



**SKRIPSI**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI  
POLAR BATUBARA PIT BINTANG BD-MD  
SANGATTA KALIMANTAN TIMUR**

**MOH. ZAMZAM ZUKHRUFI**

**NRP. 1409 100 062**

**Dosen Pembimbing I :**

**Dra. Yulfi Zetra, M.S.**

**Dosen Pembimbing II :**

**Drs. Agus Wahyudi, M.S.**

**JURUSAN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKAN DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**

**SURABAYA**

**2016**



**SCRIPT**

**ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC  
OF POLAR FRACTION OF COAL PIT BINTANG BD-  
MD SANGATTA, EAST KALIMANTAN**

**MOH. ZAMZAM ZUKHRUFI  
NRP. 1409 100 062**

**Advisor lecturer I :  
Dra. Yulfi Zetra, M.S.**

**Advisor lecturer II :  
Drs. Agus Wahyudi, M.S.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2016**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI  
POLAR BATUBARA PIT BINTANG BD-MD  
SANGATTA KALIMANTAN TIMUR**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan tugas akhir program S-1  
Di Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

**MOH. ZAMZAM ZUKHRUFI  
NRP. 1409 100 062**

**Dosen Pembimbing I :  
Dra. Yulfi Zetra, M.S.**

**Dosen Pembimbing II :  
Drs. Agus Wahyudi, M.S.**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016**

**LEMBAR PENGESAHAN**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI  
ASAM DAN FRAKSI POLAR BATUBARA PIT BINTANG  
BD-MD SANGATTA KALIMANTAN TIMUR**

**SKRIPSI**

Disusun oleh:

**MOH. ZAMZAM ZUKHRUFI**

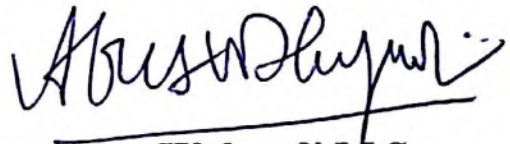
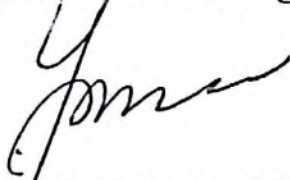
**NRP. 1409 100 062**

**Surabaya, 15 Januari 2016**

**Menyetujui,**

**Dosen Pembimbing I**

**Dosen Pembimbing II**



**Dra. Yulfi Zetra, M.S.**

**Drs. Agus Wahyudi, M.S.**

**NIP. 19600727 198701 2 001**

**NIP. 19600815 198803 1 004**

**Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia,**



**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.**

**NIP. 19710616 199703 1 002**

Karya ini aku persembahkan untuk  
Orang-Orang Tercintaku,  
Abah, Emak, Keluargaku, Fatma,  
Sahabatku "4Lantepapat",  
Sahabatku "X-Malfa",  
dan teman-teman Geokimia Organik  
serta Cobalt C27.

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI  
POLAR BATUBARA PIT BINTANG BD-MD SANGATTA  
KALIMANTAN TIMUR**

Nama Mahasiswa : Moh. Zamzam Zukhrufi  
NRP : 1409100062  
Jurusan : Kimia  
Pembimbing : Dra. Yulfi Zetra, M.S.  
Drs. Agus Wahyudi, M.S

**ABSTRAK**

Karakteristik geokimia organik fraksi polar batubara PIT Bintang BD-MD Sangatta Kalimantan Timur telah dilakukan dengan KG-SM. Hasil interpretasi kromatogram KG-SM menunjukkan bahwa senyawa yang didapatkan adalah n-alkana ( $C_{14}$ - $C_{33}$ ), alkana bercabang pristan ( $C_{19}$ ) dan fitan ( $C_{20}$ ), bisiklik seskiterpen (kadinana, drimana, homodrimana), triterpen (Hopan  $C_{29}$ - $C_{31}$ ). Pada fraksi aromatik dapat disimpulkan bahwa senyawa biomarka yang terkandung didalamnya adalah seri naftalena (metil naftalena hingga trimetil naftalena), seri fenantrena (dimetil fenantrena hingga trimetil fenantrena), kadalena, norkadalena, retena dan metil retena, serta pisenena. Senyawa tersebut memberikan informasi bahwa penyusun batubara ini didominasi oleh tumbuhan tingkat tinggi angiospermae khususnya famili *Depterocarpaceae* yang mulai terbentuk pada zaman Miosen dengan lingkungan pengendapan yang oksidatif dan menghasilkan batubara dengan kematangan yang rendah.

**Kata Kunci** : Biomarka, Fraksi alifatik, Batubara Sangatta

# ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF POLAR FRACTION OF COAL PIT BINTANG BD-MD SANGATTA,EAST KALIMANTAN

Name : Moh. Zamzam Zukhrufi  
Student Identity Number :1409100062  
Department : Chemistry  
Supervisor : Dra. Yulfi Zetra, M.S.  
Drs. Agus Wahyudi,M.S.

## ABSTRACT

Characteristic organic geochemistry polar fraction of PIT Bintang BD-MD Sangatta's coal in East Kalimantan has been done with the GC-MS. The interpreted result of GC-MS's chromatogram showed that the obtained compounds were n-alkanes ( $C_{14}$ - $C_{33}$ ), branched alkanes pristane ( $C_{19}$ ) and phytan ( $C_{20}$ ), bicyclic sesquiterpenes (cadinan, driman, homodriman), and triterpenes (Hopane  $C_{29}$ - $C_{31}$ ) for aliphatic fraction. Whereas in aromatic fraction, it can be concluded that the biomarker compound contained inside the coal were naphthalene series (methyl naphthalene until trimethylnaphthalene), phenantrenes series (dimethylphenantrene until trimethylphenantrene), cadalene, norcadalene, retene and methyl retene, and pisenene. Those compounds provided information that a constituent of coal was dominated by higher plants angiosperm especially family of Depterocarpaceae that starts to form in Miocene epoch with oxidative deposition environment and produces a coal with low maturity.

**Keyword** : Biomarker, Aliphatic Fraction, Sangatta Coal

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur kehadirat Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah Tugas Akhir yang berjudul “**Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Polar Batubara Pit Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur**”. Penulis mengucapkan terimakasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyusunan naskah Tugas Akhir ini yaitu :

1. Dra. Yulfi Zetra, M.S selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan TA ini.
2. Drs. Agus Wahyudi, M.S selaku dosen pembimbing kedua yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan dalam penyusunan TA ini.
3. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. yang telah memberikan pengetahuan mengenai geokimia organik.
4. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS
5. Papa, mama tercinta, dan kakak serta adik tersayang yang selalu memberi dukungan material dan doa.
6. Rekan-rekan Kelompok Penelitian Laboratorium Geokimia Organik dan Molekuler yang memberikan masukan yang berguna.
7. Fatmawati Inneke Putri yang selalu memberikan dorongan doa dan support
8. Semua pihak yang mendukung terselesaikannya naskah ini.

Kritik dan saran dari semua pihak sangat penulis harapkan demi kesempurnaan Tugas Akhir ini sehingga penelitian yang akan dilakukan dapat berjalan dengan baik dan lancar.

Surabaya, 10 Februari 2016

Penulis



## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	vi
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xix
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1    Latar Belakang.....	1
1.2    Perumusan Masalah.....	3
1.3    Batasan Masalah.....	4
1.4    Tujuan Penelitian.....	4
1.5    Manfaat Penelitian.....	4
BAB II DASAR TEORI.....	5
2.1    Batubara.....	5
2.1.1    Pembentukan Batubara.....	6
2.1.2    Geologi Batubara.....	10
2.1.2.1    Batubara Kalimantan Timur.....	10
2.1.2.2    Batubara Sangata.....	12
2.1.3    Jenis Batubara.....	14
2.1.4.    Potensi dan Cadangan Batubara.....	25
2.2    Kimiawi Batubara.....	27
2.2.1    Kandungan Kimia Batubara.....	27

2.2.2	Biomarka .....	29
2.2.2.1	Senyawa Makromolekul .....	30
2.2.2.2	Hidrokarbon Alifatik.....	31
2.2.2.3	Hidrokarbon Aromatik.....	52
2.2.2.4	Keton .....	62
2.2.2.5	Alkanol .....	63
2.3	Biomarka Batubara Indonesia .....	63
2.4	Metode Analisa Biomarka.....	65
2.4.1	Ekstraksi Padat-Cair.....	65
2.4.2	Degradasi Senyawa Makromolekul.....	67
2.4.3	Kromatografi.....	67
2.4.3.1	Kromatografi Cair.....	68
2.4.3.2	Kromatografi Gas – Spektrofotometri Massa ...	70
<b>BAB III METODOLOGI PERCOBAAN .....</b>		<b>73</b>
3.1	Alat dan Bahan.....	73
3.1.1	Alat .....	73
3.1.2	Bahan .....	73
3.2	Prosedur Penelitian .....	73
3.2.1	Preparasi Bahan dan Alat.....	73
3.2.2	Ekstraksi .....	74
3.2.3	Fraksinasi .....	74
3.2.3.1	Pemisahan ekstrak batubara.....	74

