

TESIS - SK142502

LINGKUNGAN PENGENDAPAN DAN POTENSI SUMBER HIDROKARBON BATUBARA BONTANG, KALIMANTAN TIMUR

TITIK ANDRIANI 1413201034

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

DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND HYDROCARBONS POTENTIAL SOURCE OF COAL BONTANG, EAST KALIMANTAN

TITIK ANDRIANI 1413201034

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

LEMBAR PENGESAHAN TESIS Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya Olch: TITIK ANDRIANI NRP. 1413 201 034 Tanggal Ujian : 23 Mei 2016 Periode Wisuda : September 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. Mardi Santoso, Ph.D. (Penguji) NIP. 19650131 198910 1 001 m 4. Dr. rer. nat. Fredy Kumiawan, M.Si. (Penguji) NIP. 19740428 199802 1 001 5. Dr. Fahimah Martak, M.Si. NIP. 19660703 199102 2 001 (Penguji) Direktur Program Pascasarjana, Prof. Ir. Dianuar Manfant, M.Sc. Ph.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah Subhanahuata'ala, yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga naskah Tesis yang berjudul, *"Lingkungan Pengendapan dan Potensi Sumber Hidrokarbon Batu Bara Bontang, Kalimantan Timur"*, dapat diselesaikan oleh penulis dengan baik. Naskah ini disusun sebagai syarat mata kuliah Tesis, program pendidikan strata dua (S-2) jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Dalam kesempatan ini, penulis menyampaikan rasa hormat dan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

- Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc selaku dosen pembimbing I dan Dr. Ir. Endah Mutiara, M. P, M.Si selaku dosen pembimbing II atas semua bimbingan, pengarahan, masukan dan nasehat yang berharga dalam penyusunan naskah ini.
- Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS.
- Prof. Mardi Santoso, Ph.D selaku Koordinator Tesis Jurusan Kimia FMIPA ITS.
- 4. Ayah dan Ibu beserta keluarga atas dukungan, motivasi, kasih sayang serta do'a yang selalu menyertai penulis dalam penyelesaian naskah ini.
- 5. Teman-teman khususnya angkatan Pra S2 3T 2012 dan semua pihak atas dukungan serta bantuan yang selama ini telah diberikan.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa naskah Tesis ini tidak lepas dari kekurangan, maka dari itu penulis terbuka terhadap saran yang membangun. Semoga naskah Tesis ini memberikan manfaat bagi pembaca.

Surabaya, Juni 2016

Penulis

LINGKUNGAN PENGENDAPAN DAN POTENSI SUMBER HIROKARBON BATUBARA BONTANG KALIMANTAN TIMUR

Nama Mahasiswa	: Titik Andriani
NRP	: 1413201034
Pembimbing	: 1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
-	2. Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P, M.Si.

ABSTRAK

Batubara memiliki komposisi bahan organik yang berbeda dengan batubara lainnya. Perbedaan ini dipengaruhi oleh karakteristik dan ciri khas suatu batubara. Karakteristik dan ciri khas batubara berhubungan dengan asal-usul batubara dan dipelajari melalui senyawa biomarka. Batubara Bontang, Kalimantan Timur merupakan batubara yang terdapat di Cekungan Kutai dalam formasinya. Analisa senyawa biomarka batubara Bontang, Kalimantan Timur digunakan untuk mengetahui distribusi biomarka dan asal-usul terbentuknya bahan organik pada batubara tersebut. Batubara diekstraksi dengan menggunakan campuran pelarut diklorometana-metanol (93:7). Ekstrak yang diperoleh kemudian difraksinasi berdasarkan kepolarannya dengan metode Kromatografi Kolom. Analisa senyawa biomarka pada ekstrak menggunakan Kromatografi Gas - Spektrometer Massa (KG-SM). Senyawa biomarka yang dapat diidentifikasi pada batubara Bontang, Kalimantan Timur terdistribusi dalam fraksi polar, aromatik, alifatik, keton, alkohol, dan asam. Hasil analisa biomarka batubara Bontang, Kalimantan Timur memberikan beberapa informasi yaitu, batubara Bontang, Kalimantan Timur merupakan jenis batubara yang memiliki kematangan rendah (*immature*) berumur Miosen, bahan organik batubara berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi khususnya subfilum angyospermae famili dipterocarpaceae, dengan melibatkan aktifitas mikroba pada proses pemendaman batubara dalam kondisi lingkungan yang bersifat oksik.

Kata Kunci : batubara, biomarka, geokimia organik, Bontang

DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND POTENTIAL HYDROCARBON SOURCES OF BONTANG COAL, EAST KALIMANTAN

Student Name	: Titik Andriani
Reg. Number	: 1412 201 034
Supervisor	: 1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
	2. Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P., M.Si.

ABSTRACT

Coal has a different composition of organic materials with other coal. This difference is influenced by the characteristics and characteristic of coal. Characteristics and characteristic of coal related to the origin of the coal and learned through biomarka compound. Coal Bontang, East Kalimantan is coal contained in the Kutai Basin formations Pamaluan. Analysis of coal biomarka compound Bontang, East Kalimantan biomarka used to determine the distribution and origin of the formation of organic matter in the coal. Coal is extracted using a solvent mixture of dichloromethane-methanol (93: 7). The extract obtained is then fractionated by polarity with Chromatography Column. Analysis biomarka compounds in the extract using Gas Chromatography - Mass Spectrometer (GC-MS). Biomarka compounds that can be identified on coal Bontang, East Kalimantan distributed in the polar fraction, aromatic, aliphatic, ketones, alcohols and acids. Results of analysis of biomarka coal Bontang, East Kalimantan provide some information namely, coal Bontang, East Kalimantan is the type of coal that has a low maturity (Immature) Miocene, organic material coal derived from land plants high level especially subphylum angyospermae dipterocarpaceae, involving microbial activity in the process of coal burial in environmental conditions that are oksic.

Keywords: coal, biomarker, organic geochemistry, Bontang

ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Geokimia Organik	7
2.2 Batubara	7
2.3 Tahapan Evolusi dari Sumber Bahan Organik Berdasarkan	Waktu
Pengendepannya	8
2.4 Proses Pembentukan Batubara	9
2.4.1 Penggambutan (<i>Peatification</i>)	10
2.4.2 Pembatubaraan (Coalification)	11
2.5 Komponen Penyusun Batubara	12
2.6 Jenis-jenis Batubara	16
2.7 Sumber Daya Batubara	20
2.8 Geologi Batubara Kalimantan Timur	21
2.9 Batubara Bontang, Kalimantan Timur	23
2.10 Biomarka	24
2.11 Senyawa-senyawa Kimia Biomarka	26
2.11.1 Lignin	26
2.11.2 Hidrokarbon	27
2.11.3 Terpenoid (Isoprenois Asiklik)	28
2.11.4 Triterpenoid	

DAFTAR ISI

2.11.5 Sterana	32
2.11.6 Hidrokarbon Aromatik	32
2.11.7 Senyawa Alkohol	34
2.11.8 Senyawa Keton	35
2.11.9 Senyawa Asam Karboksilat	36
2.12 Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS)	37
2.13 Analisa Batubara	39
2.14 Ekstraksi Cair-Padat	39
2.15 Kromatografi	40
2.15.1 Kromatografi Lapis Tipis	40
2.15.2 Kromatografi Kolom	41
BAB III METODE PENELITIAN	43
3.1 Alat dan Bahan	43
3.1.1 Alat-alat	43
3.1.2 Bahan-bahan	43
3.2 Prosedur Penelitian	43
3.2.1 Persiapan Alat dan Bahan	43
3.2.2 Ekstraksi Batubara	44
3.2.3 Fraksinasi	45
3.2.3.1 Pemisahan Ekstrak Batubara	45
3.2.3.2 Fraksinasi Ekstrak Organik	46
3.2.3.3 Fraksinasi Ekstrak Fraksi Asam	46
3.2.3.4 Fraksinasi Ekstrak Fraksi Netral	46
3.2.3.5 Desulfurisasi Fraksi Aromatik	49
3.2.3.6 Degradasi Fraksi Polar Menggunakan Katalis RuCl ₃ .XH ₂ O	50
3.2.4 Analisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Masa (KG-SM)	50
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	51
4.1 Ekstraksi Batubara	51
4.2 Fraksinasi Ekstrak Organik Total	51
4.3 Pemisahan Fraksi netral	52

4.4 Degradasi Fraksi Makromolekul Polar Batubara Bontang, Kalimantan
Timur dengan RuCl ₃ .XH ₂ O
4.5 Identifikasi senyawa biomarka batubara Bontang, Kalimantan Timur53
4.6 Komposisi senyawa Biomarka fraksi alifatik batbara Bontang, Kalimantan
Timur
4.6.1 Senyawa n-alkana54
4.6.2 Senyawa Alkana Bercabang
4.6.3 Senyawa Seskuiterpen
4.6.4 Senyawa Hopanoid61
4.7 Komposisi senyawa Biomarka fraksi aromatik batubara Bontang,
Kalimantan Timur68
4.7.1. Senyawa Alkil Benzena
4.7.2. Senyawa Seskuiterpenoid70
4.7.3. Senyawa Sesterterpenoid77
4.7.4. Senyawa Triterpenoid
4.7.5 Senyawa Steroid
4.7.6. Senyawa Triterpenoid Pentasiklik Aromatik90
4.8 Komposisi senyawa Biomarka fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan
Timur
4.8.1. Senyawa 2-alkanon
4.8.2. Senyawa Fluoren-9-on
4.8.3. Senyawa Kolestan-3-on
4.9 Komposisi senyawa biomarka fraksi alkohol batubara Bontang, Kalimantan
7 Timur
4.10 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Monoester Batubara Bontang,
Kalimantan Timur
4.11 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Polar Batubara Bontang,
Kalimantan Timur
4.12 Aspek Geokimia Organik Batubara Batubara Bontang, Kalimantan Timur
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN
5.1 Kesimpulan

5.2 Saran	110
DAFTAR PUSTAKA	
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi Maseral pada Brown Coal (ICCP, 1975)	13
Tabel 2.2 Klasifikasi Maseral pada Hard Coal (ICCP, 1975)	14
Tabel 2.3 Kategori Batubara dan Nilai Kalori (Considine, 1977)	20
Tabel 2.4 Stratigrafi daerah Bontang dan sekitarnya (Sumaatmadja, 2002)	24
Tabel 2.5 Kelas penting biomarker dan sumber (Waples dan Machihara,1985)).26
Tabel 2.6 Beberapa daftar puncak dasar senyawa	39

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kimia Batubara	.15
Gambar 2.2	(a) Struktur Kimia Batubara Antrasit	.17
	(b) Bentuk Batubara Antrasit	.17
Gambar 2.3	(a) Struktur Kimia Batubara Bituminus	18
	(b) Bentuk Batubara Bituminus (Bryant, 2005)	.18
Gambar 2.4	(a) Struktur Kimia Batubara Subbituminus(b) Bentuk Batubara Subbituminus	.18 .18
Gambar 2.5	(a) Struktur Kimia Batubara Lignit	.19
	(b) Bentuk Batubara Lignit	19
Gambar 2.6	Fisiografi pulau Kalimantan	. 22
Gambar 2.7	Peta geologi kota Bontang, Kalimantan Timur	. 23
Gambar 2.8 S	Struktur Kimia Lignin	.26
Gambar 2.9 (Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)	. 38
Gambar 3.1	Preparasi plat KLTP	.44
Gambar 3.2	Lapisan kolom kromatografi	.45
Gambar 3.3	Rf fraksinasi KLTP fraksi netral	. 48
Gambar 3.4	Fraksinasi KLTP Fraksi Hidrokarbon	. 49
Gambar 4.1	Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bonta Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang melip temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100 (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan dital selama 10 menit.	ng, outi)°C han . 54
Gambar 4.2F	ragmentogram m/z 57 senyawa n-alkana fraksi hidrokarbom alifa batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi a yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit o ditahan selama 10 menit	atik alat 40- dan . 54
Gambar 4.3	Spektrum massa puncak C19 fraksi hidrokarbon alifatik batub Bontang, Kalimantan Timur	ara . 55
Gambar 4.4	Spektrum massa puncak C ₂₂ fraksi hidrokarbon alifatik batub Bontang, Kaliman Timur	ara Itan .55

Gambar 4.5 Spektrum massa puncak C ₂₉ fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.6 Spektrum massa puncak 1 fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.7 Spektrum massa puncak 2 fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.8 Jalur biogenesis pembentukan pristan dan fitan dengan fitol sebagai senyawa prekursor
Gambar 4.9Fragmentogram m/z 109 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa kadinan fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.11 Depolimerisasi Polikadinan
Gambar 4.12 Fragmentogram m/z 191 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.13 Spektrum massa puncak ke-1, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur 62
Gambar 4.14 Spektrum massa puncak ke-2, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur 62
Gambar 4.15 Skema Isomerisasi diploptena menjadi neohop-13(18)-ena 65
Gambar 4.16 Spektrum massa puncak ke-3, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur 66
Gambar 4.17 Spektrum massa puncak ke-4, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur 66
Gambar 4.18 Proses terbentuknya kelompok senyawa oleanena dari β-amirin pada tahap awal diagenesis
Gambar 4.19 Kromatogram total fraksi aromatik batubara batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.20 Fragmentogram m/z 119 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit

Gambar 4.21	Spektrum m/z 119 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.22	Spektrum m/z 105 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.23	Fragmentogram m/z 109 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.24	Spektrum massa puncak ke-1 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.25	Spektrum massa puncak ke-2 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.26	Fragmentogram m/z 159 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.27	7 Spektrum massa m/z 187 (puncak ke-1) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.28	8 Spektrum massa m/z 159 (puncak ke-2) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.29	Fragmentogram m/z 169 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.30	Spektrum massa m/z 169 pada puncak ke-1 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.31	Spektrum massa m/z 183 (puncak ke-2) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.32	Proses pembentukan senyawa alifatik dan aromatik seskuiterpenoida dari kerangka dasar kadinena atau kadinol pada tahap diagenesis
Gambar 4.33	Jalur pembentukan senyawa-senyawa seskuiterpenoid pada tahap diagenesis

Gambar 4.34 Fragmentogram m/z 123 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.35 Spektrum Massa Senyawa Des-A-lupan
Gambar 4.36 Spektrum massa senyawa des-A-urs (12)ena
Gambar 4.37 Spektrum massa senyawa des-A-triterpenoid-diena
Gambar 4.38 Fragmentogram m/z 292 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.39 Spektrum massa m/z 292 (puncak ke-1) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.40 Spektrum massa m/z 292 (puncak ke-2) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur
Gambar 4.41 Fragmentogram m/z 187 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan program temperatur oven 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), dan temperatur isotermal pada 100-290°C (4°C/menit)
Gambar 4.42Spektrum massa m/z 187 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.83
Gambar 4.43 Fragmentogram m/z 191+204 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit
Gambar 4.44 Spektrum massa senyawa Olean-18-ena
Gambar 4.45 Proses pembentukan senyawa oleanena pada tahap awal diagenesis
Gambar 4.46 Jalur aromatisasi senyawa triterpenoida (kerangka oleanana) dari prekursor β -amirin selama tahap diagenesis
Gambar 4.47 Spektrum massa senyawa $17\beta(H), 21\beta(H)$ -hopan
Gambar 4.48 Fragmentogram m/z 257 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C

(10°C/menit), 10 selama 10 menit.	00-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan
Gambar 4.49 Spektrum massa	ouncak ke-1
Gambar 4.50 Spektrum massa	- ouncak ke-2
Gambar 4.51Fragmentogram Bontang, Kalima meliputi tempera (10°C/menit), 10 selama 10 menit.	m/z 378 fraksi hidrokarbon aromatik batubara antan Timur dengan kondisi operasi alat yang tur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C 00-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan
Gambar 4.52 Spektrum mass Bontang, Kalimar	a m/z 145 fraksi hidrokarbon aromatik batubara ntan Timur90
Gambar 4.53 Kromatogram Timur dengan l program 40°C (4 290°C dengan laj	total fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100- u 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit91
Gambar 4.54 Fragmentogram n Timur dengan l program 40°C (290°C dengan laj	n/z 58 fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100- u 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit92
Gambar 4.55 Spektrum mas Kalimantan Timu	ssa m/z 58 fraksi keton batubara Bontang, 1r
Gambar 4.56 Reaksi penataan u	ulang McLaferty pada 2-alkanon93
Gambar 4.57 Reaksi pembentul	kan 2-alkanon dari alkana93
Gambar 4.58 Fragmentogram Kalimantan Tim temperatur prog (10°C/menit), 10 selama 10 menit.	m m/z 180 fraksi keton batubara Bontang, ur dengan kondisi operasi alat yang meliputi gram 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C 00-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan
Gambar 4.59 Spektrum massa s	senyawa fluoren-9-on94
Gambar 4.60 Fragmentogram Kalimantan Tim temperatur prog (10°C/menit), 10 selama 10 menit.	n m/z 231 fraksi keton batubara Bontang, ur dengan kondisi operasi alat yang meliputi gram 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C 00-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan
Gambar 4.61 Spektrum mas Kalimantan Timu	ssa m/z 231 fraksi keton batubara Bontang, 1r95

- Gambar 4.72 Reaksi pembentukan asam karboksilat dari alkana (Okoh, 2006)102
- Gambar 4.73Fragmentogramm/z74fraksipolarbatubaraBontang,Kalimantan Timur.104

Gambar 4.75Mekanisme reaksi pembentukan senyawa ester105

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Preparasi Sampel Batubara	
Lampiran 2 Pemisahan dengan Metode Kromatografi Kolom	1423
Lampiran 3 Pemisahan Fraksi Netral	1204
Lampiran 4 Pemisahan Fraksi Hidrokarbon	124
Lampiran 5 Degradasi Polar	1265
Lampiran 6 Fragmentasi Beberapa Senyawa	126

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Batubara adalah batuan sedimen organik yang terbentuk dari sisa tumbuhan yang membusuk dan terkumpul dalam suatu lokasi dengan kondisi banyak air (Sutarno, 2013). Kandungan batubara adalah karbon, hidrogen dan oksigen yang berasal dari pengendapan bahan organik sisa-sisa tumbuhan melalui proses pembatubaraan (Sukandarrumidi, 1995). Batubara merupakan salah satu sumber energi fosil selain minyak dan gas bumi. Batubara sebagai sumber energi karena batubara relatif lebih murah dibanding minyak bumi. Penggunaan batubara umumnya sebagai bahan bakar untuk memproduksi listrik dan panas melalui proses pembakaran. Sumber daya ini dipakai di hampir semua negara di dunia dan dengan jumlah konsumsi yang terus meningkat dari tahun ke tahun. Pertumbuhan produksi batu bara yang tercepat berada di Asia, sementara produksi batubara di Eropa menunjukkan mengalami penurunan sedangkan Cina dan India tetap menjadi produsen terbesar. Menurut World Coal Institute, 2009, salah satu negara di Asia yaitu Indonesia adalah negara penghasil batubara terbesar di dunia. Di Indonesia, penyebaran batubara berada di 19 provinsi. Batubara Nasional Indonesia memproduksi sekitar 90% dan Kalimantan Timur memproduksi batubara sekitar 51% (Nugroho, 2006). Pada tahun 2010 Kalimantan Timur diperkirakan memiliki cadangan batubara sebesar 51,92 MT (miliyar ton) (Geological Agency, 2010). Pembentukan batubara yang terdapat di Indonesia umumnya terjadi pada zaman Tersier. Batubara yang memiliki nilai ekonomi berada di Cekungan Tersier dan terletak di bagian barat Paparan Sunda (termasuk pulau Sumatra dan Kalimantan). Cekungan batubara terbesar dan terdalam terdapat di Cekungan Kutai, Kalimantan Timur. Cekungan Kutai merupakan Cekungan Tersier yang memiliki luas 60.000 km² dengan ketebalan mencapai 9000 meter (Daulay, 1994). Berdasarkan waktu pembentukannya cekungan ini dibagi menjadi beberapa formasi, yaitu formasi Belulu, Pamaluan, Balikpapan, Pulau Balang, dan Kampung Baru (Supriatna, dkk., 1995). Bontang merupakan salah satu wilayah deposit batubara yang terbentuk di cekungan Kutai pada formasi Pamaluan. Batubara yang terkandung pada formasi ini memiliki ciri fisik, hitam berkilat, dengan pecahan *concoidal* dan berlapis. Formasi ini mengandung batubara dengan nilai kalori sekitar 5800–7100 kkal/kg (Nugroho, 2006). Formasi Pamaluan tersusun oleh batu lempung dan serpih dengan sisipan napal, batu pasir dan batu gamping. Formasi ini terendapkan dilingkungan pengendapan laut dalam, ketebalan berkisar antara 1500 – 2500 m (Triono, 2011).

Berbagai metode fisika dan kimia telah digunakan untuk mempelajari lingkungan pengendapan yang dinamis dan proses pembatubaraan. Penerapan analisis petrografi secara luas dan adanya informasi yang bermanfaat terhadap lingkungan pengendapan batubara. Namun, kolaborasi pengetahuan dengan geokimia organik sangat dibutuhkan untuk mengelusidasi secara menyeluruh karakter batubara (Teichmuller, 1989). Geokimia organik merupakan ilmu yang mempelajari tentang bahan-bahan organik dalam geosfer terutama dalam batuan dan minyak bumi. Selain itu, geokimia organik juga berperan sebagai parameter organik terhadap komponen lipid, sulfur, dan pigmen organik lain dalam makhluk hidup (Didyk, dkk., 1978). Pengkajian geokimia organik berupa analisa tentang komposisi, asal usul, mekanisme pembentukan, cara pengendapan, dan distribusi bahan-bahan organik. Kajian geokimia organik suatu sampel geologi dilakukan berdasarkan karakter kimiawi senyawa biomarka (Durand, 2003; Killops dan Killops, 2005). Keragaman indikator geokimia organik yang luas mencerminkan keadaan lingkungan dan ekologi purba (paleoenvironmental dan paleoecological) (Tissot dan Walte, 1984; Peters dan Moldowan, 1993).

Pengkajian geokimia organik adalah kajian yang dilakukan berdasarkan perilaku senyawa penanda biologi (biomarka). Senyawa biomarka ini mempunyai ciri khas tertentu sehingga dapat memberikan informasi tentang sumber atau asal usul senyawa, kondisi lingkungan purba sedimen, zona fotik, anoksik, hipersalin, aktivitas mikroba, suhu permukaan bumi dan juga dapat melacak perubahan iklim masa lalu yang terekam dalam stratigrafi sedimen tersebut (Petersen dan Nytoft, 2005; Durand, 2003; Brocks dan Summons, 2004; Muri, dkk., 2004). Biomarka juga dapat diaplikasikan pada masukan gambut baru, yang dapat berperan sebagai analog lumpur pembentuk batubara (Bechtel, dkk., 2003). Lingkungan pengendapan yang berbeda dikarakterisasikan dengan perbedaan berbagai

organisme dan biomarka. Secara umum kelas-kelas organisme yang diketahui meliputi, bakteri, alga, alga laut, dan tumbuhan tingkat tinggi. Analisa kandungan biomarka telah dilakukan sejak lama diantaranya, yaitu untuk kandungan n-alkana batubara dari cekungan Liaohe menunjukkan dominasi utama dari C21– C33. Hal tersebut menjelaskan bahwa senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Tuo, dkk., 2003). Senyawa biomarka lainnya seperti, senyawa golongan diterpen trisiklik (pimaran (1), dehidroabietan (2) dan simonelit (3)) dan senyawa golongan diterpen tetrasiklik (misalnya, phyllocladane (4)) menjadi ciri khas batubara di Cekungan Liaohe, China (Tuo, dkk., 2003). Berikut bentuk struktur dari senyawa-senyawa tersebut:



Kandungan molekul hidrokarbon alifatik pada batubara muda di cekungan Krepoljin, Serbia didominasi oleh senyawa diterpen dan triterpen yang menunjukkan bahwa senyawa tersebut berasal dari tanaman Gymnospermae dan Angiospermae, serta diperoleh senyawa hopan yang menunjukkan adanya aktivitas mikroba pada lokasi tersebut (Devic. 2013). Senyawa hopana (5) menunjukkan in dikasi bahwa bahan organik berasal dari aktivitas bakteri (Amijaya, Schwarzbauer dan Littke, 2006).



Di Indonesia, beberapa penelitian tentang analisa geokimia bahan organik batubara dari beberapa daerah di Kalimantan Timur telah dilakukan sebelumnya. Widodo, dkk (2009) melakukan identifikasi sedimen Cekungan Kutai, yaitu batubara Embalut Miosen, Cekungan Kutai, Delta Mahakam, Kalimantan Timur, dan ditemukan dominasi senyawa kadalena dan turunan pisena pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara low rank sub-bituminus. Kandungan senyawa kadalena tersebut mengindikasikan adanya kontribusi dipterocarpaceae dan senyawa senyawa pisena mengindikasikan adanya kontribusi turunan Angiospermae pada vegetasi pembentukannya. Munifah (2009) melakukan penelusuran geokimia organik pada batubara low rank Samarinda, Kalimantan Timur yang menunjukkan teridentifikasinya senyawa n-alkana (C16-C35), alkana bercabang isoprenoid asiklik (pristan dan fitan), dan beberapa senyawa lainnya yang mengindikasikan adanya dominasi masukan bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Identifikasi Cekungan Kutai yang lain juga telah dilakukan seperti pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur dimana dilakukan analisa biomarka hidrokarbon batubara yang terbentuk pada lingkungan pengendapan yang bersifat oksik, dan teridentifikasi kandungan biomarka olean-12(13)-ena, olean-13(18)-ena, olean-18-ena, urs-12-ena, yang menunjukkan masukan tumbuhan tingkat tinggi. Selain itu juga teridentifikasi sebaran n-alkana C15 – C35, dengan karbon maksimum pada C31 yang didominasi oleh jumlah atom karbon ganjil terhadap genap yang mengindikasikan masukan bahan organik dari lapisan lilin tumbuhan tingkat tinggi (Yunitasari, 2014).

Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, dijelaskan bahwa batubara memiliki perbedaan komposisi dengan batubara lainnya di lapisan yang sama atau cekungan yang sama (Santoso dan Daulay, 2009). Tipe struktur hidrokarbon yang ditemukan pada bahan bakar fosil (batubara, minyak bumi) berhubungan dengan tahap-tahap degradasi dari masukan bahan organik tersebut selama pengendapan yang dipengaruhi oleh faktor lingkungan seperti temperatur, tekanan, kelembaban, dan aktivitas mikroba di dalam tanah (Petrov, dkk., 1985). Hal tersebut menjadikan perbedaan geologi mempengaruhi karakter batubara yang dihasilkan, sehingga batubara dengan peringkat maupun cekungan yang sama dapat memiliki karakter batubara yang berbeda. Pengetahuan tentang biomarka memiliki banyak manfaat seperti dapat digunakan untuk mengetahui tingkat kematangan, jenis bahan organik, senyawa asal pembentuk (prekursor), lingkungan pengendapan batubara.

1.2 Rumusan Masalah

Batubara Bontang merupakan salah satu sumber daya alam di wilayah Kalimantan Timur yang berpotensi sebagai sumber hidrokarbon. Batubara tersebut secara geokimia belum memiliki informasi untuk pengolahan tingkat lanjut, oleh karena itu analisa geokimia bahan organik kandungan batubara akan menjawab potensinya sebagai sumber hidrokarbon.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh data karakteristik batubara Bontang, Kalimantan Timur berdasarkan kajian geokimia bahan organik terhadap kandungan biomarka batubara, serta hubungannya dengan kondisi geologi batubara, sehingga diperoleh gambaran potensi batubara berdasarkan analisa geokimia bahan organik kandungan batubara untuk menjawab potensinya sebagai sumber hidrokarbon

1.4 Manfaat Penelitian

Beberapa manfaat penelitian ini antara lain:

- / Menambah refrensi ilmu pengetahuan di bidang geokimia organik
- / Memberikan informasi mengenai karakter batubara Kalimantan Timur
-) Mengetahui hubungan karakter geokimia organik dengan kondisi geologi dan tingkat kematangan batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Geokimia Organik

Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, geokimia organik merupakan ilmu pengetahuan yang sangat berkembang untuk saat ini. Geokimia organik adalah ilmu yang mempelajari bahan organik sedimenter berdasarkan proses terbentuknya, komposisi serta asal-usulnya pada batuan dan sedimen (Kvenvolden, 2008). Selain itu, geokimia Organik juga berperan sebagai parameter organik terhadap komponen lipid, sulfur dan pigmen organik lain dalam makhluk hidup (Didyk, dkk., 1978).

