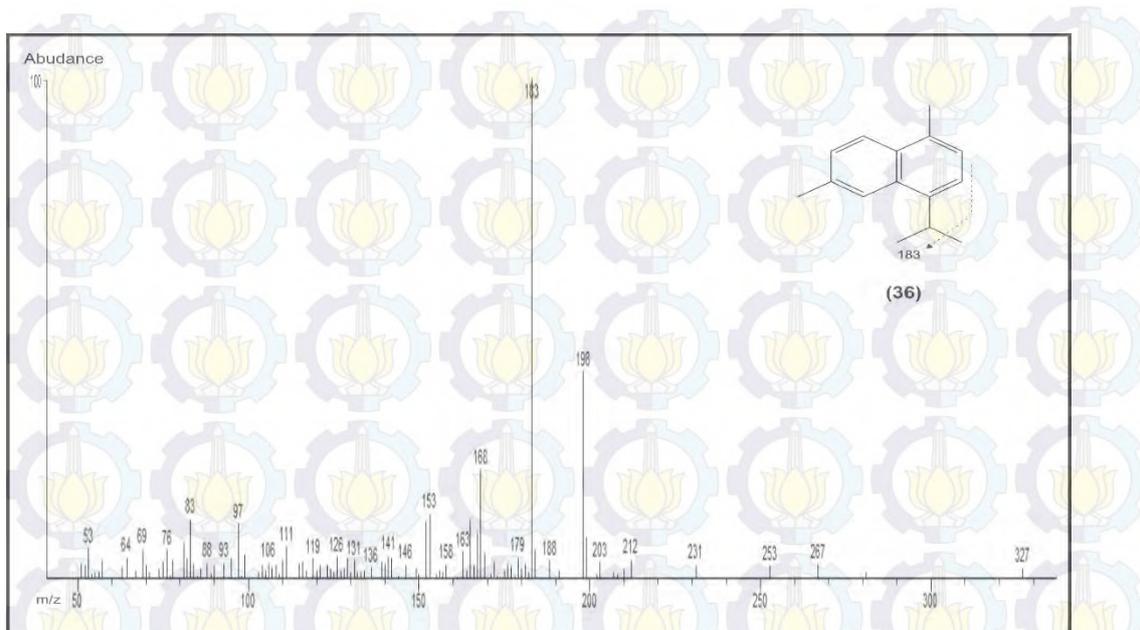
Senyawa monoaromatik dari batubara Wondama diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 159 dan 197, diaromatik berdasarkan fragmentogram m/z 183, 221 dan 292, sedangkan tetraaromatik diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 324.

Senyawa monoaromatik berdasarkan fragmentogram m/z 159 dengan puncak dasar m/z 159 dan berat molekul 202 adalah senyawa kalamanena (**35**), ditunjukkan pada Gambar 4.20. Selain senyawa kalamanena, diidentifikasi senyawa 1,2,3,4-tetrahidro-1,1,6-trimetilnaftalena berdasarkan fragmen ion m/z 174; 1,2,3,4-tetrahidro-6-(1,1-dimetil)-1-naftalena berdasarkan fragmen ion m/z 188 dan monoaromatik diterpenoid dengan fragmen ion m/z 212.



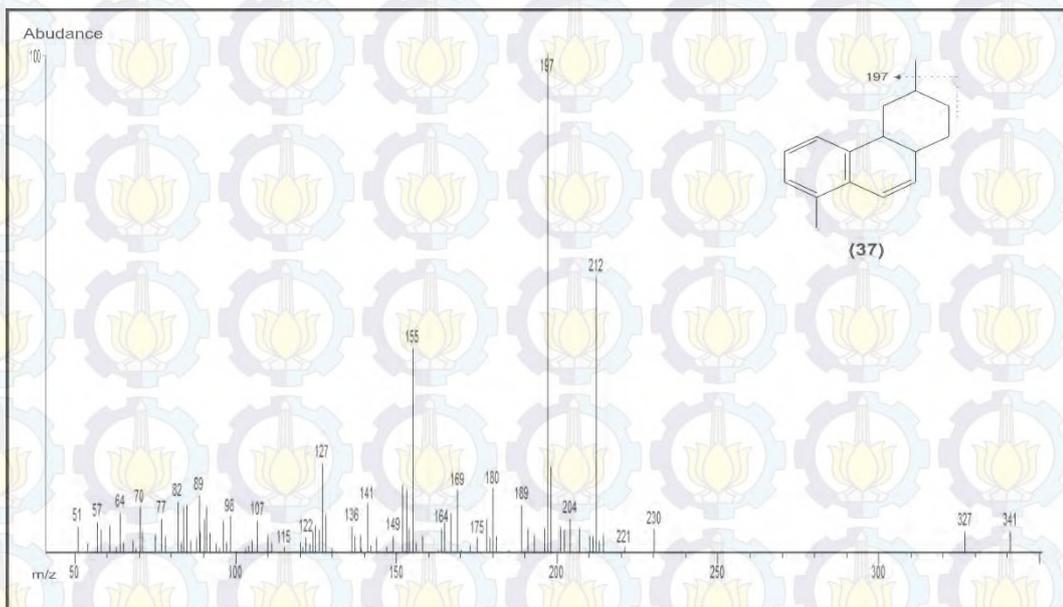
Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa kalamanaena.

Senyawa kalamanaena serta naftalena merupakan senyawa kelompok siklik seskuiterpenoid yang prekursornya berasal dari resin tanaman tingkat tinggi (Killops dan Killpos, 2005; Wang dan Simoneit, 1991). Selain monoaromatik seskuiterpenoid, ditemukan pula diaromatik seskuiterpenoid yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 183, puncak dasar 183 dan berat molekul 198. Senyawa ini adalah senyawa kadalena (**36**) yang memiliki rumus molekul $C_{15}H_{18}$, spektrum massanya ditunjukkan pada Gambar 4.21 (Sarmiento dkk., 2011a).

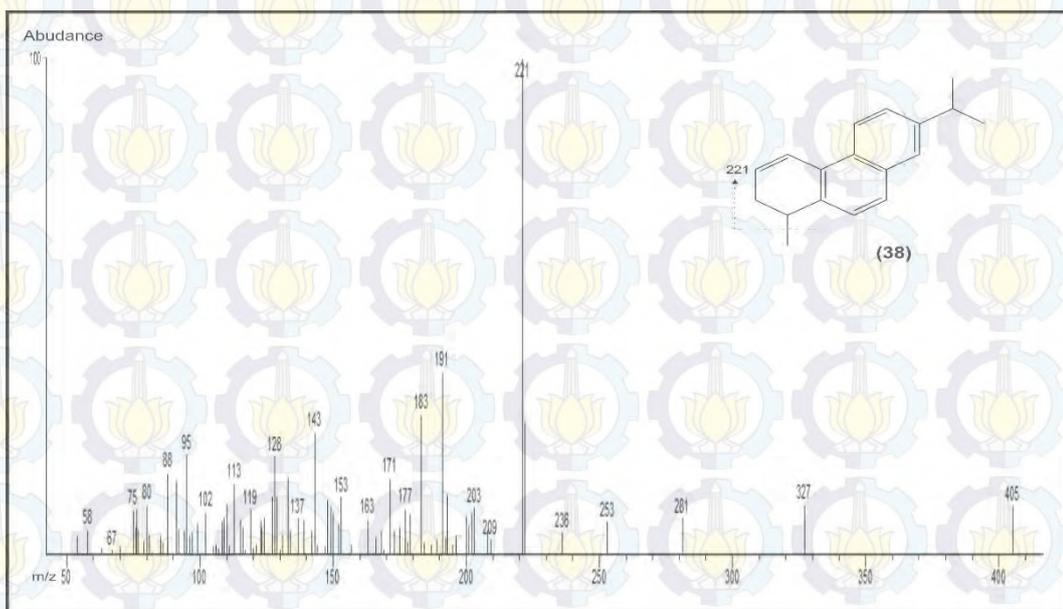


Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa kadalena.

Senyawa mono- dan diaromatik lainnya yang terdapat pada ekstrak batubara Wondama yaitu berkerangka diterpenoid. Monoaromatik diterpenoid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 197, puncak dasar 197 dengan berat molekul 212 sebagai 3,8-dimetil-heksahidrofenantrena (**37**), sedangkan diaromatik diterpenoid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 221 dengan berat molekul 236 sebagai 3,4-dihidroretena (**38**). Spektrum massa senyawa mono- dan diaromatik diterpenoid tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.22 dan 4.23.



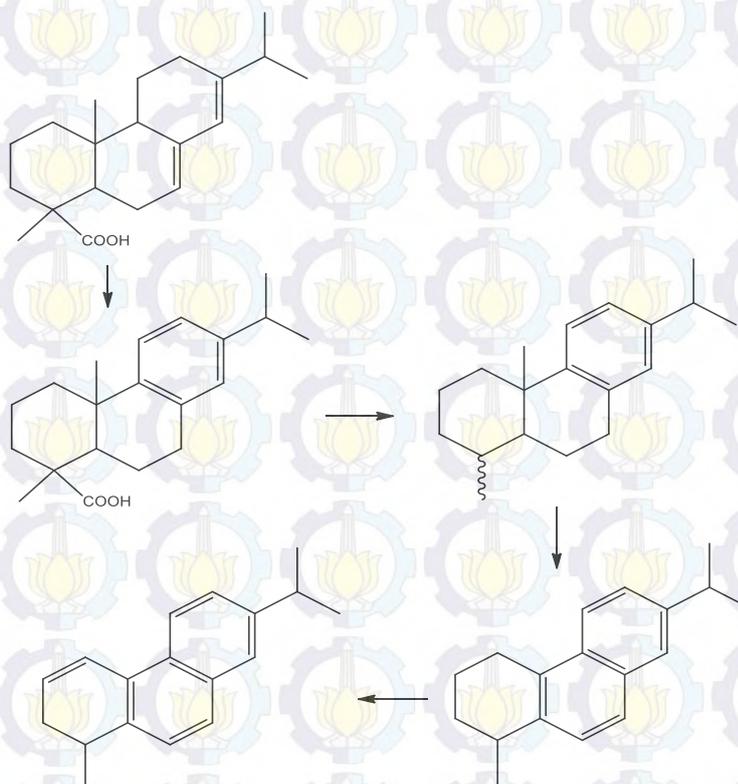
Gambar 4.22 Spektrum massa senyawa 3,8-dimetil heksahidrofenantrena.



Gambar 4.23 Spektrum massa senyawa 3,4-dihidoretena.

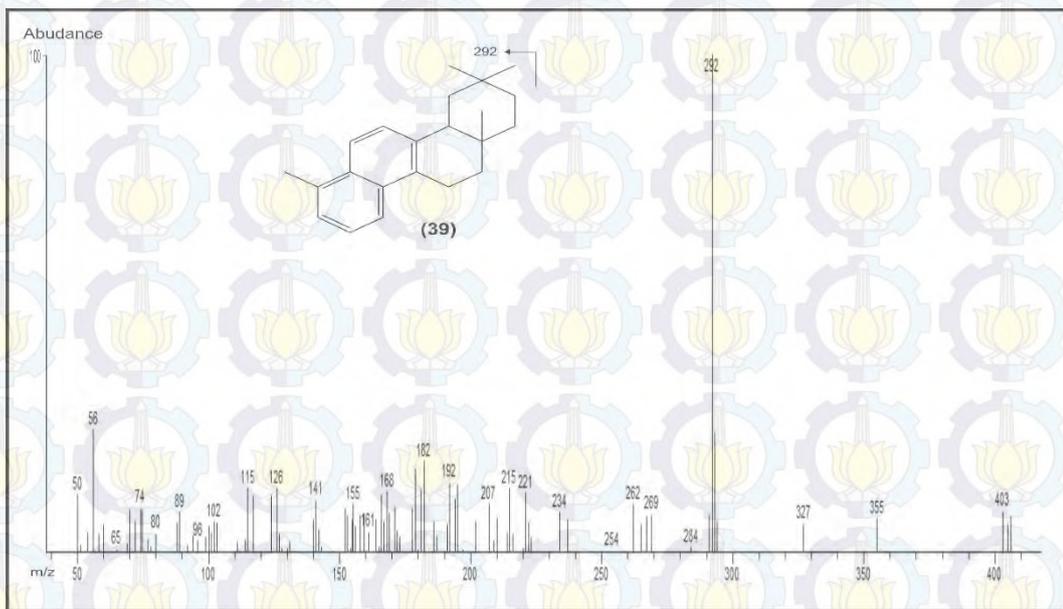
Prekursor senyawa 3,4-dihidoretena, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.24, dimungkinkan berasal dari asam habitat. Asam abitat tersebut diketahui bahwa kontribusi utamanya berasal dari resin tanaman tingkat tinggi. Senyawa aromatik berkerangka diterpenoid ini dapat dijadikan indikator bahwa proses pematuration batubara telah mencapai tahap diagenesis (Killips dan

Killops, 2005), seperti halnya yang terjadi pada batubara Wondama yaitu pembatubaranya telah mencapai tahap diagenesis.