3.2.3.2	Pemisahan Fraksi Polar .....	76
3.2.3.3	Analisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).....	78
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....		79
4.1	Ekstraksi Batubara .....	79
4.2	Degradasi Fraksi Polar .....	79
4.3	Penentuan Peringkat Batubara .....	79
4.4	Identifikasi Senyawa Biomarka.....	81
4.4.1	Fraksi Hidrokarbon Alifatik Hasil Degradasi Fraksi Polar.....	81
4.4.1.1	Hidrokarbon <i>n</i> -alkana .....	82
4.4.1.2	Alkana bercabang .....	86
4.4.1.3	Seskiterpen.....	90
4.4.1.4	Triterpen .....	94
4.5.2	Fraksi Hidrokarbon Aromatik Polar .....	98
4.5.2.1	Naftalena.....	101
4.5.2.2	Fenantrena .....	103
4.5.2.3	Kadalena .....	109
4.5.2.4	Retena.....	111
4.5.2.5	Pisena .....	112
4.5	Aspek Geokimia.....	115

BAB V KESIMPULAN .....	121
5.1    Kesimpulan .....	121
5.2    Saran. ....	121
LAMPIRAN.....	122
DAFTAR PUSTAKA .....	124

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kemunculan beberapa kelompok hewan dan tumbuhan dari zaman Kambrium hingga zaman Kuartener (Noor, 2010).....	9
Gambar 2.2	Fisiografi Pulau Kalimantan (Jati, 2011).....	11
Gambar 2.3	Fisiografi Regional Cekungan Kutai (Supriatna,1995).....	12
Gambar 2.4	Lignit.....	15
Gambar 2.5	Representasi molekul dari lignit: (a) diadaptasi dari Wender, 1976 (b) Kumagai, et al., 1999 (c) Wolfrum, 1984 (d)Philip, 1984 (e) Millya and Zangaro, 1984.....	16
Gambar 2.6	Sub-bituminus.....	17
Gambar 2.7	Representasi molekul dari sub-bituminus: (a)Shinn,1996 (b) Hatcher,1990 dan (c) Nomura et.al.,1999.....	18
Gambar 2.8	Bituminus.....	19
Gambar 2.9	Representasi molekul batubara bituminus: (a) Fuchs and Sandoff,1942 (b) Given,1964 (c)Given,1960 (d) Cartz and Hisch,1960.....	20
Gambar 2.10	Antrasit.....	21
Gambar 2.11	Representasi molekul Batubara Antrasit: Wender, 1976 (b) Spiro and Kosky, 1982.....	22
Gambar 2.12	Persentase penggunaan batubara berdasarkan jenis. (World Coal Institute,2009).....	24
Gambar 2.13	Persentase Cadangan Batubara Indonesia (Syahrial et al., 2012).....	26

Gambar 2.14 pembentukan pristan dan fitan dari klorofil (Didyk et al., 1978).....	35
Gambar 2.15 Jalur Pembentukan Pristana dengan prekursor $\alpha$ -tokoferol (Rontani, 2010).....	37
Gambar 2.16 Degradasi trimerik oksidasi pada sedimen anoksik (Rotani,2010).....	38
Gambar 2.17 Jalur pembentukan fitana dengan prekursor difitanil gliseril eter (Rontani and Bonin, 2011).....	39
Gambar 2.18 Depolimerisasi Polikadinan (Van Aarsen, 1990).....	41
Gambar 2.19 Jalur penurunan bisiklik diterpenoid (Cyr and Strausz, 1983).....	43
Gambar 2.20 Jalur pembentukan dehidroabietan dari asam abietat (Otto and Simoneit, 2001).....	45
Gambar 2.21 Jalur pembentukan oleanana dengan prekursor $\beta$ -amirin (Killops and Killops, 1993).....	49
Gambar 2.22 Jalur penurunan senyawa diasterena (Killops and Killops,1993).....	51
Gambar 2.23 Jalur penurunan $\beta$ amirin hingga membentuk naftalena (Strachan et al., 1988).....	55
Gambar 2.24 Rangkaian alat sokset ekstraktor.....	66
Gambar 3.1 Lapisan kolom kromatografi.....	75
Gambar 3.2 Plat KLT yang digunakan dalam pemisahan fraksi polar.....	77
Gambar 4.1 Mekanisme degradasi-reduksi fraksi polar.....	79
Gambar 4.2 Kromatogram total Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-	

	290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	83
Gambar 4.3	Fragmentogram m/z 57 Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	84
Gambar 4.4	Spektrum massa puncak ke-1 fragmentogram m/z 57.....	82
Gambar 4.5	Spektrum massa puncak ke-8 fragmentogram m/z 57.....	82
Gambar 4.6	Fragmentogram m/z 57 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	88
Gambar 4.7	Spektrum massa puncak (A) fragmentogram m/z 57.....	87
Gambar 4.8	Jalur pembentukan pristana dan fitana dari klorofil (Didyk et al.,1978).....	89
Gambar 4.9	Spektrum massa puncak (B) fragmentogram m/z 57.....	89
Gambar 4.10	Fragmentogram m/z 109 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	92
Gambar 4.11	Spektrum massa puncak (A) fragmentogram m/z 109.....	91

Gambar 4.12	Depolimerisasi Polikadinana (van Aarsen et al.,1990).....	91
Gambar 4.13	Spektrum massa puncak (B) fragmentogram m/z 123.....	93
Gambar 4.14	Spektrum massa puncak (C) fragmentogram m/z 123.....	93
Gambar 4.15	Fragmentogram m/z 191 fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta,, Kalimantan Timur (pit bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	95
Gambar 4.16	Spektrum massa puncak (A) fragmentogram m/z 191.....	96
Gambar 4.17	Spektrum massa puncak (B) fragmentogram m/z 191.....	96
Gambar 4.18	Spektrum massa puncak (C) fragmentogram m/z 191.....	96
Gambar 4.19	Spektrum massa puncak (E) fragmentogram m/z 191.....	97
Gambar 4.20	Fragmentasi senyawa 17 $\alpha$ (H) 21 $\beta$ (H) norhopana.....	97
Gambar 4.21	Kromatogram total Fraksi hidrokarbon aromatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta,Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	99
Gambar 4.22	Fragmentogram m/z 141 fraksi hidrokarbon aromatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta,Kalimantan Timur (pit Bintang BD-	



	MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	100
Gambar 4.23	Spektrum massa puncak A1 fragmentogram m/z 141.....	101
Gambar 4.24	Spektrum massa puncak B fragmentogram m/z 141.....	101
Gambar 4.25	Spektrum massa puncak D3 fragmentogram m/z 141.....	102
Gambar 4.26	Jalur penurunan $\beta$ amirin hingga membentuk naftalen (Strachan et al,1988).....	104
Gambar 4.27	Fragmentogram m/z 205 Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit bintang BD-MD), SHIMADZU GC-MS, dengan kondisi operasi yang meliputi program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-290 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.....	105
Gambar 4.28	Spektrum massa puncak A2 fragmentogram m/z 205.....	106
Gambar 4.29	Spektrum massa puncak B3 fragmentogram m/z 205.....	106
Gambar 4.30	Fragmentogram m/z 169 dan 183 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	108
Gambar 4.31	Spektrum massa puncak A fragmentogram m/z 169.....	109

Gambar 4.32	Spektrum massa puncak B fragmentogram m/z 183.....	109
Gambar 4.33	Fragmentogram m/z 219 fraksi hidrokarbon aromatik hasil degradasi fraksi polar batubara pit bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur, Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	110
Gambar 4.34	Spektrum massa puncak A fragmentogram m/z 219.....	112
Gambar 4.35	Spektrum massa puncak B fragmentogram m/z 219.....	112
Gambar 4.36	Fragmentogram m/z 257 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	114
Gambar 4.37	Spektrum massa puncak A fragmentogram m/z 257.....	113

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Klasifikasi batubara.....	23
Tabel 2.2	Karakterisasi Fragmen Ion Senyawa Biomarka.....	72
Tabel 4.1	Analisa Proksimat batubara pit Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur.....	80
Tabel 4.2	Klasifikasi internasional batubara (International Petroleum Co.Ltd, 1979).....	81
Tabel 4.3	Senyawa Biomarka batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD).....	117

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Harga rata-rata minyak mentah hingga bulan September 2012, telah mengalami kenaikan 3 dollar Amerika per barel setiap tahunnya. Harga rata-rata minyak Arab Saudi berkisar antara 107,27 dollar Amerika per barel pada tahun 2011 sedangkan pada tahun 2012 hingga bulan September rata-rata harga minyak mencapai 110,12 dollar Amerika per barel (Alzerma, 2012). Salah satu penyebab kenaikan harga minyak adalah produksi minyak dunia menurun sementara permintaan terus meningkat. Saat ini dunia mengalami penurunan laju produksi minyak sekitar 4% hingga 6% per tahun atau menurun sekitar 4 juta barel per hari setiap tahunnya. Penurunan ini diperkirakan menyebabkan terjadi kelangkaan minyak pada beberapa tahun mendatang (Bezdek, 2012). Peristiwa ini menjadikan Indonesia sebagai importer minyak bumi. Langkah untuk mengatasi keterbatasan minyak bumi adalah dengan penggalian potensi sumber energi alternatif yang lain.