2.2 Batubara

Pembentukan batubara dimulai sejak *Carboniferous Period* (Periode Pembentukan Batubara) dikenal sebagai zaman batubara pertama yang berlangsung antara 360 juta sampai 290 juta tahun yang lalu (*World Coal Institute*, 2009). Proses pembentukan batubara memerlukan kondisi-kondisi tertentu dan hanya terjadi pada era-era tertentu sepanjang sejarah geologi. Zaman Karbon, kira-kira 340 juta tahun yang lalu adalah masa pembentukan batubara yang paling produktif dimana hampir seluruh deposit batubara (black coal) yang ekonomis di belahan bumi bagian utara terbentuk. Pada Zaman Permian, kira-kira 270 juta tahun yang lalu, juga terbentuk endapan-endapan batubara yang ekonomis di belahan bumi bagian selatan, seperti Australia, dan berlangsung terus hingga ke Zaman Tersier (70 - 13 juta tahun yang lalu) di berbagai belahan bumi lain (Krevelen ,1993).

Batubara adalah batuan organik yang terbentuk dari sisa-sisa tanaman yang membusuk kemudian mengalami humifikasi di daerah yang kondisinya tergenang air (rawa) (Speight, 2013). Batubara merupakan batuan sedimen (padatan) yang mudah terbakar, berwarna coklat sampai hitam yang mengalami proses fisika dan kimia selama jutaan tahun (Wolf, 1984). Proses pembentukan batubara ini sangat menentukan kualitas batubara. Hampir seluruh pembentuk batubara berasal dari tumbuhan. Secara umum sisa-sisa tumbuhan pembentuk batubara terdiri atas tumbuhan tingkat tinggi, rumput, *lycopods* (pakis dan lumut),

dan beberapa ribu spesies tanaman lainnya (Francis, 1961; Van Krevelen, 1961). Jenis-jenis tumbuhan pembentuk batubara dan umurnya menurut Diessel (1986) sebagai berikut :

- Alga, dari Zaman Pre-kambrium hingga Ordovisium dan bersel tunggal.
 Sangat sedikit endapan batubara dari berbagai periode ini.
- b. Silofita, dari Zaman Silur hingga Devon Tengah, merupakan turunan dari alga. Sedikit endapan batubara dari periode ini. *Pteridofita*, umur Devon atas hingga karbon atas. Materi utama pembentuk batubara berumur karbon di Eropa dan Amerika Utara. Tumbuhan tanpa bunga dan biji, berkembang biak dengan spora dan tumbuhan di iklim hangat.
- c. Gimnospermae, kurun waktu mulai dari Zaman Permian hingga Kapur Tengah. Tumbuhan heteroseksual, biji terbungkus dalam buah, semisal pinus, mengandung kadar getah (resin) tinggi. Jenis *Pteridospermae* seperti *gangamopteris* dan *glossopteris* adalah penyusun utama batubara Permian seperti di Australia, India dan Afrika. Angiospermae, dari Zaman Kapur Atas hingga kini. Jenis tumbuhan modern, buah yang menutupi biji, jantan dan betina dalam satu bunga, kurang bergetah dibanding gimnospermae sehingga secara umum kurang dapat terawetkan.

2.3 Tahapan Evolusi dari Sumber Bahan Organik Berdasarkan Waktu Pengendepannya

Dalam proses geokimia, bahan-bahan organik mengalami transformasi fisikakimia yang dikontrol oleh beberapa faktor, antara lain suhu, aktivitas biologikal pada permukaan, tekanan, dan berbagai jenis komposisi mineral anorganik. Komposisi mineral dan struktur batuan kemungkinan dipengaruhi oleh komposisi dan distribusi dari sumber bahan organik pada fasa kedalaman tertentu. Berdasarkan waktu pengendapannya, secara geologi tahapan evolusi dari sumber bahan organik dibagi beberapa tahapan, yaitu diagenesis, katagenesis dan metagenesis. Tahapan yang pertama adalah diagenesis. Pada tahapan diagenesis akan mempengaruhi hasil utama yang terjadi sebelum pengendapan dimana kondisi suhu dan tekanan relatif rendah selama tahap awal penguburan. Bahanbahan organik akan mengalami transformasi dengan bantuan katalis selama tahap diagenesis. Pada saat diagenesis, kedalaman penguburan akan mengalami peningkatan dan endapan yang terbentuk mengalami pemadatan. Adanya peningkatan temperatur selama proses tersebut maka kadar air akan mengalami penurunan dan kenaikan temperatur juga akan membatasi aktivitas biologis selama pengendapan. Sedangkan energi panas akan memutuskan ikatan-ikatan kimia (Killops dan Killops, 1988). Adanya molekul-molekul kecil seperti CO₂, H₂O dan beberapa molekul hetero atom lainnya menandakan terjadinya polikondensasi konstituen organik menjadi geopolimer (kerogen) oleh aktivitas mikrobial pada tahap ini. Selain itu bahan humat yang telah mati akan menjadi konstituen yang lebih sederhana dengan bantuan mikrobakteri sebagai agen transformasi hingga terbentuk batubara coklat (lignit dan sub-bituminus), serta yang paling penting adalah terbentuknya gas metan. Pada tahap akhir diagenesis, kandungan asam humat pada sedimen menurun, dan hampir semua kandungan gugus karboksil pada senyawa-senyawa organik telah dilepaskan. Pada endapan batubara terjadi transformasi dari batubara coklat menjadi hard coal yang memiliki nilai vitrinit reflaktan 0,5% (Tissot dan Welte, 1984).

Tahapan kedua adalah tahap katagenesis . Perubahan termal bahan organik terjadi pada tahap ini. Perbedaan antara diagenesis dan catagenesis tidak terlalu signifikan. Bakteri termofilik dan *hyperthermophilic* akan aktif pada suhu yang relatif tinggi dan bahan organik akan selalu aktif dalam jangka panjang di geosfer tahap awal katagenesis (Killops dan Killops, 1988). Perubahan bahan organik saat sedimentasi terjadi dengan meningkatnya penguburan dan temperatur umumnya disebut pematangan. Tahapan yang terakhir adalah metagenesis. Tahap ini terjadi di kedalaman 6000 m dengan kondisi suhu yang sangat tinggi (> 150 °C) akibat pengaruh hidrotermal dan magma dari dalam perut bumi. Batubara bertransformasi hingga terbentuk batubara metaantrasit yang memiliki nilai (vitrinit reflaktan) 4.0%. Pada tahap akhir metagenesis dihasilkan residu karbon (grafit) dan gas metana (CH₄) (Tissot dan Welte, 1984).

2.4 Proses Pembentukan Batubara

Proses ini melibatkan perubahan dari sisa tumbuhan yang tergantung pada keadaan waktu geologi dan kondisi lokal. Beberapa tahapan penting yang harus

dilewati sisa tumbuhan agar menjadi batubara. Tahapan pertama adalah terbentuknya gambut (*peatification*) yang merupakan proses mikrobial dan perubahan kimia (*biochemical coalification*). Selanjutnya adalah proses-proses yang terdiri dari perubahan struktur kimia dan fisika pada endapan pembentuk batubara (*geochemical coalification*) karena pengaruh suhu, tekanan dan waktu.

2.4.1 Penggambutan (*Peatification*)

Gambut merupakan batuan sedimen organik (tidak padat) yang mudah terbakar dan berasal dari sisa-sisa tumbuhan yang tumbang dan mati di permukaan tanah. Selanjutnya sisa-sisa tumbuhan tersebut mengalami proses pembusukan dan penghancuran yang sempurna sehingga setelah beberapa waktu kemudian tidak terlihat lagi bentuk asalnya. Pembusukan dan penghancuran tersebut merupan proses oksidasi yang disebabkan oleh adanya oksigen dan aktivitas bakteri atau jasad renik lainnya. Jika tumbuhan di suatu rawa yang dicirikan dengan kandungan oksigen yang sangat rendah sehingga tidak memungkinkan bakteri aerob hidup, maka sisa tumbuhan tersebut tidak mengalami proses pembusukan dan penghancuran yang sempurna sehingga tidak akan terjadi proses oksidasi yang sempurna. Pada kondisi tersebut hanya bakteribakteri anaerob saja yang berfungsi melakukan proses dekomposisi yang kemudian membentuk gambut (peat). Daerah yang ideal untuk pembentukan gambut misalnya rawa, delta sungai, danau dangkal atau daerah dalam kondisi tertutup udara. Gambut bersifat porous, tidak padat dan umumnya masih memperlihatkan struktur tumbuhan asli, kandungan airnya lebih besar 75% (berat) dan komposisi mineralnya kurang dari 50% (dalam keadaan kering). Menurut Bend (1992), ada beberapa faktor yang mempengaruhi terbentuknya gambut, yaitu :

- 1. Evolusi tumbuhan
- 2. Iklim
- 3. Geografi dan tektonik daerah

Syarat terbentuknya formasi batubara antara lain, kenaikan muka air tanah lambat, perlindungan rawa terhadap pantai atau sungai serta energi relief rendah. Jika muka air tanah terlalu cepat naik (atau penurunan dasar rawa cepat) maka kondisi akan menjadi limnic atau bahkan akan terjadi endapan marin. Sebaliknya kalau terlalu lambat, maka sisa tumbuhan yang terendapkan akan teroksidasi dan tererosi. Terjadinya kesetimbangan antara penurunan cekungan / land-subsidance dan kecepatan penumpukan sisa tumbuhan (kesetimbangan bioteknik) yang stabil akan menghasilkan gambut yang tebal (C.F.K Diessel, 1992)

Lingkungan tempat terbentuknya rawa gambut umumnya merupakan tempat yang mengalami depres lambat dengan sedkit sekali atau bahkan tidak ada penambahan material dari luar. Pada kondisi tersebut muka air tanah terus mengikuti perkembangan akumulasi gambut dan mempertahankan tingkat kejenuhannya. Kejenuhan tersebut dapat mencapai 90% dan kandungan air menurun drastis hingga 60% pada saat terbentuknya brown-coal. Sebagian besar lingkungan yang memenuhi kondisi tersebut merupakan topogenic low moor. Hanya pada beberapa tempat yang mempunyai curah hujan sangat tinggi dan dapat terbentuk rawa gambut ombrogenik (high moor) (C.F.K Diessel, 1992).

2.4.2 Pembatubaraan (Coalification)

Pembentukan batubara (*coalification*) pada tahap diagenesis, dimulai dengan terjadinya kenaikan suhu, tekanan, dan lamanya pemendaman. Pada tahap ini gambut akan berubah menjadi batubara muda (*lignite*), kemudian menjadi batubara yang lebih keras (bituminus dan antrasit) pada awal tahap diagenesis hingga ketagenesis (Vu dkk., 2005).

Pada proses pembentukan gambut dapat berhenti karena beberapa proses alam seperti, adanya penurunan dasar cekungan dalama waktu yang singkat. Jika lapisan gambut yang telah terbentuk kemudian ditutupi oleh lapisan sedimen, maka tidak ada lagi bahan anaerob, atau oksigen yang dapat mengoksidasi maka lapisan sedimen. Tekanan terhadap lapisan gambut akan meningkat dengan bertambah tebalnya lapisan sedimen. Tekanan yang bertambah besar pada proses pembatubaraan akan mengakibatkan menurunnya porositas dan meningkatnya anisotropi. Porositas dapat dilihat dari kandungan airnya yang menurun secara cepat selama proses perubahan gambut menjadi brown coal. Hal ini memberi indikasi bahwa masih terjadi proses kompaksi. Proses pembatubaraan terutama dikontrol oleh kenaikan temperatur, tekanan, dan waktu. Pengaruh temperatur dan tekanan dipercayai sebagai faktor yang sangat dominan karena sering ditemukan lapisan batubara high-rank (antrasit) yang berdekatan dengan intrusi batuan beku sehingga terjadi kontak metamorfosme. Kenaikan peringkat batubara juga dapat disebabkan karena bertambahnya kedalaman. Sementara bila tekanan makin tinggi, maka proses pembatubaraan makin cepat, terutama di daerah lipatan dan patahan.

2.5 Komponen Penyusun Batubara

Batubara adalah suatu endapan yang tersusun dari bahan organik (organic) dan bukan organik (inorganic). Bahan organik berasal dari sisa tumbuhtumbuhan yang telah mengalami berbagai tingkat pembusukan (decomposition) dan perubahan sifat-sifat fisik serta kimia baik sebelum maupun sesudah tertutup oleh endapan lain di atasnya. Bahan-bahan bukan organik terdiri dari bermacammacam mineral (*mineral matters*) terutama mineral-mineral lempung, karbonat, sulfida, silikat, dan beberapa mineral lainnya. Secara optik bahan-bahan organik pembentuk batubara disebut maseral (maceral). Maseral pada batubara analog dengan mineral pada batuan atau bagian terkecil dari batubara yang bisa teramati dengan mikroskop (Widodo, dkk., 2012). Kandungan maseral yang berbeda-beda dari batubara dapat memberikan informasi tentang asal-usul, pematangan batubara, dan sifat umum lainnya. Secara umum batubara terdiri dari 3 (tiga) bagian utama, yaitu : material organik (pure coal), material inorganik dan lengas (moisture). Porsi organik terdiri dari fixed carbondan volatile organic matter, sedangkan bagian anorganik didominasi oleh mineral matter. Ketiga bagian batubara tersebut sebagian berasal dari unsur – unsur penyusun tumbuhan asalnya yang telah mengalami proses fisika dan kimia sejak pengendapannya serta selebihnya berasal dari sumber luar yang tercampur dalam proses pembatubaraan. Material organik pembentuk batubara disebut maseral dan dapat dianalogikan dengan mineral pada batuan atau bagian terkecil dari batubara yang bisa teramati dengan mikroskop (Speight, 2013). Maseral – maseral ini dikelompokkan menjadi 3 (tiga) kelompok utama, yaitu :

- vitrinit / huminit, berada di dalam batubara sub-bituminus yang berasal dari jaringan kayu;
- 2) liptinit, berasal dari resin dan lilin tanaman.
- 3) inertinit, berasal dari dinding sel tanaman yang mengalami reaksi biokimia.

Pengelompokan maseral ini ditentukan pada kenampakan optis di bawah mikroskop berdasarkan perbedaan morfologi, ukuran, relief, struktur dalam, komposisi kimia, warna pantulan, intensitas refleksi dan tingkat pembatubaraan (Speight, 2013). Menurut ICCP (1975), maseral dapat diklasifikasikan pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.2.

Grup Maseral	Maseral	Tipe Maseral
Humit	Textinit	
	Ulminit	Texto Luminat
		Eu-Ulminit
	Attrinit	
	Densinit	
	Gelinit	Porigelinit
		Levigelinit
	Corporurinit	Phlobophinit
		Pseudophinit
Liptinit	Sporinit	
	Cutinit	
	Resinit	
	Suberinit	
	Alginit	
	Liptodutrinit	
	Chloriphylinnit	

Tabel 2.1 Klasifikasi Maseral pada Brown Coal (ICCP, 1975)

Grup Maseral	Maseral	Tipe Maseral
Inertinit	Fusinit	
	Semi Fusinit	
	Macrinit	
	Scerotinit	
	Inertodotrinit	

Tabel 2.2 Klasifikasi Maseral pada Hard Coal (ICCP, 1975)

Grup Maseral	Maseral	Tipe Maseral
Vitrinit	Telinit	
	Collinit	Telicolnit
		Gelocolinit
		Desmocolinit
		Corpollinit
	Vitrodetrinit	
Liptinit	Sporinit	
	Cutinit	
	Resinit	
	Suterinit	
	Alginit	
	Bituminit	
	Fluorinit	
	Exsudatinit	
	Chlorophyllnit	
	Liptodtrinit	
Inertinit	Fusinit	
	Semi Fusinit	
	Macrinit	
	Scelerotinit	
	Inertodotrinit	1
	Micrinit	1

Perbedaan komponen dalam batubara mempengaruhi sifat-sifat maupun kandungan kalor batubara yang akhirnya akan sangat berpengaruh terhadap penggunaan batubara sebagai sumber energi alternatif. Sebagai contoh, Kandungan oksigen berasal dari karboksil, keton, hidroksil (fenolat dan alkohol) dan gugus metoksi. Distribusi gugus fungsi tersebut tergantung pada jenis tingkatan batubara. Nitrogen ditemukan dalam bentuk amina dan cincin aromatik seperti piridil. Sedangkan sulfur ditemukan dalam bentuk thiol, sulfida dan cincin aromatik seperti thiopen (Killops dan Killops, 1993; Huo dkk., 1998; Walker dan Mastalerz, 2004). Struktur kimia batubara ditunjukkan pada Gambar 2.1. Talla, dkk (2013) menjelaskan bahwa batubara peringkat rendah mudah dicairkan karena rasio H/C lebih tinggi dan strukturnya tersusun oleh ikatan-ikatan lemah yang mudah putus serta mengandung lebih banyak grup maseral yang mudah cair seperti vitrinit dan liptinit. Perbandingan antara atom C dan H dapat menunjukkan kematangan dari batubara. Hal tersebut juga dijelaskan melalui analisa gugus fungsi dengan FT-IR pada batubara low rank oleh Amijaya dan Littke (2005) dimana perbandingan CH₂/CH₃ yang lebih tinggi menunjukkan bahwa hidrokarbon tersebut berasal dari maseral liptinit yaitu alifatik rantai panjang dan tidak bercabang.



Gambar 2.1 Struktur Kimia Batubara

2.6 Jenis-jenis Batubara

Mempelajari komposisi petrologi dari batubara dapat mengetahui komponen organik dan anorganik pembentuk batubara. Pertama kali dilakukan analisa petrologi dengan menggunakan sayatan tipis untuk mengidentifikasi jenis tumbuhan pembentuk batubara, kemudian menggunakan analisa dengan mikroskop. Teknik baru dari ilmu petrologi batubara yaitu dengan pengukuran refleksi maceral. Maceral adalah bahan-bahan organik penyusun batubara yang berasal dari sisa tumbuhan yang tersimpan dalam suatu batuan atau sedimen. Kandungan maceral yang berbeda-beda dari batubara dapat memberikan informasi tentang asal-usul, pematangan batubara, dan sifat umum lainnya. Batubara biasanya dikelompokkan menjadi dua, yaitu humik dan sapropelik. Batubara humik berasal dari sisa-sisa jaringan tanaman dengan kandungan organik utamanya dari maceral vitrinit yang diperoleh dari humifikasi jaringan kayu dan berwarna coklat gelap. Sedangkan batubara sapropelik terbentuk dari lumpur-lumpur organik yang berada di perairan dangkal dengan sedikit kandungan oksigen (Killops dan Killops, 1993; Sukandarrumidi, 1995).

Sebagian besar batubara diklasifikasikan berdasarkan kandungan nilai karbon dan jumlah energi. Semakin besar nilai karbon maka semakin tinggi peringkat keefektifan batubara tersebut dan semakin tinggi pula jumlah energinya. Selain itu, faktor tumbuhan purba yang jenisnya berbeda-beda sesuai dengan zaman geologi dan lokasi tempat tumbuh dan berkembangnya, ditambah dengan lokasi pengendapan (sedimentasi) tumbuhan, pengaruh tekanan batuan dan panas bumi serta perubahan geologi yang berlangsung akan menyebabkan terbentuknya batubara yang jenisnya bermacam-macam (Speight, 1994). Berdasarkan hal tersebut, maka batubara diklasifikasikan sebagai berikut :

a. Batubara Antrasit

Batubara antrasit merupakan batubara dengan peringkat tertinggi dibandingkan jenis batubara lainnya dimana batubara ini memiliki bentuk yang keras dan mengkilap seperti Gambar 2.2 (Speight, 2013). Batubara antrasit telah mengalami pematangan yang sempurna, dengan kandungan karbon yang stabil dan butiran batu yang keras dan kompak. Batubara antrasit memiliki kadar kalor yang tinggi dibanding dengan jenis batubara yang lainnya, dan kandungan volatile

matter yang rendah (Montgomery, 1987; Killops dan Killops, 1993). Batubara ini berwarna hitam dan menyerupai metal, batubara ini biasanya dikenal sebagai batubara hitam serta memiliki kandungan karbon terbesar antara 92-98% (Logan, 2008). Apabila batubara antrasit dibakar perlahan-lahan akan menghasilkan api biru pucat dan dapat digunakan terutama sebagai bahan bakar rumah tangga (Speight, 2013).



Gambar 2.2 (a) Struktur Kimia Batubara Antrasit (Schumacher,1997), (b) Bentuk Batubara Antrasit (Bryant, 2005)

b. Batubara Bituminous

Batubara bituminous merupakan batubara yang relatif mudah terbakar dengan nyala berasap. Batubara bituminous ditandai dengan kelebihan asap dan jelaga dan jenis batubara ini keberadaannya sangat melimpah (Speight, 2013). Kandungan karbon pada jenis batubara ini lebih tinggi, yaitu berkisar 85%, tetapi kandungan oksigennya menurun hingga 5.6%. Hal tersebut menandakan batubara mulai mencapai tahap pematangan (Killops dan Killops, 1993). Batubara ini ini termasuk dalam kategori batubara bertingkat tinggi yang berwarna hitam sedikit kecoklatan, mempunyai volatilitas 15-20%. Nama lainnya batubara lunak (Logan, 2008).



Gambar 2.3 (a) Struktur Kimia Batubara Bituminus (Schumacher,1997) (b) Bentuk Batubara Bituminus (Bryant, 2005)

c. Batubara sub-bituminus

Batubara sub-bituminus merupakan batubara yang sering disebut lignit hitam. Lignit merupakan batubara dengan peringkat terendah pada skala metamorf. Hal ini dapat dilihat dari variasi dalam warnanya, yaitu dari coklat sampai coklathitam dan sering dianggap sebagai antara gambut dan batubara sub-bituminus (Speight, 2013). Batubara ini memiliki kandungan air yang lebih rendah dari pada batubara coklat (brown coal) dengan karbon yang tinggi, kandungan kalorinya sekitar 4600-7300 kal/kg (Logan, 2008).



Gambar 2.4 (a) Struktur Kimia Batubara Subbituminus (Schumacher,1997), (b) Bentuk Batubara Subbituminus (Bryant, 2005)

d. Lignit

Batubara jenis lignit sering dibedakan dari batubara sub-bituminus yang memiliki kandungan karbon yang lebih rendah dan kadar air yang lebih tinggi (Speight,
2013). Kandungan energi batubara ini dibawah 4.600 kal/kg. Nama lainnya adalah brown coal (batubara coklat) karena memiliki warna kecoklatan, seperti gambar 2.5. Kandungan karbon dan kadar kalornya masih rendah karena bahan-bahan yang mudah menguap (volatile metter) masih relatif tinggi, yaitu kadar karbonnya sekitar 65% dan oksigen 28,5% Kadar air yang tinggi dari batubara ini menyebabkan strukturnya yang paling mudah hancur jika dibandingkan dengan batubara jenis lainnya (Logan, 2008).



Gambar 2.5 (a) Struktur Kimia Batubara Lignit (Schumacher,1997), (b) Bentuk Batubara Lignit (Bryant, 2005)

Dari keempat jenis batubara tersebut, masing-masing memiliki kualitas yang berbeda. Lignit merupakan golongan yang paling rendah, karena kadar airnya yang sangat tinggi harga lignit pun sangat murah. Oleh karena itu, untuk pengolahan batubara menjadi energi alternatif, jenis yang banyak dipakai adalah lignit karena *cost effective* (Speight, 1994).

Berikut adalah pengklasifikasian batubara berdasarkan nilai kalori, kandungan air, dan kandungan karbon seperti pada tabel 2.3.

No	Kategori	H ₂ O(%)	C (%)	Kalori (kcal/kg)
1.	Lignite	43,4	37,8	4.113
2.	Sub-bituminous	23,4	42,4	5.403
3.	Low Volatile Subbituminous	11,6	47	7.159
4.	Medium Volatile Sub-bituminous	5	54,2	7.715
5.	High Volatile Subbituminous	3,2	64,6	8.427
6.	Sub-anthracite	6	83,8	8.271
7.	Anthracite	3,2	95,6	8.027

 Tabel 2.3 Kategori Batubara dan Nilai Kalori (Considine, 1977)

2.7 Sumber Daya Batubara

Batubara merupakan salah satu sumber energi yang penting bagi dunia. Batubara merupakan sumber energi alternatif yang sangat berperan dalam meningkatkan laju pembangunan dan pertumbuhan ekonomi. Dengan ketersediaan cadangan yang berlimpah, terjangkau dan tersebar secara geografis, batubara memainkan peran vital di dunia sementara pasokan yang dapat diandalkan dari energi yang terjangkau merupakan hal penting bagi perkembangan dunia. Batubara akan terus memainkan peran vital dalam membangkitkan listrik dunia – sementar batu bara memasok 39% dari listrik dunia, angka ini hanya akan turun satu angka persentase dalam waktu tiga dekade ke depan. Batubara digunakan sebagai pembangkit listrik guna menghasilkan listrik hampir 40% di seluruh dunia. Di beberapa negara angka-angka ini jauh lebih tinggi, seperti Polandia menggunakan batu bara lebih dari 94% untuk pembangkit listrik; Afrika Selatan 92%; Cina 77%; dan Australia 76%. Batu bara mengalami pertumbuhan yang paling cepat di dunia di tahun-tahun belakangan ini - lebih cepat daripada gas, minyak, nuklir, air dansumber daya pengganti. Selain itu, Batubara juga sebagai bahan bakar utama bagi produksi baja dan semen, serta kegiatan-kegiatan industri lainnya (World Coal Institute, 2009).