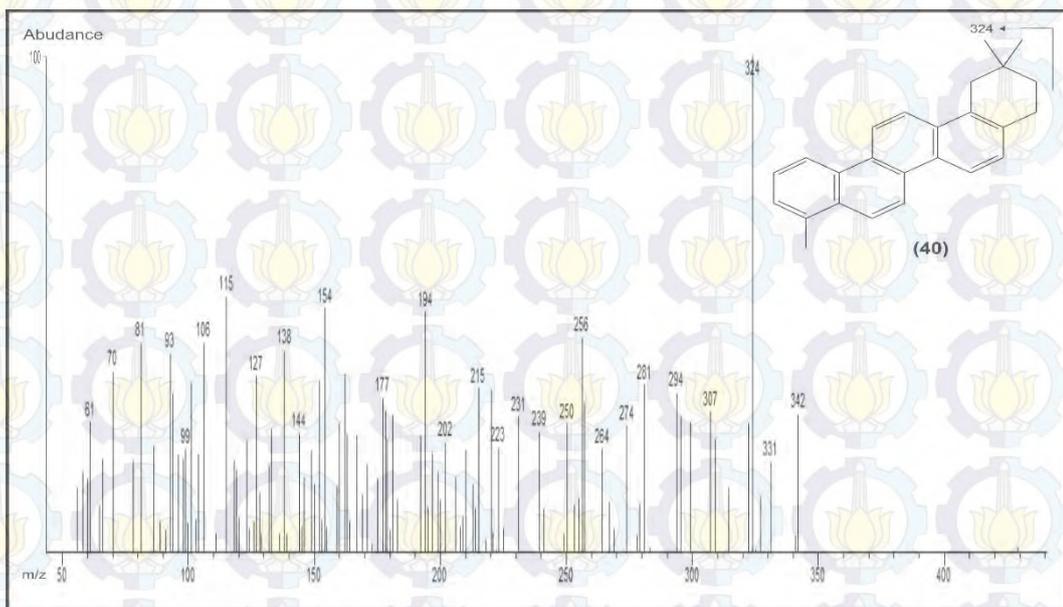


Gambar 4.24 Jalur pembentukan senyawa 3,4-dihidroretena dari prekursor asam abitat (Killops dan Killops, 2005)

Senyawa aromatik triterpenoid pada batubara Wondama diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 292 sebagai diaromatik tetrasiklik dan berdasarkan fragmentogram m/z 324 sebagai tetraaromatik pentasiklik. Struktur senyawa diaromatik tetrasiklik dan tetraaromatik pentasiklik berkerangka senyawa oleanana. Senyawa oleanana diaraomatik tetrasiklik diidentifikasi sebagai de-A-oleanana (**39**) dengan posisi aromatik terletak pada cincin B dan C (Gambar 4.24) sedangkan tetraaromatik pentasiklik (**40**) diidentifikasi sebagai oleanana dalam bentuk pentasiklik (Nakamura dkk., 2010). Spektrum massa tetraaromatik pentasiklik ditampilkan pada Gambar 4.26.



Gambar 4.25 Spektrum massa senyawa de-A-oleanana diaromatik.



Gambar 4.26 Spektrum massa senyawa tetraaromatik pentasiklik

Senyawa aromatik triterpenoid tetra- maupun pentasiklik ini mengindikasikan bahwa kontribusi bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi yang spesifik berasal dari Angiospermae (Nakamura dkk., 2010). Senyawa de-A-oleanana diaromatik berasal dari degradasi cincin A pada senyawa oleanana oleh mikroba ataupun proses fotokimia, jalur pembentukannya telah dijelaskan pada Gambar 4.13.

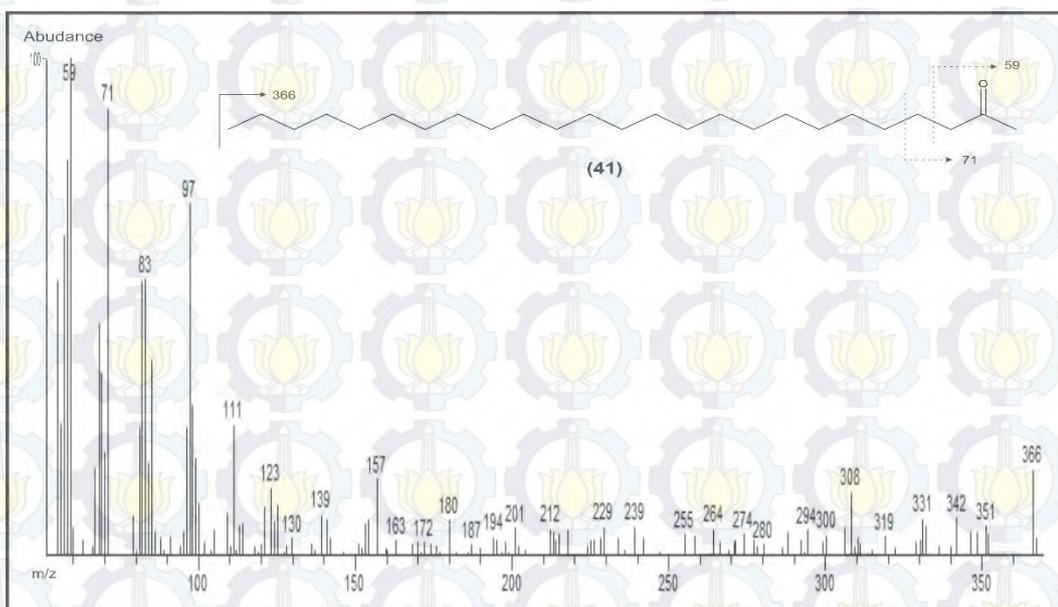
4.4.3 Fraksi Keton

Senyawa *n*-alkana-2-on yang terdapat pada ekstrak batubara diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 59, terdistribusi dari atom C_{23} , C_{24} , C_{25} , C_{26} dan C_{27} , selain itu terdapat isoprenoid keton berdasarkan puncak dasar m/z 58 sebagai 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on (C_{18}). Gambar 4.27 menampilkan distribusi senyawa *n*-alkana-2-on dan isoprenoid keton dimana kelimpahannya terdapat pada bentuk isoprenoidnya serta dominasinya atom karbon ganjil pada *n*-alkana-2-on.

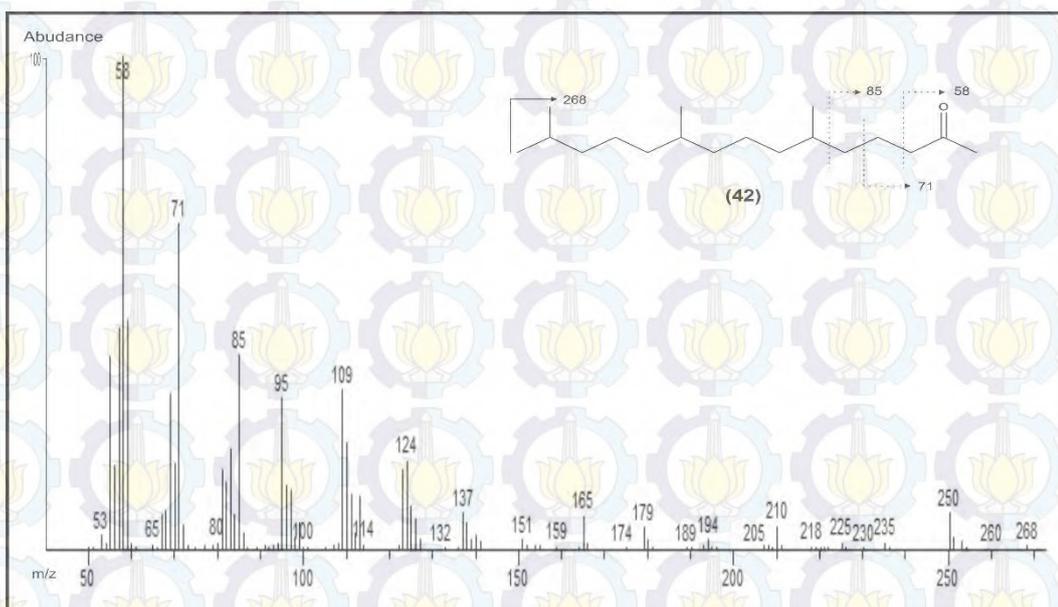


Gambar 4.27 Fragmentogram m/z 59 senyawa keton batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven: 40 °C (ditahan 2 menit), 40 – 100 °C (10 °C/menit), 100 – 290 °C (4 °C/menit) dan ditahan pada 290 °C selama 10 menit.

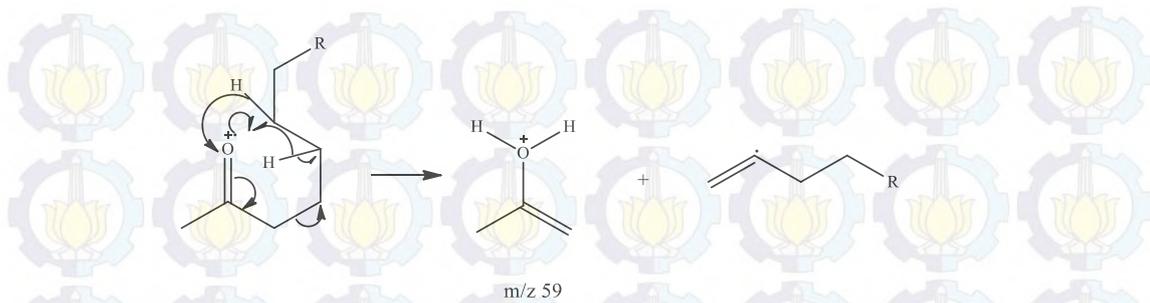
Adapun eksploitasi salah satu spektrum massa dari senyawa *n*-alkana-2-on sebagai *n*-pentakosana-2-on (**41**) berdasarkan puncak dasar m/z 59 melalui pemutusan β -cleavage dengan penataan ulang Mc Lafferty + 1 (Gambar 4.30) dan senyawa keton isoprenoid sebagai 4,10,14-trimetilpentadekana-2-on (**42**) berdasarkan puncak dasar m/z 58 melalui pemutusan penataan ulang Mc Lafferty ditunjukkan pada Gambar 4.28 dan 4.29.



Gambar 4.28 Spektrum massa senyawa *n*-pentakosana-2-on



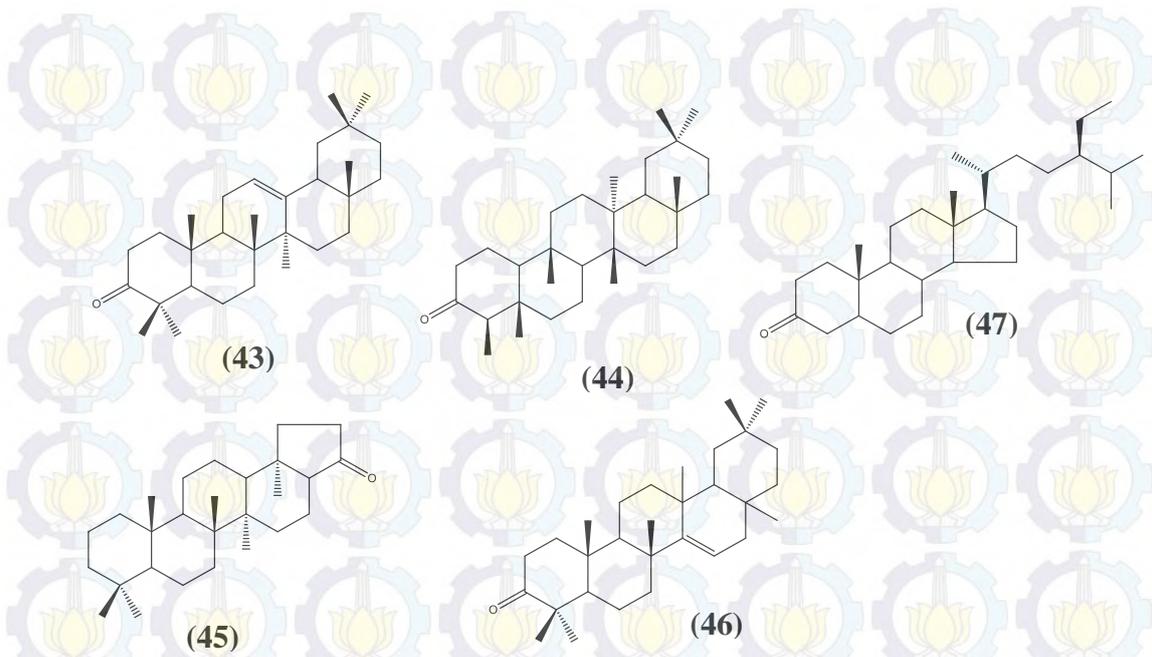
Gambar 4.29 Spektrum massa senyawa 4,10,14-trimetilpentadekana-2-on



Gambar 4.30 Pembentukan ion m/z 59 melalui β -cleavage serta Mc Lafferty + 1 (Eadon dkk., 1971).

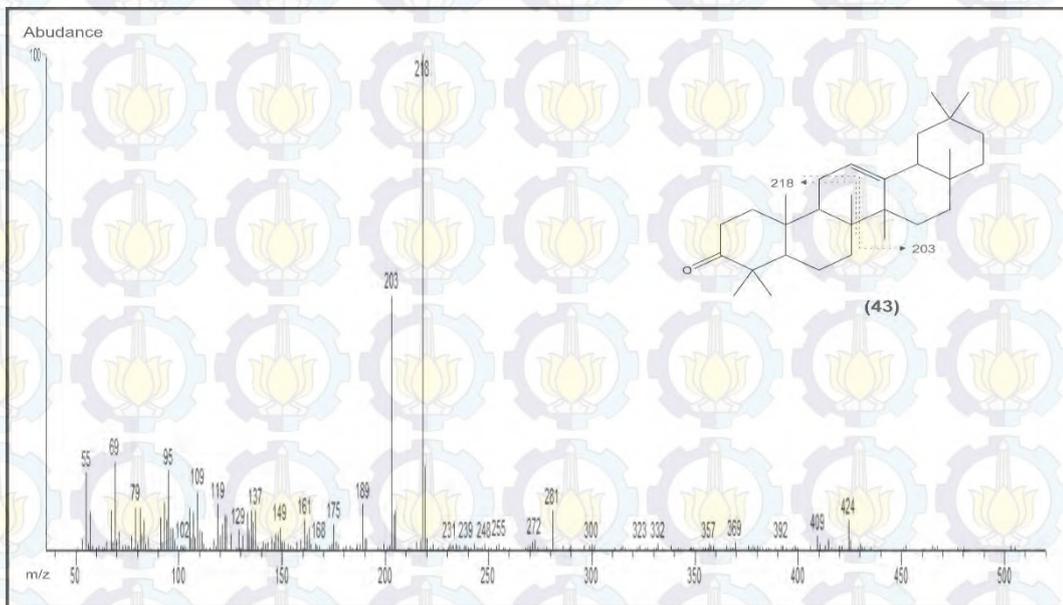
Kehadiran senyawa *n*-alkana-2-on (metil keton) dengan didominasi oleh atom karbon bernomor ganjil seperti pada *n*-alkana, hal ini menjelaskan bahwa sumber masukan bahan organik batubara Wondama adalah berasal dari zat lilin tanaman. Senyawa *n*-alkana-2-on dimungkinkan berasal dari aktifitas mikroba yang mendegradasi *n*-alkana menjadi *n*-alkana-2-on, hal ini digambarkan oleh kesamaan distribusi pada *n*-alkana dan *n*-alkana-2-on (Azevedo dkk., 2001; Tuo dan Li, 2005). Selain itu, ditemukannya senyawa keton isoprenoid 4,10,14-trimetilpentadekana-2-on juga mengindikasikan bahwa senyawa tersebut berasal dari aktifitas mikroba. Senyawa isoprenoid tersebut berasal dari degradasi senyawa fitol yang merupakan turunan dari rantai samping klorofil tanaman yaitu fitil, sehingga prekursor sumber bahan organik adalah berasal dari tanaman.