Sumber energi alternatif yang potensial adalah batubara, karena telah diperkirakan terdapat lebih dari 984 milyar ton cadangan batubara di seluruh dunia. Kelimpahan batubara ini memberikan informasi bahwa terdapat cadangan batubara yang cukup untuk menghidupi kita selama lebih dari 190 tahun bahkan lebih. Jumlah batubara dapat terus meningkat karena sumber batubara dapat ditemukan di setiap daratan di lebih dari 70 negara (World Coal Institute, 2009). Negara yang mempunyai potensi dalam produksi batubara salah satunya adalah Indonesia.

Kelimpahan batubara di Indonesia dibuktikan dengan hasil produksi batubara yang terus meningkat setiap tahunnya. Produksi batubara tahun 2000 di Indonesia sebesar 0,077 milyar ton dan pada tahun 2011 Indonesia telah meningkatkan jumlah produksi batubara sebesar 0,353 milyar ton (Syahrial et al., 2012).

Wilayah di Indonesia yang berperan dalam produksi batubara adalah Kalimantan. Kalimantan merupakan pusat produksi batubara yang menghasilkan lebih dari 90% batubara dari Indonesia (pada tahun 2006 menjadi pengekspor terbesar kedua didunia). Kalimantan bagian Timur dan Selatan memiliki kandungan batubara yang bermutu tinggi dengan kandungan panas tinggi dan kadar belerang dan abu yang rendah (Nugroho,2006).

Kelimpahan batubara di Indonesia tidak hanya dipengaruhi oleh hasil dari Kalimantan, namun semakin lama semakin banyak ditemukan sumber batubara didaerah lain yang tersebar diseluruh Indonesia. Adanya sumber baru, akan membutuhkan pencarian mengenai karakteristik dari batubara tersebut. Pencarian karakteristik batubara meliputi senyawa biomarka yang terkandung didalamnya.

Pembelajaran mengenai biomarka batubara telah berlangsung sejak bertahun-tahun sebelumnya. Penelitian yang dilakukan oleh Tuo et al. (2003) dimana ditemukan senyawa biomarka diterpen trisiklik yaitu pimarane, dehidroabietane, simonelit, dan senyawa golongan diterpen tetrasiklik yaitu *phyllocladane*, serta triterpen dan *n*-alkana dari batubara di Cekungan Liaohe, China. Senyawa golongan *n*-alkana dan triterpen dinyatakan berasal dari tumbuhan golongantingkat tinggi, sedangkan diterpen trisiklik merupakan turunan dari resin yang terbentuk dari tanaman Gimnospermae, Angiospermae, Pteridophyta dan Briophyta. Senyawa *phyllocladane* yang termasuk dalam diterpen tetrasiklik merupakan penanda bagi famili Podocarpaceae. Penelitian Stout (1992) ditemukan berbagai senyawa biomarka alifatik dan aromatik triterpen yaitu golongan hopan dan olenan pada lignit zaman Tersier. Penelitian terkini adalah penelitian yang dilakukan oleh Gulbay et al. (2013) yang menemukan berbagai senyawa sterane, diasterane, dan hopan di Area Amasya, Turkey Utara.

Di Indonesia khususnya di Kalimantan Timur juga telah dilakukan penelitian biomarka batubara dimulai beberapa tahun yang lalu. Salah satu contohnya penelitian yang dilakukan oleh Munifah (2009) terhadap batubara Samarinda, Kalimantan Timur, dimana dilakukan pengkajian biomarka dengan jenis batubara peringkat rendah (*low rank*). Fraksi hidrokarbon dan fraksi non hidrokarbon didapatkan pada penelitian tersebut. Hasil KG-SM fraksi hidrokarbon menunjukkan adanya biomarka *n*-alkana ( $C_{16}$ - $C_{35}$ ), alkana bercabang isoprenoid asiklik (pristan dan fitan), seskiterpen bisiklik, triterpen, steran, pisen, ester, metil benzen dan fenantren. Hasil yang hampir sama didapatkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Candrayani (2009) terhadap batubara *high rank* Samarinda, Kalimantan Timur dimana didapatkan biomarka yang sama dengan penelitian Munifah namun dengan ditambah adanya kadalena.

Pengetahuan mengenai biomarka mempunyai banyak fungsi yaitu dapat digunakan untuk mengetahui sumber senyawa pembentuk batubara, kondisi pengendapan dan zaman pembentukan batubara tersebut. Akhir-akhir ini pengetahuan mengenai biomarka batubara juga dapat digunakan sebagai penanda kelayakan suatu batubara jika akan dikonversikan sebagai pengganti minyak bumi. Fungsi inilah yang menjadi salah satu pendorong eksplorasi batubara di wilayah Kalimantan Timur, sehingga dilakukanlah penelitian karakter batubara di wilayah Kalimantan Timur lainnya yaitu di Sangata melalui studi biomarka.

## 1.2 Perumusan Masalah

Permasalahan yang akan diselesaikan pada penelitian ini adalah belum adanya data karakteristik senyawa-senyawa dalam batubara yang dapat dijadikan indikator pembentuk dan pengaruh lingkungan (biomarka) daribatu bara Sangata, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD).

### **1.3 Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

- Sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD)
- Komponen yang dikaji adalah fraksi alifatik, aromatik, dan keton yang tergolong dalam Fraksi Polar batubara.

### **1.4 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data karakteristik yang berupa komposisi senyawa biomarka dalam batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD).

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian ini diharapkan dapat dijadikan sebagai pengetahuan dibidang geokimia organik dan referensi bagi peneliti yang melakukan penelitian dibidang yang sama.

## **BAB II**

### **DASAR TEORI**

#### **2.1 Batubara**

Batubara merupakan salah satu jenis bahan bakar fosil yang terbentuk dari senyawa-senyawa organik yang berasal dari makhluk hidup berupa tanaman dan mikroorganisme melalui beberapa kombinasi reaksi kimia maupun reaksi biologi, atau degradasi termal pada konstituen organik hingga menjadi fosil (Sukandarumidi, 1995). Batubara merupakan sumber bahan bakar fosil yang berlimpah di dunia dan telah memberikan sumber energi yang penting bagi masyarakat untuk kemajuan dan perkembangan sejak awal zaman (World Coal Institute, 2009).

Ahli sejarah yakin bahwa batubara pertama kali digunakan secara komersial di Cina. Ada laporan yang menyatakan bahwa suatu tambang di timur laut Cina menyediakan batubara untuk mencairkan tembaga dan untuk mencetak uang logam sekitar tahun 1000 Sebelum Masehi. Peran batubara semakin meningkat ketika James Watt menemukan mesin uap pada tahun 1769, namun minyak akhirnya mengambil alih posisi batubara sebagai sumber energi utama pada tahun 1960-an di sektor transportasi. Peran penting batubara tidak lantas menghilang begitu saja, batubara masih memainkan peran yang penting dalam kombinasi energi utama dunia. Batubara memberikan kontribusi sebesar 23.5% dari kebutuhan energi utama dunia pada tahun 2002, 39% dari kebutuhan listrik dunia, dan berperan penting sebesar 64% sebagai bahan baku dari produksi baja dunia (World Coal Institute, 2009).

Sebagai bahan bakar yang penting untuk membangkitkan listrik dan masukan vital dalam produksi baja, batubara akan memainkan peran yang penting dalam memenuhi kebutuhan energi masa depan. Selama dua tahun terakhir, penggunaan batubara telah tumbuh dengan tingkat pertumbuhan yang lebih cepat daripada bahan bakar lainnya di dunia, dengan kenaikan hampir 7% pada tahun 2003. Kebutuhan di Cina naik sebesar



15%, di Rusia sebesar 7%, Jepang sebesar 5% dan Amerika Serikat sebesar 2,6%. Kebutuhan batubara dan peran vitalnya dalam sistem energi dunia akan ditetapkan dilanjutkan. Kenaikan penggunaan batubara yang paling banyak adalah di negara-negara Asia, dimana Cina dan India menguasai 68% dari kenaikan tersebut (World Coal Institute, 2009).

### **2.1.1 Pembentukan Batubara**

Proses pembentukan batubara membutuhkan waktu berjuta-juta tahun, dimana tumbuhan yang telah mati akan mengalami berbagai macam proses alam sebelum menjadi batubara. Tumbuhan, baik berupa tumbuhan tingkat tinggi maupun tingkat rendah yang telah mati akan mengalami proses pembusukan. Sumber bahan organik tersebut akan mengendap dan terakumulasi di suatu cekungan (Sukandarumidi, 1995).

Pembentukan batubara secara umum terjadi dalam dua fase yaitu penggambutan (*peatification*) dan pembentukan batubara (*coalification*). Penggambutan meliputi proses mikrobial oleh mikroba subtansi humat. Selanjutnya diikuti proses *geochemical coalification* dimana proses ini bakteri tidak ikut berperan. Proses terpenting dari *peatification* adalah pembentukan humat substans atau humifikasi yang didorong oleh suplai oksigen, kenaikan suhu gambut pada lingkungan tropis dan lingkungan alkali. Hal ini menyebabkan substans yang kaya akan oksigen dipermukaan (selulosa dan hemiselulosa) terdekomposisi oleh mikroorganisme dan mengakibatkan pengkayaan lignin yang kaya karbon dan terbentuknya asam humat. Ada beberapa hal yang digunakan untuk membedakan gambut dengan *soft brown coal* antara lain kandungan air, pemunculan selulosa bebas, dan dapat atau tidaknya dipotong (Tissot and Walte, 1984; Sukandarumidi, 1995).