Dengan meningkatnya harga batubara di pasar domestik maupun mancanegara pada beberapa tahun terakhir ini, maka berbagai upaya telah dilakukan oleh berbagai pihak untuk mengeksploitasi dan memanfaatkan batubara di beberapa wilayah Indonesia yang dianggap prospek. Di Indonesia potensi

sumberdaya batubara sangat melimpah, terutama di Pulau Kalimantan dan Pulau Sumatera, sedangkan di daerah lainnya dapat dijumpai batubara walaupun dalam jumlah kecil dan belum dapat ditentukan keekonomisannya, seperti di Jawa Barat, JawaTengah, Papua, dan Sulawesi. Di Indonesia, batubara merupakan bahan bakar utama selain solar (diesel fuel) yang telah umum digunakan pada banyak industri, dari segi ekonomis batu bara jauh lebih hemat dibandingkan solar. Dari segi kuantitas batubara merupakan cadangan energi fosil terpenting bagi Indonesia. Jumlahnya sangat berlimpah, mencapai puluhan milyar ton. Jumlah ini cukup untuk memasok kebutuhan energi listrik hingga ratusan tahun ke depan. Namun, Indonesia tidak mungkin membakar habis batubara dan mengubahnya menjadi energis listrik melalui PLTU. Selain itu, polutan yang dihasilkan, seperti CO₂, SO₂, NOx dan CxHy dapat mengganggu lingkungan sehingga cara ini dinilai kurang efisien dan kurang memberi nilai yang tinggi. Batubara sebaiknya tidak langsung dibakar, akan lebih efisien jika dikonversi menjadi migas sintetis, atau bahan petrokimia lain yang bernilai ekonomi tinggi. Dua cara yang dipertimbangkan dalam hal ini adalah liquefaction (pencairan) dan gasification (penyubliman) batu bara. Membakar batu bara secara langsung (direct burning) telah dikembangkan teknologinya secara kontinyu, yang bertujuan untuk mencapai efisiensi pembakaran yang maksimum, cara-cara pembakaran langsung seperti: fixed grate, chain rate, fluidized bed, Universitas Sumatera *Utarapulverized* dan lain-lain (Sukandarrumidi,2006)

2.8 Geologi Batubara Kalimantan Timur

Secara umum, Indonesia memiliki batubara yang bernilai ekonomis. Batubara tersebut dapat di kelompokkan sebagai batubara berumur Eosen atau sekitar Tersier bawah (kira-kira 45 juta tahun yang lalu) dan batubara berumur Miosen atau sekitar Tersier Atas (kira-kira 20 juta tahun yang lalu) menurut skala geologi. Batubara ini terletak di bagian barat Paparan Sunda termasuk pulau Sumatra dan Kalimantan (Sutarno, 2013). Salah satu cekungan besar di Indonesia yang memiliki cadangan sumber daya batubara potensial adalah Kalimantan (Davis dkk., 2007). Van Bammelen (1949) mengelompokkan fisiografi Pulau Kalimantan menjadi 5 bagian, yaitu Cekungan Kutai, Tinggian Kuching, Blok *Schwaner*,

Cekungan Pasir Selatan dan Blok *Paternosfer*. Cekungan Kutai adalah salah satu cekungan batubara terbesar di Kalimantan memiliki batubara dengan kandungan panas tinggi (*High rank*) yaitu sekitar 5800–7100 kkal/kg (Nugroho, 2006; Supriatna dkk., 1995)



Gambar 2.6 Fisiografi pulau Kalimantan (Jati, 2011)

Pengisian pada cekungan ini berlangsung sejak Eosen hingga Meosen Tengah. Pengangkatan Pegunungan Meratus mengakibatkan cekungan ini terpisah menjadi tiga bagian, yaitu Cekungan Barito di sebelah Barat dan Cekungan Pasir disebelah Timur Pegunungan Meratus, serta Cekungan Kutai disebelah Utaranya. Proses sedimentasi dalam cekungan Kutai berlangsung secara kontinu selama Tersier hingga sekarang. Secara litologi, hampir semua pengisi cekungan kutai mengandung klastika halus yang terdiri dari batu pasir kuarsa, batu lempung, batu lanau, dan sisipan batu gamping (Fatimah, 2006). Cekungan kutai dapat dibagi menjadi beberapa formasi, yaitu formasi Tanjung, Formasi Pamaluan, Formasi Pulubalang, Formasi Balikpapan, dan Formasi Kampung Baru. Kelima Formasi tersebut mengandung batubara, terutama Formasi Tanjung dan Formasi balikpapan (Jati, 2011).

2.9 Batubara Bontang, Kalimantan Timur

Batubara yang digunakan pada penelitian ini adalah batubara berasal dari Bontang, Kalimantan Timur. Secara astronomis, Kota Bontang berada dalam posisi 117° 23' - 117 ° 38' Bujur Timur, serta 0 ° 01' - 0 ° 14' Lintang Utara. Wilayah Kota Bontang didominasi oleh permukaan tanah yang datar, landai, dan sedikit berbukit dengan ketinggian antara 0 - 106 m di atas permukaan laut, dengan kemiringan lereng sebagian besar antara 2-40% dengan luas 7.211 Ha.



Gambar 2.7 Peta geologi kota Bontang, Kalimantan Timur (Sukardi, dkk., 1995)

Berdasarkan peta geologi, batubara Bontang termasuk dalam Cekungan Kutai dan telah diketahui bahwa wilayah Bontang umumnya ditutupi oleh Formasi Pamaluan, Formasi Pulubalang, Formasi Bebulu, Formasi Balikpapan, Formasi Kampung Baru dan Endapan Aluvial (tabel 2.4). Pengisian ini berlangsung sejak Eosen hingga Miosen Tengah. Keempat formasi ini bersifat pembawa batubara dalam Cekungan Kutai.

UMUR		LITO	D GI KETERANGAN		LINGKUNGAN PENGENDAPAN	
ĸ	HOLOSEN PLISTOSEN T PLIOSEN		Qa	ALUVIAL (Cia), berupa lempung dan lanau, pasir dan kerikil, merupakan endapan pantai dan sungal.		Sungai
UARTER			Трив	FORMASI KAMPUNGBARU (Tpikb) terdiri dari lempun pasiran, batupasir dengan sisipan batubara dan tut, setempat mengandung lapisan tipis oxida besi dan timonit.	500-800	Delta - Laut Dangkal
T	M	Akhir	Tmbp	FORMASI BALIKPAPAN (Tmbp) terdiri dari pasir lepas, tempung, tanau, tuf dan batubara, struktur silang situr dan perartan, setempat sisipan batubara dengan ketebatan 20-40cm.	2000	Muka daratan + Delta
R	o s	Tengah	Tmpb	FORMASI PULUBALANG (Tmpb) terdiri dari perselingan batupasir dengan batulempung dan batulanau, selempat sisipan tipis lignit, batugamping atau batupasir gampingan.		Pro delta
I E R	N	Awai	Tmp	FORMAS/ BEBULU (Tmbe) terdiri batugamping dengan sisipan batulampung, batulanau, batupasir dan napal. FORMASI PEMALUAN (Tmp) terdiri batulempung dengan sisipan napal, batupasir dan batubara, kearah batub carantenan		Neritik (dangkal - dalam)

Tabel 2.4 Stratigrafi daerah Bontang dan sekitarnya (Sumaatmadja, 2002)

2.10 Biomarka

Biological markers (biomarka) adalah fosil molekul yang kompleks yang dari organisme hidup. Biomarka dapat dijumpai baik di dalam minyak maupun bitumen batuan induk sehingga biomarka dapat digunakan untuk menghubungkan 2 (dua) korelasi serta menginterpretasikan karakeristik batuan induk minyak bumi jika hanya minyak yang tersedia. Biomarka menyediakan

informasi material organik di dalam batuan induk, kondisi lingkungan selama pengendapan dan penimbunan (diagenesis), kematangan termal yang dialami oleh batuan atau minyak (catagenesis), derajat bidegradasi, beberapa aspek litologi batuan induk dan umur (Peters dan Moldowan, 1993). Senyawa biomarka terdistribusi secara luas, seperti didalam minyak mentah, batubara, dan kerogen saat sedimentasi senyawa organik. Secara struktural, senyawa biomarka merupakan senyawa yang dikaitkan dengan senyawa yang terbentuk secara alami dalam tumbuhan dan binatang. Senyawa turunan yang secara alami mengalami reaksi dibawah permukaan tanah, seperti reaksi reduksi dan aromatisasi dimana kerangka dasar dari karbon dibiarkan tetap utuh tetapi masih seperti biomarka yang ada dalam minyak mentah, batubara dan kerogen (Strachan, dkk., 1988).

Parameter geokimia biomarker dan nonbiomarker sangat baik jika digunakan bersama-sama untuk mengembangkan interpretasi geologi yang dapat dipercaya untuk membantu menyelesaikan permasalahan eksplorasi. Sebelum biomarker digunakan, sampel minyak dan batuan dianalisis menggunakan parameter nonbiomarker. Kelebihan parameter biomarker adalah menyediakan informasi secara rinci yang dibutuhkan untuk menjawab pertanyaan eksplorasi pada sumber, lingkungan pengendapan, kematangan termal dan biodegradasi minyak, daripada menggunakan analisis individu dari parameter nonbiomarker (Peters dan Moldowan, 1993). Lingkungan pengendapan yang berbeda dikarakterisasikan dengan melihat perbedaan kumpulan-kumpulan organisme dan biomarka. Secara umum kelas-kelas organisme yang dikenal antara lain bakteri, alga, alga laut dan tumbuhan tingkat tinggi. Sebagai contoh, beberapa batuan dan minyak yang berhubungan mengandung botryococcane, biomarker yang dihasilkan oleh lakustrin (Gelpi, dkk., 1970; Moldowan, dkk., 1985), alga Botryococcus brauni. Botryococcus merupakan organisme yang berkembang hanya di daerah lakustrin (Gelpi, dkk., 1970; Moldowan, dkk., 1985). Biomarka juga sering ditemukan dalam batubara, seperti n-alkana (berasal dari tumbuhan, bakteri, dan alga), hidrokarbon diterpen (berasal dari tumbuhan dan mikro organisme), α-siklik isoprenoid (berasal dari klorofil dan alga), steran (berasal dari organisme eukariot), dan triterpen (Starchan, dkk., 1988). Tabel berikut adalah kelasa biomarka beserta sumbernya :

Tabel 2.5 Kelas penting biomarker dan sumber (Waples dan
Machihara,1985)

Biomarker	Sumber
Normal-Alkana (> C22)	Lilin tumbuhan darat
Normal-Alkana (< C22)	Lipid Alga
Isoprenoid (< C20)	Berbagai macam klorofil
Isoprenoid (> C20)	Lipid atau klorofil dari alga hipersalin
Triterpana	Triterpenoid bakteri
Steranan	Steroid

2.11 Senyawa-senyawa Kimia Biomarka

2.11.1 Lignin

Lignin merupakan salah satu zat yang paling penting dalam transformasi konstituen tanaman menjadi batubara (Speight, 2013). Lignin berasal dari berbagai tanaman yang mengandung senyawa alkohol *coniferyl* yang merupakan konstituen utama lignin dari conifer (Masuku, 1992) sedangkan lignin dari pohon mengandung sinapyl alkohol.



Gambar 2.8 Struktur Kimia Lignin

2.11.2 Hidrokarbon

Salah satu senyawa yang sangat berkontribusi terhadap perkusor batubara adalah poliena. Senyawa ini terdiri dari alkana bisiklik, hidrokarbon terpene, dan pigmen karotenoid (1) (Meinschein,1969; Schwendinger, 1969; Luo, dkk., 1991). Selain itu, adanya turunan *picene* serta seperti aromatik *polynuclear* pada ekstrak pelarut batubara menandakan bahwa batubara tersebut mengandung senyawa jenis sterana sebagai bahan prekursor pembentuk batubara (Putih, 1983).



Pada komponen senyawa alifatik dalam batubara cair diperoleh dari reaksi *thermocracking* komponen senyawa batubara pada temperatur dan tekanan tinggi. Produk *thermocracking* n-alkana (2) rantai panjang, rantai cabang n-alkil. Komponen hidrokarbon alifatik terdiri atas n–alkana rantai panjang, sikloalkana, isoprenoid asiklik, seskiterpen, diterpenoid, trisiklik terpenoid, dan steran dapat ditentukan keberadaannya dalam batubara menggunakan kromatografi gasspektrofotometer massa (Budiarti, 2009). Senyawa hidrokarbon n–alkana tersebar luas dalam tanaman dan organisme lain merupakan kelas biomarka yang banyak dieksploitasi (Herod,1995).



n-alkana merupakan penanda yang paling sederhana dan sering digunakan untuk menentukan asal material organik yang dikandung batuan induk atau minyak bumi. Senyawa ini sudah sejak lama digunakan untuk menentukan material asal, kematangan, biodegradasi, lingkungan pengendapan, dan efek migrasi. Pada spektra massa, karakteristik kelompok senyawa n-alkana ditandai dengan ekstrak ion m/z 57, diikuti dengan kelipatan 14 (gugus metil, -CH₂-). Senyawa n-alkana dan alkena banyak ditemukan dalam biomarka, yang ditandai dengan banyakanya n-alkana dalam jumlah karbon ganjil (Gelpi, dkk., 1970; Weete, dkk., 1976). Kandungan senyawa n-alkana dengan perbandingan karbon ganjil yang lebih tinggi (odd predominance) pada batubara menunjukkan rendahnya derajat kematangan (low maturity). Batubara yang memiliki atom karbon ganjil (C_{21} - C_{35}) merupakan ciri khas batubara berperingkat rendah. dimana senyawa n-alkana dengan C₂₁-C₃₅ yang didominasi atom karbon ganjil mengindikasikan batubara memiliki peringkat yang rendah. Menurut Amijaya dkk (2006), apabila senyawa hidrokarbon n-alkana dengan rantai panjang yang jumlahnya lebih dari 50% total n-alkana dalam batubara menunjukkan karakteristik dari kematangan termal yang rendah dari batubara. Keberadaan nalkana rantai panjang juga menjadi karakteristik untuk sedimen terestrial. Menurut Stojanovic dan Zivotic (2013), jika senyawa hidrokarbon yang didominasi dengan C21-C25, maka mengindikasikan bahwa sumber bahan organik batubara berasal dari tumbuhan vaskuler, mikroalga, sianobakteri, sphagnum, dan mikroorganisme aquatik. Selain itu, senyawa dengan rantai n-alkana C₂₅-C₃₅ menunjukkan bahwa masukan bahan organik berasal dari lapisan lilin tumbuhan tingkat tinggi (Stojanovic dan Zivotic, 2013; Zivotic dkk, 2013; Killops dan Killops, 1993; Diefendorf dkk, 2014). Hal itu diperkuat oleh Stojanovic dan Zivotic, 2013, dalam penelitiannya yang menyatakan bahwa adanya n-alkana rantai panjang dengan jumlah atom karbon ganjil alkana n-C₂₇-n-C₃₁) lebih dominan yang menunjukkan adanya kontribusi dari lilin epikutikular dan seri homolog *n*-alkana C₂₃-C₂₅ pada batubara Miosen bawah dan tengah menunjukkan kontribusi dari tumbuhan air seperti alga. Sebaran senyawa n-alkana juga dapat menunjukkan kematangan dari batubara.

2.11.3 Terpenoid (Isoprenois Asiklik)

Terpenoid termasuk dalam senyawa lipid yang keberadaannya ada di alam dalam bentuk C5 unit isoprena dan mengandung oksigen, seperti alkohol, aldehid, keton dan grup asam karboksilat (Killops & Killops, 2005). Pada Isoprenoid Asiklik yang ditemukan di dalam lapisan bumi adalah pristana (Pr) dan fitana (Ph). Keduanya terbentuk dari rantai ujung fitil dari α-klorofil (Didyk, dkk., 1978)

atau dari *archaebacteria* (Chappe, dkk., 1982); Illich, 1983; Goosens et al., 1984; Rowland, 1990). Pristana juga terdapat di zooplankton dan alga (Blumer & Snyder, 1965). Salah satu isoprenoid asiklik lainnya adalah *Botryococcane* yang merupakan biomarker spesifik untuk sedimentasi lakustrin (Gelpi et la., 1970; Moldown et al.,1985).

Pada rasio Pr/Ph umumnya digunakan karena pristana (3) dan fitana (4) mudah diketahui dengan gas kromatografi. Rasio Pr/Ph dari minyak dan bitumen telah digunakan untuk mengidentifikasi potensial redoks dari sedimen (Dydik et al., 1978) dengan nilai rasioPr/Ph kurang dari 1 menunjukkan lingkungan pengendapan yang anoksik. Sedangkan lingkungan pengendapan yang oksik diindikasikan oleh nilai rasio Pr/Ph yang lebih besar dari 1. Untuk sampel-sampel yang terbentuk pada jendela minyak, rasio Pr/Ph yang tinggi (>3,0) mengindikasikan bahwa minyak tersebut berasal dari input material organik daerah terrestrial di bawah kondisi yang oksik, sedangkan untuk nilai rasio Pr/Ph yang rendah (<0,6) menunjukkan lingkungan pengendapan yang anoksik dalam lingkungan hipersalin (Peters dan Moldowan, 1993). Pristana (C_{19}), fitana (C_{20}) dan isoprenoid yang lebih kecil terutama diturunkan dari rantai samping fitil klorofil pada organisme fototrof. Di bawah kondisi anoksik di dalam sedimen, rantai samping fitil memecah menghasilkan fitol, yang direduksi menjadi di hidrofitol dan selanjutnya menjadi fitana. Di bawah kondisi oksik, fitol dioksidasi menjadi asam fitenik, selanjutnya didekarboksilasi menjadi pristen dan direduksi menjadi pristana (Didyk, dkk., 1978). Namun, Volkman dan Maxwell (1986) menyatakan bahwa rasio Pr/Ph tidak sesuai untuk mengindikasikan tingkat oksigen dari suatu sampel sedimen yang belum matang. Aplikasi rasio Pr/Ph yang lain berhubungan dengan lingkungan pengendapan. Pada tahun 1993, Powell dan McKirdy menunjukkan minyak-minyak yang berasal dari batuan induk nonmarine memiliki nilai rasio Pr/Ph dengan rentang 5 sampai 11, sedangkan untuk sampel-sampel yang berasal dari batuan induk marinememiliki nilai rasio Pr/Ph 1 sampai 3. Beberapa permasalahan yang berhubungan dengan rasio Pr/Ph di antaranya adalah perbedaan pada populasi organisme yang berkontribusi terhadap sedimen dapat mempengaruhi rasio Pr/Ph, isoprenoid irreguler dan bercabang dapat ikut terelusi bersama Pr pada sebagian besar kolom kapiler sehingga juga akan mempengaruhi rasio akhir Pr/Ph dan pengaruh kematangan termal yang dapat mengubah rasio Pr/Ph.



Kelompok utama dari bomarka yang terdapat secara luas di alam adalah hidrokarbon terpenoid. Ada beberapa jenis senyawa ini ditemukan sebagai biomarka, diantaranya seskiterpen, diterpen, trisiklik-, tetrasiklik-, dan pentasiklik terpen. Senyawa seskiterpen banyak jenisnya antara lain, senyawa 4β (H)-eudesman (5) dan 8β (H)-driman (6). Senyawa 4β (H)-eudesman (5) ditemukan pada minyak mentah Australia oleh Alexander et al. sekitar tahun 1983. Komponen ini berhubungan dengan eudesmanol yang ditemukan pada bakteri (Philp, 1985), sedangkan senyawa dengan kerangka kadinan dari kelompok seskiterpen yang banyak ditemukan pada batubara muda adalah kadalen (7). Karakteristik dari senyawa kadalen (7) teramati pada m/z 183 dari fraksi aromatik maupun alifatik. Hal tersebut menunjukkan bahwa senyawa tersebut berasal dari tanaman minyak atsiri (essential oil), resin gymnospermae, ataupun amber (Wang dan Simoneit, 1990).



2.11.4 Triterpenoid

Semua triterpenoid berasal dari asiklik isoprenoid *squalene* ($C_{30}H_{50}$), dimana komponennya banyak terdapat di dalam organisme (minyak ikan hiu, minyak sayur dan jamur). Sebagian besar triterpenoid dalam bentuk pentasiklik atau tetrasiklik. Kelompok senyawa terakhir yang paling penting adalah steroid. Kebanyakan C_{30} triterpenoid pentasiklik dengan cincin E beranggota enam berasal dari tumbuhan tingkat tinggi, biasanya dalam bentuk konstituen resin. Triterpenoid dari tanaman tingkat tinggi dibedakan menjadi tiga kelompok utama, antara lain oleanoid (contohnya, β -Amirin) (8), ursanoid (contohnya, α -Amirin) (9) dan lupanoid (contohnya, lupeol) (10).



Sebaliknya, hopanoid cincin E beranggota lima sering disebut *bacteriohopanoids* karena hopanoid (11) biasanya berada di membran sel dalam *Eubacteria*, khususnya diploptene (12), diplopterol (13), *bacteriohopanetetrol* dan *aminobacteriohopanetriol* (Ourisson, dkk.,1979, 1987.; Rohmer, dkk., 1992; Kannenberg dan Poralla 1999).



2.11.5 Sterana

Secara umum diasterana/sterana (14) memiliki rasio rendah yang mengindikasikan bahwa batuan induk karbonat berada di keadaan lingkungan pengendapan yang anoksik. Sedangkan rasio diasterana/sterana yang tinggi merupakan ciri dari minyak bumi yang berasal dari batuan induk dengan kadar lempung mineral yang melimpah (Peters & Moldowan, 1993). Nilai rasio diasterana/sterana yang tinggi kemungkinan disebabkan oleh 2 (dua) hal, yaitu kematangan termal yang tinggi (Seifert & Moldowan, 1978) dan tingkat biodegradasi yang tinggi (Peters & Moldowan, 1993). Tingkat kematangan termal yang tinggi menyebabkan adanya perubahan steroid menjadi prekursor diasterana. Selain itu biodegradasi dapat menyebabkan sterana terdestruksi, sedangkan diasterana lebih stabil dan lebih tahan terhadap biodegradasi termal dibandingkan dengan sterana. Berdasarkan hal tersebut, kelimpahan diasterana menjadi lebih tinggi, sehingga nilai rasio diasterana/sterana pun meningkat. Tetapi rasio diasterana/sterana ini hanya dapat digunakan untuk membedakan kondisi lingkungan pengendapan batuan induk jika sampel-sampel tersebut memiliki tingkat kematangan yang sebanding. Karakteristik ion senyawa ini dapat dilihat dari spekta massa, yaitu m/z 217 (Philp 1985), dan sebagian besar dapat ditemukan pada batubara jenis brown coal.



(14)

2.11.6 Hidrokarbon Aromatik

Hidrokarbon aromatik dapat dibagi berdasarkan jumlah cincin aromatik, antara lain monoaromatik memiliki satu cincin, diaromatik memiliki dua, triaromatik memiliki tiga, dan seterusnya. Setiap hidrokarbon aromatik yang memiliki dua atau lebih cincin bergabung bersama-sama dapat disebut hidrokarbon aromatik polynuclear (PAH). Benzena teralkilasi, naftalena (15), dan phenanthrene (16) merupakan senyawa aromatik yang umumnya paling berlimpah dalam minyak mentah. Hidrokarbon aromatik ini diturunkan dari prekursor alam berupa senyawa lipid dari bakteri dan tanaman tingkat tinggi dan biasanya senyawa ini terdapat pada sedimen baru. Secara umum kelimpahan hidrokarbon aromatik lebih banyak dibandingkan fraksi hidrokarbon jenuh dalam ekstrak batubara dan senyawa ini merupakan fraksi penting dalam bitumen. Selama tahap diagenesis, hidrokarbon aromatik dapat mengalami transformasi geokimia. Senyawa aromatik berasal dari steroid monoaromatik kemudian akan membentuk cincin A sampai C dan membentuk hidrokarbon aromatik polisiklik. Senyawa aromatik tersebut dapat berupa naftalen (15), bifenil, dibenzothiophen, benzofluron, naftobenzothiophen dan turunan dari steroid triaromatik. Secara umum, hidrokarbon aromatik yang terkandung di dalam batubara subbituminus dan bituminus selain naftalen, antara lain fenantren (16), fluoranten (17), piren (18), krisen (19), perilen (20), dan koronen (21), serta substitusi homolog alkil C_1 -1,2,5,6senyawa aromatik 1,2,5-trimetilnaftalen, C₃. Sebagai contoh, tetrametilnaftalen dan kadalen ditemukan sebagai molekul fosil pada batubara dari Xingtai, China (Sun, dkk., 2002), dan turunan hidrokarbon aromatik polisilik dapat ditemukan pada batubara dari Australia (Chaffe dan Fookes, 1988). Informasi mengenai sumber material batuan, lingkungan asal pengendapan, dan kematangan batubara, khususnya batubara coklat atau lignit dapat diketahui dari fraksi ini (Killops dan Killops, 1993; Peters dan Moldowan, 1993; Wang dan Simoneit, 1991). Senyawa aromatik pada batubara lignit diturunkan dari senyawa triterpenoid yang berasal dari tanaman angiospermae berupa α dan β -amirin. Batubara tersebut bersifat tidak terlalu matang akan tetapi kaya akan maseral liptinit (Stout, 1992).



33



2.11.7 Senyawa Alkohol

Alkohol siklik dan alkohol asiklik merupakan biomarka alkohol. Alkohol siklik yang terdapat pada sedimen umumnya berasal dari substansi biogenik beroksigen seperti sterol (**22**) baik dalam bentuk bebas atau dalam bentuk terikat seperti steril ester dan glikosida. Struktur kerangka yang khas seperti posisi ikatan rangkap dan rantai samping pada sterol dapat digunakan sebagai senyawa penanda biologi. Ciri khas ini memudahkan dalam menganalisa lingkungan pengendapan suatu sedimen, karena hanya sedikit organisme yang mengandung senyawa sterol. Sterol C₂₉ banyak ditemukan pada tumbuhan tingkat tinggi,ganggang bersel satu dan sianobakteri. Selain itu, senyawa sterol C₂₇ dan C₃₀ banyak ditemukan dalam eukariot dan material laut (Parrish dkk, 2000).



Senyawa *n*-alkanol terdiri dari alkohol rantai lurus jenuh dan alkohol tak jenuh. Secara umum, alkohol rantai lurus teridentifikasi dari kultikula yang mengindikasikan kontribusi tanaman tingkat tinggi. Alkohol dengan rantai pendek (< C_{22}) dan *n*-alkenol berasal dari zooplankton khususnya dari Copepoda, sedangkan rantai panjangnya (C_{22} - C_{30}) berasal dari lapisan kulit luar (kultikula) tanaman tingkat tinggi. Alkohol dengan rentang rantai karbon C_{16} - C_{22} berasal dari alga dan bakteri (Muri dkk., 2004). Senyawa *n*-alkohol yang ditemukan pada sedimen laut Cina selatan, dimana alkohol pada rentan karbon C_{16} - C_{32} adalah sedimen yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Peng dkk., 2004). Sedangkan *n*- alkanol dengan rantai pendek berasal dari organisme akuatik, seperti fitoplankton dan makrofita (Duan, 2000).

Senyawa alkohol jenis diterpenoid yang banyak ditemukan, yaitu berupa isoprenoid asiklik (fitol) (**23**), terutama dalam bentuk fitanol yang kandungannya ada di tanaman tingkat tinggi. Sumber utama dari senyawa fitol adalah klorofil (Baker dan Louda, 1983). Senyawa isoprenoid alkohol tersebut berperan penting dalam proses diagenesis (Rotani dan Volkman, 2003).

2.11.8 Senyawa Keton

Senyawa keton umumnya teridentifikasi dalam bentuk keton rantai siklik dan asiklik. Senyawa ini dapat memberikan informasi mengenai asal-usul sumber bahan organik. Apabila pada sampel ditemukan homolog senyawa keton dengan rentang karbon >C₂₅, dan didominasi oleh karbon ganjil maka sumber bahan organik sampel tersebut berasal dari oksidasi vegetasi wax, sedangkan bila senyawa keton ditemukan pada rentang karbon <C₂₅ maka berasal dari sumber antripogenik melalui proses pembakaran pada temperature tinggi (Leif and Simoneit, 1995). Senyawa keton jenuh seperti *n*-etil keton dengan kelimpahan terbesar yang berada pada C_{15} - C_{23} menunjukkan sumber bahan organik tersebut berasal dari alga, sedangkan bila kelimpahan terbesar berada pada puncak maksimum C_{17} atau C_{19} (C ganjil) menunjukkan bahwa sumber organik tersebut berasal dari mikroorganisme prokariotik (Leif dan Simonit, 1995; Gelpi dkk., 1970). Pada *n*-alkana jika teridentifikasi *n*-alkanon pada rentang karbon C_{15} - C_{31} dan sedikit didominasi oleh karbon ganjil atas karbon genap, maka senyawa tersebut berasal dari dua sumber yaitu alga atau bakteri (Volkman dkk,1980).

n-alkanon juga ditemukan dalam bentuk senyawa keton tak jenuh dalam tanah, gambut dan sedimen. Adanya senyawa n-alkan-2-on tak jenuh menunjukkan bahwa secara geologikal sampel tersebut berasal dari laut dan danau bukan berasal dari material tanaman seperti wax tanaman tingkat tinggi (Rieley dkk., 1991; Baker, 1982). Selain itu, senyawa etil dan metil keton tak jenuh (C₃₇

dan C₃₈) yang ditemukan pada sedimen laut Cina selatan menunjukkan adanya kontribusi alga haptopita laut (Peng dkk., 2004). Senyawa keton yang terdapat pada sedimen dimungkinkan merupakan turunan dari *n*-asam alkanoat melalui proses reaksi β -oksidasi oleh aktifitas mikroba yang diikuti oleh reaksi dekarboksilasi, atau berasal dari reaksi β -oksidasi alkana secara mikrobial (Teerman and Hwang, 1991; Cranwell dkk., 1987; Volkman dkk., 1981). Begitu pula dengan senyawa keton siklik yang berhasil teridentifikasi pada bitumen tasmanit Tasmania, berupa senyawa trisiklik terpen keton C₂₀, C₂₃, C₂₈, C₃₃ dan C₃₈. Senyawa ini diperkirakan berasal dari oksidasi ikatan rangkap trisikloheksaprenol (Azevedo dkk., 2001).