Selain senyawa *n*-alkana-2-on, teridentifikasi pula keton siklik berkerangka triterpenoid dan steroid, struktur senyawanya ditunjukkan pada Gambar 4.31. Keton triterpenoid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 218, 69, 191, 204 dan keton steroid berdasarkan fragmentogram m/z 231. Fragmentogram m/z 218 dengan puncak dasar m/z 218 dengan berat molekul 424 adalah senyawa β -amiron (**43**), fragmentogram m/z 69 dengan puncak dasar m/z 69 dengan berat molekul 426 adalah senyawa fridelin (**44**), fragmentogram m/z 191 dengan puncak dasar m/z 191 dengan berat molekul 384 adalah senyawa 17β (H)-trisor-hopan-21-on (**45**), fragmentogram m/z 204 dengan puncak dasar m/z 204 dengan berat molekul 424 adalah senyawa D-friedoolean-14-en-3-on (**46**) serta fragmentogram m/z 231, puncak dasar 231 dengan berat molekul 414 adalah senyawa stigmastan-3-on (**47**).

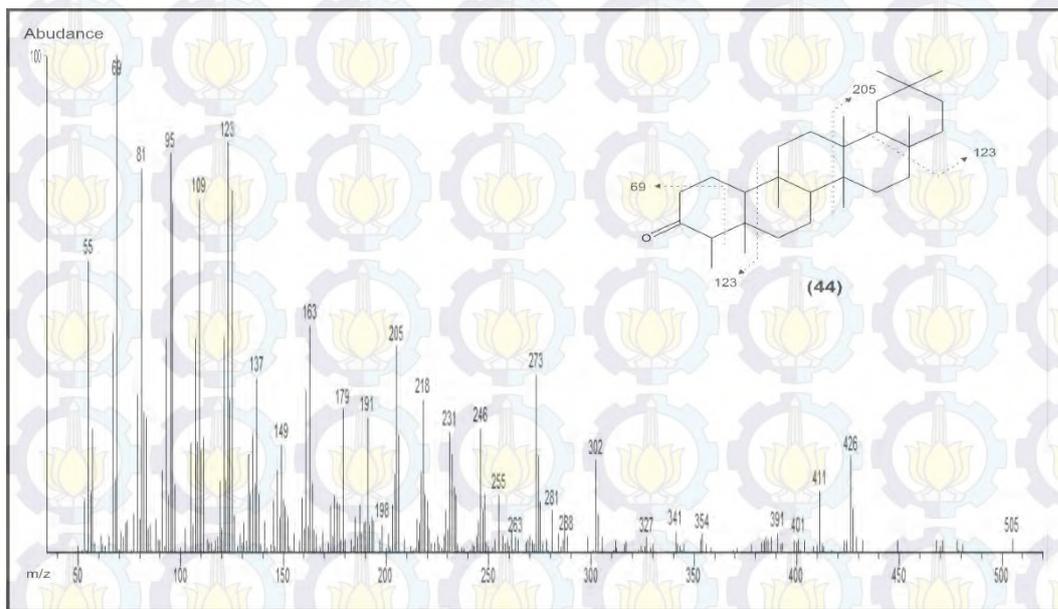


Gambar 4.31 Struktur senyawa keton siklik dari ekstrak batubara Wondama

Senyawa β -amiron dengan puncak dasar m/z 218, berat molekul 424 dan rumus molekul ($C_{30}H_{28}O$) ditunjukkan pada Gambar 4.32.



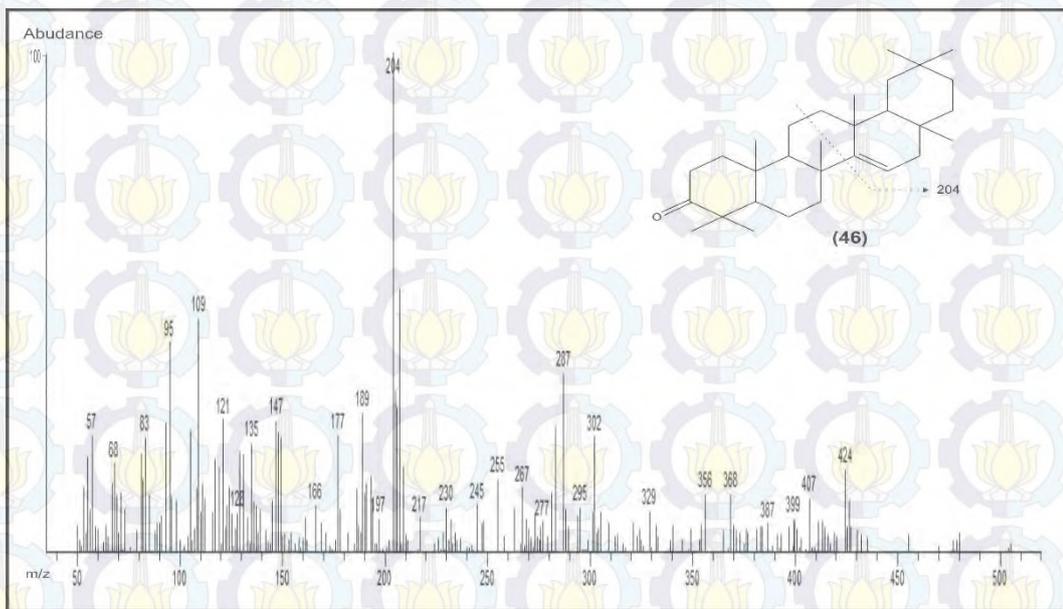
Gambar 4.32 Spektrum massa senyawa β -amiron.



Gambar 4.33 Spektrum massa senyawa fridelin.

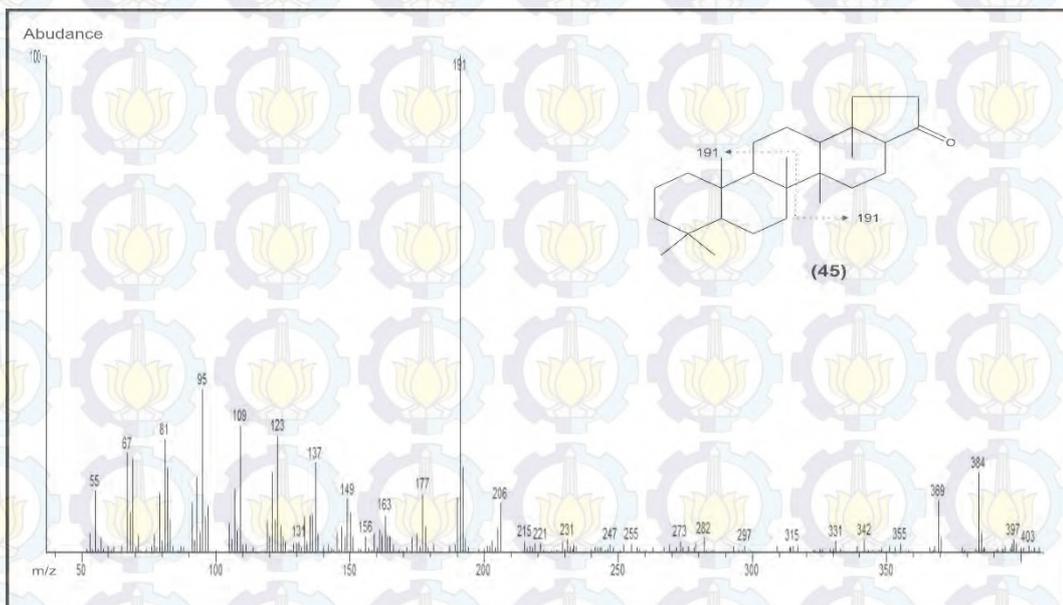
Gambar 4.33 menunjukkan spektrum massa senyawa fridelin ($C_{30}H_{50}O$) dengan puncak dasar m/z 69 dan berat molekul 426. Senyawa fridelin umumnya berasal dari komponen epikutikular lilin tanaman (Stefanova dan Simoneit, 2008).

Selain itu, teridentifikasi pula senyawa D-friedoolean-14-en-3-on dengan puncak dasar m/z 204 dan berat molekul 424 yang memiliki rumus molekul $C_{30}H_{28}O$, spektrum senyawanya ditunjukkan pada Gambar 4.34. Senyawa tersebut merupakan turunan dari senyawa fridelin yaitu memiliki kerangka dasar oleanana sehingga senyawa D-friedoolean-14-en-3-on juga mengindikasikan bahwa sumber bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi (Stefanova dkk., 2008).



Gambar 4.34 Spektrum massa senyawa D-friedoolean-14-en-3-on

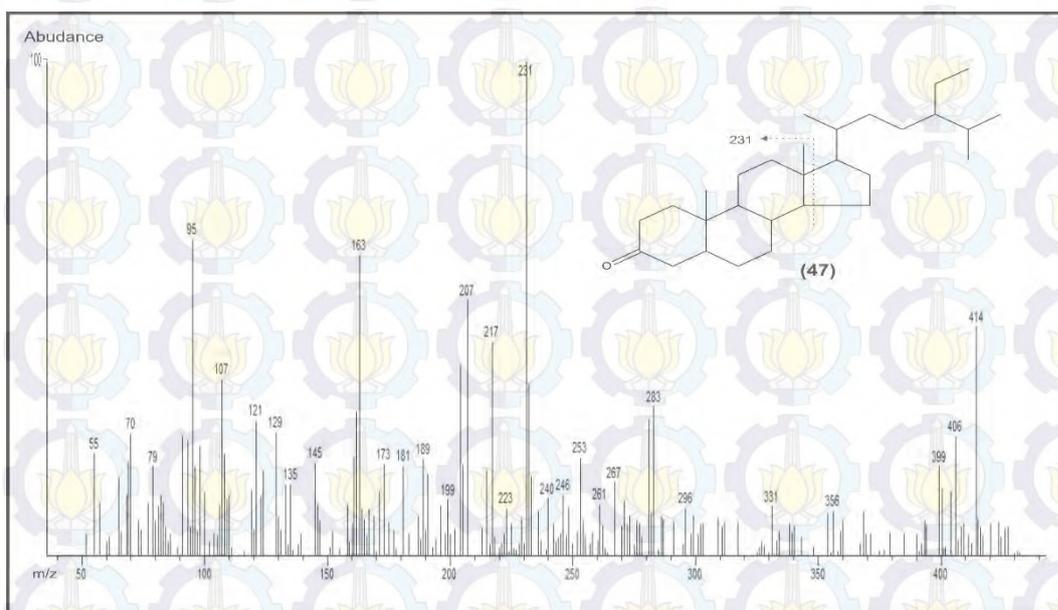
Adapun spektrum massa senyawa keton hopanoid ditunjukkan pada Gambar 4.35 dengan puncak dasar 191 dan berat molekul 384 sebagai senyawa 17β (H)-trisnor-hopan-21-on yang memiliki rumus molekul $C_{27}H_{44}O$ (Stefanova dkk., 2008).



Gambar 4.35 Spektrum massa senyawa 17β (H)-trisnor-hopan-21-on

Hadirnya senyawa triterpenoid keton pentasiklik mengindikasikan bahwa sumber utama bahan organik batubara wondama berasal dari tanaman tingkat tinggi, spesifiknya dari zat lilin tanaman Angiospermae (Stefanova dan Simoneit, 2008) sedangkan ditemukannya senyawa $17\beta(\text{H})$ -trisnor-hopan-21-on mengindikasikan bahwa sumber bahan organiknya berasal dari bakteri (Burhan dkk., 2002).

Senyawa biomarka keton steroid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 231 dengan puncak dasar m/z 231. Senyawa keton steroid dengan puncak dasar m/z 231 dan berat molekul 414 adalah stigmanstan-3-on yang memiliki rumus molekul $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$, adapun spektrum massanya ditunjukkan pada Gambar 4.36.



Gambar 4.36 Spektrum massa senyawa stigmanstan-3-on.

Senyawa keton steroid rantai panjang (C_{29}) merupakan indikator bahwa sumber masukan bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi (Stefanova dan Simoneit, 2008).

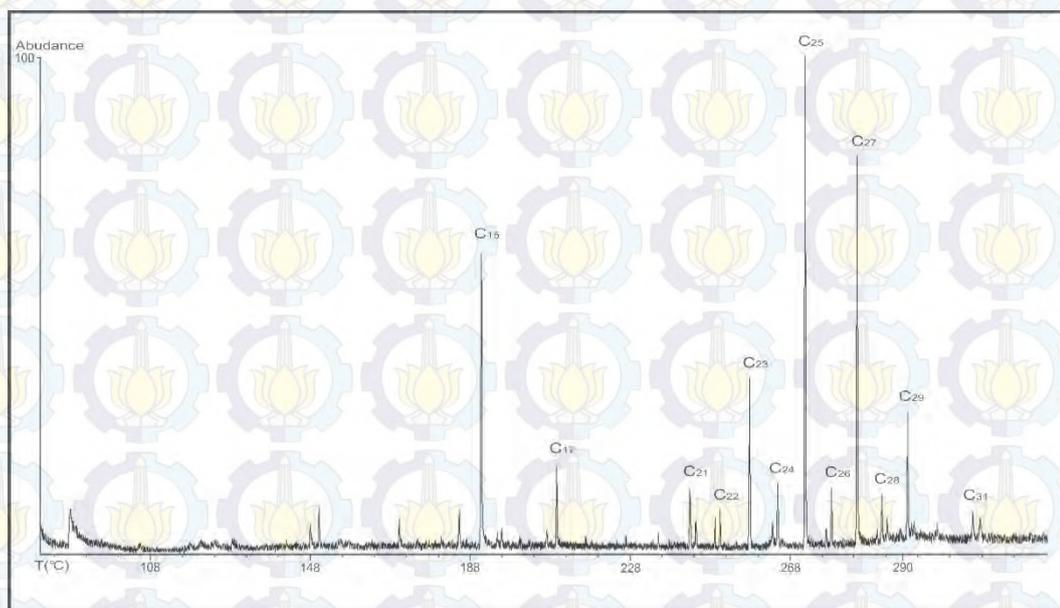
4.4.4 Fraksi Alkohol

Senyawa alkohol ekstrak batubara Wondama diidentifikasi ke dalam bentuk esternya, yaitu melalui reaksi asetilasi. Adapun reaksi asetilasi secara umum ditunjukkan pada Gambar 4.37 sebagai berikut.