Selama tahap pematubaraan (*coalification*) terjadi perkembangan gambut menjadi lignit, subbituminus, bituminus lalu antrasit dan meta antrasit. Perubahan fisik maupun perubahan struktur kimia terjadi selama proses pematubaraan ini.

Kandungan air menurun dan nilai kalor naik. Ciri lain dari tahap ini adalah berkurangnya porositas, dan terjadinya dekomposisi gugus fungsi yang bersifat hidrofil khususnya hidroksida (-OH), karboksil (-COOH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), karbonil (>C=O) sehingga cincin oksigen terputus dan mengakibatkan kenaikan kandungan karbon (Stach, 1982). Proses pembatubaraan (*coalification*) dikontrol oleh suhu, tekanan, dan waktu. Tekanan makin tinggi maka proses pembentukan batubara makin cepat.

Proses pembentukan batubara jika berdasarkan suhu dan kedalaman dibagi menjadi tiga tahap, yaitu:

a. Diagenesis

Diagenesis merupakan tahap awal pada proses degradasi bahan-bahan organik (biopolimer) dari makhluk hidup yang berlangsung pada kedalaman kurang dari 700 m dengan kenaikan suhu hingga mencapai 50°C, dan disertai dengan kenaikan tekanan secara perlahan. Proses yang terjadi adalah polikondensasi konstituen organik menjadi geopolimer (kerogen) yang ditandai dengan pemutusan ikatan heteroatom, beberapa gugus fungsi molekul CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Selain itu bahan humat (asam humat, asam fulfat) yang telah mati akan menjadi komponen yang lebih sederhana dengan bantuan mikroorganisme sebagai agen transformasi. Humat dan kerogen akan mengalami evolusi yang berbeda selama proses perkembangannya pada tahap akhir diagenesis (Tissot and Walte, 1984).

b. Katagenesis

Katagenesis merupakan tahap sedimentasi yang terjadi pada kedalaman sekitar 700-6000 m dengan kenaikan suhu dari 50-200°C disertai dengan kenaikan tekanan mulai dari 300-1500 bar. Modifikasi senyawa organik, pemadatan (*compaction*) sedimen, pengurangan kadar air, penurunan porositas dan permeabilitas, berkurangnya kadar garam, serta peningkatan kejenuhan dari ikatan hidrogen terjadi selama tahap ini. Kerogen akan berevolusi membentuk minyak dan gas bumi, sedangkan

bahan humat akan membentuk batubara muda (*brown coal*) yang akhirnya menjadi batubara antrasit pada akhir katagenesis. Pembentukan hidrokarbon alifatik dari kerogen dapat diketahui melalui indeks vitrinit *reflectance*. (suatu angka yang menunjukkan derajat kematangan batubara melalui refleksi vitrinit), nilainya berkisar antara 2.0 (Tissot and Walte, 1984).

c. Metagenesis

Tahap metagenesis ini terjadi pada kedalaman 6000 m dengan kondisi suhu yang sangat tinggi ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) akibat pengaruh hidrotermal dan magma dari dalam perut bumi. Batubara bertransformasi membentuk antrasit. Residu karbon (grafit) dan gas metana ( $\text{CH}_4$ ) dihasilkan pada tahap akhir metagenesis (Tissot and Walte, 1984).

Proses pembentukan batubara ini membutuhkan waktu yang sangat lama, bahkan berjuta tahun. Zaman pembentukan batubara tersebut dapat ditinjau dari senyawa fosil makhluk hidup yang terkandung di dalamnya. Berikut gambar kemunculan hewan dan tumbuhan pada periode berjuta tahun yang lalu (Gambar 2.1):

PERIOD	ANIMALS					PLANTS				
Quaternary					Humans					Flowering plants
Tertiary					Birds					
Cretaceous				Mammals						
Jurassic										
Triassic										
Permian	Animals with shells									
Pennsylvanian		Amphibians	Reptiles							
Mississippian										
Devonian	Fishes									
Silurian										
Ordovician										
Cambrian										

Gambar 2.1 Kemunculan beberapa kelompok hewan dan tumbuhan dari zaman Kambrium hingga zaman Kuartener (Noor, 2010)

Berdasarkan Gambar 2.1 dapat dilihat bahwa hewan muncul di dunia terlebih dahulu dibandingkan tumbuhan. Hewan hidup mulai pada zaman Cambrian (zaman tertua), sedangkan tumbuhan hidup mulai zaman Devonian. Jenis hewan yang hidup pada zaman Cambrian adalah hewan dengan memiliki cangkang dan juga ikan. Jenis hewan lain yang muncul selanjutnya adalah amfibi mulai Zaman Devonian, lalu diikuti dengan kemunculan reptil mulai zaman Pennsylvanian, Mamalia mulai zaman Triassic dan burung mulai zaman Jurassic hingga sekarang. Kemunculan tumbuhan di dunia ini dimulai pada zaman Devonian dengan jenis *Club Mosses* atau lumut, selain itu jenis tumbuhan yang juga hidup pada ini adalah *Horsetail Rushes* dan paku-pakuan. Jenis tumbuhan yang muncul selanjutnya adalah Pinus mulai zaman Pennsylvanian, Ginkos mulai zaman Permian dan tanaman berbunga mulai zaman Cretaceous hingga sekarang (Noor, 2010).

## **2.1.2 Geologi Batubara**

### **2.1.2.1 Batubara Kalimantan Timur**

Batubara yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Cekungan Kutai yang termasuk dalam formasi Balikpapan. Formasi ini merupakan bagian dari Provinsi Kalimantan Timur .

Cekungan Kutai secara historis merupakan suatu cekungan sedimentasi yang besar di Pulau Kalimantan. Pengisiannya berlangsung sejak Eosen hingga Miosen Tengah. Pengangkatan Pegunungan Meratus mengakibatkan Cekungan Kutai terpisah menjadi tiga bagian yang dinamakan Cekungan Barito di sebelah Barat dan Cekungan Pasir di sebelah Timur Pegunungan Meratus, serta Cekungan Kutai di sebelah Utaranya seperti pada Gambar 2.2 (Jati, 2011).

Proses sedimentasi dalam Cekungan Kutai berlangsung secara kontinu selama zaman Tersier hingga sekarang. Fase pertama merupakan siklus transgresi dan fase kedua atau akhir pengisian adalah fase regresi. Secara litologi hampir semua pengisi Cekungan Kutai mengandung klastika halus yang terdiri dari batupasir kuarsa, batu lempung dan batu lanau serta sisipan batu gamping dan batubara yang diendapkan pada lingkungan paralik hingga neritik atau litoral, delta sampai laut terbuka (Jati, 2011).

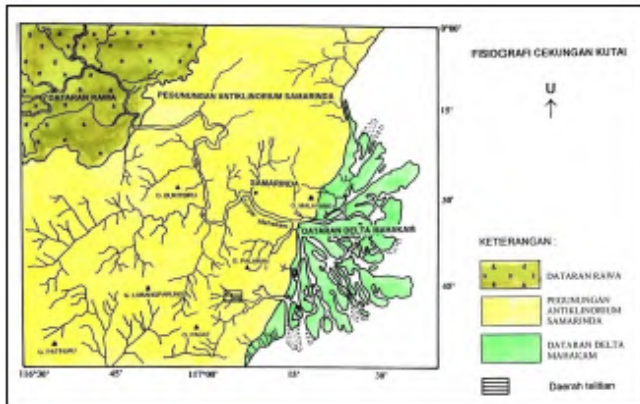


Gambar 2.2 Fisiografi Pulau Kalimantan (Jati, 2011).

Seri sedimen pengisi Cekungan Kutai dibagi menjadi beberapa formasi mulai dari tua ke muda sebagai berikut : Formasi Tanjung, Formasi Pamaluan, Formasi Pulubalang, Formasi Balikpapan dan Formasi Kampungbaru. Kelima formasi ini mengandung batubara, terutama Formasi Tanjung dan Formasi Balikpapan (Jati, 2011).

Supriatna (1995) menyebutkan secara fisiografi Cekungan Kutai dapat dibagi menjadi tiga zona (Gambar 2.3), yaitu:

- a. Rawa-rawa, yang berada di bagian barat.
- b. Pegunungan bergelombang Antiklinorium Samarinda, yang berada di bagian tengah.
- c. Delta Mahakam, yang berada dibagian timur



Gambar 2.3 Fisiografi Regional Cekungan Kutai (Supriatna,1995)

Kandungan panas batubara Kalimantan Timur berbeda-beda disetiap lokasi pengendapannya. Cekungan Kutai memiliki kandungan panas yang tinggi (*High rank*) yaitu sekitar 5800–7100 kal/g. Cekungan Tarakan yang berada di bagian utara Kalimantan Timur memiliki kandungan panas sedang (*medium rank*) yaitu di bawah 5700 kal/g. Cekungan Pasir yang berada di wilayah selatan memiliki kandungan panas yang rendah (*Low rank*) hingga tinggi yaitu 4800 kal/g dan 7000 kal/g (Nugroho, 2006).