2.11.9 Senyawa Asam Karboksilat

Asam lemak adalah unsur utama lipid pada organisme hidup, berbagai jenis struktur asam lemak dihasilkan pada proses biosintesis organisme, salah satunya adalah senyawa biomarka pada sedimen. Informasi mengenai sumber bahan organik, tingkat biodegradasi dan kematangan dari sedimen maupun minyak bumi, serta migrasi dari minyak bumi dapat diketahui melalui biomarka asam lemak. Asam lemak dengan jumlah atom genap (pada rentang karbon C₄-C₂₆) dalam suatu sedimen lebih banyak dibandingkan dengan jumlah karbon ganjil. Asam lemak palmitat (C₁₆) adalah asam lemak yang paling melimpah di organisme hidup, karena hasil reaksi perpanjangan dari asam palmitat adalah asam lemak rantai panjang. Secara umum, asam palmitat ini berasal dari alga, bakteri, dan jamur (Muri dkk., 2004). Beberapa asam lemak yang terdapat dalam lingkungan perairan atau sedimen biasanya berupa *n*-asam lemak jenuh seperti C₁₈ (**24**), asam lemak bercabang iso C₁₅ (**25**), dan asam lemak anteiso C₁₅ (**26**), serta asam lemak tak jenuh seperti C_{18:1-9} (**27**).



Asam alkanoat bercabang, iso dan anteiso, terutama pada permukaan sedimen merupakan indikator bahwa senyawa tersebut berasal dari bakteri. Asam lemak iso teridentifikasi pada rentang karbon C_{14} - C_{18} , tetapi asam lemak anteiso hanya teridentifikasi pada karbon ganjil yaitu C_{15} dan C_{17} . Pada umumnya konsentrasi asam lemak iso dan anteiso yang teridentifikasi dalam sedimen relatif rendah, yaitu hanya terdistribusi sekitar 7% dari total asam lemak dipermukaan sedimen, dan berkurang dengan cepat seiring bertambahnya kedalaman sedimen (Azevedo, 2003; Muri dkk., 2004). Senyawa biomarka asam dengan berat molekul besar, seperti *n*-alkanoat rantai panjang, bercabang dan siklik dikenal sebagai *Unresolved Complex Mixture* (UCM), menandakan tingginya tingkat biodegradasi pada sedimen atau kerogen tersebut. Hal tersebut dikarenakan proses biodegradasi yang terjadi selama sedimentasi terhadap senyawa hidrokarbon dimulai dari *n*alkana, alkana bercabang, poliaromatik hidrokarbon dan hopan,

2.12 Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS)

Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa atau sering disebut GC-MS (Gass Chromatography Mass *Spectrometry*) adalah teknik analisis yang menggabungkan dua metode analisis, yaitu Kromatografi Gas dan Spektroskopi Massa. Kromatografi gas adalah metode analisis, dimana sampel terpisahkan secara fisik menjadi bentuk molekul-molekul yang lebih kecil (hasil pemisahan dapat dilihat berupa kromatogram). Sedangkan spektroskopi massa adalah metode analisis dimana sampel yang dianalisis akan diubah menjadi ion-ion gasnya, dan massa dari ion-ion tersebut dapat diukur berdasarkan hasil deteksi berupa spektrum massa (Underwood dan Day, 2002). Pemisahan pada kromatografi gas didasarkan pada partisi antara fasa diam dan gerak. Padatan pendukung kromatografi ini melekat disepanjang kolom pemisah dengan sifat inert (tidak bereaksi dengan cuplikan dan fasa diamnya), luas permukaannya besar dan stabil pada suhu tinggi. Prinsip kerja dari kromatografi gas-padatan adalah pemisahan berdasarkan ukuran molekul. Molekul dengan berat molekul rendah akan cepat menguap dan terpisah terlebih dahulu dibandingkan dengan berat molekul yang besar, sehingga waktu retensinya akan berbeda-beda (McNair dan Bonelli, 1988).



Gambar 2.9 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

Pada kromatografi gas terjadi pemisahan untuk mendapatkan komponen yang diinginkan, sedangkan bila dilengkapi dengan MS (berfungsi sebagai detector) komponen tersebut dapat teridentifikasi karena spektrum bobot molekul pada komponen dapat dilihat (Hermanto, 2008). Pemisahan komponen senyawa dalam GC-MS terjadi di dalam kolom (kapiler) GC dengan melibatkan dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak. Fase diam adalah zat yang ada di dalam kolom, sedangkan fase gerak adalah gas pembawa (Helium maupun Hidrogen dengan kemurnian tinggi, yaitu ± 99,995%). Senyawa-senyawa yang telah dipisahkan tersebut masuk ke dalam ruang MS yang berfungsi sebagai detektor secara instrumentasi (Hermanto, 2008). Ion-ion postif (M^+) yang terbentuk akan tertangkap oleh detektor akibat adanya medan magnet. Ion molekul masih dapat terpecah-pecah lagi menjadi fragmen-fragmen lebih kecil. Fragmentogram yang dihasilkan adalah hasil pembacaan oleh detektor terhadap ion positif (M^+) sehingga diperoleh berat molekul muatan positif tersebut (m/z) (Rouessac, 2007). Eksitasi molekul akan menghasilkan ion molekul (M⁺) diakibatkan oleh energi yang cukup besar kemudian ditembakkan ke molekul. Ion molekul dapat terpecah-pecah lagi menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil. Gambaran antara kellimpahan relatifnya antara perbandingan massa dengan muatan (m/z) akan diperoleh dari spektrum masa (Pavia, 2009). Beberapa senyawa dapat dilihat puncak dasarnya dari tabel dibawah ini :

Fragmentasi ion (m/z)	Senyawa
57, 71, 85, 99	n-alkana
113, 183, 197	α-siklik isoprenoid
123, 163, 191	Trisiklik terpen, tetrasiklik terpen
149, 163, 177, 191, 205, 219, 235	Pentasiklik hopan
217	Steran
231, 245	Triaromatik steran
253	Monoaromatik steran
211	Steran aromatik pada cincin A dan
	Antrasteroid
257	Diasteran
178, 192, 206, 220, 224	Des-, mono-, di-, tri-,tetra-, dan penta metil
	antrasen dan fenantren
177	Desmetilhopan

Tabel 2.6 Beberapa daftar puncak dasar senyawa

2.13 Analisa Batubara

Secara umum, batubara padatan yang ada di alam tidak dapat dianalisa secara langsung untuk mengetahui kandungan biomarkanya. Biomarka merupakan senyawa organik yang larut dalam pelarut organik. Perlu dilakukan beberapa tahapan untuk memperoleh ekstrak batubara, sehingga dapat dilakukan analisa batubara (de las Heras dkk., 1991; Zhao dkk., 1990; Silva dan Kalkreuth, 2005).

2.14 Ekstraksi Cair-Padat

Ekstraksi merupakan proses pemisahan suatu senyawa dari campurannya, yang didasarkan pada prinsip kelarutan zat terhadap pelarutnya. Ada beberapa jenis ekstraksi berdasarkan fasa diam dan geraknya (mobile) (Ewing, 1963). Salah satu jenis ekstraksi yang digunakan pada analisa batubara adalah ekstraksi cairpadat atau biasa disebut sokshletasi. Material atau bahan yang akan diekstrak dihaluskan (grinding) terlebih dahulu, sehingga pelarut dapat meresap kedalam rongga molekul, dan terjadi kontak dengan pelarut yang panas (Tewari dkk., 1976).

Sokhletasi ini bertujuan untuk mengekstrak kandungan senyawa-senyawa organik yang terdapat pada batubara (padat) dengan menggunakan pelarut yang sesuai. Secara umum, sokhletasi menggunakan pelarut kloroform (CHCl₃), *n*-heksan, benzen, dan aseton. Pemilihan pelarut yang sesuai didasarkan pada jenis batubara yang akan dianalisa, sebab batubara memiliki kandungan biomarka dengan sifat yang berbeda-beda. Setelah diperoleh ekstrak organik, selanjutnya dilakukan pemisahan dengan kromatografi kolom (KK) dan dilakukan analisa senyawa tersebut dengan spektroskopi massa (Peters dan Moldowan, 1993). Batubara dari cekungan Barapukuria Bangladesh, diekstraksi oleh Md. Farhaduzzaman dkk., (2012) dengan menggunakan campuran azeotropik dari diklorometana (DCM) dan metanol (CH3OH) (93: 7) selama 72 jam., menghasilkan hidrokarbon alifatik dan aromatik yaitu hopana, moretana/hopana, dan steran. Tuo, dkk (2003) melakukan ekstraksi batubara dari cekungan Basin China menggunakan kloroform selama 72 jam, menghasilkan hidrokarbon alifatik dan simonelit.

2.15 Kromatografi

Pertama kali kromatografi dikembangkan oleh seorang ahli botani Rusia, Michael Tswett pada tahun 1903 untuk memisahkan pigmen berwarna dalam tanaman. Saat ini kromatografi merupakan teknik pemisahan yang paling umum yang dilakukan dalam menganalisis, baik dalam analisis kuantitatif, kualitatif, preparatif, dan sebagainya. Kromatografi merupan suatu teknik pemisahan yang menggunakan fase diam dan fase gerak. Dalam perkembangannya, teknik kromatografi dapat digunakan dalam memisahkan dan menguantifikasi berbagai macam komponen kompleks, baik komponen organik maupun komponen anorganik.

2.15.1 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis (KLT) dikembangkan oleh Izmailoff dan Schrar pada tahun 1938. Fase diam pada kromatografi ini berupa lapisan yang seragam (uniform) pada permukaan bidang datar yang didukung oleh lempengan kaca, pelat aluminium atau pelat plastik (Sudjadi, 2008). Fase diam pada kromatografi ini berupa absorben yang dilapiskan pada lempeng kaca dan bertindak sebagai penunjang (Khopkar, 2003). Sebaliknya, untuk fase gerak dapat berupa berbagai macam pelarut atau campuran pelarut. Pada KLT, aliran pelarut berfungsi sebagai eluen dan senyawa padat dianalisa kemudian dibawa merambat (dielusikan) melalui fasa padat. Berdasarkan kelarutan komponen dalam pelarut dan kekuatan serapan fasa diam terhadap komponen maka komponen – komponen campuran tersebut bergerak melalui plat KLT mempunyai kecepatan yang berbeda-beda (Hardjono, 1991). Begitu pula dengan KLT preparatif yang merupakan teknik ideal untuk pemisahan sampel dengan jumlah kecil dari campuran suatu senyawa yang tidak mudah menguap. Kelebihan kromatografi lapis dalam pelaksanaannya lebih mudah dan lebih murah dibandingkan dengan kromatografi kolom.

2.15.2 Kromatografi Kolom

Secara umum kromatografi yang dilakukan untuk pemisahan fraksi adalah kromatografi kolom. Prinsip kerja kromatografi kolom adalah pelarut (eluen) dibiarkan mengalir melalui kolom akibat pengaruh gravitasi (Hardjono, 1991). Pada tahap awal, persiapan kolom dengan penambahan silika gel yang berfungsi sebagai absorben. Selanjutnya, dilakukan pemilihan eluen yang sesuai, seperti penggunaan eluen polar karena fraksi yang dipisahkan adalah fraksi polar. Eluen dicampur dengan eluen lainnya, misalnya kloroform dengan n-heksana. Hal ini diakibatkan jika menggunakan pelarut polar terlebih dahulu, maka senyawa akan tetap bersatu dan turun. Tahapan akhir akan diperoleh berturut-turut fraksi polar, semi polar dan fraksi non polar (Silverstein, 1998).

Pemisahan senyawa organik, seperti asam lemak dan asam lemak jenis lainnya dilakukan pertama kali oleh Mc Carthy dan Duthie (1962) dimana senyawa-senyawa organik yang dipisahkan berasal dari sampel lipid, spesifiknya menggunakan kolom basa. Awalnya pemisahan dengan kromatografi kolom adalah menjenuhkan silika gel dengan larutan isopropanol : KOH (5 gram silika gel dalam 10 mL larutan isopropanol-KOH), kemudian dituang dalam kolom kaca, sampel lemak yang akan dipisahkan ditempelkan pada bagian atas kolom dan dicuci menggunakan sejumlah kecil dietil eter. Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat-alat

Peralatan yang diggunakan dalam penelitian ini adalah, seperangkat peralatan sokhlet, seperangkat alat refluks, seperangkat alat distilasi, seperangkat alat kromatografi kolom, seperangkat alat rotari evaporator, alat penggerus (penumbuk), alat pengayak 120 *mesh*, gelas ukur, spatula, botol vial, pipet tetes, pipet Pasteur, neraca analitik (digital), oven, chamber, plat Kromatografi Lapis Tipis (KLT) preparatif, seperangkat alat Kromatografi Gas - Spekstroskopi Massa (KG-SM), dan peralatan gelas lainnya yang mendukung.

3.1.2 Bahan-bahan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain batubara asal Bontang, Kalimantan Timur, gas nitrogen, kertas saring, alumunium foil, kapas, pasir laut (*seasand*), cellite, aquabides, dietil eter ($C_4H_{10}O$) p.a, diklorometan (CH_2Cl_2) p.a, aseton (C_3H_6O) p.a, kloroform ($CHCl_3$) p.a, metanol (MeOH) p.a, n-heksan p.a, larutan KOH 2%, asam format, silika gel untuk kromatografi kolom, diazometan, natrium periodat (NaIO₄), 1,2,5,6-dibenzantrasen (DBA), BF₃, Isopropil alkohol (IPA), asetonitril, karbon tetraklorida (CCl_4) dan ruthenium triklorida hidrat (RuCl₃.XH₂O).

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Persiapan Alat dan Bahan

Seluruh peralatan gelas yang akan digunakan dalam penelitian ini harus dikondisikan dalam keadaan geokimia dengan cara dicuci menggunakan air sabun hingga bersih, untuk kotoran yang sulit dihilangkan dan direndam dalam *ultrasound* kurang lebih selama 15 menit, kemudian dibilas dengan aquades dan dilanjutkan dengan aseton dan dikeringkan, selanjutnya semua peralatan gelas tersebut dibilas kembali dengan diklorometana lalu dibungkus dengan alumunium foil pada bagian yang akan bersentuhan langsung dengan bahan agar tetap steril. Sedangkan untuk pipet, kapas, pasir laut, dan *cellite* dicuci menggunakan pelarut

kloroform dengan metode sokhletasi selama 48 jam, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C. Setelah kering disimpan dalam botol kaca yang telah dikondisikan geokimia serta dilakukan redistilasi untuk pelarut-pelarut yang digunakan. Sedangkan untuk plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) yang digunakan pada penelitian ini dicuci dari kotoran yang melekat dengan cara mengelusinya dalam pelarut etil asetat dalam chamber. Setelah elusi selesai hingga tanda batas, plat KLTP dikeluarkan dari chamber dan dibiarkan kering pada suhu kamar selama 1x24 jam. Plat KLTP yang telah kering, diaktifkan dalam oven bersuhu 105-110°C selama 2 jam. Berikut gambar dari plat KLTP tersebut :



Gambar 3.1 Preparasi plat KLTP

3.2.2 Ekstraksi Batubara

Sampel batubara dikeringkan dan dihaluskan dengan alat grinding batubara hingga diameter butiran sampel berukuran 120 *mesh.* Selanjutnya 50 gram sampel tersebut diekstraksi sokhlet mengikuti metode Fardaduzzaman dkk (2012) menggunakan pelarut diklorometan : metanol (93:7 v/v). Ekstraksi dilakukan pada suhu 40°C hingga pelarut yang digunakan menjadi jernih. Ekstrak organik yang diperoleh kemudian dipekatkan dari pelarutnya menggunakan rotari

evaporator, setelah itu dipindahkan ke botol vial kemudian dikeringkan menggunakan gas nitrogen hingga diperoleh ekstrak organik kering.

3.2.3 Fraksinasi

3.2.3.1 Pemisahan Ekstrak Batubara

Ekstrak organik yang diperoleh selanjutnya difraksinasi berdasarkan kepolarannya. Fraksinasi dilakukan menggunakan metode kromatografi kolom, dimana silika yang telah diimpregnasi dengan KOH dalam isopropanol (IPA) sebagai fasa diam dan beberapa pelarut organik sebagai fasa gerak. Proses selanjutnya dilakukan pembuatan kolom, sebagai berikut: langkah pertama yang dilakukan adalah KOH dilarutkan dalam IPA kemudian silika dimasukkan ke dalam larutan tersebut dan pencampuran dilakukan di dalam labu evaporator. Langkah selanjutnya, silika yang telah diimpregnasi dimasukkan ke dalam kolom yang sebelumnya pada bagian dasar telah dimasukkan kapas dan *seasand*. Bagian atas silika dimasukkan *seasand* sebagai lapisan terakhir hingga ketinggian ± 2 cm, elusi dilakukan menggunakan dietil eter hingga 3 kali penuangan (Mc Carthy dan Duthie, 1962). Gambaran lapisan kolom yang digunakan untuk kromatografi kolom adalah sebagai berikut:



Gambar 3.2 Lapisan kolom kromatografi

3.2.3.2 Fraksinasi Ekstrak Organik

Ekstrak organik kering yang diperoleh selanjutnya difraksinasi berdasarkan kepolarannya dengan kromatografi kolom silika yang telah di impregnasi dengan KOH dalam isopropanol untuk memisahkan fraksi netral, asam dan polar. Fraksinasi ini dilakukan dengan cara, yaitu ekstrak kering dilarutkan ke dalam diklorometan (DCM) hingga larut. Setelah kolom siap, maka permukaan seasand pada kolom ditetesi oleh ekstrak yang telah dilarutkan. Elusi pertama dilakukan menggunakan eluen dietil eter untuk mendapatkan fraksi netral. Elusi kedua menggunakan campuran dietil eter dan asam format 2% untuk mendapatkan fraksi asam. Sedangkan fraksi polar dielusi menggunakan campuran CHCl₃:MeOH:H₂O (65%:25%:4%). Fraksi polar yang diperoleh kemudian di pekatkan dari pelarutnya menggunakan *rotary evaporator*, selanjutnya dialiri gas N₂ hingga diperoleh fraksi polar murni.

3.2.3.3 Fraksinasi Ekstrak Fraksi Asam

Fraksi asam yang diperoleh dari hasil fraksinasi kolom selanjutnya dilakukan re-fraksinasi menggunakan metode KLT preparatif untuk mendapatkan fraksi mono-, di-/tri- dan poliester. Fraksi asam tersebut di esterifikasi terlebih dahulu dengan beberapa tetes BF₃-metanol dan didiamkan selama 12 jam pada suhu kamar, kemudian dialiri gas N₂ hingga diperoleh fraksi kering. Fraksinasi dilakukan menggunakan eluen diklorometan (DCM). Plat KLT yang digunakan merupkan plat silika berukuran 20 x 20 cm, dengan ketebalan lapisan 0,5mm. Identifikasi pada pemisahan ini dilakukan menggunakan senyawa pembanding metil-fenil-1,2,4,5-tetrakarboksilat untuk fraksi poliester (Rf : 0,25 – 0,05), metil ftalat untuk fraksi di-/trimester (Rf : 0,9 – 0,5) dan metil stearat untuk fraksi monoester (Rf : 0,9 – 0,5). Masing-masing fraksi selanjutnya dikerok sesuai tanda batas, kemudian dilarutkan dalam diklorometan dan dilakukan penyaringan menggunakan corong tulip.

3.2.3.4 Fraksinasi Ekstrak Fraksi Netral

Fraksi netral di re-fraksinasi menggunakan metode KLT preparatif untuk memisahkan fraksi hidrokarbon, fraksi alkohol dan keton. Proses fraksinasi dilakukan dengan melarutkan fraksi netral tersebut dalam diklorometan (DCM). Selanjutnya ekstrak tersebut ditotolkan pada garis batas awal elusi plat KLT. Plat dielusi dalam *chamber* menggunakan eluen diklorometan (DCM) hingga mencapai garis akhir. Begitu pula pada proses pemisahan fraksi asam, identifikasi pada pemisahan ini dilakukan menggunakan senyawa pembanding lupeol untuk fraksi alkohol, lupenon untuk fraksi keton dan DBA (1,2,5,6-dibenzantrasen) untuk fraksi hidrokarbon. Masing-masing fraksi selanjutnya dikerok sesuai tanda batas, kemudian dilarutkan dalam diklorometan (DCM) kemudian disaring dan ditampung dalam labu alas bulat lalu diuapkan pelarutnya dengan *rotary evaporator*. Hasil fraksinasi dikeriingkan sehingga diperoleh fraksi kering berupa fraksi hidrokarbon.

Fraksi alkohol yang diperoleh selanjutnya di asetilasi dengan cara melarutkan fraksi tersebut dalam alkohol. Kemudian ditambahkan asam asetat anhidrat dan di diamkan selama 2 x 24 jam pada suhu kamar. Asam asetat dan alkohol yang masih tertinggal dikeringkan dengan aliran gas N_2 hingga diperoleh fraksi alkohol kering.

Fraksinasi dengan metode KLT preparatif dilakukan kembali untuk memisahkan fraksi aromatik dan alifatik yang terkandung dalam fraksi hidrokarbon. Langkah fraksinasi sama halnya seperti fraksinasi sebelumnya yang dilakukan pada fraksi netral, tetapi eluen yang digunakan yaitu *n*-heksana. Proses pemisahan dilakukan dengan menggunakan pembanding DBA untuk fraksi aromatik dan lupena untuk fraksi alifatik. Pada tahap akhir proses fraksinasi, masing-masing fraksi yang diperoleh di pekatkan dari pelarutnya menggunakan *rotary evaporator*, selanjutnya dialiri gas N₂ hingga diperoleh fraksi murni. Komposisi senyawa yang terkandung pada masing-masing fraksi yaitu fraksi alkohol, keton, aromatik, hidrokarbon, ester dan alkohol dikarakterisasi menggunakan kromatografi gas-spektrofotometri massa (KG-SM). untuk fraksi keton dan 0,8-1,0 untuk fraksi hidrokarbon. Berikut gambaran plat KLTP untuk fraksinasi fraksi netral:



Gambar 3.3 Rf fraksinasi KLTP fraksi netral

Selanjutnya adalah mengekstrak fraksi yang ada dalam silika gel. Fraksi hidrokarbon, keton, alkohol, dan polar diklorometan diekstraksi menggunakan corong tulip dengan pelarut diklorometan. Fraksi yang ada dalam silika gel akan larut dalam diklorometan dan terlepas dari silika gel. Hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya dengan menggunakan rotary evaporator lalu dipindahkan ke botol vial. Pemindahan ke botol vial dengan cara melarutkan fraksi dengan diklorometan lalu dikeringkan dengan dialiri gas nitrogen sehingga dihasilkan ekstrak kering. Ekstrak kering yang didapatkan ditimbang dan disimpan untuk analisa selanjutnya. Hasil yang didapatkan dari tahap ini adalah fraksi hidrokarbon, alkohol, keton, dan polar diklorometan.

Pemisahan kedua yaitu terhadap fraksi hidrokarbon dengan metode KLTP menggunakan n-heksana sebagai fasa gerak. Pemisahan ini bertujuan untuk mendapatkan fraksi alifatik, aromatik dan polar heksana. Proses elusi yang dialami oleh fraksi hidrokarbon sama dengan fraksi netral sebelumnya, namun proses pemisahan kali ini menggunakan pembanding DBA (1,2,5,6-dibenzantrasen) yang ditotolkan pada sisi kanan dan kiri plat KLTP seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3.4.



Gambarn 3.4 Fraksinasi KLTP Fraksi Hidrokarbon

Setelah proses elusi selesai, silika gel yang mengandung fraksi alifatik, aromatik dan polar n-heksana diekstrak menggunakan corong tulip dengan pelarut diklorometan seperti langakah yang sebelumnya dilakukan terhadap fraksi hidrokarbon, keton, alkohol, dan polar diklorometan. Proses ekstraksi ini menghasilkan fraksi kering alifatik, aromatik, dan polar n-heksana dalam vial.

3.2.3.5 Desulfurisasi Fraksi Aromatik

Desulfurisasi fraksi aromatik dilakukan dengan menggunakan serbuk Cu. Proses ini dilakukan untuk melepaskan unsur belerang dalam senyawa organik yang terdapat dalam fraksi aromatik. Langkah pertama dalam melakukan proses ini adalah serbuk Cu di cuci dengan HCl pekat dengan cara diaduk. Setelah itu HCl diambil dengan cara di dekantasi. Serbuk Cu dibilas dengan aquades hingga HCl benar-benar hilang dan tidak tercium lagi. Pembilasan dilanjutkan dengan aseton sebanyak tiga kali dan diakhiri dengan dibilas diklorometan sebanyak tiga kali. Serbuk Cu yang telah dicuci dan kering dimasukkan dalam pipet yang telah disiapkan khusus untuk proses desulfurisasi yang telah diisi dengan kapas terlebih dahulu. Fraksi aromatik yang kering, dilarutkan dalam diklorometan lalu dilewatkan dalam pipet yang telah berisi serbuk Cu untuk proses desulfurisasi. Fraksi yang telah terdesulfurisasi dikeringkan dengan dialirkan gas nitrogen sehingga didapatkan fraksi kering.

3.2.3.6 Degradasi Fraksi Polar Menggunakan Katalis RuCl₃.5H₂O

Fraksi polar yang didapatkan kemudian di ambil sebanyak 50 mg, dilarutkan di dalam 4 mL CH_2Cl_2 kemudian ditambahkan 4 mL asetonitril, 5 mL NaIO₄ 12% dan 5 mg RuCl₃.5H₂O. Setelah itu campuran distirer selama 24 jam pada suhu kamar, diikuti dengan penambahan masing–masing 10 mL CH_2Cl_2 dan MeOH. Campuran kemudian disentrifugasi (3500 rpm, 15 menit) supernatan diambil sedangkan residu dicuci menggunakan CH_2Cl_2 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 yang didapatkan, diesterifikasi menjadi metil ester dengan melakukan refluks menggunakan asam sulfat 2% di dalam MeOH selama 3 jam. Ester yang terbentuk, diekstrak dengan CH₂Cl₂ (10 mL x 3), dicuci dengan 10 mL NaHCO₃ 2%. Setelah itu dilakukan ekstrak ulang menggunakan CH₂Cl₂ dan sisa airnya dikeringkan menggunakan natrium sulfat berlebih.

3.2.4 Analisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Masa (KG-SM)

Hasil fraksinasi (fraksi alifatik dan keton) dan hasil desulfurisasi fraksi aromatik ditambahkan pelarut yang sesuai, pada penelitian ini digunakan nheksana untuk alifatik dan aromatik yang terdesulfurisasi sedangkan diklorometan untuk fraksi keton. Setelah larut, diambil 1 µl dengan menggunakan syringe untuk diinjek ke kromatografi gas spektroskopi massa. Jenis kromatografi gas spektroskopi massa yang digunakan adalah Agilent GC-MS, dengan kondisi operasi yang meliputi suhu awal oven diprogram dari suhu 40°C (ditahan selama 2 menit) dan suhu dinaikkan 10°C/menit hingga 100°C lalu suhu dinaikkan 4°C/menit hingga 290°C dan 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. Spektrometer massa yang digunakan yaitu tipe *electron ionization mode* (70 eV) dengan kisaran massa 50-550 Da.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Batubara

Sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur dihaluskan hingga berukuran 120 mesh ditimbang sebanyak 50 g kemudian diekstraksi dengan metode sokletasi menggunakan campuran pelarut diklorometan : metanol (93:7) selama 72 jam.

Hasil ekstraksi batubara diperoleh ekstrak pekat berupa cairan yang berwarna coklat gelap. Ekstrak ini kemudian diuapkan pelarutnya menggunakan *rotary evaporator*. Selanjutnya, ekstrak pekat tersebut dipindahkan ke dalam botol vial kemudian dikeringkan dan ditimbang sehingga diperoleh ekstrak kering sebanyak 1,6375 g. Ekstrak kering yang diperoleh dianggap sebagai ekstrak organik total (EOT). Prosentase ekstrak organik total yang diperoleh relatif kecil. Hal tersebut menunjukkan bahwa kandungan bitumen dalam sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur relatif kecil dibandingkan dengan kandungan kerogen dalam sampel batubara (Ulfaniyah, 2012). Kerogen merupakan bahan organik yang tidak dapat terekstrak oleh pelarut organik.