Gambar 4.37 Reaksi umum dari asetilasi senyawa alkohol

Hasil identifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74 menggambarkan bahwa senyawa *n*-alkanol ekstrak batubara Wondama hasil reaksi asetilasi terdistribusi dari atom C_{15} hingga C_{31} (Gambar 4.38).



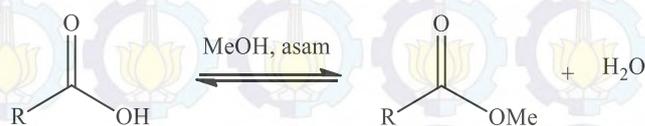
Gambar 4.38 Fragmentogram m/z 74 senyawa *n*-alkanol batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven 40°C (ditahan 2 menit), $40 - 100^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}/\text{menit}$), $100 - 290^\circ\text{C}$ ($4^\circ\text{C}/\text{menit}$) dan ditahan pada 290°C selama 10 menit.

Distribusi senyawa *n*-alkanol didominasi oleh atom rantai karbon panjang, kelimpahannya terletak pada atom C_{25} . Kelimpahan rantai karbon panjang mengindikasikan bahwa sumbernya berasal dari zat lilin daun tanaman tingkat

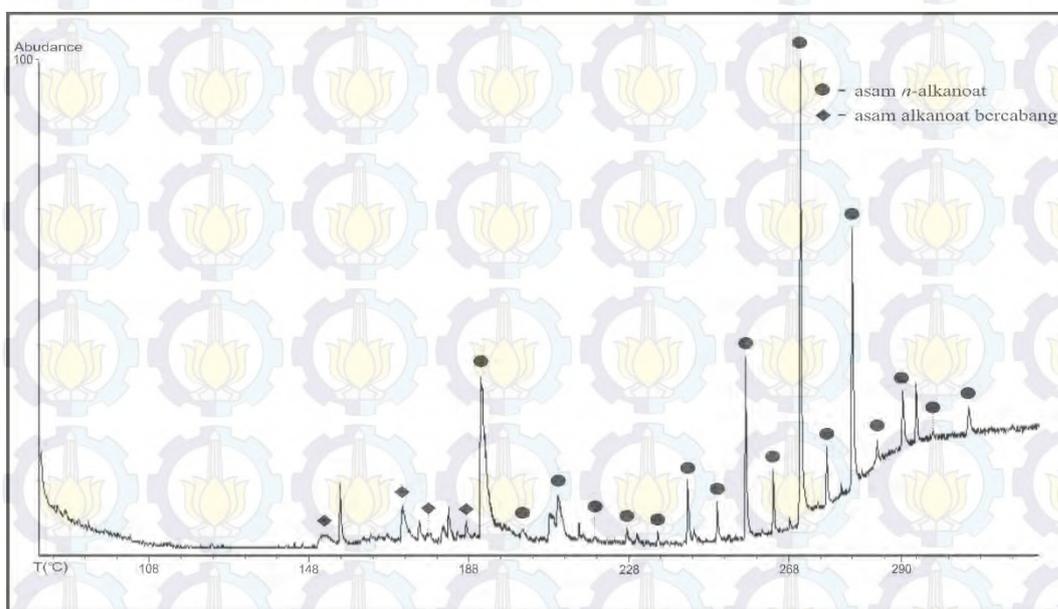
tinggi (Stefanova dkk., 2008). Selain didominasi oleh *n*-alkanol rantai panjang, terdapat pula *n*-alkanol rantai pendek yang mengindikasikan bahwa sumber bahan organiknya berasal dari alga dan bakteri (Keswani dkk., 1984; Treignier dkk., 2006).

4.4.5 Fraksi Asam

Senyawa asam ekstrak batubara Wondama merupakan asam lemak bebas yang tidak terikat pada matriks batubara. Senyawa tersebut sama halnya dengan senyawa alkohol, dilakukan reaksi esterifikasi terlebih dahulu menjadi bentuk esternya. Adapun reaksi umum dari proses esterifikasi senyawa-senyawa asam ekstrak batubara Wondama menggunakan metanol ditunjukkan pada Gambar 4.39.

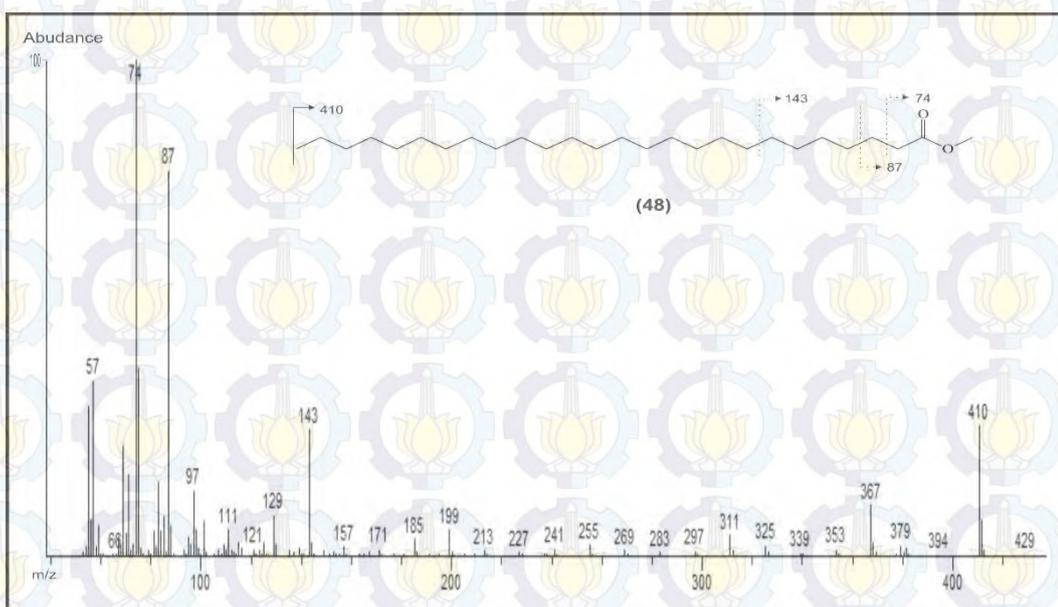


Gambar 4.39 Reaksi umum esterifikasi (Carey dan Giuliano, 2011)

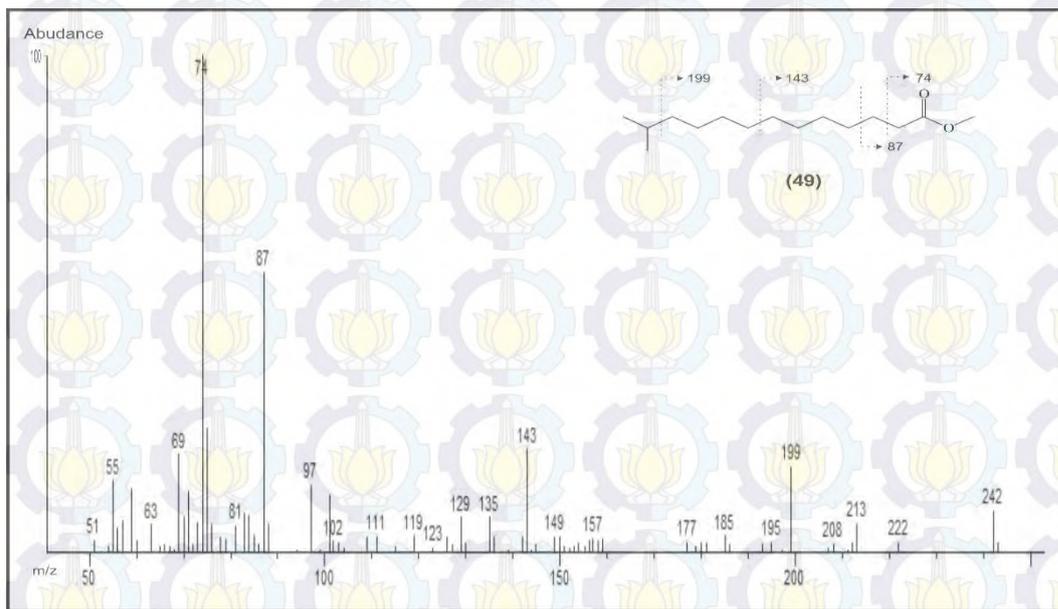


Gambar 4.40 Kromatogram ion total senyawa asam ekstrak batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven 40 °C (ditahan 2 menit), 40 – 100 °C (10 °C/menit), 100 – 290 °C (4 °C/menit) dan ditahan pada 290 °C selama 10 menit.

Hasil identifikasi fraksi asam pada Gambar 4.40 menunjukkan bahwa senyawa-senyawa asam lemak bebas ekstrak batubara Wondama terdistribusi sebagai asam *n*-alkanoat dan asam alkanoat bercabang. Senyawa asam *n*-alkanoat diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 74 melalui penataan ulang McLafferty (Cyr dan Strausz, 1984). Eksploitasi salah satu spektrum massa senyawa asam *n*-alkanoat sebagai asam heksakosanoat (**48**) berdasarkan puncak dasar *m/z* 74, kemudian diikuti oleh puncak *m/z* 87, 143 hingga massa molekulnya 410 ditunjukkan pada Gambar 4.41. Asam alkanoat bercabang teridentifikasi dalam bentuk *iso*-dodekanoat (C₁₂), *iso*-tetradekanoat (C₁₄), *iso*-pentadekanoat (C₁₅) dan *iso*-heksadekanoat (C₁₆). Eksploitasi salah satu spektrum senyawa asam alkanoat bercabang *iso*-tetradekanoat (**49**) dengan puncak dasar *m/z* 74, diiikuti oleh puncak *m/z* 87, 199 hingga massa molekulnya 242 ditunjukkan pada Gambar 4.42.



Gambar 4.41 Spektrum massa asam heksakosanoat (C₂₆) dalam bentuk turunannya metil heksakosanoat.



Gambar 4.42 Spektrum massa asam *iso*-tetradekanoat (C₁₄).

Disribusi senyawa asam *n*-alkanoat ekstrak sampel batubara didominasi oleh karbon rantai panjang bernomor genap dengan kisaran C₁₆-C₃₂ dengan kelimpahannya pada atom karbon C₂₆. Hal ini mengindikasikan bahwa sumber bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi (Cyr dan Strausz, 1984; Schnitzer dkk., 1985). Teridentifikasinya senyawa asam alkanoat bercabang rantai pendek C₁₂-C₁₆ dengan didominasi oleh atom karbon genap mengindikasikan bahwa sumber masukan bahan organiknya berasal dari bakteri (Schnitzer dkk., 1985). Selain kedua hal diatas, terdapatnya atom karbon C₁₆ yang cukup dominan juga menunjukkan bahwa berasal dari mikroorganisme sehingga dapat menjelaskan bahwa terdapat aktivitas mikroorganisme pada lingkungan pemendamannya (Keswani dkk., 1984; Carreira dkk., 2011).

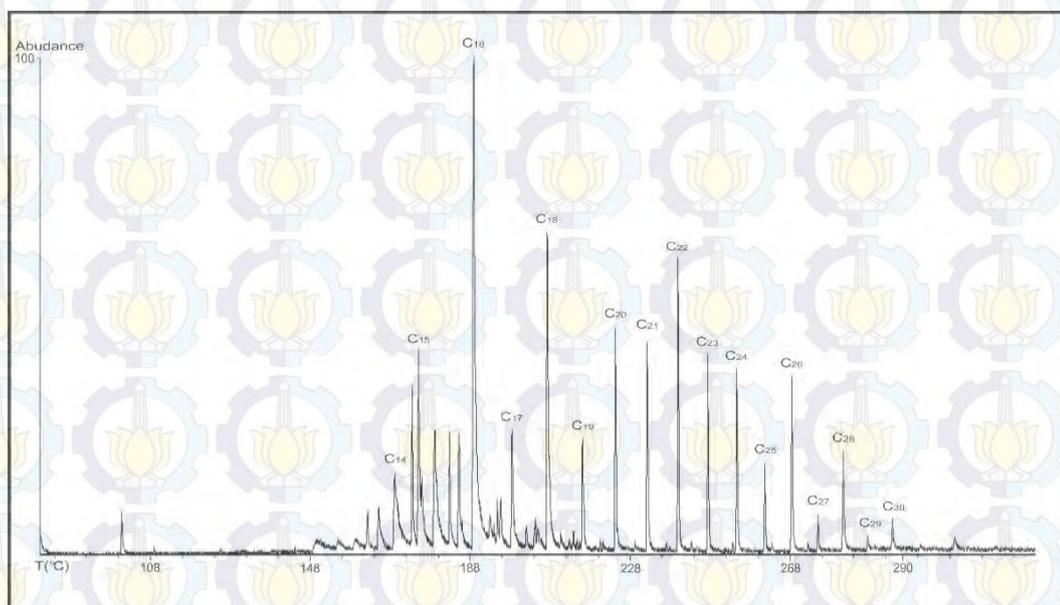
Distribusi asam lemak dari ekstrak batubara Wondama seperti yang telah dijelaskan bahwa sumber bahan organiknya kemungkinan berasal dari beberapa sumber biologi. Senyawa asam lemak bercabang C₁₂-C₁₆ mengindikasikan bahwa sumbernya berasal dari alga dan bakteri, sedangkan asam lemak *n*-C₂₄, *n*-C₂₆ dan *n*-C₂₈ mengindikasikan bahwa kontribusi utamanya adalah tanaman darat (Keswani, 1984). Proporsi asam lemak rantai panjang yang dominan (>C₂₀) dari total asam lemak ekstrak batubara Wondama menunjukkan bahwa sumber utama

bahan organiknya adalah berasal dari tanaman tingkat tinggi tinggi dan sebagiannya berasal dari mikroorganisme.