### 2.1.2.2 Batubara Sangata

Batubara yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari PIT Bintang BD-MD KPC, Sangata Kalimantan Timur yang merupakan bagian dari kabupaten Kutai Timur. Kutai Timur dengan luas wilayah 35.747,50 km<sup>2</sup> atau 17 % dari total luas Provinsi Kalimantan Timur, terletak antara 118°58'19" Bujur Timur dan 115°56'26" Bujur Timur serta diantara 1°52'39" Lintang Utara dan 0°02'10" Lintang Selatan (Bappeda Kutai Timur, 2011).

Sangata termasuk dalam Kabupaten Kutai Timur yang merupakan kabupaten baru hasil pemekaran dari Kabupaten

Kutai berdasarkan UU Nomor 47 Tahun 1999, Tentang Pemekaran Wilayah Provinsi dan Kabupaten yang diresmikan oleh Menteri Dalam Negeri pada tanggal 28 Oktober 1999. Saat ini di Kabupaten Kutai Timur terdapat 18 (delapan belas) kecamatan yang sebelumnya hanya terdiri dari 11 (sebelas) kecamatan. Jika dilihat dari batas-batas wilayah dan posisinya maka Kutai Timur merupakan kabupaten yang menghubungkan beberapa daerah Kabupaten/Kota di Kalimantan Timur, yaitu antara wilayah utara (Kabupaten Berau dan Bulungan) serta wilayah tengah (Kota Bontang dan Kabupaten Kutai Kartanegara) (Bappeda Kutai Timur, 2011).

Kegiatan Pertambangan di Kutai Timur mencakup pertambangan migas dan non migas. Minyak dan gas bumi serta batubara merupakan hasil tambang yang sangat dominan dalam mempengaruhi perekonomian daerah. Salah satu perusahaan besar pengelola batubara di daerah Kutai Timur khususnya Sangata adalah PT Kaltim Prima Coal (KPC). KPC mempunyai sejumlah pit tambang yang beroperasi di area penambangan. Batubara dalam pit inilah yang dianalisa senyawa biomarkanya, khususnya dalam penelitian ini berasal dari pit bintang BD-MD (Bappeda Kutai Timur, 2011).

Berdasarkan penelitian yang telah ada, batubara PT Kaltim Prima Coal (KPC) Sangata, Kalimantan Timur merupakan batubara berumur Cenozoic, yang termasuk dalam batubara formasi Balikpapan dan Pulubalang. Batubara tersebut secara umum memiliki kandungan mineral, sulfur dan air yang rendah. Batubara ini memiliki harga V/H (vitritin/huminit) sebesar 92%, selain itu juga mengandung 5% liptinit, 2% intertinit dan kandungan mineralnya sebesar 1%. Harga reflektansi vitritin ( $R_o$ ) batubara KPC Sangata berkisar 0.52-0.55% (Harvey, 2009; Petersen and Nytoft, 2006). Hal tersebut menunjukkan bahwa batubara KPC Sangata telah mencapai derajat kematangan yang cukup untuk menghasilkan minyak bumi dan gas alam karena nilai  $R_o$  0.50-1.35% mulai terbentuknya minyak bumi (Sukandarrumidi, 1995). Penelitian



terdahulu yang telah dilakukan oleh Petersen and Nytoft (2006) menunjukkan nilai kandungan  $H_{\text{maks}}$  sebesar 390,  $H_{\text{alifatik}}$  sebesar 7,40/mg batubara dan H/C sebesar 0,89 serta kandungan rata-rata  $C_{12}-C_{35}$  sebesar 70% pada batubara KPC Sangata. Data tersebut juga menyatakan bahwa batubara KPC Sangata berpotensi besar untuk dapat dicairkan dan dikonversi menjadi bahan bakar minyak.

### 2.1.3 Jenis Batubara

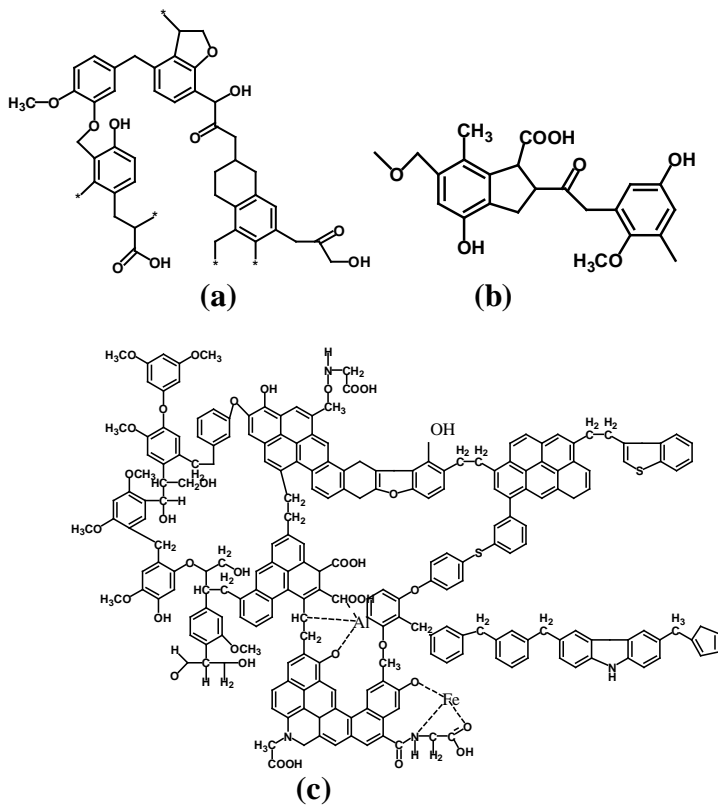
Batubara berdasarkan tingkat proses pembentukannya yang dikontrol oleh tekanan dan suhu, umumnya dibagi dalam empat kelas seperti berikut ini:

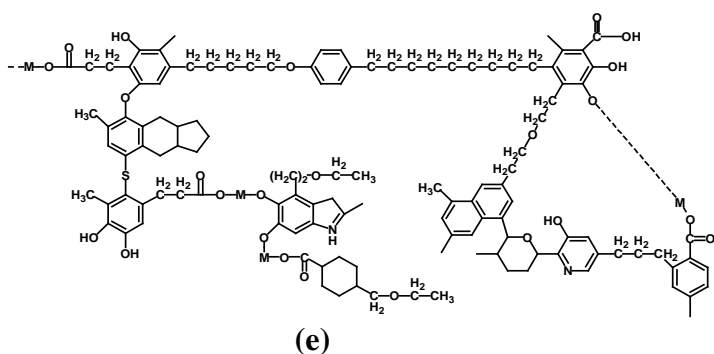
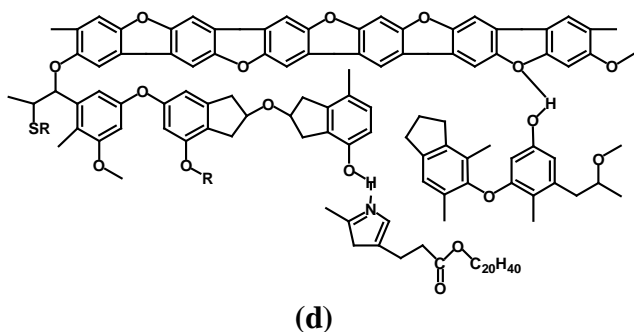
a. Lignit

Jenis lignit biasa disebut sebagai batubara muda. Batubara ini terbentuk pada tahap awal setelah bahan-bahan organik mengalami sedimentasi dalam waktu yang relatif lama. Butiran-butiran yang terbentuk belum teratur sehingga rapuh, sehingga biasanya juga dikenal sebagai *soft brown coal* (Killops and Killops, 1993). Kandungan karbon yang umumnya ditemukan sekitar 65% dan bahan-bahan yang mudah menguap (*volatile matter*) sebesar 52% (Othmer, 2004). Batubara jenis ini dapat ditemukan di berbagai daerah, contohnya seperti yang ditemukan di daerah Republik Demokrasi Jerman, yaitu tambang Spreetal dengan kandungan karbon (66%), tambang Kleetwitz (65,2%), tambang Schabendorf Sued (65,8%), tambang Espenhain (68,7%), tambang Berzdof (67,6%), tambang Delitsch Suedwest (66%), tambang Goitsche (70,5%), tambang Nachterstedt (72,2%), tambang Schenhain (71,2%), dan tambang Delitsch (66,9%) (Hazai et al., 1988). Berikut gambar Lignit (*brown coal*) beserta struktur molekulnya :



Gambar 2.4 Lignit





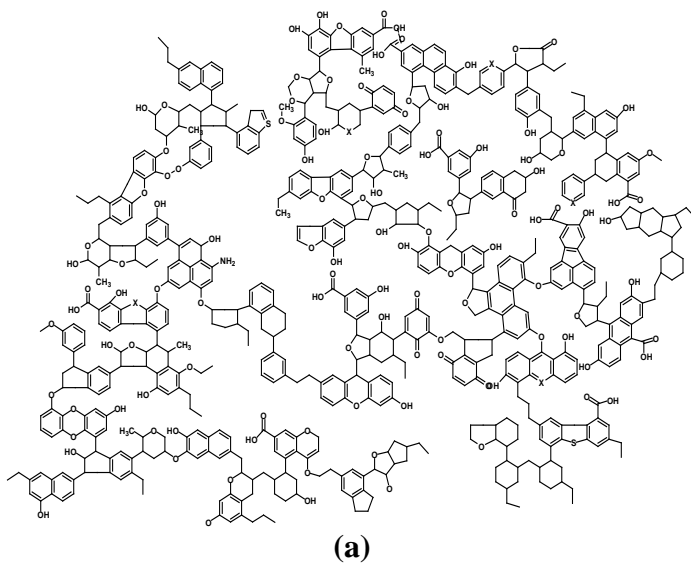
Gambar 2.5 Representasi molekul dari lignit: (a) diadaptasi dari Wender, 1976 (b) Kumagai, et al., 1999 (c) Wolfrum, 1984 (d) Philip, 1984 (e) Millya and Zangaro, 1984.