4.2 Fraksinasi Ekstrak Organik Total

Ekstrak batubara Bontang, Kalimantan Timur yang diperoleh dari hasil ekstraksi difraksinasi kembali untuk menganalisa kandungan biomarka dalam batubara. Selanjutnya dilakukan proses pemisahan fraksi-fraksi senyawa berdasarkan perbedaan kepolarannya dalam sampel batubara sehingga dapat diketahui biomarka yang terkandung dalam batubara tersebut. Ekstrak organik total sebanyak 1,0055 g yang dihasilkan difraksinasi untuk memisahkan fraksi netral, asam, dan polar dari ekstrak organik total. Proses fraksinasi ini dilakukan berdasarkan metode McCharty dan Duthie (1962), yaitu menggunakan kromatografi kolom silika gel yang telah dijenuhkan dengan KOH dalam isopropanol. Fraksinasi ini dilakukan melalui proses elusidasi yang didasarkan pada perbedaan sifat kepolaran dari senyawa-senyawa yang terkandung dalam ekstrak organik total tersebut. Pada tahap pertama, elusi dilakukan dengan menggunakan eluen dietil eter untuk memisahkan fraksi netral dan diperoleh

fraksi netral berwarna kuning kecoklatan sebanyak 0,30 g. Selanjutnya tahap kedua, elusi menggunakan eluen dietil eter-asam format 2%, sehingga diperoleh fraksi asam berwarna coklat pekat sebanyak 0,29 g. Sedangkan untuk tahap akhir menggunakan eluen kloroform : metanol : air (60:25:4) untuk memperoleh fraksi polar. Fraksi polar yang diperoleh berwarna coklat kehitaman sebanyak 0,21 g.

4.3 Pemisahan Fraksi netral

Pada proses ini, fraksi netral dari sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh sebanyak 0,30 gram selanjutnya di refraksinasi kembali menggunakan kromatografi lapis tipis (KLTP) dengan eluen diklorometan (DCM) untuk memisahkan fraksi hidrokarbon, fraksi alkohol dan fraksi keton. Pada refraksinasi, DBA (1,2,5,6-dibenzantrasen) digunakan sebagai pembanding untuk fraksi hidrokarbon, fridelin untuk fraksi keton, dan lupeol untuk fraksi alkohol. Fraksi hidrokarbon yang diperoleh dari proses ini berwarna kuning kecoklatan dengan nilai Rf: 0,8-1 sebanyak 35,9 mg. Untuk fraksi keton diperoleh warna coklat dengan nilai Rf: 0,5-0,8 sebanyak 6 mg, sedangkan untuk fraksi alkohol yang diperoleh berwarna coklat dengan nilai Rf: 0,05-0,5 sebanyak 5,5 mg.

Proses pemisahan selanjutnya, yaitu pemisahan fraksi hidrokarbon. Pada proses ini, sebanyak 49,9 mg fraksi hidrokarbon selanjutnya akan di refraksinasi kembali. Refraksinasi ini bertujuan untuk memisahkan fraksi alifatik dan aromatik. Metode pemisahan ini menggunakan kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP) dengan eluen n-heksan sehingga diperoleh fraksi alifatik yang berwarna putih bening dengan nilai Rf: 0,9-1 sebanyak 6,6 mg. Sedangkan fraksi aromatik yang diperoleh berwarna kuning bening dengan nilai Rf: 0,1-0,9 sebanyak 10,3 mg. Fraksi-fraksi yang telah diperoleh saat proses pemisahan selanjutnya dikeringkan dari pelarutnya sehingga dapat dikarakterisasi menggunakan KG-SM untuk mengetahui komposisi senyawa yang terkandung dalam sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur. Sedangkan untuk fraksi aromatik dilakukan proses desulfurisasi terlebih dahulu sebelum dikarakterisasi dengan KG-SM. Proses desulfurisasi dilakukan menggunakan serbuk Cu lalu dikeringkan dari pelarutnya.

4.4 Degradasi Fraksi Makromolekul Polar Batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan RuCl₃.5H₂O

Fraksi molekul polar batubara Bontang, Kalimantan Timur yang diperoleh dianalisa lebih lanjut melalui degradasi kimia untuk memecah bentuk makromolekul. Degradasi makromolekul tersebut dapat dilakukan dengan cara kimiawi, yaitu dengan degradasi menggunakan RuCl₃.5H₂O (Muhammad dan Abbott, 2013). Hasil degradasi dan reduksi senyawa makromolekul pada fraksi polar dengan RuCl₃.5H₂O, diperoleh ekstrak padatan coklat kehitaman sebanyak 0,0274 g. Pada ekstrak hasil degradasi reduksi senyawa makromolekul dikarakterisasi menggunakan KG-SM.

4.5 Identifikasi senyawa biomarka batubara Bontang, Kalimantan Timur

Identifikasi senyawa biomarka dilakukan pada fraksi alifatik, keton, asam, dan aromatik yang telah didesulfurisasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM). Kondisi operasi alat yang digunakan meliputi suhu awal oven diprogram dari suhu 40°C (ditahan selama 2 menit) dan suhu dinaikkan 10°C/menit hingga 100°C lalu suhu dinaikkan 4°C/menit hingga 290°C dan ditahan selama 10 menit. Kolom yang digunakan pada penelitian ini tipe HP-5MS yang memiliki ukuran 30 m x 250 µm x 0,25 µm, gas pembawa yang digunakan yaitu He. Spektrometer massa yang digunakan yaitu tipe electron ionization mode (70 eV) dengan kisaran massa 50-550 Da.

4.6 Komposisi senyawa Biomarka fraksi alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Fraksi hidrokarbon alifatik dari batubara Bontang yang telah dianalisa menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram yang ditunjukkan pada gambar 4.1 berikut.



Gambar 4.1 Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Golongan senyawa biomarka yang terkandung dalam fraksi alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dapat diketahui melalui hasil analisa spektrum massa KG-SM. Hasil kromatogram total (gambar 4.1) dari fraksi alifatik telah teridentifikasi senyawa biomarka batubara Bontang antara lain, n-alkana rantai $C_{19} - C_{29}$, alkana bercabang, alkil sikloheksan, bisiklik seskuiterpen, dan hopan.

4.6.1 Senyawa n-alkana

Biomarka senyawa n-alkana pada fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 ditunjukkan pada gambar 4.2.



Gambar 4.2 Fragmentogram m/z 57 senyawa n-alkana fraksi hidrokarbom alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.
Identifikasi lebih lanjut dilakukan di setiap puncak pada fragmentogram m/z 57 sehingga diperoleh spektrum massa yang mengindikasikan adanya senyawa n-alkana yang dapat dilihat dari beberapa gambar diantaranya, yaitu gambar 4.3 dan 4.4 berikut ini :



Gambar 4.3 Spektrum massa puncak C19 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.4 Spektrum massa puncak C₂₂ fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.5 Spektrum massa puncak C₂₉ fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Pada gambar 4.3 menunjukan spektrum massa n-alkana dengan intensitas yang terus menurun sebagai ciri khas spektra golongan n-alkana. Terlihat pada interpretasi spektrum masa puncak C₁₉ yang menghasilkan fragmen ion m/z 57

(puncak dasar), 71,85, 99, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang menunjukkan adanya penambahan gugus metilen (-CH₂-) yang membentuk pola yang linier hingga m/z 268 sebagai ion molekul sehingga puncak C₁₉ di indikasikan sebagai n-nonadekana (C₁₉H₄₀) (**28**). Hal yang sama juga dilakukan pada interpretasi spektrum puncak C₂₂ dan yang ditunjukkan oleh gambar 4.4 senyawa tersebut mempunyai fragmen ion m/z 57 (puncak dasar), 71, 85, 99, 113, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga m/z 310 sebagai ion molekul. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa tersebut adalah n-dokosana (C₂₂H₄₆) (**29**). Sedangkan spektrum masa puncak C₂₉ pada gambar 4.5, senyawa tersebut mempunyai fragmen ion m/z 57 (puncak dasar), 71, 85, 99, 113, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga m/z 408 sebagai ion molekul. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa tersebut adalah n-nonakosana (C₂₉H₆₀) (**30**).

Hasil interpretasi semua puncak pada spektra massa gambar 4.3, 4.4 dan 4.5 menunjukkan bahwa senyawa hidrokarbon n-alkana fraksi alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur terdistribusi meliputi senyawa n-nonadekana, ndokosana dan *n*-nonakosana, maka spektrum massa pada puncak C_{19} - C_{29} adalah deret homolog n-alkana C₁₉H₄₀-C₂₉H₆₀ dengan kelimpahan n-alkana rantai panjang C>20 (C_{20} - C_{29}) lebih dominan dari pada rantai pendek C<20 (C_{19}). Keberadaan senyawa n-alkana pada batubara tersebut memberikan informasi mengenai asal-usul senyawa biomarka. Informasi tentang asal usul sedimen dan minyak bumi dapat diketahui dari deret homolog n-alkana dan n-alkana merupakan biomarka yang paling umum dieksploitasi sebagai petunjuk geologi (Philp, 1985). Senyawa n-alkana dengan rantai pendek (C<C20) mengindikasikan adanya kontribusi senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat rendah, seperti alga (Stojanovic dkk, 2014) dan sianobakteri sedangkan n-alkana dengan rantai panjang (C>C20) mengindikasikan adanya kontribusi bahan organik dari daratan (tumbuhan tingkat tinggi) (Tissot dan Walte, 1984; Tuo dkk, 2003). Tumbuhan tingkat tinggi yang berasal dari golongan angyospermae dan gymnospermae ditemukan pada zaman tersier akhir dan makin berkembang pada zaman kuartener periode *Pleistocene* (Jamaludin, 2008). Menurut Okhouchi dkk (1997), pada masa Pleistocene, tumbuhan tingkat tinggi mulai tumbuh, dimana tumbuhan tingkat tinggi seperti *angyospermae* dan *gymnospermae* mulai dijumpai pada zaman tersier akhir dan makin berkembang pada zaman Kuartener terutama pada periode *Pleistocene*. Senyawa hidrokarbon yang didominasi dengan C_{21} - C_{25} dengan kelimpahan maksimum pada C_{22} pada batubara Bontang, Kalimantan Timur, menunjukkan bahwa sumber bahan organik batubara berasal dari tanaman darat ataupun alga. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Stojanovic dan Zivotic (2013), jika senyawa hidrokarbon yang didominasi dengan C_{21} - C_{25} , maka mengindikasikan bahwa sumber bahan organik batubara berasal dari tumbuhan vaskuler, mikroalga, sianobakteri, sphagnum, dan mikroorganisme aquatik. Selain itu, senyawa dengan rantai n-alkana C_{25} - C_{35} menunjukkan bahwa masukan bahan organik berasal dari lapisan lilin tumbuhan tingkat tinggi (Stojanovic dan Zivotic, 2013; Zivotic dkk, 2013; Killops dan Killops, 1993; Diefendorf dkk, 2014).

Hasil interpretasi puncak pada framentogram m/z 57 senyawa n-alkana rantai panjang diperoleh karbon ganjil lebih dominan dari pada karbon genap, seperti pada n-C₂₁, n-C₂₃, n-C₂₅, n-C₂₇, dan n-C₂₉. Pola dominasi ini pada suatu batubara telah dinyatakan bahwa batubara tersebut belum matang. Berdasarkan kajian biomarka n-alkana diatas maka dapat disimpulkan bahwa bahan organik penyusun batubara Bontang, Kalimantan timur Timur didominasi oleh tumbuhan darat tingkat tinggi dan batubara tersebut belum matang.

4.6.2 Senyawa Alkana Bercabang

Hasil analisa puncak lain pada fragmentogram m/z 57 juga ditemukan spektrum massa senyawa alkana bercabang. Pola fragmentasi spektrum massa senyawa alkana bercabang ini menyerupai senyawa n-alkana, akan tetapi adanya percabangan akan menaikkan intensitas puncak-puncak fragmen tertentu (Philp, 1985). Spektrum massa alkana bercabang ditunjukkan pada gambar 4.6 dan gambar 4.7



Gambar 4.6 Spektrum massa puncak 1 fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.7 Spektrum massa puncak 2 fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Hasil interpretasi kedua puncak pada spektra massa gambar 4.6 dan 4.7 menunjukkan ion molekuler m/z 268 dan 282. Kedua senyawa tersebut teridentifikasi sebagai pristan ($C_{19}H_{40}$) (**31**) dan fitan ($C_{20}H_{42}$) (**32**).

Keberadaan senyawa alkana bercabang dapat menginformasikan adanya masukan bahan organik yang berasal dari organisme fototropik (Brooks, dkk., 1969). Senyawa pristan (Pr) yang terkandung dalam batubara diduga merupakan hasil dari hidrolisis klorofil, yaitu reaksi oksidasi dan dekarboksilasi fitol dengan kehilangan satu atom karbon (Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Adanya kontribusi prekursor lain seperti, α-tokoferol mampu meningkatkan konsentrasi pristan dalam bahan organik terrestrial dan kondisi lingkungan juga berpengaruh pada pembentukan pristan, dimana kondisi lingkungan yang oksik membantu pembentukan pristan (Fabianska Kurkiewicz, 2013). Sedangkan senyawa fitan terbentuk dari dehidrasi fitol sebagai hasil dari hidrolisis klorofil (Didyk dkk, 1978). Selain dari tumbuhan tingkat tinggi, sumber pembentukan fitan juga berasal dari lipid bakteri yang mengindikasikan bahwa sedimen atau batubara tidak hanya dikontribusi oleh tumbuhan yang mempunyai klorofil. Jalur biogenesis pembentukan pristan dan fitan ditunjukkan pada gambar 4.8.



Gambar 4.8 Jalur biogenesis pembentukan pristan dan fitan dengan fitol sebagai senyawa prekursor.

Hasil identifikasi biomarka senyawa alkana bercabang menunjukkan keberadaan organisme fototropik sebagai konstituen minor masukan bahan organik pada batubara Bontang, Kalimantan Timur, selain itu keberadaan biomarka alkana bercabang juga menunjukkan bahwa batubara Bontang mengalami pemendaman pada kondisi lingkungan yang bersifat toksik.

4.6.3 Senyawa Seskuiterpen

Identifikasi terhadap kromatogram fraksi alifatik dari sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh senyawa seskuiterpen dengan fragmentogram m/z 109 yang ditunjukkan pad a gambar 4.9 dan pola spektrum masa ditunjukkan pada gambar 4.10



Gambar 4.9 Fragmentogram m/z 109, fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa kadinan fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Interpretasi spektrum massa pada gambar 4.10 mengindikasikan bahwa fragmen ion 95, 109 (puncak dasar), 165 dan 208 sebagai ion molekuler. Adanya fragmen ion m/z 109 (puncak dasar) dikarenakan lepasnya gugus $(C_9H_{15})^+$. Fragmen ion tersebut merupakan ciri khas dari senyawa kadinan $(C_{15}H_{28})$ (**33**). Senyawa kadinan dikenal sebagai produk depolimerisasi dari polikadinan (gambar 4.11). Senyawa prekursor ini diduga merupakan senyawa yang dihasilkan oleh tumbuhan tingkat tinggi. Hal ini diperkuat oleh Van Aarsen, dkk (1990) bahwa dalam penelitiannya ditemukan senyawa kadianan yang mengindikasikan adanya masukan sumber bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi yang berasal dari minyak atsiri atau resin damar famili *depterocarpaceae* dan *cornaceae*

(angyospermae). Tumbuhan *depterocarpaceae* merupakan tumbuhan yang ditemukan di cekungan Kutai pada zaman Miosen (Widodo, 2009). Keberadaan senyawa kadinan banyak ditemukan batubara *low rank* (Tuo dkk., 2003). Depolimerisasi polikadianan ditunjukkan pada gambar 4.11



Gambar 4.11 Depolimerisasi Polikadinan (Van Aarsen dkk., 1990)

Keberadaan senyawa kadinan pada batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi *angyospermae*, famili *dipterocarpaceace* dan batubara ini terbentuk pada zaman Miosen dengan kematangan *low rank*.

4.6.4 Senyawa Hopanoid

Identifikasi senyawa hopanoid pada batubara Bontang, Kalimantan Timur dianalisis berdasarkan fragmentogram m/z 191. Hasil biomarka hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik menggunakan KG-SM diperoleh fragmentogram dapat dilihat pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Fragmentogram m/z 191 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Identifikasi terhadap setiap puncak pada fragmentogram m/z 191 pada gambar 4.12 ditunjukkan dalam gambar 4.13 (puncak ke-1), gambar 4.14 (puncak ke-2), gambar 4.16 (puncak ke-3), dan gambar 4.17 (puncak ke-4) berikut ini :



Gambar 4.13 Spektrum massa puncak ke-1, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.14 Spektrum massa puncak ke-2, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur

Identifikasi senyawa pada gambar 4.13 (puncak ke-1) menunjukkan fragmen ion m/z pada 109, 191 (puncak dasar), dan ion molekuler (M^+) 398. Berdasarkan hasil analisa fragmen tersebut, diduga bahwa senyawa ini merupakan senyawa hopan C₂₉ sebagai 17 α (H)21 β (H) norhopan (**34**). Hal ini diperkuat oleh Philp (1985) yang menyatakan bahwa fragmen ion m/z 191 lebih tinggi dibandingkan fragmen ion m/z 177 mengindikasikan senyawa tersebut merupakan senyawa hopan dengan konfigurasi $\alpha\beta$. Identifikasi yang sama dilakukan pada spektrum massa pada gambar 4.14 (puncak ke-2). Spektrum massa puncak ke-2 menunjukkan fragmen ion m/z 109, 191 (puncak dasar), dan ion molekuler 410. Keberadaan fragmen ion m/z 218 mengindikasikan adanya ikatan rangkap dalam pemutusan fragmen ion tersebut sehingga dapat diduga bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa tersebut merupakan senyawa tersebut merupakan senyawa tersebut merupakan fragmen ion m/z 109, 191 (puncak dasar), dan ion molekuler 410. Keberadaan fragmen ion m/z 218 mengindikasikan adanya ikatan rangkap dalam pemutusan fragmen ion tersebut sehingga dapat diduga bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa hopanoid C₃₀ sebagai neohop-13(18)-ena (**35**).

Senyawa hopanoid merupakan kelompok senyawa biomarka yang terdapat dalam sedimen (Rohmer dkk., 1984). Senyawa hopanoid ummnya berasal dari bakteri karena kemampuannya menghasilkan hopanoid kompleks dengan rantai karbon C_{35} yang bisa diubah menjadi hopan sederhana seperti yang terdapat dalam sedimen atau minyak bumi (Putra dan Burhan, 2000; Rohmer dkk., 1984). Selain berasal dari bakteri, senyawa hopanoid juga ditemukan pada lumut, jamur, alga, dan beberapa jenis tumbuhan tingkat tinggi (Philip, 1985). Keberadaan homolog senyawa hopanoid pada batubara Bontang, Kalimantan Timur mengindikasikan adanya kontribusi bahan organik sedimenter yang berasal dari bakteri (De Rosa dkk, 1971). Kerangka dasar senyawa hopanoid pertama kali terbentuk berada dalam konfigurasi biologinya ($\beta\beta$) pada saat proses pembentukan batubara. Bentuk konfigurasi ββ sangat tidak stabil terhadap panas dan asam, sehingga seiring peningkatan suhu selama proses pemendaman pada tahap diagenesis, stereokimia senyawa hopana berotasi membentuk isomer yang lebih stabil, yaitu konfigurasi βα, dan berlanjut hingga membentuk konfigurasi paling stabil, yaitu konfigurasi αβ (Seifert dan Moldowan, 1980). Konfigurasi αβ hopana merupakan konfigurasi yang paling stabil dibandingkan dengan konfigurasi βα dan $\beta\beta$. Pada proses pembentukan batubara, kerangka dasar hopana pertama kali terbentuk berada dalam konfigurasi biologinya (ββ) yang sangat tidak stabil.

Seiring dengan peningkatan suhu selama proses pematangan batubara pada tahap diagenesis, stereokimia dari kerangka hopana akan berotasi membentuk isomer yang lebih stabil yaitu $\beta\alpha$, hingga mencapai konfigurasi terstabil dari senyawa ini yaitu, $\alpha\beta$. (Seifert dan Moldowan, 1980). Jalur isomerisasi senyawa hopana dari konfigurasi biologi bakteriohopanatetrol menjadi konfigurasi geologinya pada tahap awal katagenesis selama proses pemendaman ditunjukkan pada gambar 2.8 Keberadaan senyawa (**34**) pada batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa adanya kontribusi bakteri dalam pembentukannya selama diagenesis.

Analisis lebih lanjut mengenai keberadaan senyawa hopanoid dalam batubara Bontang, Kalimantan Timur yang dapat memberikan informasi tentang lingkungan pengendapan batubara. Senyawa hopanoid merupakan produk biosintesis dari bakteri pereduksi sulfat, terutama genus deusulfovibrio pada kondisi anoksik. Jenis bakteri tersebut mengandung senyawa hopanoid yang berupa diploten, diplopterol, bakteriohopanetetrol, 35-aminotriol, 35-aminotetrol dan 35-aminopentol. Teridentifikasinya senyawa homolog hopan C₂₇-C₃₀ menunjukkan bahwa senyawa tersebut berasal dari biohopanoid diploten dan diplopterol karena memiliki 30 atom karbon atau kurang, sedangkan hopan C₃₁ berasal dari bakteriohopanatetrol yang terdapat dalam membran bakteri prokariotik (Peters dan Moldowan, 1993). Bakteriohopanapoliol terdapat di dalam lapisan bakteri aerobik seperti sianobakter, dan bakteri heterotropik serta metanotropik (Talbot dkk., 2008) atau hopena melalui reaksi dehidrasi dan isomerisasi (Moldowan dkk., 1991). Ageta dkk. (1987) menjelaskan bahwa neohop-12-ena dapat dikonversi menjadi neohope-13(18)-ena dengan asam encer dan konversi tersebut dapat juga terjadi dengan alumina. Selain itu, neohop-13(18)-ena terbentuk saat hopena mengalami isomerisasi dibawah kondisi asam yang kuat (Berti dan Bottari, 1968).

Skema isomerisasi diploptena menjadi neohop-13(18)-ene ditunjukkan pada gambar 4.15



Gambar 4.15 Skema Isomerisasi diploptena menjadi neohop-13(18)-ena (Ensminger, 1977)

Adanya penataan ulang hopana di dalam minyak mentah telah diketahui sejak lama dan telah diketahui juga bahwa mereka lebih stabil daripada hopana yang tidak mengalami penataan ulang (Moldowan dkk., 1991). Keberadaan senyawa hopena dalam sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa batubara tersebut masih mengalami tahap diagenesis, dimana senyawa hopena pada akhirnya akan menjadi senyawa hopana. Selain itu, sumber bahan organik batubara juga berasal dari bakteri pereduksi sulfat, terutama genus Deusulfovibrio pada kondisi anoksik. Hal tersebut sesaui dengan analisa sebelumnya terhadap biomarka alkana yang mneunjukkan bahwa adanya kontribusi bakteri sebagai sumber bahan organik. Informasi lain yang diperoleh dari keberadaan senyawa hopena yaitu keberadaan senyawa hopena C30 yang memiliki ikatan rangkap pada 13(18) (neohop- 13(18)-ena) menunjukkan bahwa

Pada gambar 4.12 Fragmentogram m/z 191 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dilakukan identifikasi lebih lanjut sehingga teridentifikasi senyawa lain selain hopanoid yang menunjukkan adanya intensitas fragmen ion m/z 218. Elusidasi spektrum massa fragmen ion puncak-puncak tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.16 (puncak ke-3) dan Gambar 4.17 (puncak ke-4).



Gambar 4.16 Spektrum massa puncak ke-3, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.17 Spektrum massa puncak ke-4, fraksi hidrokarbon alifatik dengan fragmentogram m/z 191 batubara Bontang, Kalimantan Timur

Identifikasi spektrum massa dari masing-masing puncak ke-3 dan ke-4 fragmentogram diketahui adanya puncak dasar yang berbeda pada fragmentogram m/z 191, yaitu fragmen ion m/z 218 dan 205 dengan ion molekuler (M⁺) masingmasing spektrum massa sebesar 410. Pada gambar 4.16 (puncak ke-3) menunjukkan fragmen ion m/z pada 109, 191, 218 (puncak dasar), dan ion molekuler 410 (M⁺). Fragmen ion m/z 191 merupakan fragmen ion gugus $C_{14}H_{23}^+$ dari cincin A dan B dengan pemutusan cincin C, sedangkan fragmen ion m/z 218 diperoleh dari cincin D dan E, yaitu fragmen ion gugus $C_{16}H_{26}^+$. Fragmen ion m/z 203 diproleh dari fragmen ion gugus $C_{15}H_{23}$ + sebagai akibat terputusnya metil radikal dari fragmen m/z 218. Berdasarkan analisa spektrum massa tersebut, maka dapat diduga bahwa senyawa ini adalah olean-12(13)-ena (**36**), dengan rumus molekul $C_{30}H_{50}$ (Stout, 1992). Pada puncak ke-4 (gambar 4.17), dimana puncak ini memiliki fragmen ion m/z 95, 109, 205 (puncak dasar), 218, dan ion molekuler 410 (M⁺). Besar ion molekuler 410 (M⁺). Ion molekuler pada m/z 410 mengindikasikan senyawa tersebut memiliki rumus molekul $C_{30}H_{50}$ (30 atom karbon dan 50 atom hidrogen) dengan nilai DBE sebesar 6 (6 derajat ketidakjenuhan). Nilai DBE tersebut menunjukkan bahwa senyawa ini diduga memiliki 5 cincin dan 1 ikatan rangkap. Fragmen ion m/z 191 merupakan fragmen ion gugus $C_{14}H_{23}^+$ dari cincin A dan B dengan pemutusan cincin C, sedangkan fragmen ion m/z 218 diperoleh dari cincin D dan E, yaitu fragmen ion gugus $C_{16}H_{26}^+$. Berdasarkan analisa spektrum massa tersebut, maka dapat diduga bahwa senyawa ini adalah Olean-13(18)-ena (**37**), dengan rumus molekul $C_{30}H_{50}$ (Wang dan Simoneit, 1990)

Senyawa olean-12(13)-ena dan olean-13(18)-ena merupakan kelompok senyawa yang diturunkan dari prekursor β -amirin (Stout, 1992; Stefanova dkk., 2013). Kedua senyawa tersebut merupakan komponen khas untuk tumbuhan tingkat tinggi seperti ditemukan pada sedimen lignit Tertiary, dimana dalam sedimen tersebut mengandung kelompok senyawa β -amirin (oleanan) yang diindikasikan bahwa sumber masukan bahan organik pada sedimen tersebut berasal dari tumbuhan tinggi tinggi dan bukan berasal dari organisme laut (Haven dan Rullkotter, 1989). Pada tahap awal diagenesis terjadi pembentukan pentasiklik triterpenoid melalui proses defungsionalisasi β - dan α - amirin. Triterpenoid pada tumbuhan tingkat tinggi biasanya mengandung cincin dengan ikatan rangkap karbon (C=C) yang dapat berpindah pada sekitar kerangka pentasiklik. Proses terbentuknya kelompok senyawa oleanena dari β -amirin pada tahap awal diagenesis ditunjukkan pada gambar 4.18.



Gambar 4.18 Proses terbentuknya kelompok senyawa oleanena dari β-amirin pada tahap awal diagenesis

Biomarka senyawa olean-12(13)-ena dan olean-13(18)-ena menunjukkan sumber bahan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan umur batubaranya masih muda, dimana tanaman tingkat tinggi diketahui keberadaannya pada akhir zaman tersier dan awal zaman kuartener sehingga batubara yang terbentuk pada masa ini tergolong batubara muda (Wang dan Simoneit, 1990). Berdasarkan kajian biomarka tersebut, dapat disimpulkan bahwa batubara Bontang, Kalimantan Timur sebagian besar kontribusinya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan batubara ini terbentuk pada zaman tersier.