4.4.6 Degradasi Menggunakan Rutenium Tetraoksida

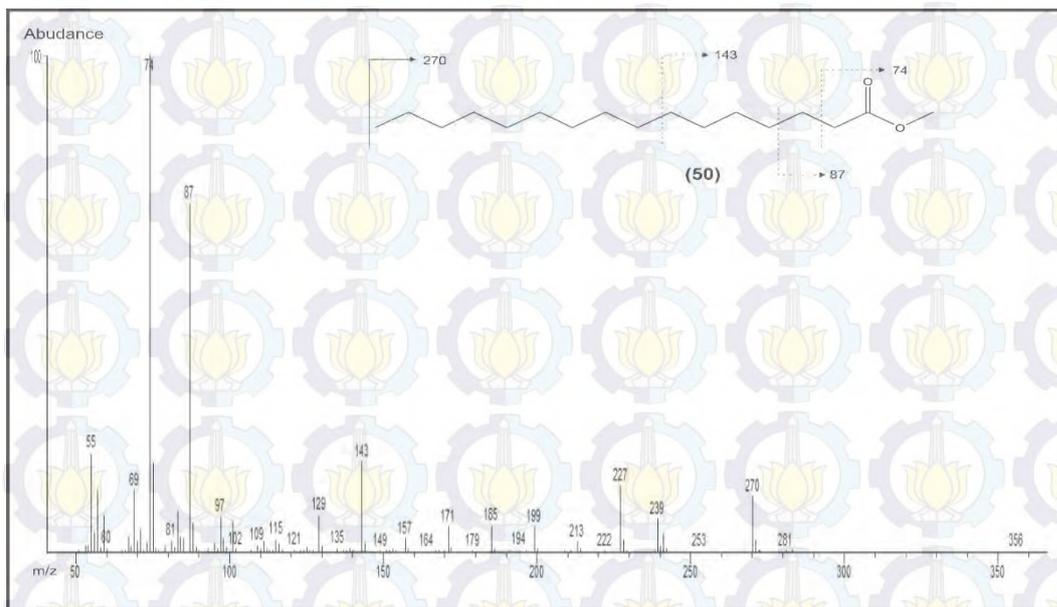
Degradasi menggunakan katalis rutenium tetraoksida adalah merupakan salah satu cara untuk mempelajari makromolekul bahan organik dari sedimen antara lain yaitu pada batubara Wondama. Katalis tersebut secara umum mengoksidasi ikatan rangkap, aromatik, dan eter, kemudian dilepas sebagai senyawa biomarka dalam bentuk asam karboksilat atau keton (Stock dan Tse, 1983; Reis dkk., 1997). Metode ini dapat digunakan untuk mengidentifikasi hadirnya mikroorganisme pada lingkungan pemendaman, terutama keadaan lingkungan yang reduktif (Burhan dkk., 2002).

Senyawa polar ekstrak batubara Wondama didegradasi menggunakan katalis rutenium sehingga diperoleh senyawa turunan ester. Senyawa ester yang terbentuk diidentifikasi sebagai turunan metil ester berdasarkan fragmentogram m/z 74, ditunjukkan pada Gambar 4.43.



Gambar 4.43 Fragmentogram m/z 74 metil ester hasil degradasi senyawa polar ekstrak batubara Wondama, Papua Barat. Program temperatur oven 40 °C (ditahan 2 menit), 40 – 100 °C (10 °C/menit), 100 – 290 °C (4 °C/menit) dan ditahan pada 290 °C selama 10 menit.

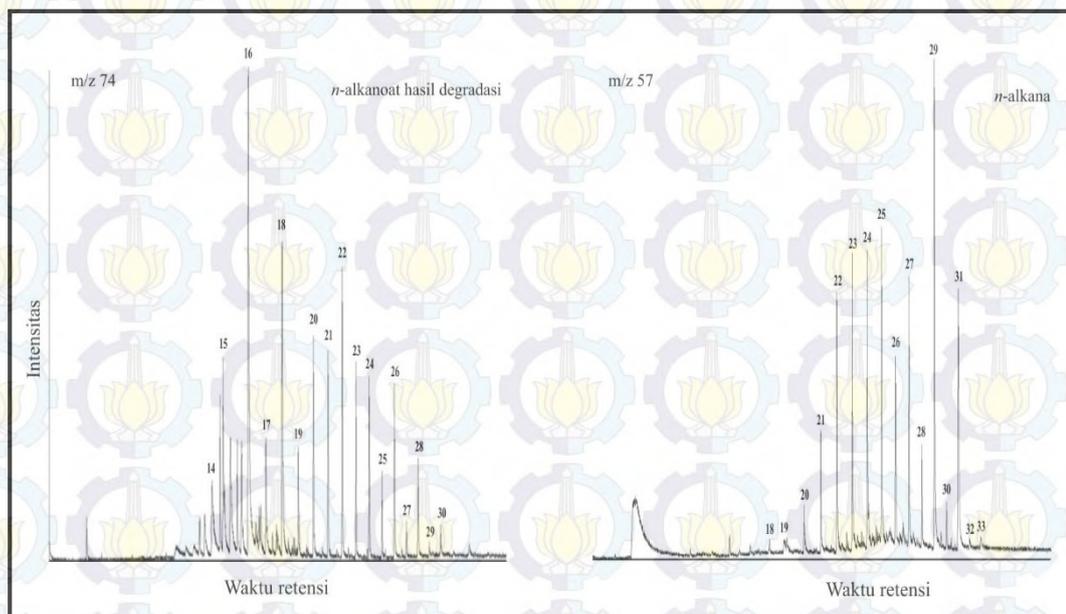
Gambar 4.43 menunjukkan distribusi senyawa asam alkanoat dari fraksi polar batubara Wondama terdistribusi dari atom C₁₄ hingga C₃₀, dengan didominasi oleh atom karbon bernomor genap. Dominannya atom karbon rantai panjang (>C₂₀) menjelaskan bahwa sumber bahan organiknya berasal dari zat lilin tanaman teresterial (Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Selain itu, melimpahnya atom karbon C₁₆ pada batubara Wondama menjelaskan bahwa kontribusinya berasal dari mikroorganisme. Eksploitasi spektrum masa salah satu senyawa asam alkanoat (50) ditunjukkan pada Gambar 4.44, yaitu dengan puncak dasar m/z 74 kemudian diikuti oleh m/z 87, 143 hingga berat molekul 270. Melimpahnya atom C₁₆ mengindikasikan bahwa asam alkanoat tersebut berasal dari bakteri seperti yang ditemukan pada fosil mantel bakteri pada sedimen (Burhan dkk., 2002).



Gambar 4.44 Spektrum massa metil ester atom C₁₆.

Senyawa *n*-alkanoat hasil degradasi selain dapat menjelaskan sumber kontribusinya, juga dapat memberikan gambaran kondisi lingkungan pemendamannya serta tingkat kematangan batubara terkhususkan kematangan termal. Hal ini dapat dilihat dari seberapa banyak senyawa berberat molekul rendah atau berberat molekul tinggi yang dilepas pada saat dilakukan degradasi (Muhammad dan Abbott, 2014). Senyawa *n*-alkanoat hasil degradasi tersebut jika

ditinjau dari berat molekulnya maka terdistribusi dari senyawa berat molekul rendah (<C₁₉) hingga berberat molekul tinggi (>C₂₀). Distribusi senyawa *n*-alkanoat tersebut jika dibandingkan dengan distribusi senyawa *n*-alkana maka distribusinya menunjukkan kesamaan, dimana terdapat beberapa senyawa yang terdapat pada *n*-alkana maupun *n*-alkanoat hasil degradasi (Gambar 4.45).

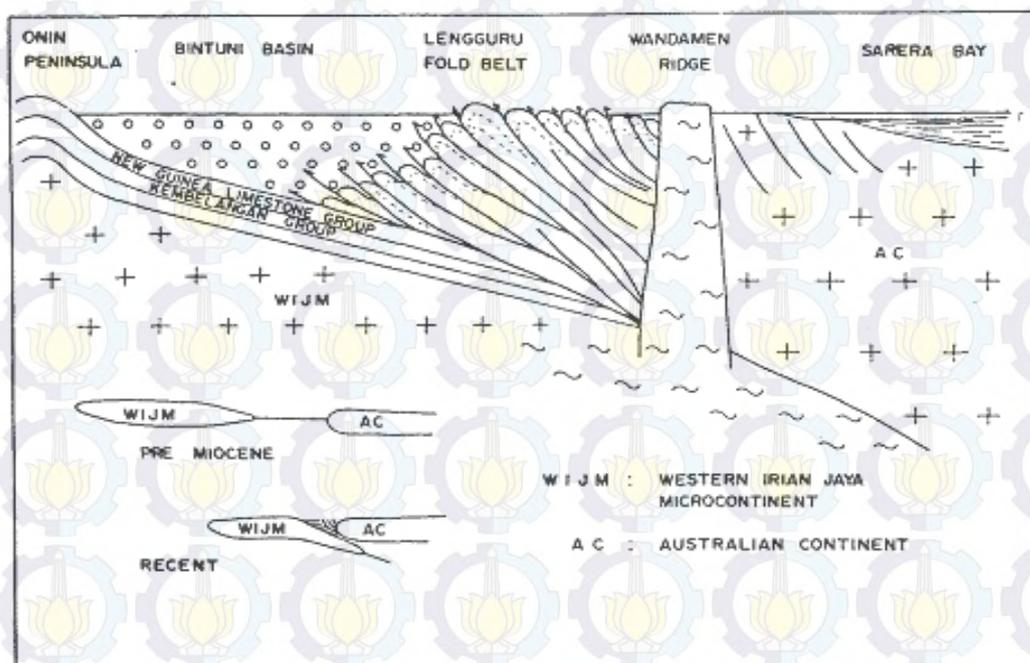


Gambar 4.45 Perbandingan senyawa *n*-alkanoat hasil degradasi dengan senyawa *n*-alkana fraksi hidrokarbon

Pada Gambar 4.45 dapat dilihat bahwa senyawa-senyawa yang terikat dalam fraksi polar batubara Wondama didominasi oleh senyawa-senyawa berberat molekul rendah walaupun masih terdapat senyawa berberat molekul tinggi dengan intensitas yang lebih kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa batubara Wondama belum mengalami kematangan termal yang cukup. Senyawa-senyawa berberat molekul rendah membutuhkan termal yang lebih tinggi untuk terlepas dibandingkan senyawa berberat molekul tinggi, hal ini kemudian terlihat pada distribusi senyawa *n*-alkana yang lebih didominasi oleh senyawa berat molekul tinggi sehingga sama halnya dengan penjelasan sebelumnya yaitu bahwa batubara Wondama tidak mengalami kematangan termal yang cukup.

4.5 Lingkungan Pemendaman Batubara Wondama

Lingkungan geologi batubara Wondama berdasarkan umur geologi pembentukannya pulau Papua kemungkinan berasal dari jaman mesozoikum dengan kondisi geologi yang dilaporkan oleh Pigram dkk. (1982) bahwa terbentuk dari lipatan-lipatan sedimen yang berasal dari jaman mesozoikum hingga miosen (Gambar 4.46).



Gambar 4.46 Kondisi geologi lingkungan pemendaman batubara Wondama (Pigram dkk., 1982)

Berdasarkan senyawa biomarka triterpenoid sebagai de-A-lupana serta de-A-triterpenoid lainnya pada ekstrak batubara Wondama menunjukkan bahwa sumber utama bahan organiknya berasal dari tanaman *Angiospermae*, hal ini menunjukkan bahwa sedimen tersebut berasal dari jaman mesozoikum, periode kretaseus hingga miosen (Killops dan Killops, 2005; Peters dkk., 2005).