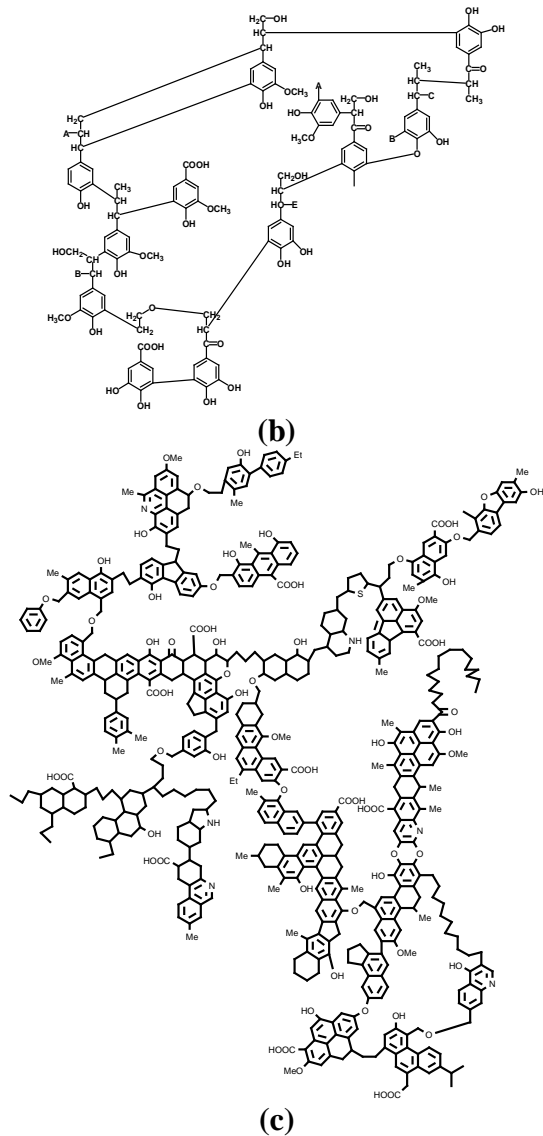
## b. Sub-bituminus

Batubara sub-bituminus memiliki kandungan bahan-bahan yang mudah menguap lebih tinggi jika dibandingkan dengan batubara lignit yaitu berkisar antara 53 % - 55%. Begitu pula dengan kandungan karbon sebesar berkisar 66% hingga 69% (Othmer, 2004). Berikut gambar batubara sub-bituminus dan struktur molekulnya:



Gambar 2.6 Sub-bituminus





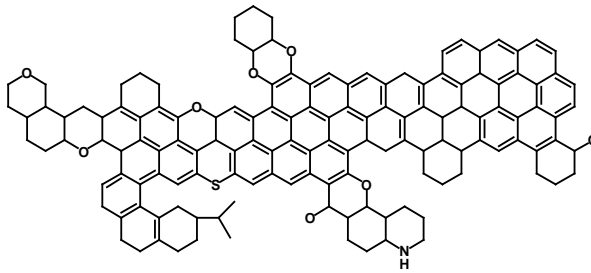
Gambar 2.7 Representasi molekul dari sub-bituminus: (a) Shinn, 1996 (b) Hatcher, 1990 dan (c) Nomura et al., 1999

c. Bituminus

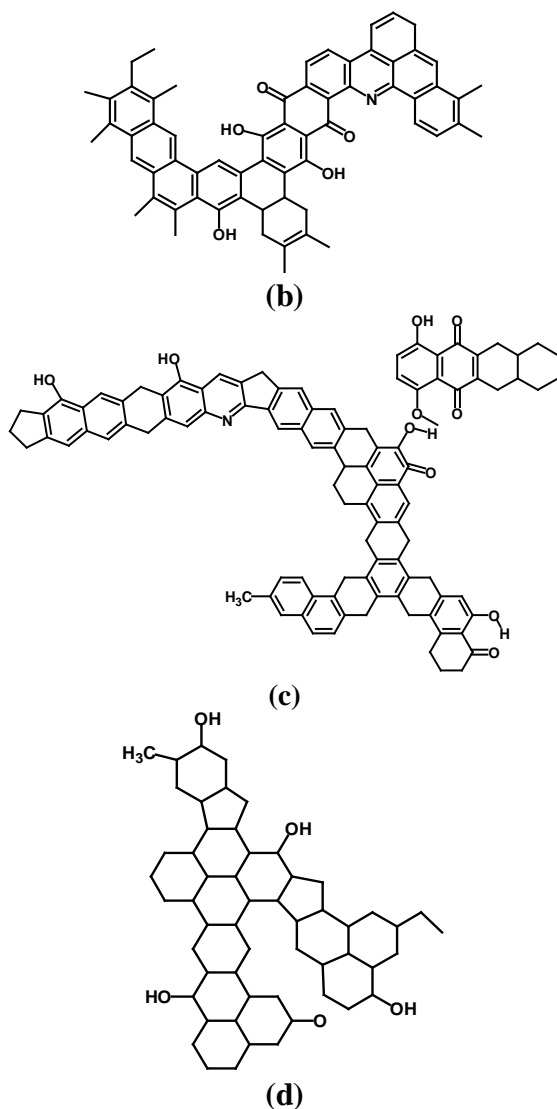
Batubara jenis ini terbentuk melalui pemendaman bahan-bahan organik dengan waktu yang lebih lama dengan suhu dan tekanan yang lebih tinggi di dalam tanah, sehingga butiran batubara yang terbentuk lebih padat dan mulai mengeras. Kandungan karbon pada jenis batubara ini lebih tinggi dari sub-bituminus yaitu berkisar antara 78% - 89%, namun kandungan bahan yang mudah menguap berkisar antara 14% - 31% (Othmer, 2004). Komposisi ini menandakan batubara mulai mencapai tahap pematangan (Killops and Killops, 1993). Berikut gambar batubara bituminus beserta struktur molekulnya:



Gambar 2.8 Bituminus



(a)



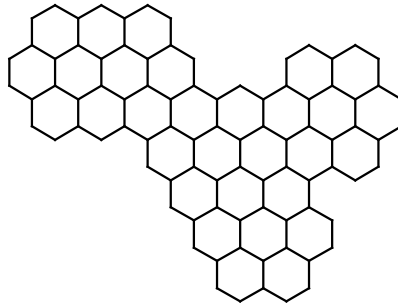
Gambar 2.9 Representasi molekul batubara bituminus: (a) Fuchs and Sandoff, 1942 (b) Given, 1964 (c) Given, 1960 (d) Cartz and Hisch, 1960.

d. Antrasit

Batubara jenis ini biasa disebut sebagai *hard coal*, yang terbentuk pada tahap akhir proses pembatubaraan. Batubara ini telah mengalami pematangan yang sempurna, dengan kandungan karbon yang stabil dan butiran batu yang keras dan kompak. Batubara antrasit memiliki kadar karbon yang paling tinggi yaitu berkisar antara 86 % - 98% dibandingkan dengan jenis batubara yang lainnya, dan kandungan bahan yang mudah menguap berkisar antara 2% - 8% (Othmer, 2004). Berikut gambar batubara antrasit:

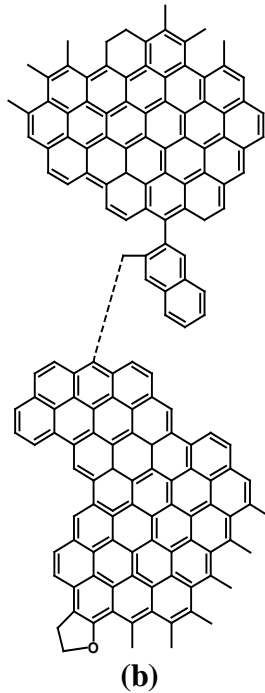


Gambar 2.10 Antrasit



(a)





Gambar 2.11 Representasi molekul Batubara Antrasit: Wender, 1976 (b)  
Spiro and Kosky, 1982

Klasifikasi jenis batubara berdasarkan komposisi dan sifat fisiknya seperti yang telah diuraikan di atas, dirangkum pada Tabel 2.1.