4.7 Komposisi senyawa Biomarka fraksi aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Fraksi hidrokarbon aromatik dari batubara Bontang yang telah dianalisa menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram yang ditunjukkan pada gambar 4.19 berikut ini :



Gambar 4.19 Kromatogram total fraksi aromatik batubara batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

4.7.1. Senyawa Alkil Benzena

Identifikasi senyawa alkil benzena pada batubara Bontang, Kalimantan Timur dianalisis berdasarkan fragmentogram m/z 119 yang ditunjukkan pada

gambar 4.20. Spektrum massa senyawa alkil benzena ditunjukkan pada gambar 4.21 dan 4.22.



Gambar 4.20 Fragmentogram m/z 119 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.21 Spektrum m/z 119 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.22 Spektrum m/z 105 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Interpretasi spektrum massa puncak pada gambar 4.21 menghasilkan fragmen ion m/z 91, 105, 119 (puncak dasar), dan 204 (M⁺). Fragmen ion m/z 119 merupakan fragmen ion khas senyawa dimetil benzen (**38**), sehingga rumus molekulnya adalah C₁₅H₂₄. Selain senyawa dimetil alkil benzena, pada ion fragmentogram m/z 119 juga ditemukan turunan senyawa alkil benzena lainnya yang teridentifikasi yang ditunjukkan oleh gambar 4.22 dimana pada spektrum massa diperoleh frgmen ion m/z 91, 105 (puncak dasar), 119, 161, dan 204. Fragment ion m/z 105 (puncak dasar) merupakan fragmen ion khas metil benzen, sedangkan m/z 204 merupakan berat molekul. Rumus molekulnya adalah C₁₅H₂₄ yang teridentifikasi sebagai metil alkil benzen (**39**).

Senyawa golongan alkil benzena menunjukkan bahwa sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan mikroorganisme bahkan senyawa ini mengindikasikan bahan organik berasal dari karotenoid sebagai hasil proses diagenesis dalam lingkungan reduksi. Alkilbenzena dalam sedimen berasal dari β-clevage cincin aromatik melalui rantai alkil (Hartgers dkk., 1994). Senyawa ini terbentuk akibat adanya proses siklisasi atau aromatisasi selama proses pirolisis (Zegouagh dkk, 1999). Sedangkan keberadaan senyawa alkil benzena pada sedimen atau batubara dapat memberikan informasi tentang keadaan lingkungan pengendapannya dimana dengan adanya senyawa ini mengindikasikan bahwa batubara atau sedimen ini terbentuk akibat adanya aktivitas suatu bakteri, yaitu bakteri hijau belerang Chlorobiaceae (Summons dan Powel, 1987). Bakteri ini hidup pada zona perbatasan oksik-anoksik dan kaya akan kandungan sulfida (Brock, 1974). Keberadaan senyawa alkil benzena pada batubara Bontang, Kalimantan Timur, menunjukkan adanya kontribusi bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi angiospermae yang terbentuk selama proses diagenesis.

4.7.2. Senyawa Seskuiterpenoid

Senyawa hidrokarbon aromatik jenis sekuiterpenoid pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmen ion m/z 109 dengan ion fragmentogram yang ditunjukkan pada gambar 4.23 dan spektrum massa senyawa tersebut ditunjukkan oleh gambar 4.24 dan 4.25.



Gambar 4.23. Fragmentogram m/z 109 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.24 Spektrum massa puncak ke-1 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur



Gambar 4.25 Spektrum massa puncak ke-2 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Pada spektrum massa puncak ke-1 yang ditunjukkan oleh gambar 4.24, teridentifikasi senyawa dengan fragmen ion m/z 109 (puncak dasar) dan m/z 208

sebagai ion molekuler. Berdasarkan analisa tersebut, maka dapat diketahui senyawa tersebut adalah senyawa 4α -eudesman (C₁₅H₂₈) (**40**) (Amijaya, 2006) atau dengan nama lain salinane (Wang dan Simoneit, 1989). Senyawa biomarka seperti, seskuiterpenoid (cadinane- dan eudesmane-) dan triterpenoid (oleanane- dan ursane-) merupakan senyawa yang khas dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae famili *dipterocarpaceae*. *Dipterocarpaceae* dikenal sebagai tumbuhan yang banyak terdapat pada gambut di Asia Tenggara (Amijaya, 2006).

Selanjutnya dilakukan interpretasi spektrum massa puncak ke-2 yang ditunjukkan oleh gambar 4.25 menunjukkan adanya senyawa seskuiterpenoid jenis lainnya dimana diketahui ion molekuler pada m/z 115, 143, 158, 173 (sebagai puncak dasar), dan 188 (ion molekuler). Fragmen ion pada m/z 173 diperoleh dari lepasnya gugus metil (CH₃). Berdasarkan analisa tersebut, maka dapat diketahui senyawa tersebut adalah senyawa *tetramethyltetraline* (**41**) (Wang dan Simoneit, 1989; Stefanova, 2013).

Selanjutnya dilakukan penelusuran senyawa seskuitepenoid lainnya berdasarkan fragmen ion m/z 159 dengan fragmentogram yang ditunjukkan pada gambar 4.26 dan spektrum massa senyawanya ditunjukkan pada gambar 4.27 (puncak ke-1) dan 4.28 (puncak ke-2).



Gambar 4.26 Fragmentogram m/z 159 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Berdasarkan Fragmentogram m/z 159 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh spektrum massa m/z 187 yang ditunjukkan pada gambar 4.27 (puncak ke-1) berikut ini :



Gambar 4.27 Spektrum massa m/z 187 (puncak ke-1) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.28 Spektrum massa m/z 159 (puncak ke-2) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur

Interpretasi terhadap spektrum massa gambar 4.27 (puncak ke-1) memberikan fragmen ion pada m/z 128, 159, 187 (sebagai puncak dasar), dan 202 sebagai ion molekul. Fragmen ion m/z 187 sebagai puncak dasar diperoleh dari lepasnya gugus metil (M⁺-15). Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah senyawa 5,6,7,8-tetrahidrokadalena (C₁₅H₂₂) (**42**). Sedangkan interpretasi terhadap spektrum massa gambar 4.28 (puncak ke-2) memberikan fragmen ion pada m/z 129, 145, 159 (sebagai puncak dasar), 187 dan m/z 202 sebagai ion molekul. Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah kalamenena (C₁₅H₂₂) (**43**).

Analisis senyawa lainnya juga dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 169 yang diperlihatkan oleh gambar 4.29. Hasil identifikasi fragmentogram tersebut dihasilkan spektrum massa ditampilkan pada gambar 4.30 (puncak ke-1) dan gambar 4.31 (puncak ke-2).



Gambar 4.29 Fragmentogram m/z 169 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.30 Spektrum massa m/z 169 pada puncak ke-1 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Spektrum massa yang ditunjukkan oleh gambar 4.30 (puncak ke-1) teridentifikasi senyawa dengan memberikan fragmen ion pada m/z 141, 169 (sebagai puncak dasar), dan 184 sebagai ion molekul. Ion molekul pada m/z 169 merupakan fragmen khas dari senyawa norkadalena akibat lepasnya gugus $(C_{13}H_{13})^+$. Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah senyawa nor kadalena $(C_{14}H_{16})$ (**44**).

Berdasarkan Fragmentogram m/z 169 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh spektrum massa m/z 183 yang ditunjukkan pada gambar 4.31 (puncak ke-2) berikut ini :



Gambar 4.31. Spektrum massa m/z 183 (puncak ke-2) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa pada fragmentogram m/z 169 diperoleh fragmen ion m/z 183 yang ditunjukkan pada gambar 4.31 (puncak ke-2) memberikan fragmen ion pada m/z 168, 183 (sebagai puncak dasar), dan 198 sebagai ion molekul. Fragmen ion m/z 183 sebagai puncak dasar diperoleh dari lepasnya gugus metil (M⁺-15). Berdasarkan analisa tersebut, maka dapat diduga senyawa tersebut adalah senyawa kadalena (C₁₅H₁₈) (**45**).

Keberadaan beberapa jenis senyawa seskuiterpen aromatik seperti kalamenena, selinana, kadinana, norkadalena, kadalena, 5,6,7,8dan tetrahidrokadalena pada batubara atau sedimen mengindikasikan bahwa adanya kontribusi bahan orgaik dari tumbuhan tingkat tinggi gymnospermae famili konifer dengan spesies athrotaxis couttsiae (Otto dan Simoneit, 2001). Senyawasenyawa ini merupakan kelompok senyawa yang diturunkan dari kerangka kadinana. Kadinana dikenal sebagai produk depolimerisasi dari polikadinana (Aarssen, dkk., 1990). Kelimpahan relatif 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, kalamenena, dan kadalena yang lebih besar dibandingkan senyawa kadinana pada batubara, menunjukkan bahwa lingkungan pengendapan pada sedimen atau batubara bersifat oksidatif. Senyawa kadalena merupakan produk dari kadinan dan kadinol (Bordoloi, dkk., 1989; Qin, dkk., 2010) yang dihasilkan melalui proses dehidrogenasi selama tahap diagenesis yang ditunjukkan oleh gambar 4.32.



Gambar 4.32 Proses Pembentukan Senyawa Alifatik Dan Aromatik Seskuiterpenoida Dari Kerangka Dasar Kadinena Atau Kadinol Pada Tahap Diagenesis (Simoneit, 2004)



Dihidro-ar-kurkumena

Gambar 4.33 Jalur pembentukan senyawa-senyawa seskuiterpenoid pada tahap diagenesis (Mallick, dkk., 2014)

Pada tahap diagenesis umumnya menghasilkan asam humat dari lignites dan batuan induk dari semua fosil resin (Tissot dan Welte, 1984). Senyawa 5,6,7,8-tetrahydrokadalena, norkadalena, kadalena, kalamenena, dan lain-lain juga menunjukkan bahwa senyawa-senyawa ini dihasilkan dari dehidrogenasi senyawa kadinan selama proses pirolisis (Mallick, dkk., 2014). Senyawa jenis kadalena umumnya berasal dari resin damar tanaman tingkat tinggi *angyospermae* famili *dipterocarpaceae* dan *cornaceae* (Stojanovic, 2013; Simoneit, dkk., 1986). Senyawa ini banyak ditemukan dalam sedimen Asia Tenggara dan minyak mentah yang diidentifikasi beradasarkan penelitian pirolisis dengan fosil zaman Miosen dan resin (Aarssen, dkk., 1990). Sedangkan senyawa ionene yang teridentifikasi, seperti pentametyl-2,3-dihydroindene atau trimethyltetraline mengindikasikan bahwa senyawa ini berasal dari karotenoid yang terdegradasi dan disiklisasi (Wang dan Simoneit, 1990). Karotenoid umunya membentuk sporopollenin yang berasal dari serbuk sari tumbuhan tingkat tinggi dan *ionene* teridentifikasi di *pyrolysates* dari *sporopollenin* berasal dari serbuk sari tumbuhan tingkat tinggi dan spora (Achari, dkk., 1973).

Berdasarkan hasil analisa, keberadaan senyawa selinana, kadinana, 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, kalamenena, norkadalena, dan kadalena pada batubara Batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi *gymnospermae*, famili konifer dengan spesies *athrotaxis couttsiae* dan *angyospermae*, famili *dipterocarpaceace* dengan senyawa prekursor kadinena atau kadinol yang terbentuk pada zaman Miosen dan batubara ini terbentuk pada lingkungan pengendapan yang oksidatif.

4.7.3. Senyawa Sesterterpenoid

Senyawa sesterterpenoid (des-A-triterpenoid) pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur teridentifikasi pada fragmentogram m/z 123 (gambar 4.34) yang merupakan fragmen khas senyawa tetrasiklik sesterterpenoid (Wang dan Simoneit, 1991) dan ditandai ion molekuler M^+ 324 (C₂₄H₃₆), 326 (C₂₄H₃₈), 328 (C₂₄H₄₀), dan 330 (C₂₄H₄₂) (Stout, 1992). Spektrum massa senyawa ini ditunjukkan pada gambar 4.35, 4.36, dan 4.37.



Gambar 4.34 Fragmentogram m/z 123 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.35 Spektrum Massa Senyawa Des-A-lupan

Interpretasi spektrum massa gambar 4.35 menunjukkan fragmen ion pada 95, 109, 123 (puncak dasar), 149, 163,191, 206, 287 dan 330. Ion molekuler pada m/z 330 mengindikasikan senyawa tersebut memiliki rumus molekul $C_{24}H_{42}$ (24 atom karbon dan 42 atom hidrogen) dengan nilai DBE sebesar 4 (4 derajat ketidakjenuhan). Nilai DBE tersebut menunjukkan bahwa senyawa ini diduga memiliki 4 cincin. Fragmen ion m/z 191 diperoleh dari fragmen $C_{14}H_{23}^+$, yang berasal dari cincin D dan E. Fragmen ion m/z 287 terbentuk dari lepasnya radikal dimetil. Analisa spektrum massa tersebut memberikan dugaan bahwa senyawa adalah senyawa Des-A-lupan ($C_{24}H_{42}$) (46) (Jacob, dkk., 2006)

Identifikasi lebih lanjut terhadap fragmentogram m/z 123 diperoleh spektrum massa yang ditunjukkan pada gambar 4.36 (senyawa des-A-urs (12)ena) dan 4.37 (senyawa des-A-triterpenoid-diena) berikut ini :



Gambar 4.36 Spektrum massa senyawa des-A-urs (12)ena



Gambar 4.37 Spektrum massa senyawa des-A-triterpenoid-diena

Interpretasi spektrum massa pada gambar 4.36 menunjukkan fragmen ion pada m/z 95, 191, 203, 231, 313 (puncak dasar), dan 328. Ion molekuler pada m/z 328 menunjukkan 24 atom karbon dan 42 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 4 cincin dan 1 ikatan rangkap. Fragmen ion m/z 191 diperoleh dari fragmen $C_{14}H_{23}^+$, yang berasal dari cincin D dan E. Analisa spektrum massa tersebut memberikan dugaan bahwa senyawa adalah senyawa des-A-urs (12)ena (**47**) (Jacob, dkk,.2007; Regnery. J, dkk., 2013). Sedangkan interpretasi spektrum massa pada gambar 4.37 menunjukkan fragmen ion pada m/z 105, 173, 202, dan 326 (puncak dasar dan M⁺). Ion molekuler pada m/z 326 menunjukkan 24 atom karbon dan 38 atom hidrogen dengan 6 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 4 cincin dan 2 ikatan rangkap. Analisa spektrum massa tersebut memberikan dugaan bahwa senyawa adalah senyawa des-A-triterpenoid-diena (**48**) (Regnery. J, dkk., 2013)

Senyawa hidrokarbon des-A-triterpenoida, triterpena dan triterpenoida keton merupakan hasil dari proses degradasi triterpenoida pada tahap awal diagenesis (Ten Haven dan Rullkotter, 1989). Senyawa des-A-triterpenoida diperkirakan merupakan hasil dari aktivitas mikroba (Stefanova, 2008). Pada lingkungan aerobik, transformasi triterpenoida meliputi reaksi oksidasi, dehidrasi, hidrolisis, dekarboksilasi, dan terbukanya cincin serta reaksi aromatisasi (Simoneit, 1998). Perubahan oksidatif ditandai dengan adanya aromatisasi cincin yang biasanya dimulai dari cincin A, yaitu cincin yang mengandung gugus fungsional, karena reaksi dehidrogenasi, dehidrasi, penataulangan cincin atau terbuka dan lepasnya bagian cincin. Perubahan tersebut muncul selama proses diagenesis pada lingkungan pengendapan, atau proses transformasi termal (Versteegh, dkk., 2004). Secara umum senyawa des-A-triterpenoida ditemukan pada minyak dan sedimen yang merupakan hasil dari degradasi fotokimia dan/atau mikrobial dibawah kondisi oksidatif dengan lepasnya cincin A dari triterpenoida pentasiklik 3-beroksigen, yaitu α - dan β -amirina (Stefanova, dkk., 2008; Wang dan Simoneit, 1989; Yunitasari, 2014).

Berdasarkan keberadaan senyawa sesterterpenoida, seperti des-A-lupan, des-A-urs(12)ena, dan des-A-triterpenoid-diena pada batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa adanya sumber masukan organik batubara berasal dari tumbuhan Angiospermae dan adanya kontribusi mikroba di lingkungan yang oksidatif dalam pembentukannya selama diagenesis

Turunan senyawa des-A-triterpenoid lainnya pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur teridentifikasi pada fragmentogram m/z 292 (gambar 4.38) diperoleh spektrum massa yang ditunjukkan pada gambar 4.39 dan 4.40.

80



Gambar 4.38 Fragmentogram m/z 292 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.39 Spektrum massa m/z 292 (puncak ke-1) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.40 Spektrum massa m/z 292 (puncak ke-2) fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Pada gambar 4.39 (puncak ke-1) menunjukkan interpretasi spektrum massa fragmen ion diantaranya m/z 168, 193, 207, dan 292 sebagai puncak dasar serta ion molekuler. Ion molekuler dan puncak dasar 292 diduga merupakan ciri des-A-dinoroleana-5,7,9,11,13-pentaena (49) (Huang, dkk., 2013). senyawa Selanjutnya, interpretasi spektrum massa gambar 4.40 (puncak ke-2) memberikan fragmen ion diantaranya m/z 165, 178, 193, 207 (puncak dasar) dan 292 sebagai ion molekuler. Ion molekuler pada m/z 328 menunjukkan 22 atom karbon dan 28 atom hidrogen dengan 9 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 4 cincin dan 5 ikatan rangkap. Analisa spektrum massa tersebut memberikan dugaan bahwa senyawa pada puncak ke-2 adalah senyawa des-A-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaena (50) (Huang, dkk., 2013). Senyawa des-A-triterpenoid aromatik umumnya berasal dari tanaman vaskular yang membentuk sedimen, batubara, dan minyak bumi. Senyawa ini merupakan karakteristik untuk sedimen yang terbentuk pada zaman Tersier dengan masukan bahan organik yang berasal dari *angyospermae* (Stout, 1992).

Selanjutnya identifikasi lebih lanjut terhadap fragmentogram m/z 187 yang ditunjukkan pada gambar 4.41 dan spektrum massa hasil identifikasi fragmentogram tersebut ditunjukkan pada gambar 4.42.



Gambar 4.41 Fragmentogram m/z 187 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan program temperatur oven 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), dan temperatur isotermal pada 100-290°C (4°C/menit).



Gambar 4.42 Spektrum massa m/z 187 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa gambar 4.42 memberikan fragmen ion diantaranya m/z 91, 119, 131, 145, 187 (puncak dasar) dan 306 sebagai ion molekuler. Deret fragmen ion senyawa tersebut juga ditemukan pada lignit Brandon dari zaman Tertiary dengan M⁺ 306. Ion molekuler pada m/z 306 menunjukkan 23 atom karbon dan 30 atom hidrogen ($C_{23}H_{30}$) dengan nilai DBE sebesar 9 (derajat ketidakjenuhan). Hal ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut diduga memiliki 3 cincin dan 6 ikatan rangkap. Analisa spektrum massa tersebut memberikan dugaan bahwa senyawa adalah senyawa des-A-8,14-seco-norlupan-5,7,9,13,15,17-heksaena (**51**) (Huang, dkk., 2013).

Keberadaan senyawa C-*ring cleaved* triterpen aromatik diduga terbentuk akibat senyawa turunan $-\alpha$ dan $-\beta$ amirin dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae yang terdegradasi dan teraromatisasi. Selain itu, adanya aktivitas mikroba dalam sedimen pada kondisi yang tepat selama tahap awal diagenesis dapat membentuk senyawa C-*ring cleaved* triterpen aromatik (Huang, dkk., 2013). Berdasarkan hal tersebut, adanya senyawa C-*ring cleaved* triterpen aromatik pada batubara Bontang, Kalimantan Timur mengindikasikan bahwa terbentuknya batubara Bontang berasal dari masukan bahan tumbuhan tingkat tinggi *angyospermae* dengan bantuan mikroba pada awal diagenesis.

4.7.4. Senyawa Triterpenoid

Keberadaan senyawa triterpenoid banyak ditemukan pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 + 204 (gambar 4.43) dan beberapa spektrum massa khas untuk senyawa triterpenoid m/z ditunjukkan pada gambar 4.44 dan 4.47.



Gambar 4.43 Fragmentogram m/z 191+204 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.44 Spektrum massa senyawa Olean-18-ena.

Interpretasi spektrum massa seperti ditunjukkan pada gambar 4.43 tersebut dihasilkan fragmen ion di antaranya m/z 177, 191, 204 (puncak dasar), dan 410. Fragmen pada m/z 177 diperoleh dari fragmen ion $C_{13}H_{21}^+$. Puncak dasar

spektrum massa pada m/z 204 serta ion molekul pada m/z 410, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa Olean-18-ena ($C_{30}H_{50}$) (52) (Wang dan Simoneit, 1989).

Beberapa senyawa triterpenoid yang teridentifikasi pada batubara Bontang, Kalimantan Timur seperti olean-12(13)-ena ,olean-18-ena dan olean-13(18)-ena merupakan kelompok senyawa yang diturunkan dari prekursor β amirin. Sedangkan urs-12-ena, merupakan senyawa yang diturunkan dari prekursor α -amirin (Haven dan Rullkotter, 1989). Kedua prekursor tersebut merupakan komponen khas tumbuhan darat tingkat tinggi. Wang dan Simoneit (1989) menyatakan bahwa senyawa yang terdiri dari oleanana, kerangka ursane atau lupane seperti, olean-13(18) -ena, olean- 12-ena, olean-18-ena, urs- 12- ena, lup-20(29)-ena dan oleanena lainnya merupakan senyawa jenis pentasiklik triterpen. Pentasiklik triterpenoida ini terbentuk dari proses defungsionalisasi β dan α - amirin, yang terjadi pada tahap awal diagenesis. Triterpenoida pada tumbuhan tingkat tinggi sering kali mengandung cincin dengan ikatan rangkap karbon (C=C) yang dapat berpindah pada sekitar kerangka pentasiklik. Proses terbentuknya senyawa oleanena dari β -amirin pada tahap awal diagenesis ditampilkan pada gambar 4.45.



Gambar 4.45 Proses pembentukan senyawa oleanena pada tahap awal diagenesis (Killops dan Killops, 2005).



Gambar 4.46 Jalur aromatisasi senyawa triterpenoida (kerangka oleanana) dari prekursor β -amirin selama tahap diagenesis (Chaffee, 1990)

Selanjutnya dilakukan penelusuran lebih lanjut untuk senyawa biomarka triterpenoid lainnya pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang Kalimantan Timur dari fragmentogram m/z 191 dengan spektrum massa yang ditunjukkan pada gambar 4.47.



Gambar 4.47 Spektrum massa senyawa 17β(H),21β(H)-hopan

Interpretasi spektrum massa seperti ditunjukkan pada gambar 4.47 diperoleh fragmen ion pada m/z 95, 109, 177, 191 (puncak dasar), dan 410 (ion

molekul). Fragmen pada m/z 177 diperoleh dari fragmen ion $C_{13}H_{21}^+$. Ion molekuler pada m/z 412 menunjukkan 30 atom karbon dan 52 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 5 cincin. Puncak dasar spektrum massa pada m/z 191 serta ion molekul pada m/z 412, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 17 β (H),21 β (H)-hopan ($C_{30}H_{52}$) (**53**) (Wang dan Simoneit, 1989).

Keberadaan senyawa triterpenoid pentasiklik, seperti $17\beta(H), 21\beta(H)$ hopan (C₃₀H₅₂) umumnya berasal dari bakteri, yaitu bakterihopanoid. Senyawa hopanoid dengan kerangka C₂₉, C₃₀, dan C₃₁ mengindikasikan bahwa senyawa hopanoid yang terdapat dalam batubara diturunkan dari penataan ulang senyawa hopanoid bakter selama diagenesis. Bakterihopanoid membuat tahap $17\beta(H),21\beta(H)$ -hopan dengan prekursor diplopterol (Stout, 1992) dan senyawa ini menjadi penanda kematangan batubara yang rendah (Paul dan Dutta, 2015). senyawa hopan yang teridentifikasi berada pada konfigurasi ββ Selain itu, menunjukkan bahwa batubara Bontang, Kalimantan Timur belum matang secara termal karena konfigurasi $\beta\beta$ dan $\beta\alpha$ hopan merupakan konfigurai yang kurang stabil dibandingkan dengan konfiigurasi αβ. Proses pembentukan batubara, kerangka dasr hopan pertama kali terbentuk pada konfigurasi biologinya ($\beta\beta$) yang sangat tidak stabil. Seiring dengan peningkatan suhu selama proses pematangan batubara pada tahap diagenesis, betuk stereokimia dari krangka hopan akan berotasi membentuk isomer yang lebih stabil yaitu $\alpha\beta$ (Seifert dan Moldowan, 1980).

4.7.5 Senyawa Steroid

Senyawa steroid pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur teridentifikasi pada fragmentogram m/z 257 (gambar 4.48) dan beberapa spektrum massa fragmentogram m/z 257 ditunjukkan pada gambar 4.49 (puncak ke-1) dan 4.50 (puncak ke-2).



Gambar 4.48 Fragmentogram m/z 257 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.49 Spektrum massa puncak ke-1



Gambar 4.50 Spektrum massa puncak ke-2

interpretasi spektrum massa pada gambar 4.49 (puncak ke-1) diperoleh fragmen ion pada m/z 95, 109, 121, 191, 257 (puncak dasar), 383 dan 398 (ion molekul). Puncak m/z 191 merupakan fragmen ion $C_{14}H_{23}^+$ dari cincin A dan B oleh pemutusan cincin C dan terdeteksinya fragmen ion m/z 383 menandakan lepasnya gugus $C_{28}H_{47}^+$. Ion molekuler pada m/z 398 menunjukkan 29 atom karbon dan 50 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 4 cincin dan 1 ikatan rangkap. Puncak dasar spektrum massa pada m/z 257 serta ion molekul pada m/z 398, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 24-etildiakoles-13(17)ena (C₂₉H₅₀) (54) (Wang dan Simoneit, 1989). Sedangkan interpretasi spektrum massa pada gambar 4.50 (puncak ke-2) diperoleh fragmen ion pada m/z 95, 121, 191, 257 (puncak dasar), 369 dan 384 (ion molekul). Fragmen ion m/z 191 merupakan fragmen ion C₁₄H₂₃⁺ dari cincin A dan B oleh pemutusan cincin C dan terdeteksinya fragmen ion m/z 369 menandakan lepasnya gugus $C_{27}H_{45}^+$. Ion molekuler pada m/z 384 menunjukkan 28 atom karbon dan 48 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 4 cincin dan 1 ikatan rangkap. Puncak dasar spektrum massa pada m/z 257 serta ion molekul pada m/z 384, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 24-metildiakoles-13(17)-ena ($C_{28}H_{48}$) (55) (Wang dan Simoneit, 1989). Sedangkan Senyawa steroid diidentifikasi dengan ion fragmen m/z 257 spesifik untuk senyawa 24-metildiakoles-13(17)-ena dan senyawa 24-etildiakoles-13(17)ena. Senyawa steroid dalam sampel batubara jarang sekali dijumpai pada beberapa batubara Tersier di Indonesia (Amijaya, 2005), tetapi senyawa jenis ini dapat ditemukan di dalam batu bara seperti pada batubara coklat di Cekungan Aise, China (Wang dan Simoneit, 1989). Sterana dan diasterena diturunkan dari sterol dari membran sel eukariota, terutama alga dan tanaman tingkat tinggi. Senyawa steroid juga ditemukan pada batubara sub-bitumonous Muara Tiga Besar Utara yang keberadaan senyawa ini menunjukkan kontribusi bahan organiknya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan biasanya ditemukan pada batubara jenis brown coal (Burhan, 2006). Sehingga dengan teridentifikasinya senyawa steroid pada batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa batubara ini berasal dari tumbuhan tingkat tinggi pada zaman Miosen.