Ditemukannya senyawa bentuk de-A-tritepenoid yang cukup dominan dari total ion kromatografi fraksi alifatik mengindikasikan bahwa lingkungan pemendaman batubara terdapat aktifitas mikroorganisme cukup tinggi, hal ini juga didukung dengan ditemukannya senyawa seri hopanoid dan asam alkanoat C₁₆ pada asam lemak bebas maupun hasil degradasi. Hal yang sama kemudian dapat

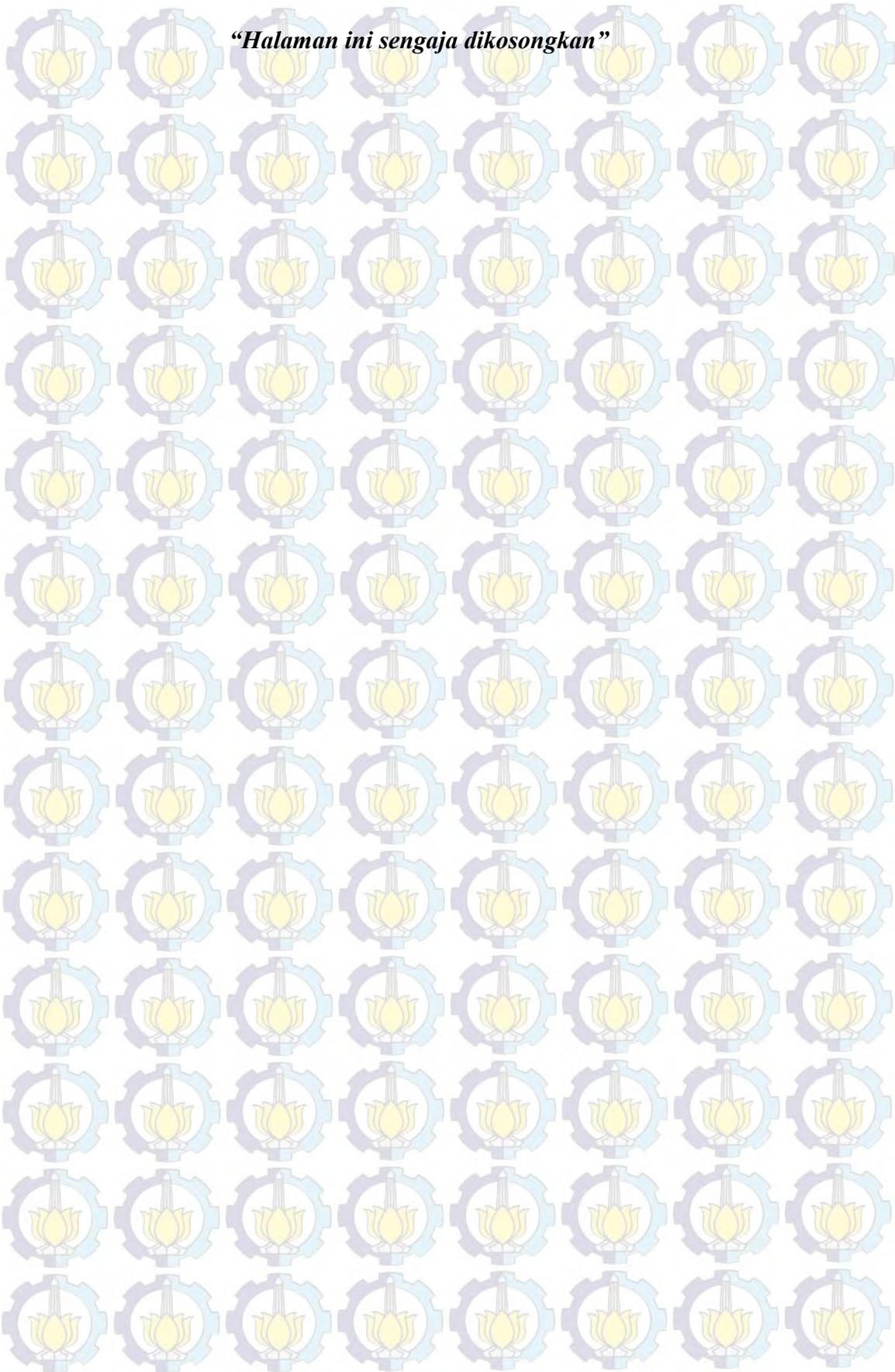
dijelaskan dengan ditemukannya senyawa *n*-alkana-2-on yang merupakan hasil degradasi senyawa-senyawa alkana oleh mikroba.

Senyawa aromatik berkerangka retena yang mengindikasikan bahwa tahap pembatubaraan batubara Wondama telah mencapai tahap diagenesis walaupun aromatisasi yang terjadi tidak secara tuntas. Hal ini kemudian dapat dikorelasikan dengan bentuk topografi Kabupaten Wondama yang berbentuk lipatan-lipatan. Lipatan-lipatan tersebut memungkinkan batubara Wondama tidak mengalami kematangan secara termal karena kedalaman sedimen yang tidak mengalami peningkatan, sebaliknya mengalami pendangkalan seiring pergerakan lipatan yang mengarah ke permukaan. Berdasarkan kondisi geologi lingkungan pemendaman serta senyawa bioamarka yang teridentifikasi menunjukkan bahwa batubara Wondama berasal dari periode kretaseus dan terakumulasi bersama-sama sedimen yang berasal dari jaman tersier.

4.6 Batubara Wondama Sebagai Sumber Bahan Bakar

Batubara Wondama merupakan salah satu sumber daya alam yang berpotensi digunakan sebagai sumber bahan bakar. Hasil karakterisasi batubara Wondama melalui analisa senyawa biomarka menunjukkan bahwa komposisi bahan organik batubara Wondama didominasi oleh bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Angiospermae), yaitu dengan melimpahnya senyawa triterpenoid. Kelimpahan senyawa tetrasiklik terpenoid (C₂₄) sebagai de-A-triterpenoid dari batubara Wondama menunjukkan bahwa batubara tersebut dapat berpotensi sebagai sumber bahan bakar cair, hal ini berdasarkan kemiripan C₂₄ tetrasiklik terpenoid yang juga ditemukan pada minyak bumi (Wilkins dan George, 2002). Selain itu, komposisi bahan organik batubara Wondama yang didominasi oleh zat lilin tanaman tingkat tinggi mencirikan bahwa batubara tersebut tergolong kelompok maseral liptinit, yang mana batubara dengan komposisi maseral berupa liptinit berpotensi sebagai sumber bahan bakar cair (Tissot dan Welte, 1978; Wilkins dan George, 2002).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

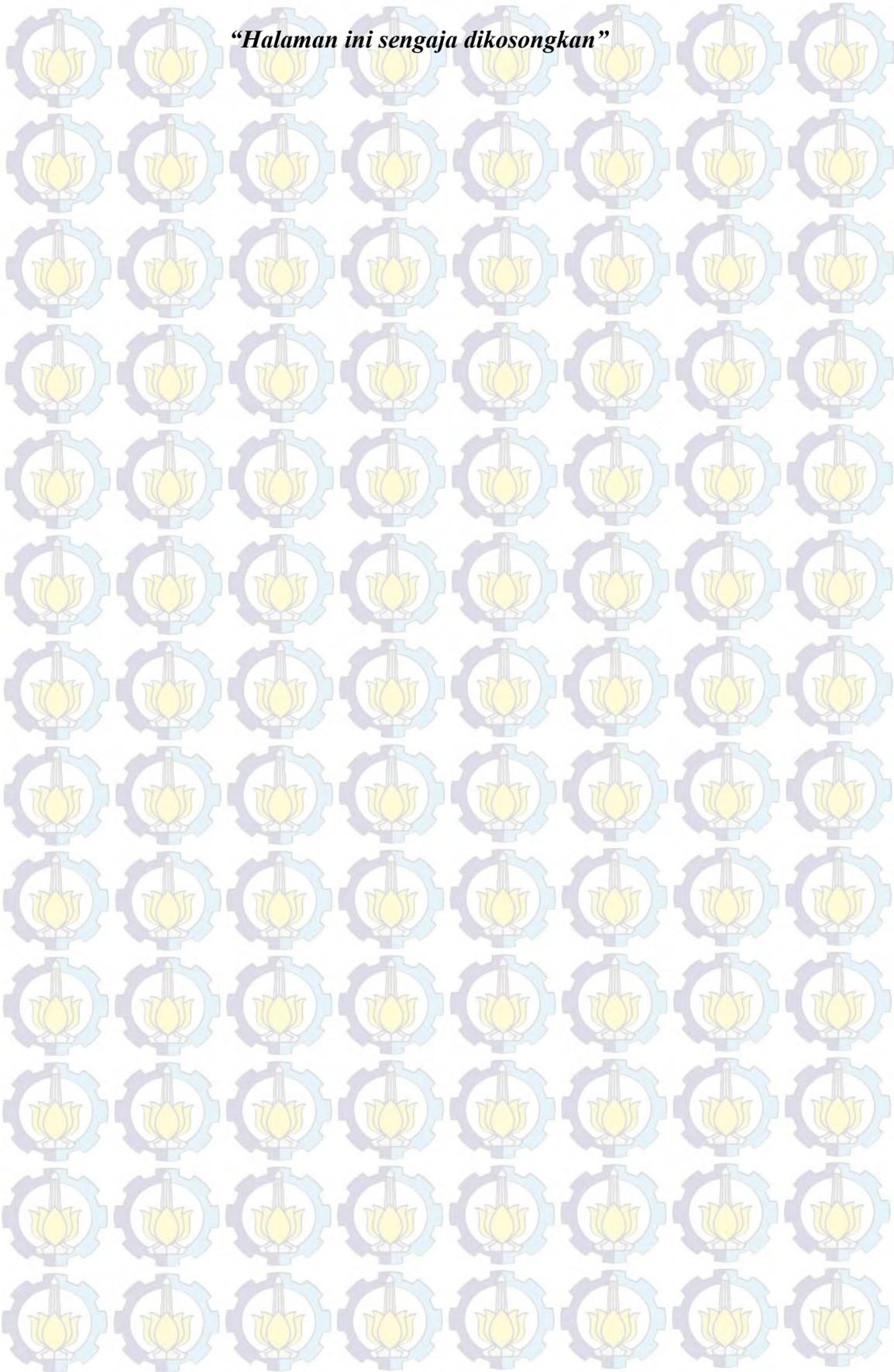
Hasil karakterisasi batubara Wondama melalui analisa senyawa biomarka menunjukkan bahwa batubara Wondama berpotensi untuk digunakan sebagai sumber bahan bakar cair, hal ini ditandai oleh melimpahnya senyawa C₂₄ triterpenoid dan didominasi oleh senyawa-senyawa hidrokarbon rantai panjang yang berasal dari zat lilin tanaman. Selain itu, hasil karakterisasi batubara Wondama juga memberikan informasi bahwa sumber utama bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi, didominasi oleh tanaman Angiospermae walaupun terdapat juga kontribusi dari bakteri dan alga.

Karakteristik batubara Wondama yang diperoleh juga dapat memberikan gambaran bahwa kondisi geologi pembentukan sedimen di wilayah Kabupaten Teluk Wondama berdasarkan sumber bahan organiknya berasal dari kisaran periode kretaseus hingga tersier. Batubara Wondama tidak matang secara termal karena masih terdapat aktivitas mikroorganisme yang dominan selama pemendaman, kondisi topografi lingkungan pemendaman yang berupa lipatan-lipatan sehingga memungkinkan sedimen untuk naik ke permukaan sehingga tidak mengalami pertambahan kedalaman pemendaman, peningkatan suhu dan tekanan.

5.2 Saran

Perlunya penelitian lebih lanjut tentang karakteristik batubara Wondama yang telah dicairkan sehingga dapat menunjang informasi karakter batubara yang telah saya lakukan sehingga batubara tersebut dapat menjadi salah satu sumber energi alternatif, terkhususkan di Wilayah Kabupaten Teluk Wondama.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR PUSTAKA

- Ahmed, M., Smith, J.W. dan George, S.C. (1999), "Effects of Biodegradation on Australian Permian Coals", *Organic Geochemistry*, Vol. 30, hal. 1311-1322.
- Albaigés, J., Algaba, J. dan Grimalt, J. (1984), "Extractable and Bound Neutral Lipids in Some Lacustrine Sediments", *Org. Geochem*, Vol. 6, hal. 223-236.
- Alexander, R., Kralert, P.G. dan Kagi, R.I. (1992), "Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Esters in Sediments", *Org. Geochem*, Vol. 19, hal. 133-140.
- Azevedo, D.A., Zinu, C.J.A., Neto, F.R.A. dan Simoneit, B.R.T. (2001), "Possible Origin of Acyclic (Linear and Isoprenoid) and Tricyclic Terpane Methyl Ketones in a Tasmanian Tasmanite Bitumen", *Organic Geochemistry*, Vol. 32, hal. 443-448.
- Bakar, N.A., Tay, K.S., Omar, N.Y.M.J., Abas, M.R.B. dan Simoneit, B.R.T. (2011), "The Geochemistry of Aliphatic and Polar Organic Tracers in Sediments from Lake Bera, Malaysia", *Applied Geochemistry*, Vol. 26, hal. 1433-1445.
- Bates, A.L. dan Hatcher, P.G. (1989), "Solid-state ^{13}C NMR Studies of a Large Fossil Gymnosperm from the Yallourn Open Cut, Latrobe Valley, Australia", *Org. Geochem*, Vol. 14, hal. 609-617.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Kolcon, I., Gratzer, R., Otto, A. dan Püttmann, W. (2002), "Organic Geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf Lignite (Styrian Basin, Austria): its Relation to Petrography, Palynology and the Palaeoenvironment", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 51, hal. 31-57.
- Belkin, H.E., Tewalt, S.J., Hower, J.C., Stucker, J.D. dan O'Keefe, J.M.K. (2009), "Geochemistry and Petrology of Selected Coal Samples from Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia" *International Journal of Coal Geology*, 77, hal. 260-268.
- Bourbonniere, R.A. dan Meyers, P.A. (1996), "Sedimentary Geolipid Records of Historical Changes in the Watersheds and Productivities of Lake Ontario and Erie", *Limnol. Oceanogr*, Vol. 41, No. 2, hal. 352-359.
- Brocks, J.J dan Summons R.E. (2014), "Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life", dalam *Treatise on Geochemistry 2nd Edition*. Davis, A.M., Holland, H.D., dan Turekian, K.K., Elsevier Ltd, hal. 61-94
- Brooks, J.D dan Smith, J.W. (1969), "The Diagenesis of Plant Lipids during the Formation of Coal, Petroleum and Natural Gas-II. Coalification and the Formation of Oil and Gas in the Gippsland Basin", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 33, hal. 1183-1194.