Berbagai jenis batubara yang telah disebutkan memiliki komposisi masing-masing. Perbandingan komposisi karbon terus meningkat dari batubara Lignit hingga Antrasit namun berbanding terbalik dengan komposisi hidrogen dan oksigen (Tabel 2.1). Batubara memiliki peranan masing-masing dalam pemanfaatannya di dunia ini. Persentase penggunaan batubara masing-masing jenis di dunia yang dihitung pada akhir tahun 2003 (Gambar 2.12).

Tabel 2.1 Klasifikasi batubara

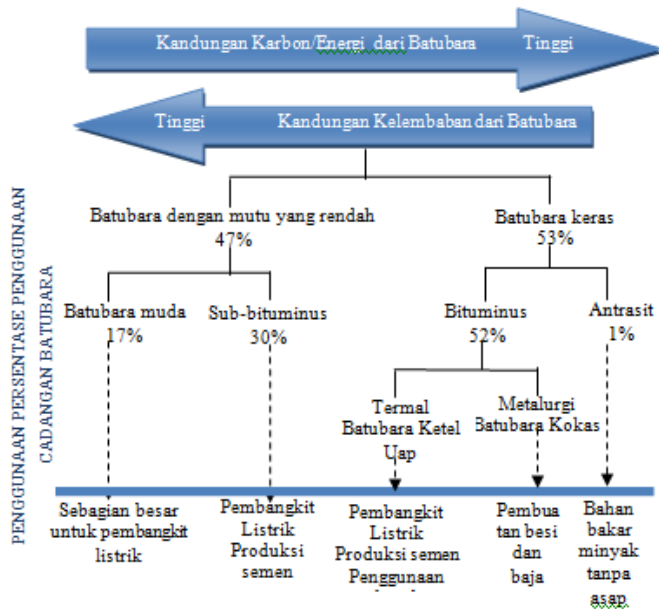
Sifat		Kelas			
		Lignit ( <i>Brown Coal</i> )	Sub-bituminus	Bituminus	Antrasit
Komposisi <sup>(a)</sup> (%)	C	40,1	46,4-52,5	59,6-75,9	80,0-81,7
	H	6,9	6,2-6,5	5,3-5,8	2,9-5,0
	O	44,0	29,5-35,7	9,3-20,6	5,0
	N	0,7	0,8-1,0	1,1-1,5	0,9-1,4
	S	1,0	1,0	1,5-3,5	0,7-1,5
<i>Fixed Carbon</i> <sup>(b)</sup> (%)		65	66-69	78-89	86-98
<i>Volatile Matter</i> <sup>(b)</sup> (%)		52	53-55	14-31	0,2-0,8
Kalori <sup>(c)</sup> (kkal/kg)		4113-5400	5403-7100	7159-7715	8027-8427
Wujud <sup>(d)</sup>		rapuh, berwarna coklat, memiliki tekstur seperti kayu	berwarna hitam, masih memiliki tekstur seperti kayu namun tidak serapuh Lignit	Berwarna hitam dengan tekstur yang lebih keras dibandingkan dengan sub-bituminus	Berwarna hitam mengkilat dan sangat keras

<sup>(a)</sup>American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers,2001

<sup>(b)</sup>Othmer, 2004

<sup>(c)</sup>Considine,1974

<sup>(d)</sup>Krishnan, 1940



Gambar 2.12 Persentase penggunaan batubara berdasarkan jenis. (World Coal Institute,2009)

Penggunaan batubara sebagian besar digunakan sebagai pembangkit listrik terutama batubara bituminus yaitu sebesar 52%. Batubara ini digunakan untuk pembangkit listrik, produksi semen, besi, baja, dan industri lainnya. Batubara yang sering digunakan berikutnya adalah sub-bituminus yaitu sebesar 30% yang juga untuk pembangkit listrik dan produksi semen. Batubara yang kurang dimanfaatkan adalah batubara muda yang hanya digunakan sebesar 17%. (Gambar 2.12) (World Coal Institute, 2009).

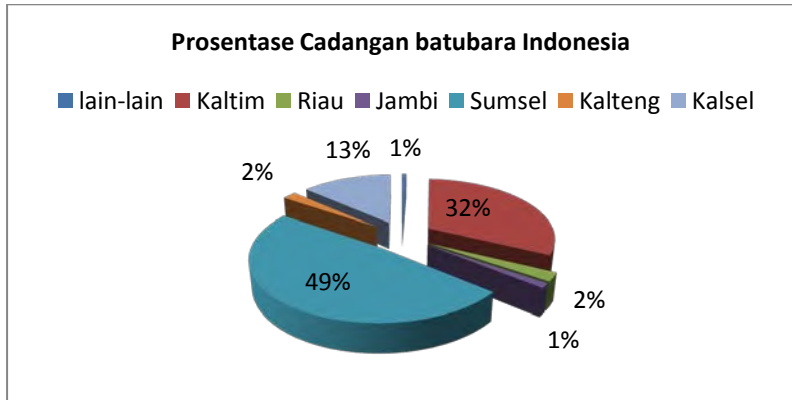
#### **2.1.4. Potensi dan Cadangan Batubara**

Harga rata-rata minyak mentah hingga bulan September 2012, telah mengalami kenaikan 3 dollar Amerika per barel setiap tahunnya. Harga rata-rata minyak Arab Saudi berkisar antara 107,27 dollar Amerika per barel pada tahun 2011 sedangkan pada tahun 2012 hingga bulan September rata-rata harga minyak mencapai 110,12 dollar Amerika per barel (Alzerma, 2012). Salah satu penyebab kenaikan harga minyak adalah produksi minyak dunia menurun sementara permintaan terus meningkat. Saat ini dunia mengalami penurunan laju produksi minyak sekitar 4% hingga 6% per tahun atau menurun sekitar 4 juta barel per hari setiap tahunnya. Penurunan ini diperkirakan menyebabkan terjadi kelangkaan minyak pada beberapa tahun mendatang (Bezdek, 2012). Peristiwa ini menjadikan Indonesia sebagai importer minyak bumi. Langkah untuk mengatasi keterbatasan minyak bumi adalah dengan penggalian potensi sumber energi alternatif yang lain.

Batubara merupakan salah satu energi alternatif yang potensial karena telah diperkirakan bahwa ada lebih dari 984 milyar ton cadangan batubara di seluruh dunia. Hal ini berarti ada cadangan batubara yang cukup untuk menghidupi kita selama lebih dari 190 tahun. Bahkan dapat lebih, karena sumber batubara dapat ditemukan di setiap daratan di lebih dari 70 negara (World Coal Institute, 2009).

Batubara Indonesia tersebar di 5 pulau besar yaitu Sumatera, Kalimantan, Sulawesi, Papua, dan Jawa. Batubara pulau Sumatera lebih melimpah dengan jumlah cadangan batubara sebesar 49% hanya pada provinsi Sumatera Selatan (Gambar 2.13). Provinsi lainnya yang berpotensi di Pulau Sumatera antara lain Sumatera Utara, Riau, Jambi, Bengkulu, dan Lampung. Pulau ke dua di Indonesia yang memiliki cadangan batubara terbesar adalah Pulau Kalimantan, terutama di provinsi Kalimantan Timur dengan jumlah cadangan batubara sebesar 32% cadangan batubara di Indonesia berada di pulau ini.

Cadangan batubara di Indonesia disajikan dalam gambar diagram pada Gambar 2.13 berikut ini:



Gambar 2.13. Persentase Cadangan Batubara Indonesia (Syahrial et al., 2012).

Batubara yang melimpah membuat produksi batubara Indonesia semakin meningkat disetiap tahunnya. Sebagai contoh pada tahun 2000 hingga tahun 2011, dimana pada tahun 2000 Indonesia baru memproduksi batubara sebesar 77.040.185 ton namun pada tahun 2011 Indonesia telah memproduksi batubara sebesar 353.270.937 ton. Jumlah ini dapat terus meningkat seiring dengan meningkatnya kebutuhan batubara sebagai energi alternatif akibat semakin mahalnya minyak bumi.

Kebijakan bauran energi nasional tahun 2025 sesuai peraturan presiden no 5 tahun 2006 menyatakan bahwa pemakaian batubara diharapkan mencapai 33%, karena batubara memiliki potensi yang besar dalam pemanfaatannya. Batubara yang berupa padatan dapat dimanfaatkan dalam PLTU, semen, briket, industri kertas, tekstil dan metalurgi. Sasaran bauran energi nasional yang menyatakan bahwa target pemakaian batubara sebesar 33% membuat batubara menempati urutan pertama di dalam penggunaan energi. Hal tersebut didukung oleh:

- a. Sumber daya batubara cukup melimpah, yaitu 61,3 miliar ton, dengan cadangan 6,7 miliar ton. Sumber daya batubara tersebut tersebar di 19 propinsi.
- b. Dapat digunakan langsung dalam bentuk padat, atau dikonversi menjadi gas (gasifikasi) dan cair (pencairan).
- c. Harga batubara kompetitif dibandingkan energi lain.
- d. Teknologi pemanfaatan batubara yang ramah lingkungan telah berkembang pesat, yang dikenal sebagai Teknologi Batubara Bersih (*Clean Coal Technology*)

Pemanfaatan batubara yang baru adalah dengan mencairkan batubara (*liquefaction*). Batubara cair dapat menghasilkan *upgrading browncoal* (UBC) dan batubara cair dapat digunakan sebagai energi alternatif pengganti bahan bakar minyak. Hal itu sesuai dengan kebijakan pemerintah pada tahun 2006 mengenai penelitian tentang pembuatan energi alternatif, dan salah satu energi alternatif dalam kebijakan tersebut adalah pencairan batubara sebagai bahan bakar sintetik untuk pengganti bahan bakar minyak (Tim Kajian Batubara Nasional, 2006).