4.7.6. Senyawa Triterpenoid Pentasiklik Aromatik

Hidrokarbon triterpenoid pentasiklik aromatik terdiri atas triterpenoida pentasiklik mono-, di-, tri- dan tetraaromatik. Penelusuran lebih lanjut terhadap senyawa triterpenoida diaromatik dilakukan melalui fragmentogram m/z 378 (Jacob, 2006) pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur (gambar 4.51) dan spektrum massa ditunjukkan oleh gambar 4.52.



Gambar 4.51 Fragmentogram m/z 378 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Identifikasi puncak fragmentogram pada gambar 4.51, menghasilkan spektrum massa dengan fragmen ion m/z 145 sebagai puncak dasar yang ditunjukkan pada gambar 4.52 berikut ini:



Gambar 4.52 Spektrum massa m/z 145 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa pada gambar 4.52 diperoleh fragmen ion pada m/z 95, 109, 129, 145 (puncak dasar), 157, 172 dan 378 (ion molekul). Ion molekuler pada m/z 378 menunjukkan 28 atom karbon dan 42 atom hidrogen
dengan 8 derajat ketidakjenuhan. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa memiliki 5 cincin dan 3 ikatan rangkap. Puncak dasar spektrum massa pada m/z 145 serta ion molekul pada m/z 378, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10)-triena (C₂₈H₄₂) (**56**) (Jeremy dkk., 2006).

Senyawa aromatik kelompok triterpen pentasiklik memiliki banyak keragaman lebih besar dibandingkan dengan yang lain kelompok. Senyawa dengan ion molekul pada m/z 378 dan m/z 145 sebagai puncak dasar merupakan karakteristik untuk cincin A triterpen pentasiklik teraromatisasi. Senyawa dinoroleana(ursa)-1,3,5(10)-triena (C₂₈H₄₂) biasanya dapat dijumpai di batubara subbituminus (Hazai dkk, 1986) dan lignit Tersier dengan kontribusi bahan organik didalamnya dari tumbuhan tingkat tinggi *angyospermae* (Stout, 1992; Jeremy dkk., 2006), sehingga keberadaan senyawa dinoroleana(ursa)-1,3,5(10)-triena pada batubara Bontang, Kalimantan Timur mengindikasikan bahwa bahan organik pembentuk batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi *angyospermae*.

4.8 Komposisi senyawa Biomarka fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur

Fraksi keton dari batubara Bontang yang telah dianalisa menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram yang ditunjukkan pada gambar 4.53.



Gambar 4.53 Kromatogram total fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

4.8.1. Senyawa 2-alkanon

Keberadaan 2-alkanon dapat diidentifikasi oleh fragmentogram m/z 58 untuk keton alifatik rantai lurus dan m/z 83 untuk keton siklik (Tuo dan Li, 2005). Keberadaan senyawa 2-alkanon pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 58. Fragmentogram m/z 58 pada fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur ditunjukkan pada gambar 4.54.



Gambar 4.54 Fragmentogram m/z 58 fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Berdasarkan Fragmentogram m/z 58 fraksi keton pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh spektrum massa m/z 58 yang ditunjukkan pada Gambar 4.55 berikut ini:



Gambar 4.55 Spektrum massa m/z 58 fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa pada gambar 4.55 diperoleh fragmen ion pada m/z 58 (puncak dasar), 71, 85, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan

yang mengindikasikan adanya pelepasan gugus $(CH_2)^+$ serta penambahan 15 satuan diujung rantai akibat terlepasnya gugus $(CH_3)^+$. Ion fragmen m/z 58 terbentuk akibat penataan ulang McLafferty (Pavia dkk., 2009) (gambar 4.56). Selain itu ditemukan juga ion fragmen m/z 57 yang merupakan pemotongan pada rantai ekor. Berdasarkan hasil analisa spektrum massa tersebut merupakan karakteristik untuk senyawa 2-alkanon dengan bentuk rantai lurus dimana senyawa ini diperkirakan adalah senyawa n-nonadekanon (**57**).



Gambar 4.56 Reaksi penataan ulang McLaferty pada 2-alkanon

Secara umum, senyawa 2-alkanon dapat ditemukan dalam bentuk senyawa keton tak jenuh dalam tanah, gambut dan sedimen. Keberadaan senyawa senyawa 2-alkanon tak jenuh menunjukkan bahwa secara geologikal sampel tersebut berasal dari laut dan danau bukan berasal dari material tanaman seperti wax tanaman tingkat tinggi (Rieley dkk., 1991; Baker, 1982). Berdasarkan hal tersebut, maka dengan tidak ditemukannya senyawa 2-alkanon tak jenuh pada batubara Bontang, Kalimantan Timur, mengindikasikan adanya kontribusi wax tanaman tingkat tinggi daratan sebagai sumber bahan organik batubara. Selain itu, senyawa 2-alkanon yang ditemukan pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diduga merupakan hasil β -oksidasi dari n-alkana dengan bantuan mikroba (Tuo dan Li, 2005) atau berasal dari asam lemak yang mengalami dekarboksilasi (Volkman dkk., 1980).



Gambar 4.57 Reaksi pembentukan 2-alkanon dari alkana

4.8.2. Senyawa Fluoren-9-on

Hasil KG-SM terhadap fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur ditunjukkan oleh gambar 4.53. Keberadaan senyawa fluoren-9-on pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 180. Fragmentogram m/z 180 pada fraksi keton batubara Bontang, Kaliman Timur ditunjukkan pada gambar 4.58 dan spektrum massa ditunjukkan oleh gambar. 4.59.



Gambar 4.58 Fragmentogram m/z 180 fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.59 Spektrum massa senyawa fluoren-9-on

Identifikasi fragmentogram tersebut menghasilkan spektrum massa ditunjukkan pada gambar 4.59. Berdasarkan spektrum massa tersebut dapat diketahui puncak dasar spektrum terletak pada fragmen ion m/z 180 dan ion molekuler pada m/z 236 yang menunjukkan 17 atom karbon dengan 10 derajat ketidakjenuhan, diantaranya 3 cincin dan 7 ikatan rangkap pada struktur molekulnya. Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah 1,2,3,4-tetrametil-9H-fluoren-9-on (**58**). Secara umum senyawa golongan fluoren-

9-on merupakan hasil dari pembakaran hutan (Fuhrman, 2003). Keberadaan senyawa ini pada batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa sumber masukan organik, berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi Angiospermae yang mengalami pembakaran.

4.8.3. Senyawa Kolestan-3-on

Keberadaan senyawa kolestan-3-on pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 231. Fragmentogram m/z 231 pada fraksi keton batubara Bontang, Kaliman Timur ditunjukkan pada gambar 4.60.



Gambar 4.60 Fragmentogram m/z 231 fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Berdasarkan Fragmentogram m/z 231 fraksi keton pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh spektrum massa m/z 231 yang ditunjukkan pada gambar 4.61.



Gambar 4.61 Spektrum massa m/z 231 fraksi keton batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa ditunjukkan pada gambar 4.61 dapat diketahui puncak dasar spektrum terletak pada fragmen ion m/z 231 dan ion molekuler pada m/z 386 yang menunjukkan 27 atom karbon dengan 5 derajat ketidakjenuhan, diantaranya 4 cincin dan 1 ikatan rangkap pada struktur senyawa. Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah kolestan-3-on (**59**). Steroid keton dalam sedimen biasanya menunjukkan adanya masukan langsung dari organisme hidup atau pendegradasian oleh mikroba sehingga keberadaan senyawa kolestan-3-on pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diduga pada lingkungan pengendapannya ada aktivitas mikroba selama tahap awal diagenesis (Fuhrman, 2003; Rio, dkk., 1992).

4.9 Komposisi senyawa biomarka fraksi alkohol batubara Bontang, Kalimantan Timur

Fraksi alkohol dari batubara Bontang yang telah dianalisa menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram yang ditunjukkan pada gambar 4.62.



Gambar 4.62 Kromatogram total fraksi alkohol batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Fraksi alkohol dianalisa menggunakan KG-SM dalam bentuk turunan asetilnya. Asetilasi pada fraksi alkohol dilakukan melalui pembentukan ester menggunakan asetat anhidrat sebagai nukleofil dengan piridin sebagai pelarutnya. Keberadaan senyawa alkohol yang telah terasetilasi pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74 dalam bentuk senyawa ester. Fragmentogram m/z 74 pada fraksi alkohol batubara Bontang,

Kalimantan Timur ditunjukkan pada gambar 4.63. Spektrum massa senyawa alkohol ditunjukkan pada gambar 4.64 dan 4.65.



Gambar 4.63 Fragmentogram m/z 74 senyawa ester fraksi alkohol batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.64 Spektrum massa puncak ke-1 senyawa n-alkanoat, fraksi hidrokarbon alkohol batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.65 Spektrum massa puncak ke-2 senyawa n-alkanoat, fraksi hidrokarbon alkohol batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa yang ditunjukkan pada gambar 4.64 (puncak ke-1) menghasilkan fragmen ion dari rantai metil pada m/z 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan penambahan gugus metilen dan membentuk suatu pola yang linier hingga m/z270. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah metil palmitat (C₁₇H₃₄O₂) (60). Sedangkan interpretasi spektrum massa pada gambar 4.65 (puncak ke-2) diperoleh fragmen ion pada m/z 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan penambahan gugus metilen dan membentuk suatu pola yang linier hingga m/z 298. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah metil stearat (C₁₉H₃₈O₂) (61). Berdasarkan hal tersebut, maka senyawa alkohol yang teridentifikasi pada batubara Bontang, Kalimantan Timur adalah senyawa pentadekanol (C₁₅H₃₂O) dan heptadekanol (C₁₇H₃₆O). Keberadaan senyawa n-alkohol rantai pendek (<nC₂₂) pada batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa adanya kontribusi sumber bahan organik yang berasal dari tumbuhan alga dan menunjukkan adanya aktivitas bakteri (Furman, 2003). Sedangan senyawa nalkohol dengan rantai panjang menunjukkan bahwa adanya kontribusi sumber bahan organik dalam batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Eglinton dan Hamilton, 1967). Senyawa alkohol yang terkandung pada batubara Bontang jumlahnya sangat sedikit dikarenakan senyawa alkohol ini kemungkinan telah mengalami degradasi pada tahap diagenesis (Furman, 2003). Selain itu, keberadaannya yang sangat sedikit disebabkan senyawa alkohol pada batubara Bontang diduga telah mengalami degradasi menjadi n-alkana, hal itu terjadi seiring dengan bertambahnya kedalaman suatu endapan batubara (Lichtfouse dan Collison, 1992).

4.10 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Monoester Batubara Bontang, Kalimantan Timur

Fraksi monoester dari batubara Bontang yang telah dianalisa menggunakan KG-SM menghasilkan kromatogram yang ditunjukkan pada gambar 4.66.



Gambar 4.66 Kromatogram total fraksi monoester batubara Bontang, Kalimantan Timur dengan kondisi operasi alat yang meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit dan ditahan selama 10 menit.

Keberadaan senyawa *n*-metil alkanoat pada batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74. Keberadaan fragmen ion pada m/z 74 sebagai puncak dasar merupakan akibat pemecahan- α dan penataan ulang McLaferty gugus metil ester (gambar 4.67) (Pavia dkk., 2009). Mekanisme reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Gambar 4.67 Mekanisme penataan ulang McLafferty

Fragmentogram m/z 74 pada fraksi monoester batubara Bontang, Kalimantan Timur ditunjukkan pada gambar 4.68. Beberapa spektrum massa senyawa *n*-metil alkanoat ditunjukkan pada gambar 4.69, 4.70 dan 4.71.



Gambar 4.68 Fragmentogram m/z 74 senyawa *n*-metil alkanoat fraksi monoester batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.69 Spektrum massa puncak C₁₇ fraksi hidrokarbon monoester batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.70 Spektrum massa puncak C₂₂ fraksi hidrokarbon monoester batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.71 Spektrum massa puncak C₂₇ fraksi hidrokarbon monoester batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa *n*-alkanoat pada puncak C_{17} yang ditunjukkan oleh gambar 4.69 menghasilkan fragmen ion dari rantai metil pada *m/z* 55, 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan. Hal tersebut menunjukkan adanya penambahan gugus metilen yang membentuk suatu pola linier hingga *m/z* 270. Fragmentasi tersebut khas untuk senyawa metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$) (**63**). Interpretasi yang sama juga dilakukan pada elusidasi spektrum massa puncak C_{22} dan C_{27} yang ditunjukkan oleh gambar 4.70 dan 4.71. Berdasarkan spektrum massa gambar 4.70, senyawa tersebut memiliki fragmen ion pada *m/z* 59, 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga *m/z* 340 ($C_{22}H_{44}O_2$). Sedangkan spektrum masa pada gambar 4.70 tetapi dengan ion molekuler yang berbeda, yaitu m/z 410 ($C_{27}H_{54}O_2$). Hal ini menunjukkan bahwa senyawa-senyawa tersebut adalah metil henikosanoat ($C_{22}H_{44}O_2$) (**64**) dan metil heksakosanoat ($C_{27}H_{54}O_2$) (**65**).

Senyawa n-alkanoat pada batubara Bontang, Kalimantan Timur yang teridentifikasi yaitu senyawa asam karboksilat rantai panjang dengan rantai karbon dari n-C17 sampai n-C31. Keberadaan senyawa ini diduga merupakan asam lemak rantai panjang . Senyawa asam karboksilat biasanya ditemukan pada minyak mentah, sedimen dan batu bara (Armstroff, 2004). Asam lemak dengan rantai panjang (C>22) menunjukkan adanya masukan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dari daratan (Schulte, dkk., 2000). Eglinton dan Hamilton (1967) menjelaskan bahwa senyawa-senyawa n-alkil dengan rantai panjang seperti asam n-alkanoat, n-alkana, dan n-alkanol merupakan komponen utama dalam lilin epikutikular tumbuhan tingkat tinggi. Sedangkan, asam lemak dengan rantai pendek (C<20) menunjukkan bahwa sumber bahan organik berasal dari alga dan mikroba (Kawamura, dkk., 1986). Senyawa karboksilat rantai lurus yang terdapat pada batubara juga diperkirakan berasal dari n-alkana yang membentuk asam lemak pada lingkungan pengendapan oksidatif yang melibatkan mikroorganisme pendegradasi. Senyawa n-alkana dioksidasi membentuk alkohol sekunder kemudian menjadi asam karboksilat melalui pembentukan senyawa aldehid dengan terjadinya dehidrogenasi (gambar 4.72).



Gambar 4.72 Reaksi pembentukan asam karboksilat dari alkana (Okoh, 2006)

Senyawa asam yang terdapat dalam minyak bumi, batubara atau sedimen umumnya berasal dari aktivitas mikrobial bakteri dalam reservoir sehingga hasil analisa terhadap fraksi asam pada sedimen, biasanya digunakan sebagai indikator tingkat biodegradasi yang terjadi pada sedimen tersebut. Data hasil analisa terhadap fraksi alifatik pada batubara Bontang, Kalimantan Timur, menunjukkan bahwa senyawa n-alkana yang teridentifikasi memiliki konsentrasi yang lebih rendah dibandingkan dengan senyawa n-metil ester, karena proses biodegradasi dalam sedimen atau kerogen umumnya ditandai dengan berkurangnya atau bahkan hilangnya konsentrasi n-alkana. Data hasil penelitian Matyasik dkk. (2000) dan Huang dkk. (2004) menunjukkan bahwa secara umum konsentrasi hidrokarbon jenuh (n-alkana) berkurang seiring dengan berkurangnya kedalaman reservoir minyak bumi. Selain itu, biomarka asam karboksilat dalam sedimen dapat berasal dari tiga sumber, yaitu dari lingkungan pengendapan sedimen itu sendiri, hasil oksidasi hidrokarbon dalam sedimen tersebut atau hasil metabolisme bakteri biodegradasi (Watson dkk., 2002). Keberadaan senyawa n-metil ester rantai pendek pada batubara Bontang, Kalimantan Timur yang didominasi oleh karbon genap atas karbon ganjil menunjukkan bahwa sumber bahan organik (senyawa biomarka asam) berasal dari terrigenous atau berasal dari lingkungan pengendapan batubara itu sendiri, hal tersebut juga diperkuat dengan ditemukannya senyawa hopan yang berasal dari bakteri pereduksi sulfat, genus *deusulfovibrio* pada fraksi alifatik. Sumber bahan organik biomarka asam pada batubara Bontang juga dapat berasal dari reaksi oksidasi hidrokarbon *n*-alkana oleh biodegradasi dalam lingkungan pengendapan batubara Bontang. Hal tersebut diperkuat oleh pernyataan Watkinson dkk. (1990) dan Okoh (2006), bahwa biodegradasi *n*-alkana oleh bakteri terjadi melalui reaksi oksidasi pada gugus metil terminal atau subterminal menjadi alkohol, selanjutnya terjadi reaksi dehidrogenasi membentuk asam karboksilat melalui aldehid. Senyawa asam karboksilat tersebut selanjutnya masuk kedalam siklus metabolisme melalui β -oksidasi seperti yg ditunjukkan gambar 4.72.

4.11. Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Polar Batubara Bontang, Kalimantan Timur

Fraksi polar diperoleh dari hasil fraksinasi ekstrak batubara dengan menggunakan eluen CHCl₃:MeOH:H₂O. Senyawa yang diperoleh dari hasil fraksinasi berupa makromolekul, sehingga perlu dilakukan pendegradasian untuk membebaskan senyawa hidrokarbon yang akan dianalisa. Menurut Muhammad (2015), secara umum aspalten pada batubara atau sedimen mengandung makromolekul yang terdiri dari alifatik rantai samping yang terikat dengan gugus aromatik melalui ikatan C-C, C-O dan C-S. Degradasi senyawa makromolekul fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur dilakukan menggunakan RuCl₃.5H₂O, dimana senyawa n-alifatik asam karboksilat yang diperoleh dari oksidasi RuCl₃.5H₂O pada aspalten akan menjadi metil ester (Muhammad dan Abbott, 2013).

Keberadaan senyawa ester yang merupakan hasil degradasi makromolekul fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74. Fragmentogram m/z 74 pada fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur ditunjukkan pada gambar 4.73 dan spektrum massa m/z 74 ditunjukkan oleh gambar 4.74.



Gambar 4.73 Fragmentogram m/z 74 fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur.



Gambar 4.74 Spektrum massa m/z 74 fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa *n*-alkanoat pada puncak C_{17} yang ditunjukkan oleh gambar 4.74 menghasilkan fragmen ion dari rantai metil pada *m/z* 55, 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan. Hal tersebut menunjukkan adanya penambahan gugus metilen yang membentuk suatu pola linier hingga *m/z* 270. Fragmentasi tersebut khas untuk senyawa metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$) (66).

Biomarka yang teridentifikasi pada degradasi fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur adalah senyawa metil ester rantai pendek, n-alkana dan alkena. Pada penelitian ini, RuCl₃.5H₂O digunakan untuk menentukan distribusi asam n-alkanoat (metil ester) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi RuCl₃.5H₂O (Mojelsky, dkk., 1992). Muhammad dan Abbott (2013) menjelaskan bahwa distribusi biomarker sebagai indikator tingkatan kematangan batubara atau sedimen. RuCl₃.5H₂O mendegradasi cincin aromatik yang menghasilkan substituen asiklik dan alifatik siklik dimana aromatik terikat sebagai asiklik dan asam karboksilat siklik. Distribusi senyawa n-alkanoat (metil ester) yang dihasilkan dari RuCl₃.5H₂O pada degradasi fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur tidak memberikan hasil yang diharapkan karena hanya menghasilkan satu senyawa yang metil ester, yaitu senyawa metil palmitat (C₁₇H₃₄O₂). Hal itu terjadi karena pengaruh dari kurangnya konsentrasi RuCl₃.5H₂O dan NaIO₄ yang bertindak sebagai substrat, dimana reaktivitas dari RuCl₃.5H₂O sangat tergantung pada substrat pada saat proses pengoksidasian sehingga produk utama dari reaksi ini (metil ester) hanya terbentuk sedikit (Ilsley, dkk., 1986).



Gambar 4.75 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa ester (Ilsley, dkk., 1986)

Prekursor pada hidrokarbon fraksi polar hasil degradasi merupakan senyawa yang terikat dengan ikatan eter pada makromolekul organik. Menurut Janisch, dkk. (1990), ikatan eter berasal dari adanya reaksi transformasi diagenetik maupun terhubungnya langsung kelompok fungsional materi biologi. Berdasarkan hasil penelitian dari kromatogram total hidrokarbon hasil degradasi fraksi polar ditemukan senyawa biomarka yang terikat secara spesifik pada sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur antara lain, senyawa metil ester sebagai metil palmitat (C₁₇H₃₄O₂). Sedikit berkurangnya tingkat kekomplekan campuran senyawa biomarka tersebut diduga disebabkan oleh semakin kurang dalamnya lapisan sedimen sehingga senyawa-senyawa yang kurang stabil mengalami sedikit degradasi atau bahkan adanya perbedaan kontribusi bahan organik dalam sedimen. Biomarka yang terikat dalam aspalten batubara dapat menjadi sumber

informasi penting dimana biomarka hidrokarbon bebas telah diubah pada saat biodegradasi.

4.12 Aspek Geokimia Organik Batubara Batubara Bontang, Kalimantan Timur

Analisa bimarka terhadap batubara Bontang, Kalimantan Timur, dikelompokkan dalam beberapa fraksi yaitu fraksi hidrokarbon alifatik, aromatik, alkohol, keton, monoester, dan polar. Senyawa hidrokarbon yang teridentifikasi dalam fraksi alifatik meliputi n-alkana (C_{19} - C_{29}), alkana bercabang (pristan dan fitan), hopan, dan olean. Pada fraksi aromatik meliputi beberapa kelompok jenis senyawa, yaitu senyawa alkil benzena (metil alkil benzena dan dietil alkil seskuiterpenoid 5,6,7,8benzena), senyawa $(4\alpha$ -eudesman, selinena, tetrahidrokadalena, kalamenena, nor kadalena, dan kadalena), senyawa sesterterpenoid (Des-A-lupan, Des-A-urs13(18)ena, Des-A-triterpenoid-diena, Des-A-dinoroleana-5,7,9,11,13-pentaena, Des-A-dinorursa-5,7,9,11,13-pentaena, dan Des-A-8,14-seco-norlupan-5,7,9,13,15,17-heksaena), senyawa triterpenoid (Olean-18-ena, dan 17B(H),21B(H)-hopan), senyawa steran (24-metildiakoles-13(17)-ena dan 24-etildiakoles-13(17)-ena), dan senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik (Dinor-oleana(ursa)-1,3,5(10)-triena). Selanjutnya beberapa senyawa yang teridentifikasi dari fraksi lainnya yaitu, senyawa dari fraksi keton antara lain, n-alkana-2-on (n-nonadekanon), kolestan-3-on dan 1,2,3,4-tetrametil-9Hfluoren-9-on, senyawa metil palmitat dan metil stearat dari fraksi alkohol, senyawa n-metil ester (C17-C31) dari fraksi asam, serta beberapa senyawa seperti n-alkana, alkena dan metil ester pada fraksi polar.

Analisa kandungan biomarka yang dilakukan pada masing-masing fraksi pada Batubara Bontang, Kalimantan Timur, dapat memberikan informasi diantaranya sumber masukan organik, lingkungan pengendapan batubara, serta tingkat kematangan batubara. Analisa kandungan biomarka batubara menunjukkan kontribusi sumber bahan organik batubara Bontang, Kalimantan Timur berasal dari tumbuhan daratan tingkat tinggi Angiospermae dan Gymnospermae serta bakteri. Hal tersebut diinterpretasi berdasarkan adanya senyawa n-alkana rantai pendek (<C20) dan rantai panjang (>C20), serta beberapa senyawa-senyawa lainnya yang teridentifikasi pada fraksi alifatik, aromatik, alkohol, keton, dan n-metil ester.

Analisa kandungan biomarka pada Batubara Bontang, Kalimantan Timur, dapat memberikan informasi diantaranya tingkat kematangan batubara, sumber masukan organik, serta lingkungan pengendapan purba. Informasi tentang kematangan batubara Bontang, Kalimantan Timur juga ditunjukkan oleh keberadaan senyawa hopan dengan konfigurasi ββ yang mengindikasikan bahwa batubara belum matang secara termal. Analisa kandungan biomarka batubara menunjukkan bahwa kontribusi sumber bahan organik batubara Bontang, Kalimantan Timur berasal dari tumbuhan daratan tingkat tinggi Angiospermae dan Gymnospermae serta bakteri sebagai konstituen minor. Lingkungan pengendapan batubara Bontang, Kalimantan Timur diperkirakan berada pada keadaan oksik dengan adanya aktifitas mikroba pada proses pemendamannya. Analisa biomarka juga menunjukkan batubara Bontang merupakan batubara yang berumur Miosen. Hal ini diperkuat dengan lokasi geologi batubara yang berada pada formasi Pamaluan, dimana formasi Pamaluan merupakan formasi yang berumur Miosen tengah hingga Miosen akhir. Halaman ini sengaja dikosongkan

LAMPIRAN

1. Preparasi sampel batubara



2. Pemisahan dengan metode kromatografi kolom



3. Pemisahan fraksi netral



5. Degradasi polar

Fraksi polar	
-dilarutka	n 50 mg dalam DCM
-ditambahkan 4 mL asetonitril, 5 mL NaIO ₄ 12%, 5 mg RuCl ₃ .3H ₂ O	
-distirer selama 24 jam pada suhu kamar	
-ditambal	hkan 10 mL DCM dan air
-disentrif	ugasi (3500 rpm) selama 2 menit
-diambil	supernatannya
-dicuci n masing-n	residunya dengan DCM dan air nasing 10 mL
-digabung residunya	gkan supernatan dan hasil cucian
-dipisahk corong p	an fasa organiknya dengan isah
-diesterif asam sul	ïkasi dengan metode refluks menggunakan fat 2% dalam Metanol selama 3 jam
-diekstral sebanyak	k hasil esterifikasinya dengan DCM 3x10 mL
-dicuci de	engan NaHCO ₃ 2%
-diekstral	c ulang dengan DCM
-dikering	kan sisa air dengan NaSO4 anhidrat
Metil ester	
-dianalisis	s KG-SM

Data

6. Fragmentasi dari beberapa senyawa :





126

Senyawa (41)





Senyawa (58)



m/z 231

Senyawa (60)



m/z 74

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Karakterisasi batubara Bontang, Kalimantan Timur melalui analisa senyawa biomarka menyimpulkan bahwa batubara Bontang Kalimantan Timur berpotensi sebagai sumber hidrokarbon, hal ini ditandai oleh senyawa biomarka yang terkandung di dalamnya, yaitu n-alkana (C_{19} - C_{29}), alkana bercabang (pristan dan fitan), hopan dan olean. Pada fraksi aromatik meliputi beberapa kelompok jenis senyawa, yaitu senyawa alkil benzen, senyawa seskuiterpenoid, senyawa sesterterpenoid, senyawa triterpenoid, senyawa steroid dan senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik. Senyawa metil palmitat dan metil stearat pada fraksi alkohol. Senyawa 2-alkanon, fluoren-9-on, dan kolestan-3-on pada fraksi keton, serta senyawa n-metil ester (C_{17} - C_{31}). Pada degradasi polar menghasilkan senyawa metil palmitat.

Berdasarkan kandungan senyawa biomarka yang teridentifikasi dalam batubara Bontang, memberikan informasi bahwa masukan bahan organik batubara Bontang, Kalimantan Timur berasal dari kontribusi tanaman tingkat tinggi angyospermae dan gymnospermae. Hal itu ditunjukkan oleh adanya senyawa nalkana $(C_{19}-C_{29})$, seskuiterpenoid, alkil benzena, triterpenoid, senyawa n-metil ester, serta beberapa turunan senyawa keton dan alkohol yang terkandung dalam batubara Bontang. Batubara ini memiliki tingkat kematangan yang rendah yang ditunjukkan oleh adanya senyawa n-alkana C19-C29 yang didominasi oleh rantai karbon ganjil dan senyawa turunan β -amirin sebagai oleanan, serta tidak ditemukan lagi senyawa prekursornya, yaitu β -amirin. Keberadaan senyawa hopan dan des-A-triterpenoid juga menunjukkan bahwa adanya bakteri sebagai masukan sumber bahan organik pada batubara tersebut. Batubara Bontang merupakan batubara yang terbentuk pada zaman Miosen dalam lingkungan pengendapan yang berada pada kondisi oksik, dimana pada kondisi oksik dapat mendukung tumbuhnya bakteri penghasil senyawa hopan. Lingkungan pengendapan yang bersifat oksik juga dapat mengakibatkan proses pematangan batubara menjadi terhambat sehingga kematangan batubara Bontang, Kalimantan Timur menjadi rendah.