- Burhan, R. Y. P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P. dan Nissenbaum, A. (2002), "Fossil Bacterial Ecosystem at Methane Seeps: Origin of Organic Matter from Be'eri Sulfur Deposit, Israel", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 23, hal. 4085-4101.
- Carreira, R.S., Araújo, M.P., Costa, T.L.F., Spörl, G. dan Knoppers, B.A. (2011), "Lipids in the Sedimentary Record as Markers of the Sources and Deposition of Organic Matter in a Tropical Brazilian Estuarine–Lagoon System", *Marine Chemistry*, Vol. 127, hal. 1-11.
- Cyr, T.D. dan Strausz, O.P. (1984), "Bound Carboxylic Acids in the Alberta Oil Sands", *Org. Geochem*, Vol. 7, No. 2, hal. 127-140.
- Dow, D.B. dan Sukamto, R. (1984), "Western Irian Jaya: the End-Product of Oblique Plate Convergence in the Late Tertiary", *Tectonophysics*, Vol. 106, hal. 109-139.
- Eadon, G., Djerassi, C., Beynon, J.H. dan Caprioli, R.M. (1971), "The Fragmentation of Aliphatic Ketones in the Mass Spectrometer: a Detailed Study of nonan-4-one using Ion Kinetic Energy Spectroscopy", *Organic Mass Spectrometry*, Vol. 5, hal. 917-933.
- Erik, Y.N. dan Sancar, S. (2010) "Relationships between Coal-Quality and Organic-Geochemical Parameters: A Case Study of The Hafik Coal Deposits (Sivas Basin, Turkey)", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 83, 396-414.
- Fabiańska, M.J. dan Kurkiewicz, S. (2013), "Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons and Polar Compounds in the Neogene Lignites and Gangue Sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland)", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 107, hal. 24-44.
- Farhaduzzaman., Abdullah, W.H., Islam., A. (2012), "Depositional Environment and Hydrocarbon Source Potential of the Permian Gondwana Coals from the Barapukuria Basin, Northwest Bangladesh", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 90-91, hal. 162-179.
- Feng, X., Simpson, A.J., Gregorich, E.G., Elberling, B., Hopkins, D.W., Sparrow, A.D., Novis, P.M., Greenfield, L.G., Simpson, M.J. (2010), "Chemical Characterization of Microbial-dominated Oil Organic Matter in the Garwood Valley, Antarctica", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 74, hal. 6485–6498.
- Hatcher, P.G., Wilson, M.A., Vassallo, A.M. dan Lerch, H.E. (1989), "Studies of Angiospermous Wood in Australian Brown Coal by Nuclear Magnetic Resonance and Analytical Pyrolysis: New Insights into the Early Coalification Process", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 13, hal. 99-126.
- Hatcher, P.G. (1990), "Chemical Structural Models for Coalified Wood (Vitrinite) in Low Rank Coal", *Org Geochem*, Vol. 16, No. 4-6, hal. 959-968.

Hatcher, P.G., Faulon, J.L., Wenzel, K.A. dan Cody, G.D. (1992), "A Structural Model for Lignin-Derived Vitrinite from High-Volatile Bituminous Coal (Coalified Wood)", *Energy & Fuels*, Vol. 6, hal. 813-820.

Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P. dan Studier, M.H. (1978), "Trapped Organic Compounds and Aromatic Units in Coals", *Fuel*, Vol. 57, hal. 541-548.

Huang, X., Xie, S., Zhang, C.L., Jiao, D., Huang, J., Yu, J., Jin, F. dan Gu, Y. (2008), "Distribution of Aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhu Peat deposit, Southern China", *Organic Geochemistry*, Vol. 39, hal. 1765-1771.

Huda, M. (2014), *Teknologi Pengolahan dan Pemanfaatan Batubara*, <http://www.tekmira.esdm.go.id/newtek2/index.php/component/content/article/111bacup-cat/4-litbang-teknologi-pengolahan-dan-pemanfaatan-batubara.html>.

Keswani, S.R., Dunham, K.W. dan Meyers, P.A. (1984), "Organic Geochemistry of Late Cenozoic Sediments from the Subtropical South Atlantic Ocean", *Marine Geology*, Vol. 61, hal. 25-42.

Ketola, M., Luomala, E., Pihlaja, K. dan Nyrönen, T. (1987), "Composition of Long-Chain Fatty Compounds and Sterols of Milled Peat Samples from Finnish Peatlands", *Fuel*, Vol. 66, hal. 600-606.

Killops, S dan Killops, V. (2005), *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd edition, Blackwell Publishers, Oxford.

McCarthy, R.D. dan Duthie, A.H. (1962), "A Rapid Quantitative Method for the Separation of Free Fatty Acids from other Lipids", *J.Lipid Research*, Vol. 3, No. 1, hal. 117-119.

Miranda, A.C.M.L., Loureiro, M.R.B. dan Cardoso, J.N. (1999), "Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Candiota Coal Samples: Novel Series of Bicyclic Compounds", *Organic Geochemistry*, Vol. 30, hal. 1027-1038.

Muhammad, A.B. dan Abbott, G.D. (2013), "The Thermal Evolution of Asphaltene-bound Biomarkers from Coals of Different Rank: A Potential Information Resource During Coal Biodegradation", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 107, hal. 90-95.

Murphy, M.T.J. (1969), "Analytical Methods", dalam *Organic Geochemistry: Methods and Results*, eds. Elington, G., dan Murphy, M.T.J., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, hal. 74-88.

Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M. dan Evershed, R.P. (2000), "n-Alkane Distributions in Ombrotrophic Mires as Indicators of Vegetation Change Related to Climatic Variation", *Organic Geochemistry*, Vol. 31, hal. 231-235.

Norgate, C.M., Boreham, C.J. dan Wilkins, A.J. (1999), "Changes in Hydrocarbon Maturity Indices with Coal Rank and Type, Buller Coalfield, New Zealand", *Organic Geochemistry*, Vol. 30, hal. 985-1010.

- Nakamura, H., Sawada, K. dan Takahashi, M. (2010), "Aliphatic and Aromatic Terpenoid Biomarkers in Cretaceous and Paleogene Angiosperm Fossils from Japan", *Organic Geochemistry*, Vol. 41, hal. 975–980.
- O'Keefe, J.M.K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W.A., Eble, C.F., Esterle, J.S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N.J., Ward, C.R. dan Hower, J.C. (2013), "On the Fundamental Difference between Coal Rank and Coal Type", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 118, hal. 58-87.
- Orem, W.H dan Finkelman, R.B. (2003), "Coal Formation and Geochemistry", dalam *Treatise on Geochemistry Volume 1: Meteorites, Comets, and Planets*, eds. Davis, A.M., Holland, H.D., dan Turekian, K.K., Elsevier Ltd, hal. 191-222.
- Otto, A. dan Simoneit, B.R.T. (2001), "Chemosystematics and Diagenesis of Terpenoids in Fossil Conifer Species and Sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 20, hal. 3505-3527.
- Peters, K.E., Walters, C.C dan Moldowan, J.M, (1993), *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, Volume 1, Prentice Hall, Inc.
- Peters, K.E., Walters, C.C dan Moldowan, J.M, (2005), *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, Volume 2, Cambridge University Press, United Kingdom.
- Pigram, C.J., Robinson, G.P. dan Tobing, S.L. (1982), "Late Cainozoic Origin for the Bintuni Basin and Adjacent Lengguru Fold Belt, Irian Jaya", *Proceeding Indonesian Petroleum Association, Eleventh Annual Convention Proceeding*, hal. 109-126.
- Püttmann, W., Wolf, M. dan Wolff-Fischer, E. (1986), "Chemical Characteristics of Liptinite Macerals in Humic and Sapropelic Coals", *Org. Geochem*, Vol. 10, hal. 625-632.
- Qomariah. (2012), *Neraca Energi Fossil 2012*, http://psdg.bgl.esdm.go.id/index.php?option=com_content&view=article&id=1026&Itemid=641.
- Quirk, M.M., Wardroper, A.M.K., Wheatley, R.E. dan Maxwell, J.R. (1984), "Extended Hopanoids in Peat Environments", *Chemical Geology*, Vol. 42, hal. 25-43.
- Raymond, A., Lambert, L., Costanza, S., Slone, S.J. dan Cutlip, P.C. (2010), "Cordaiteans in Paleotropical Wetlands: An Ecological re-evaluation", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 83, hal. 248-265.
- Reiss, C., Blanc, P., Trendel, J.M. dan Albrecht, P. (1997), "Novel Hopanoid Derivatives Released by Oxidation of Messel Shale Kerogen", *Tetrahedron*, Vol. 53, No. 16, hal. 5767-5774.

Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Lagoun-Défarge, F. dan Versteegh, G.J.M. (2011a), "Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 309, hal. 309-326.

Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M. dan Versteegh, G.J.M. (2011b), "Aliphatic and Aromatic Biomarkers from Gondwanan Sediments of Late Ordovician to Early Devonian Age: An Early Terrestrialization Approach", *Organic Geochemistry*, Vol. 42, hal. 605-617.

Saleh, Z. D. (2011), *Sumber Daya Batubara Indonesia Capai 105 Miliar Ton*, <http://www.esdm.go.id/berita/batubara/44-batubara/4557-sumber-daya-batubara-indonesia-capai-105-miliar-ton.html>.

Schnitzer, M., Hindle, C.A. dan M. Meglic, M. (1986), "Supercritical Gas Extraction of Alkanes and Alkanoic Acids krom Soils and Humic Materials", *Soil SCI. SOC. AM. J*, Vol. 50, hal. 913-919.

Stefanova, M. dan Simoneit, B.R.T. (2008), "Polar Aromatic Biomarkers of Miocene-Aged Chukurovo Resinite and Correlation with a Progenitor Macrofossil", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 75, hal. 166–174.

Stefanova, M., Kortenski, J., Zdravkov, A. dan Marinov, S. (2013), "Paleoenvironmental Settings of the Sofia Lignite Basin: Insights from Coal Petrography and Molecular Indicators", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 107, hal. 45–61.

Stefanova, M. (2013), "Molecular Indicators of the Oligocene Bobov Dol Coal Organic Matter Composition from Bitumen Analysis and Preparative Off-Line Thermochemolysis", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 118, hal. 1-7.

Stock, L.M., dan Tse, K. (1983), "Ruthenium Tetroxide Catalysed Oxidation of Illinois No.6 Coal and some Representative Hydrocarbons", *Fuel*, Vol. 62, hal. 974-976.

Stout, S.A., Boon, J.J. dan Spackman, W. (1988), "Molecular Aspects of the Peatification and Early Coalification of Angiosperm and Gymnosperm Woods", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, hal. 405-414.

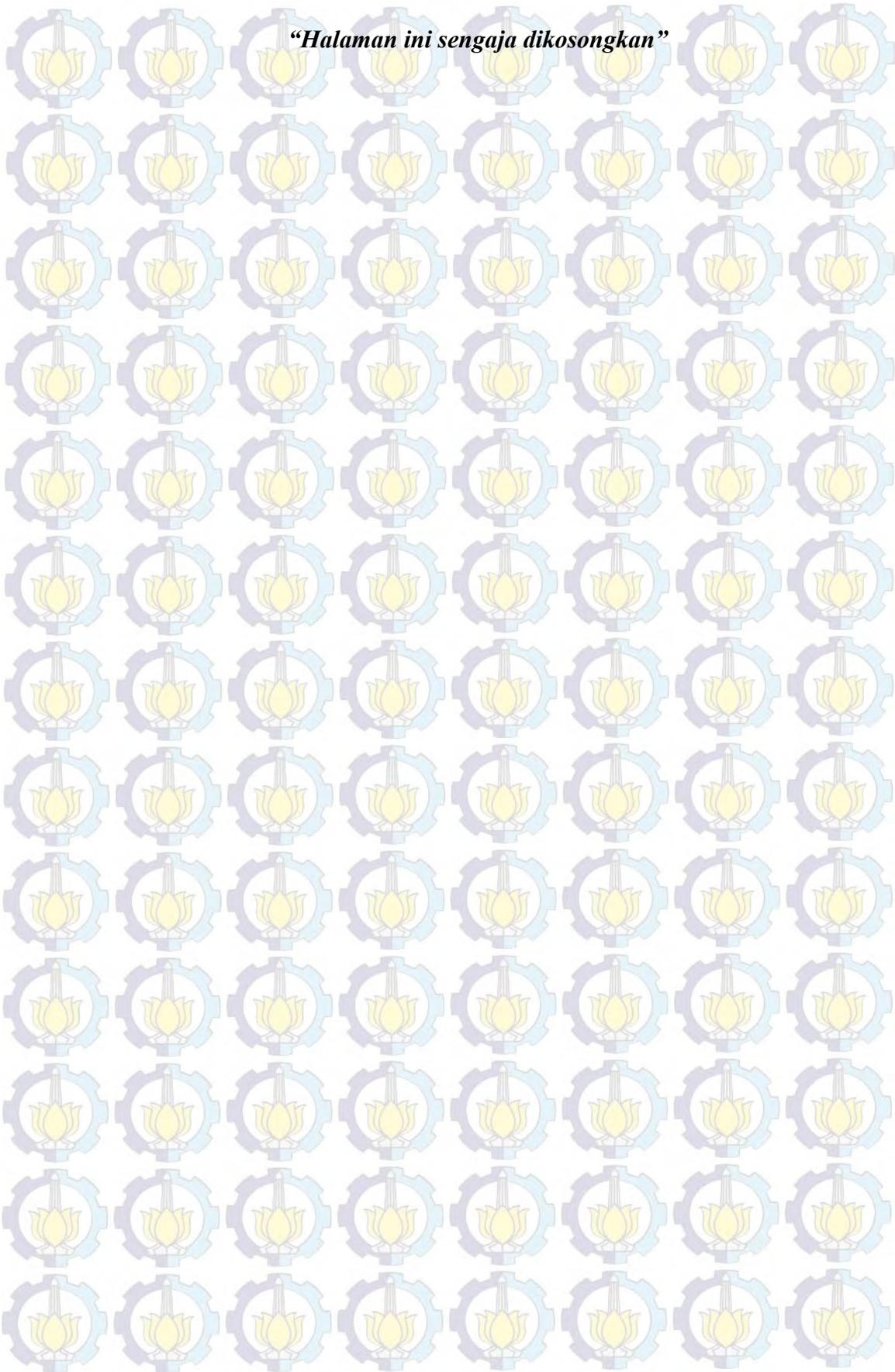
Stout, S.A. (1992), "Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary Angiospermous Lignite", *Organic Geochemistry*, Vol. 18, No. 1, hal. 51-66.

Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Filho, G.J.M. dan Hackley, P.C. (2012), "Review and Update of the Applications of Organic Petrology: Part 1, Geological Applications", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 99, hal. 54-112.

Tissot, B.P dan Welte, D.H, (1978), *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.