5.2 Saran

Analisa karakter batubara Bontang, Kalimantan Timur menunjukkan tingkat kematangan batubara yang relatih masih rendah. Oleh sebab itu disarankan untuk melakukan penelitian pemilihan metode pengolahan yang tepat agar pemanfaatan batubara sebagai sumber hidrokarbon sesuai dengan karakter batubara tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- Achari, R. G., Shaw, G., and Holleyhead, R.(1973) Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis of sporopollenins derived from some pollen exines, a spore coal and the Green River shale, Chem. Geol., 12, 229–234.
- Amijaya, Donatus Hendra. (2005) Paleoenvironmental, paleoecological and thermal metamorphism implications on the organic petrography and organic geochemistry of Tertiary Tanjung Enim coal, South Sumatra Basin, Indonesia. Dissertation. Aachen University, Germany.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., danLittke, R.(2006).Organik geochemistry of The Lower Subancoal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Paleoecological and thermal metamorphism implications. *Organik Geochemistry*, 37, 261-279.
- Armstroff, Antje. (2004). Geochemical Significance of Biomarkers in Paleozoic Coals. Dissertation. Technischen Universitat Berlin. Berlin
- Azevedo, D.A., Andre Zinu, C.J., Aquino Neto, F.R., Simoneit, B.R.T. (2001).Possible Origin of Acyclic (Linear and Isoprenoid) and Trycyclic Terpane Methyl Ketones in A Tasmanian Tasmanite Bitumen. Organic Geochemistry. 32, 443-448.
- Azevedo, D.A. (2003). A Preliminary Investigation of the Polar Lipid in Recent Tropical Sediment from Aquatic Environment at Campos dos Goytacazes, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(1), 97-106.
- Baker, E.W., danLouda, J.W. (1983).Thermal Aspects in ChlorophyllGeochemistry in; Bjoruy.M. (Eds), advances*In Organic Geochem*, John Wiley& Sons, Chichester, 401-421.
- Baker, E.W., dan Louda, J.W. (1982) Thermal Aspects in Chlorophyll Geochemistry in; Bjoruy, M. (Eds), advances In Organic Ggeochem, John Wiley & Sons, Chichester, 401-421
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W. (2002).Parameters determining the carbon isotopic composition of coal and fossil wood in the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria), Organic Geochemistry, 33, 1001–1024.
- Boediono. (2007). "Produksi Minyak Mutlak Harus Ditingkatkan". Kompas (Jakarta), 8 Agustus 2008.
- Bordoloi M, Shukla V. S, Nath S. C, dan Sharma R. P. (1989) Naturally Occuring Cadinenes Phytochemistry, 28, 2007-2037

- Brock, T.D. (1974) Biology of Micro-organisms, 2nd edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Budiarti, A. (2009). Karakterisasi Biomarka Hidrokarbon Alifatik Batubara Coklat (Brown Coal) dari Samarinda, Kalimantan Timur. Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya.
- Burhan, R. Y. Perry. (2006). Kajian Biomarka Batubara Sub-Bituminous Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan. Akta Kimindo Vol. 1 No. 2 April 2006: 115-122.
- Chaffe, A. L. danFookes, C. J. R.(1988) Policyclic aromatic hydrocarbon in Australian coal – III.Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy.*Org. Geochem.*, 12(3), 261-271.
- Chaffee, A. L. (1990) Molecular indicators of diagenesis in lignite diastereomeric configuration of triterpenoid derived aromatic hydrocarbons. Organic Geochemistry, 15(5), 485-488.
- Considine, D. M. (1977) Energy Technology Handbook. McGraw-Hill, U.S.A
- Daulay, Bukin. (1994) Tertiary coal belt in eastern Kalimantan, Indonesia: the influence of coal quality on coal utilisation. Theses. The university Of Wollongong. New South Wales, Australia.
- Davis R. C., Noon S. W. dan Harrington J. (2007) The petroleum potential of Tertiary coals from Western Indonesia: Relationship to mire type and sequence stratigraphic setting. Int. J. Coal Geol. 70, 35–52.
- De las Heras, F.X, Grimalit, J. O. dan Albaiges, J. 1991) Novel C ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbon in tertiary brown coal, Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 3379-3385.
- Devic G. J dan Zoran V. P. (2013). Biomarker and micropetrographic investigations of coal from the Krepoljin Brown Coal Basin Serbia. International Journal of Coal Geology 105 (2013) 48–59.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. I., Brassell, S. C. danEglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation.*Nature*, 272, 216-222.
- Diefendorf A. F, Freeman K. H, dan Wing S. L. (2014) A comparison of terpenoid and leaf fossil vegetation proxies in Paleocene and Eocene Bighorn Basin sediments. Organic Geochemistry 71 (2014) 30–42
- Diessel, C.F.K., (1986) On the Correlation between Coal Facies and Depositional Environments. Advances in the Study of the Sydney Basin, Proc. 20th Symposium. University of Newcastle, Australia, pp. 19–22.

- Diessel, C.F.K. (1992) Coal-bearing Depositional Systems. Springer-Verlag, New York, Berlin, p. 721. 3 540 52516 5,
- Difa dan Suyatno. (2014) Senyawa Triterpen Tumbuhan Paku Kamuding (Adiantum philippensis L.) Dan Potensinya Sebagai Antikaker. Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa 2012 – ISBN : 978-979-028-550-7
- Duan, Y. (2000) .Organic geochemistry of Recent Marine Sediments from the Nansha Sea, China, *Organic Geochemistry*, 31, 159-167.
- Dutta, Suryendu dan Arijit Chattopadhyay. (2014). Higher plant biomarker signatures of Early Eocene sediments of North Eastern India. Marine and Petroleum Geology 57 51-67.
- Eglinton, G. and Hamilton, R.J. (1967) Leaf epicuticular waxes. Science, 156, 1322.
- Ensminger, A. (1977) Evolution de composés polycycliques sédimentaires. Dissertation. L'Universite Louis Pasteur de Strasbourg.
- Ewing, Galen W. (1963) Instrumental methods of Chemical Analysys. Edisi 3, McGraw-Hill, Kogakusha.
- Fabianska 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 107 (2013) 24–44
- Fabianska, dkk. (2014) Fossil fuel compounds from fly dust in recent organic matter of southern Poland peats. Chemie der Erde 74 (2014) 237–250
- Fabianska, dkk. (2015) Geochemical markers of soil anthropogenic contaminants in polar scientific stations nearby (Antarctica, King George Island). Science of the Total Environment 518–519 (2015) 266–279
- Farhaduzzamana, M, Abdullaha, W.H., Aminul Islamb, M. (2012). Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Permian Gondwana coals from the Barapukuria Basin, Northwest Bangladesh. International Journal of Coal Geology 90–91 (2012) 162–179
- Francis, W. (1961) Coal. Its Formation and Composition.Edward Arnold Ltd. London, 806 pp
- Fuhrman, Andreas. (2003) Geochemical Indicators of Paleoenvironmental and Paleoclimatic Change in Ancient and Recent Lake Deposits: Facies Models, Facies Distributions and Hydrocarbon Aspects. Dissertation. Technischen Universität, Berlin.

- Garel S, Quesnel F, Jacob J, Roche E, Milbeau C Le, Dupuis C, Boussafir M, Baudin F, dan Schnyder J. (2014) High frequency floral changes at the Paleocene–Eocene boundary revealed by comparative biomarker and palynological studies. Organic Geochemistry 77 (2014) 43–58
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J. dan Oro, T. (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae", *Phytochemistry*, 9, 603-612.
- Hamidah D. A. (2009) Kajian Geokimia Organik Fraksi Netral Minyak Mentah Desa Kertagenah, Pamekasan, Madura. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Hardjono, S. (1991). Kromatografi, Liberty, Yogyakarta.
- Haven H . Lo ten dan Rullkotter J. (1989). Oleanene, Ursene, and Other Terrigeneous Triterpenoid Biological-Marker Hydrocarbons in Baffin Bay Sediments. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 10.
- Hazai, I., Alexander, G., Essiger, B. dan Szekely, T., (1988). Identification of Aliphatic Biological Markers in Brown Coal. Fuel. 67.897-904.
- Herod, A.A., Hellenbrand, R., Xu, B., Zang, S. danKandiyoti, R. (1995). Alkanes and Solvent Dimers in Successive Extract Fractions Released from Coal During Liquefaction in a Flowing-solvent Reactor, *Fuel*, 74, 1739-1752.
- Heywood, V. H. (1978) Flowering Plant of The World, My Flower Books.
- Huang, H., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T.B.P. and Larter, S.R. (2004) The Effect of Biodegradation on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Reservoired Oils from the Liaohe Basin, NE China, Organic Geochemistry, 35, 1619-1634.
- Huang X, Xue J, Wang X, Meyers P. A, Huang J, dan Xie S. (2013) Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhu peatland, central China. Geochimica et Cosmochimica Acta 123 (2013) 106–119.
- Hunt, J. M. and Kvenvolden., K. A (2002) Early Development in Petroleum Geochemistry, Organic Geochemistry, 33, 1025-1052.
- Huo, Y., Zeng, F. and Wang, G. (1998) An organic petrological research on Rock Eval pyrolysis parameters of coal from the Jurrasic in Sangtanghu Basin, Xianjiang, Northwest China. International Journal of Coal Geology, 34, 801 – 806.

- Ilsley W. H, Zingaro R.A dan Zoeller J. H. (1986) The reactivity of ruthenium textroxide towards aromatic and etheric functionalities in simple organic compounds. FUEL, 1986, Vol 65.
- Jacob, J., Disnar, J.-R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B. (2007) Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caçó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. Organic Geochemistry 38, 180–197.
- Jati, S. N. (2011). Kendali Geologi terhadap Pola Sebaran dan Kemenerusan lapisan Batubara daerah Tepok, Kecamatan Loa Janan, Kabupatan Kutai Kertanegara, Kalimantan Timur. Yogyakarta: Prodi Teknik Geologi, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran".
- Jennisch, Richnow, Hans Hermann dan Michaelis, Walter. (1990). Chemical Stuctural Units of Macromolecular Coal Components. Organic Geochem., 15, 917-929.
- Jérémy Jacoba, Jean-Robert Disnara, Mohammed Boussafira, Ana Luiza Spadano Albuquerqueb, Abdelfettah Sifeddinec dan Bruno Turcqc. (2006) Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caçó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. Organic Geochemistry, Elsevier, 2007, 38, pp.180-197.
- Jamaludin. (2008) Kajian Biomarka Makromolekul Sedimen Laut Arafura dengan Degradasi Kimiawi. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya
- Kawamura K, Tannenbaum E, Huizinga B. J dan. Kaplan I. R. (1986) Long-chain carboxylic acids in pyrolysates of Green River kerogen. Org. Geochem. Vol. IO, pp. 1059-1065.
- Khopkar, S. M. (2003). Konsep Dasar Kimia Analitik, UI Press, Jakarta.
- Killops, S.D. dan Killops, V.J. (1993). An Introduction to Organik Geochemistry.Longman Scientific & Technical,New York.
- Killops, S.D., Killops, V.J. (2005) An Introduction to Organic Geochemistry, 2nd ed. Blackwell Publishers, Oxford. pp. 393.
- Kvenvolden, K. A. (2008).Origins of Organic Geochemistry, Org. Geochem., 39, 905-908.
- Leif, R.N., and Simoneit, B.R.T. (1995) Ketones in Hydrothermal Petroleum and Sediments Extracts from Guaymas Basin, Gulf of California, Organic Geochemistry, 23, 889-904.

Logan, S.(2008). Coal, Ohio Geological Survey, Ohio.

- Mallick M, Dutta S, dan Greenwood P.F. (2014) Molecular characterization of fossil and extant dammar resin extracts: Insights into diagenetic fate of sesqui- and triterpenoids. International Journal of Coal Geology 121 (2014) 129–136
- Matyasik I, Steczko A, dan Philp R. P. (2000) Biodegradation and migrational fractionation of oils from the Eastern Carpathians, Poland. Organic Geochemistry 31 (2000) 1509±1523
- McCharty, R.D danDuthie, A.H.(1962).A Rapid Quantitative Method for The Separation of Free Fatty acids from Other Lipids, *Jurnal Lipid Research*, 31, 117-119
- McNair, H. M. dan E. J. Bonelli, (1988). *Dasar Kromatografi Gas*. ITB Bandung Press, Bandung.
- Mojelsky, T. W, Ignasiak T. M, Frakman Z, McIntyre D. D, Lown E. M., Montgomery D. S, dan Strausz P. (1992) Structural Features of Alberta Oil Sand Bitumen and Heavy Oil Asphaltenes. Energy & Fuels 1992,6, 83-96
- Moldowan, J. M., Sundararaman, P., & Schoell, M. (1985). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. Organic Geochemistry, 10(4), 915-926.
- Montgomery, C. W. (1987) Physical Geology, Wm. C. Brown Publisher Dubuque, Lowa.
- Muhammad, Aminu Bayawa. (2015). Thermal evolution of aliphatic and aromatic moieties of asphaltenes from coals of different rank: possible implication to the molecular architecture of asphaltenes. Chin. J. Geochem. (2015) 34(3):422–430
- Muhammad A. B dan Abbott G.D. (2013) The thermal evolution of asphaltenebound biomarkers from coals of different rank: A potential information resource during coal biodegradation. International Journal of Coal Geology 107 (2013) 90–95
- Munifah. (2009) Karakteristik geokimia organik batubara low rank Samarinda Kalimatan Timur. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya
- Muri, G., Wakeham, S.G., Pease, T.K. dan Faganeli, J. (2004). Evaluation of Lipid Biomarkers as Indicators of Changes in Organic Matter Delivery to Sediments from Lake Planina, A Remote Mountain Lake in NW Slovenia, Organic Geochemistry, 35, 1083-1093

- Nugroho Hanan. (2006). Tinjauan Terhadap Infrastruktur Transportasi Batubara Kalimantan. BAPPENAS, Edisi 03/th XI. Jakarta.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., dan Taira, A. (1997) Molecular Palaeoclimatology: Reconstruction of Climate Variabilities in the Late Quearternary. Organic Geochemistry, 27, 173-183.
- Okoh A. I. (2006) Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants. Biotechnol. Mol. Biol. 1, 38–50.
- 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, 65, 3505-3527.
- Ourisson, G., Albrecht, P. dan Rohmer, M. (1984). L'origine Microbienne des Combustibles Fossiles. dalam: Pengkajian Senyawa Penanda Biologik pada Aspal Laut Mati, Burhandkk, (1997), *iptek*, 8, (3), November 1997, 122-129.
- Parrish, C.C., Abrajano, T.A., Budge, S.M., Helleur, R.J., Hudson, E.D. danPulchan, K., Ramos, C. (2000).Lipid and Phenolic Biomarkers in Marine Ecosystems: Analysis and Applications. The Handbook of Environmental Chemistry, 5, 193-223.
- Paul, Swagata dan Dutta, Suryendu. (2015) Biomarker signatures of Early Cretaceous coals of Kutch Basin, western India. Current Science, Vol. 108, No. 2, 25 January 2015.
- Pavia, D. (2009). Introduction to Spectroscopy, Fifth Edition, Western Washington University, Washington.
- Peng P., et al.(2004).Data Report: Marine and Terrigenous Lipids in the Sediment from The South China Sea, Site 1148 Leg 184, Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Result, 184, 1-16.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1993). The Biomarker Guide. Prentice Hall, New Jersey.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., (2005) The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. 2nd ed. Cambridge University Press.
- Petersen, H. I. Dan Nytoft, H. P. (2005). Aliphatics Chains in Coal of Different age: Controls on Ability to Generate Liquid Hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 1, hal.552-553.

- Philp, P.R. (1985). Fossil Fuel Biomarkers: Aplication and Spectra. New York: Elsevier.
- Putra, S. R dan Burhan, R.Y Perry. (2000) Analisis hopanoid bakteri sebagai upaya ke arah pengembangan kemo-taksonomi. Kappa (2000), Vol. 1, No. 1, 1-9
- Qian, J. L., Yin, L. (2010) Oil Shale Petroleum Alternative. China Petrochemical Press, Beijing.
- Regnery J, Püttmann W, Koutsodendris A, Mulch A, dan Pross J. (2013) Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial. Organic Geochemistry 61 (2013) 73–84.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., (1991). The biogeochemistry of ellesmere lake, UK-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record, *Org. Geochem.* 17, 901–912
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P. dan Ourisson, G. (1984) Distribution of Hopanoid Triterpenes in Procaryotes, Journal of General Microbiology, 30, 1137-1150. Dalam: Anomalous Hopane Distributions at the Permian-Triassic Boundary, Meishan, China-Evidence for the End-Permian Marine Ecosystem Collapse, Wang, Ch., Organic Geochemistry, 38 (2007), 52-66
- Rotani, J.F., Nassiry, M., Michotey, V., Guasco, S. dan Bonin, P. (2010) Formation of Pristane from α-tocopherol under Simulated Anoxic Sedimentary Conditions: A Combination of Biotic and Abiotic Degradative Processes, Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 252-263.
- Rouessac, F., (2007). Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques .Second Edition, John Willey & Son, France.
- Santoso, B., dan Daulay, B., (2009), "Geologic and petrographic aspects for coal exploration in Sangatta-East Kalimantan", Indonesian Mining Journal, 12, No. 13, 10-22.
- Schulte, S., Mangelsdorf, K. dan Rullkoetter, J. (2000) Organic Matter Preservation on the Pakistan Continental Margin as Revealed by Biomarker Geochemistry, Organic Geochemistry, 31, 1005-1022.
- Seifert, W.K. dan Moldowan, J.M. (1980) The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry, Physics and Chemistry of The Earth, 12, 229-237.
- Silva, M. B. danKalkreuth, W. (2005).Petrologial and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil – Implication for coalfacies interpretation and coal rank. *International Journal of Coal Geology*, 64, 217-238.
- Silverstein, M.R., Bassler, C.G. dan Morrill, C.T. (1981). Spectrometric Identification of Organic Compound, 4th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., dan Nissenbaum, A. (1986) Cyclic Terpenoids of Contemporary Resinous Plant Detritus and Woods, Ambers and Coals, Organic Geochemistry, 10, 877-889.
- Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A..(1986). Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossilwoods, ambers and coals. Organic Geochemistry.10, 877–889.
- Simoneit, Bernd R.T. (2004). Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life, Advances in Space Research 33 (2004) 1255–1261.
- Speight, J.G. (2007). The Chemistry and Technology of Petroleum, 4th edn. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL
- Speight, J.G. (2013). The Chemistry and Technology of Coal. CRC Press. New York.
- Stach, E., Mackkowsk, M. T. H., Techmuller, M., Taylor, G. H., Chandra, D.,Teichmuller, R. (1982). *Stach's Texbooks On coal Petrology*. Gebruder Bomtraiger, Berlin.
- Stefanova M Ivanov D, Yaneva N, Marinov S, Grasset L dan Amblès A. (2008) Palaeoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative off line thermochemolysis. Organic Geochemistry 39 (2008) 1589–1605
- Stefanova, dkk. (2011). Geochemical appraisal of palaeovegetation and climate oscillation in the Late Miocene of Western Bulgaria. Organic Geochemistry 42 (2011) 1363–1374.
- Stefanova, dkk. (2013). Paleoenvironmental application of Taxodium macrofossil biomarkers from the Bobov dol coal formation, Bulgaria. International Journal of Coal Geology 120 (2013) 102–110.

- Stojanović, K, Životić D, Šajnović A, Cvetković O, Nytoft H. P dan Scheeder G. (2012). Drmno lignite field (Kostolac Basin, Serbia): origin and palaeoenvironmental implications from petrological and organic geochemical studies, J. Serb. Chem. Soc. 77 (8) 1109–1127.
- Stojanovic dan Zivotic (2013). Comparative study of Serbian Miocene coals Insights from biomarker composition. International Journal of Coal Geology 107 (2013) 3–23
- Stout, S.A. (1992) Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a tertiary angiospermous lignite. Organic Geochemistry 18, 51–66.
- Strachan, M.G., Alexander, R., Kagi, R.I. (1988). Trimethylnaphthalenes in Crude Oils and Sediments: Effects of Source and Maturity, *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 52, 1255-1264.
- Sukandarrumidi, (1995). Batubara dan Gambut, GadjahMada University Press., Yogyakarta.
- Sukardi, Sikumbang N., Umar I. dan Sunaryo R. (1995) Peta Geologi Lembar Sangatta, Kalimantan. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung.
- Summons, R.E. & Powell, T.G. (1987) Identifications of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 557-566.
- Sun, Y., Puttmann, W., Kalkereuth, W. dan Horsfield. B. (2002). Petrologic and geochemical characteristic of seams 9-3 and seams 2, Xingtai coalfield, Northern China. *International Journal of Coal Geology*, 49, 251-262.
- Supriatna S., Sukardi R., Rustandi E. (1995). Peta Geologi Lembar Samarinda, Kalimantan, Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung, Indonesia.
- Sutarno (2013) Sumberdaya Energi, Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Schwendinger, R.B. (1969). In Organic Geochemistry: Methods and Results, G.Eglinton and M.T.J. Murphy (Eds.). Springer-Verlag, New York, Chapter 17
- Teerman, S.C. and Hwang, R.J.(1991). Evaluation of the Liquid Hydrocarbon Potential of Coal by Artificial Maturation Techniques, Org. Geochem, 17 (6), 749-764
- Tewari, K. S., Mehrota, S. N., Vishnoi, N. K.(1976). A Textbook of Organik Chemistry. Vikas Publishing House PVT LTD, New Delhi.

- Tissot, P.B. dan Welte, H.D. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin.
- Triyono U. (2011) Penyelidikan Pendahuluan Batubara di Daerah Kuala Samboja dan Sekitarnya Kecamatan Kuala Samboja Kabupaten Kutai Kartanegara, Provinsi Kalimantan Timur. Prosiding Hasil Kegiatan Pusat Sumber Daya Geologi Tahun 2011.
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J. dan Simoneit, B. R. T., (2003). Aliphatic and diterpenoid hydrocarbon and their individual carbon isotope composition in coal from the Liohe Basin, China.Organik Geochemistry, 34, 1615-1625.
- Tuo, Jincai dan Li,Quong. (2005) .Occurrence and distribution of long-chain acyclic ketones in immature coals.20.553-568.
- Day, R. A. and A. L. Underwood. (2002) Analisis Kimia Kuantitatif. Edisi Keenam. Jakarta. Penerbit Erlangga. Hal 394, 396-404
- Van Aarsen, dkk. (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 s Cmmochimica Acfa Vol. 54,pp.3021-30.
- Van Krevelen, D. W. (1961). Coal.Elsevier. New York
- Van Krevelen, D.W. (1993). Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution, 3rd edn. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
- Versteegh G. J. M, Blokker P, Wood G. D, Collinson M. E, Damste J. S. S, dan Leeuw J. W de. (2004) An example of oxidative polymerization of unsaturated fatty acids as a preservation pathway for dinoflagellate organic matter. International Journal of Coal Geology 107 (2013) 90–95.
- Volkman, J.K., Eglinton, G. and Corner, E.D.S., 1980. Sterols and marine fatty acids of the marine diatom Biddulphia sinensis. Phytochemistry, 19: 1809-1813.
- Vu, T. T. A., Zink, K. G., Dieckmann, V., Gaidies, F., Mangelsdorf, K. danHorsfield, B., (2005). The New Zealand coal band-molecular compositional changes of a complete maturity series and their potential for feeding the deep biosphere.dalam: Organik Geochemistry: Challenges for the 21st century, 1, Gonzales-vila, dkk. (Eds.), 22nd IMOG, Sevilla, 558-559.
- Walker, R., Mastalerz, M. (2004) Functional Group and Individual Maceral Chemistry of High Volatile Bituminous Coals from Southern Indiana : Controls on Coking. International Journal of Coal Geology, 58, 181–191.

- Wang, T.G. dan Simoneit, B.R.T. (1990) Organic geochemistry and coal petrology of tertiary brown coal in the Zhouying mine, Baise basin, South China. 2. Biomarker assemblage and significance. Fuel, 69, 12-20.
- Wang, T. G., Simoneit, B. R. T. (1991) Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujingmine. Baise: Basin, South China : 3. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons. Fuel, 70, 819-829.
- Waples, D.W. (1985) Geochemistry in petroleum exploration, International Human Resources and Development Corporation, Boston, 232 p.
- Weete, J. D. (1976) Algal and fugal waxes. Chem. And biochem. of natural waxes, 349-418.
- Widodo. S., Bechtel, A., Anggayana, K., Puttmann, W. (2009) Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter. Organic Geochemistry 40 (2009) 206–218
- World Coal Institute. (2009). Sumber Daya Batubara: Tinjauan Lengkap Mengenai Batubara. Indonesia: World Coal Institute
- Yunitasari B. (2014) Karakteristik Geokimia Organik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Tesis. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya
- Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeu, C., Bertrand, P., Sicre, M., Saliot, A. dan Rousseau, B. (1999) Refractory Organic Matter in Sediment from the North-west African Upwelling System: Abundance, Chemical Structure and Origin, Elsevier Science Ltd., 30, 101-117.
- Zhao, S. Q., Zhong, N. N., Xiong, B. danSimonet, B. R. T., (1990). Organik geochemistry and coal petrology of tertiary brown coal in the Zhouying mine, Baise basin, South China. 1. Occurrence and significance of exudatinite. *Fuel*, 69, 4-11.
- Životić D, Stojanović K, Gržetić I, Jovančićević B, Cvetković O, Šajnović A, Simić V, Stojaković R, dan Scheeder G. (2013) Petrological and geochemical composition of lignite from the D field, Kolubara basin (Serbia). International Journal of Coal Geology 111 (2013) 5–22.

BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama Titik Andriani, lahir di Samarinda, tanggal 08 April 1988, sebagai anak kedua dari empat bersaudara. Pendidikan formal pertama yang ditempuh pada tahun 1994 di SD Negeri 028 Samarinda, kemudian melanjutkan pendidikan ke SLTP Negeri 07 Samarinda pada tahun 2000-2003 dan SMA Negeri 05 Samarinda pada tahun 2003-2006. Lulus SMA langsung

melanjutkan kuliah S-1 di kimia, Fakultas MIPA Universitas Mulawarman Samarinda melalui jalur SNMPTN. Selama menjadi mahasiswa S-1 penulis pernah menjadi asisten praktikum selama 2 tahun. Tahun 2011 penulis mendapatkan gelar S.Si dan pada tahun 2012 penulis mendapatkan bantuan beasiswa Pra S2 3T dari DIKTI selama 1 tahun kemudian penulis memperoleh kembali beasiswa BPPDN dari DIKTI untuk melanjutkan kuliah di jurusan kimia, Fakultas MIPA, ITS Surabaya. Pada studi S-2, penulis mengambil konsentrasi Kimia Hayati khususnya Geokimia Organik Molekuler sebagai bidang penelitian tugas akhir Tesis. Dibawah bimbingan Prof. R.Y. Perry Burhan, M.Sc dan Dr. Ir. Endah Mutiara M. P, M. Si., penulis menyelesaikan studi dengan tesis berjudul "Lingkungan Pengendapan dan Potensi Sumber Hidrokarbon Batubara Bontang, Kalimantan Timur", dan telah dipublikasikan pada ISST (International Seminar on Science and Technology) tahun 2015 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Penulis menerima pertanyaan, kritik, saran dan diskusi melalui email andriani.titik@gmail.com.

Halaman ini sengaja dikosongkan