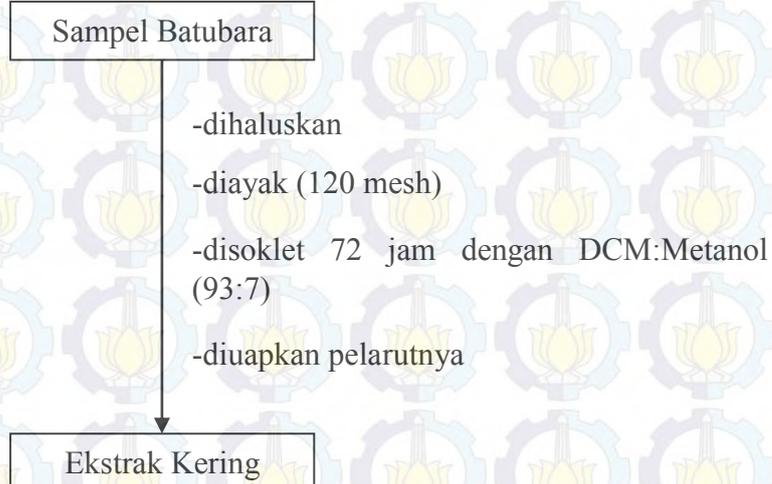
- Treignier, C., Derenne, S. dan Saliot, A. (2006), "Terrestrial and marine n-alcohol inputs and degradation processes relating to a sudden turbidity current in the Zaire canyon", *Organic Geochemistry*, Vol. 37, hal. 1170–1184.
- Tuo, J. dan Li, Q. (2005), "Occurrence and Distribution of Long-Chain Acyclic Ketones in Immature Coals", *Applied Geochemistry*, Vol. 20, hal. 553-568.
- Van Aarssen, B.G.K., Cox, H.C., Hoogendoorn, P. dan de Leeuw, J.W. (1990), "A Cadinene Biopolymer in Fossil and Extant Dammar Resins as a Source for Cadinanes and Bicadinanes in Crude Oils from South East Asia", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, hal. 3021-3031.
- Van Aarssen B. G. K. dan de Leeuw J.W. (1994), "Structural Elucidation of the Basic Units of a Diterpenoid Polymer Isolated from a Fossil Resin", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, In press.
- Wheeler, B.D. dan Proctor, M.C.F. (2000), "Ecological Gradients, Subdivisions and Terminology of North-West European Mires", *Journal of Ecology*, Vol. 88, hal. 187-203.
- Wilkins, R.W.T dan George, S.C. (2002), "Coal as a Source Rock for Oil: a Review", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 50, hal. 317-361.
- Woolhouse, A.D., Oung, J.-N., Philp, R.P. dan Weston, R.J. (1992), "Triterpanes and Ring-A Degraded Triterpanes as Biomarkers Characteristic of Tertiary Oils Derived from Predominantly Higher Plant Sources", *Org. Geochem.*, Vol. 18, No. 1, hal. 23-31.
- World Coal Institute (2005). *Sumber Daya Batubara: Tinjauan Lengkap Mengenai Batubara*, Inggris.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



LAMPIRAN

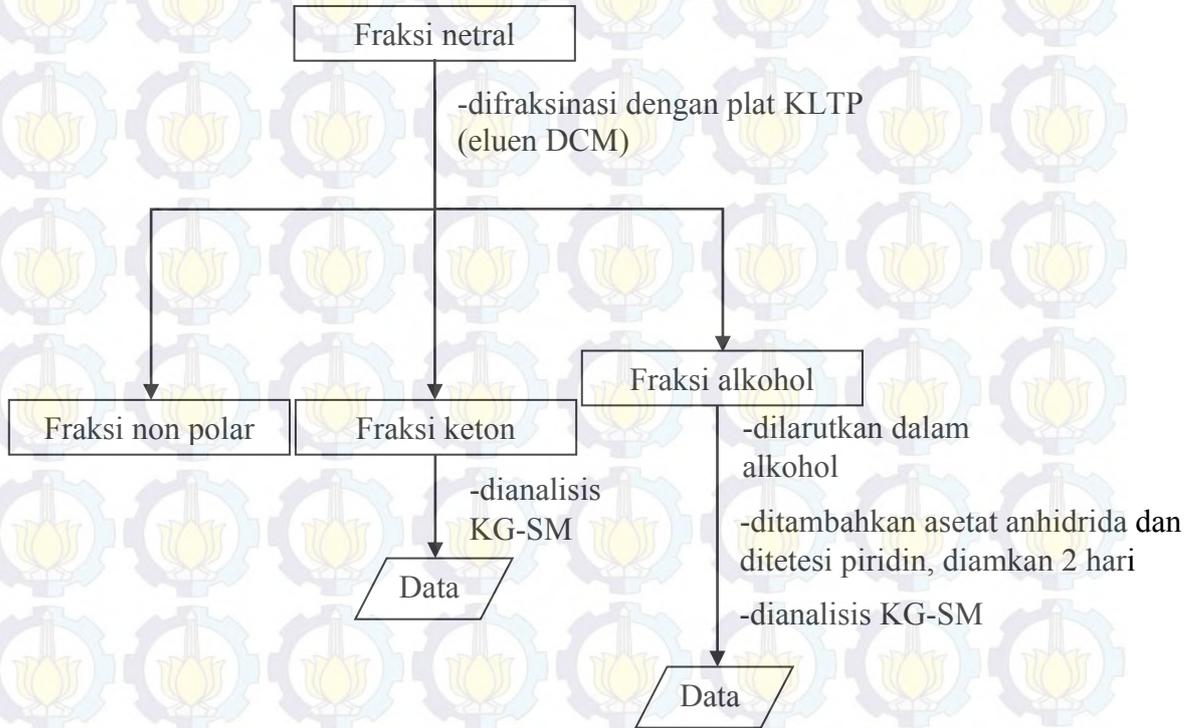
1. Ekstraksi batubara



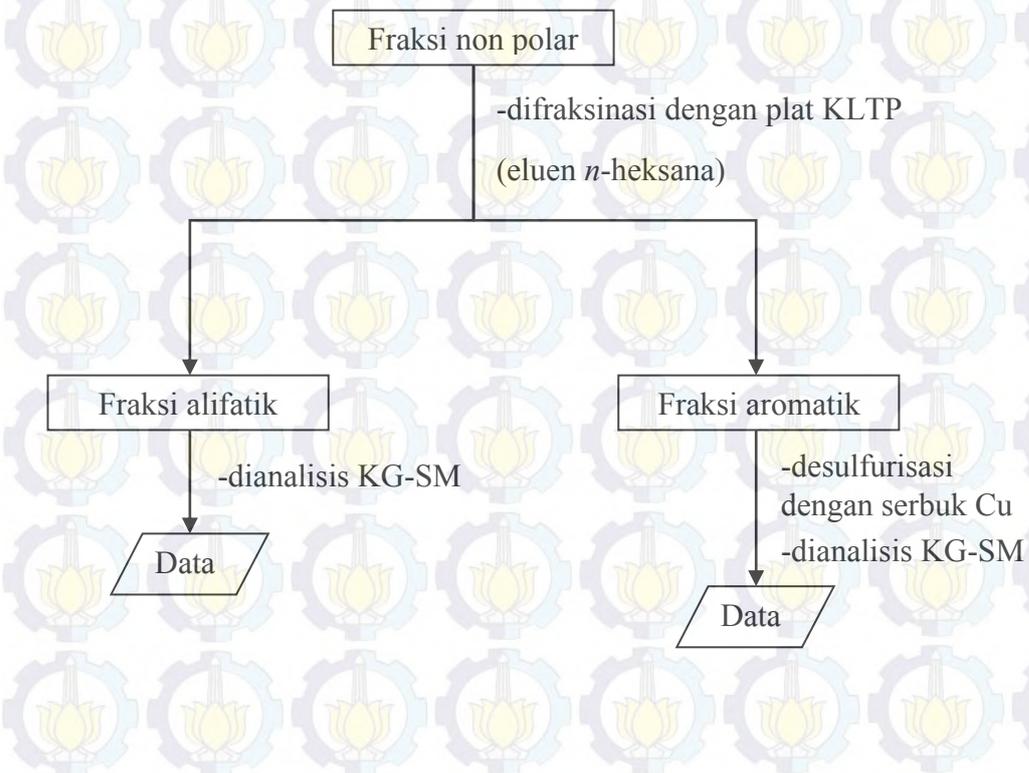
2. Pemisahan dengan metode kromatografi kolom



3. Pemisahan fraksi netral



4. Pemisahan fraksi non polar



5. Degradasi polar

Fraksi polar

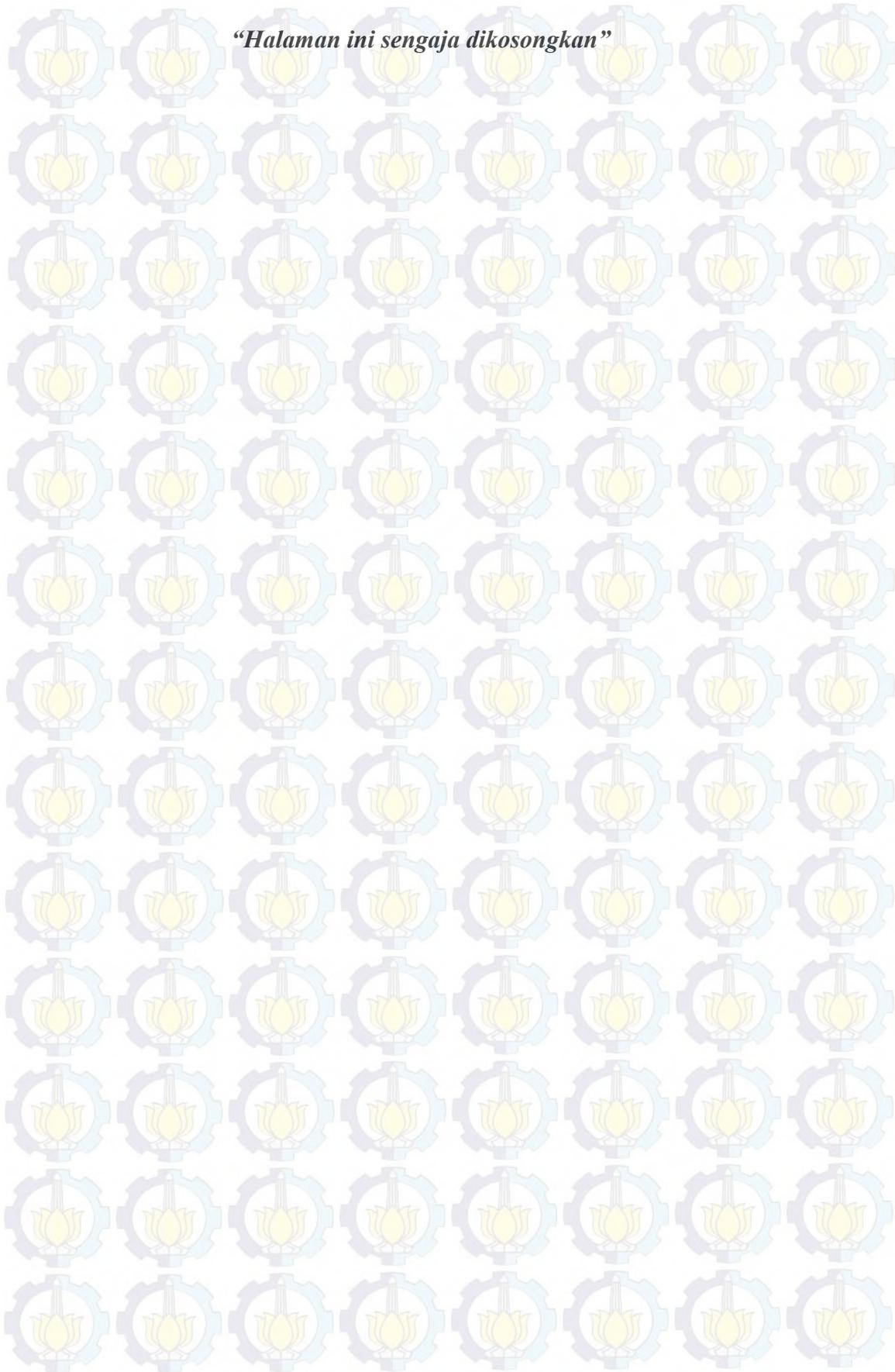
- dilarutkan 50 mg dalam DCM
- ditambahkan 4 mL asetonitril, 5 mL NaIO_4 12%, 5 mg $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- distirer selama 24 jam pada suhu kamar
- ditambahkan 10 mL DCM dan air
- disentrifugasi (3500 rpm) selama 2 menit
- diambil supernatannya
- dicuci residunya dengan DCM dan air masing-masing 10 mL
- digabungkan supernatan dan hasil cucian residunya
- dipisahkan fasa organiknya dengan corong pisah
- diesterifikasi dengan metode refluks menggunakan asam sulfat 2% dalam Metanol selama 3 jam
- diekstrak hasil esterifikasinya dengan DCM sebanyak 3×10 mL
- dicuci dengan NaHCO_3 2%
- diekstrak ulang dengan DCM
- dikeringkan sisa air dengan NaSO_4 anhidrat

Metil ester

- dianalisis KG-SM

Data

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BIOGRAFI PENULIS



Penulis dilahirkan di Manokwari, 05 Juni 1986 dan merupakan anak pertama. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN 01 Manokwari, SMP N 1 dan SMAN 2 Manokwari. Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-UIPA melalui jalur SESAMA pada tahun 2004. Penulis telah menyelesaikan program Sarjana dengan Skripsi yang berjudul, “Efek Pengolahan Terhadap Pembentukan Akrilamida pada Gorengan”.

Penulis diterima di Program Pascasarjana Jurusan Kimia, FMIPA-ITS dengan beasiswa dari DIKTI melalui Program Pra-S2 3T dan terdaftar dengan NRP 1413 201 039. Penulis mengambil bidang minat Kimia Organik-Geokimia Molekuler dibawah bimbingan Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc (pburhan@gmail.com) dan Dr. Ir. Endah Mutiara M.P, M.Si. Selain kegiatan kuliah, penulis pernah mengikuti kegiatan seminar internasional dengan judul publikasi “Aromatic hydrocarbons of Wondama coal, Papua Barat” di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Penulis selain mengikuti kegiatan akademik, penulis pernah bekerja di program penyediaan air bersih (PAMSIMAS) dari tahun 2010-2012 sebagai fasilitator masyarakat, serta penulis pernah menjadi asisten praktikum Kimia Dasar, Kimia Bahan Alam, serta Biokimia. Penulis dapat dihubungi melalui email christoffelmaweikere@gmail.com.