Selain untuk penggunaan lokal, batubara Indonesia juga sangat berpotensi di pasar internasional. Nilai ekspor batubara Indonesia mencapai 272,671 juta ton pada tahun 2011. Ekspor batubara Indonesia meningkat setiap tahunnya dengan pertumbuhan yang positif. Pertumbuhan tertinggi adalah pada tahun 2011 yaitu sebesar 31 persen dengan total kenaikan ekspor sebesar 64,671 juta ton (Syahrial et al., 2012). Meningkatnya ekspor batubara Indonesia menunjukkan kemampuan industri batubara Indonesia untuk memenuhi pesatnya pertumbuhan permintaan batubara di negara-negara pengimpor (Petromindo, 2009).

## **2.2 Kimiawi Batubara**

### **2.2.1 Kandungan Kimia Batubara**

Batubara merupakan senyawa hidrokarbon yang terdapat di alam dengan komposisi yang kompleks. Pada dasarnya terdapat dua jenis material yang membentuk batubara, yaitu:

a. *Combustible Material*,

*Combustible material* merupakan bahan atau material yang dapat dibakar/ dioksidasi oleh oksigen. Material tersebut umumnya ditemukan dalam batubara berupa senyawa penanda yang tersusun atas karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, dan sulfur atau disebut dengan biomarka (Peters and Moldowan, 1993). Senyawa organik sebagai biomarka ini berasal dari selulosa, lignin, lemak, dan lapisan lilin pada tumbuhan atau berasal dari sel mikroorganisme (Otto, 2013).

Karbon dan hidrogen dalam batubara dapat ditemukan dalam bentuk senyawa hidrokarbon, seperti pada golongan alifatik dapat ditemukan dalam bentuk *n*-alkana, siklo alkana, terpenoid, hopanaa, sterana, dan senyawa lainnya. Senyawa aromatik yang ditemukan berupa cincin benzene seperti pada senyawa naftalena, fenantrena, kalamena, retena, simonelit. Unsur oksigen ditemukan dalam bentuk karboksil, keton, hidroksil (fenolat, alkohol) dan gugus metoksi contohnya seperti *n*-alkanol. Nitrogen ditemukan dalam bentuk amina dan dalam cincin aromatik seperti piridil. Senyawa biomarka dengan unsur sulfur biasanya ditemukan dalam bentuk tiofen (Killops and Killops, 1993).

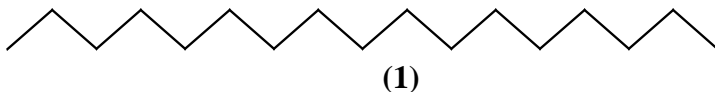
b. *Non Combustible Material*.

*Non Combustible Material* merupakan bahan atau material yang tidak dapat dibakar/dioksidasi oleh oksigen. Kandungan *non combustible* dalam batubara adalah berupa abu batubara. Penelitian mengenai kandungan material *non combustible* telah dilakukan oleh Bayuseno (2008) terhadap batubara PT KPC Sangata, Kalimantan Timur dimana didapatkan 35 senyawa yaitu SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, LOI, ZnO, PbO, NiO, ZrO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O, CuO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>O, Cl, Rb<sub>2</sub>O, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>3</sub>, dan Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selain itu abu yang dihasilkan berwarna coklat dengan sifat yang mudah hancur (Bayuseno et al., 2008).

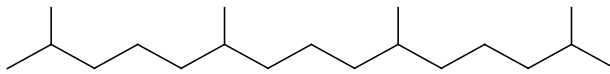
### 2.2.2 Biomarka

Biomarka merupakan fosil molekuler yang berarti bahwa senyawa-senyawa tersebut adalah turunan dari senyawa yang ada pada organisme hidup terdahulu. Biomarka merupakan senyawa organik yang kompleks tersusun atas karbon, hidrogen dan elemen yang lain (Peters and Moldowan, 1993). Senyawa biomarka terdistribusi secara luas dalam sedimentasi organik, diantaranya dalam minyak mentah, batubara, dan kerogen. Senyawa biomarka merupakan senyawa yang secara struktural jelas dikaitkan dengan senyawa yang terbentuk secara alami dalam tumbuhan dan hewan. Senyawa yang dihasilkan oleh tumbuhan dan hewan tersebut mengalami reaksi di bawah permukaan tanah, seperti reaksi reduksi dan aromatisasi dimana kerangka dasar karbon tetap utuh. Senyawa yang telah mengalami reaksi di bawah permukaan tanah inilah yang ditemukan dalam minyak mentah, batubara dan kerogen (Strachan et al., 1988).

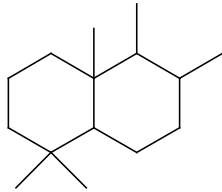
Senyawa biomarka sudah secara luas dan rutin digunakan untuk menentukan keterkaitan antara minyak mentah dan sumber batuananya. Senyawa-senyawa biomarka yang biasa digunakan diantaranya: *n*-alkana berasal dari tumbuhan, bakteri dan alga, isoprenoid asiklik berasal dari klorofil dan alga, diterpenoid berasal dari tumbuhan dan mikroorganisme. Contoh senyawa biomarka tersebut diantaranya: *n*-alkana: (*n*-heptadekana) **(1)**, isoprenoid asiklik: (pristana) **(2)**, bisiklikalkana: (8 $\alpha$ (H)-8 $\beta$ (H)-driman) **(3)**, diterpenoid tetrasiklik: (ent-16 $\alpha$ (H)-kaurana dan 16 $\beta$ (H)-kaurana) **(4)**, triterpen: (17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-hopana; 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopana,17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretan) **(5)** dan sterana : (20S-24-etil-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)-kolestan) **(6)** (Strachan et al., 1988).



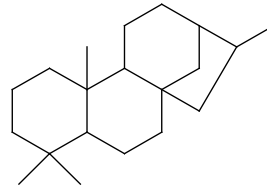




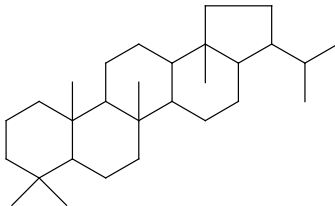
(2)



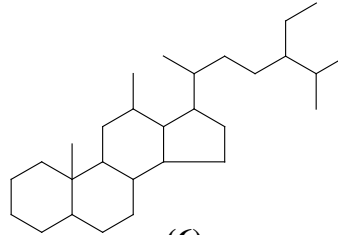
(3)



(4)



(5)



(6)

### 2.2.2.1 Senyawa Makromolekul

Batubara juga memiliki struktur makromolekul yang berikatan silang (Green, dkk., 1982). Senyawa organik dengan kompleksitas tinggi seperti asam lemak, terpenoid, asam amino, polisakarida dan lignin memberikan kontribusinya pada pembentukan polikondensasi material organik (Degens, dkk., 1981). Jenis material sedimenter pada awal pengendapan (Tissot dan Walte, 1984) dan kondisi lingkungan pengendapan selama awal diagenesis sebagai ukuran terbentuknya material organik makromolekul dengan jenis yang berbeda (Didyk, dkk., 1978). Kebanyakan dari unit polisiklik aromatik dan hidroaromatik dihubungkan oleh jembatan eter dan metilen. Depolimerisasi batubara pada reaksi pencairan merupakan suatu proses pemutusan jembatan ini untuk mendapatkan

senyawa-senyawa seperti yang ada didalam minyak (Yoshida, dkk., 1985; Chang, dkk., 1988).

Degradasi kimia pada aspalten, resin, dan residu ekstrak dari batubara akan memberikan informasi struktur kimia material makromolekul. Perbandingan senyawa dengan berat molekul rendah yang terekstrak, dengan produk degradasi kimia dari resin, aspalten dan matrik batubara akan menghasilkan struktur yang menunjukkan tentang keterkaitan antara perbedaan fraksi organik dan potensi mereka untuk dikembangkan menjadi hidrokarbon minyak. Rendemen hidrokarbon hasil degradasi senyawa makromolekul bervariasi. Rendemen tersebut menurun seiring dengan kenaikan *rank* batubara tersebut, hal ini mengindikasikan hilangnya ikatan ester dan eter dari elemen struktur di dalam matrik makromolekul. Senyawa alifatik di dalam produk degradasi berasal dari pemutusan ikatan eter (Jenisch, Richnow dan Michaelis, 1990).

#### **2.2.2.2 Hidrokarbon Alifatik**

Senyawa-senyawa yang termasuk dan sering digunakan sebagai biomarka pada hidrokarbon alifatik adalah *n*-alkana, isoprenoid asiklik, seskiterpen bisiklik, diterpen, triterpen, diterpan, sterana. Keberadaan senyawa-senyawa tersebut dapat memberikan berbagai informasi yang terkait dengan batubara yang dianalisa, seperti asal muasal senyawa pembentuknya, sehingga dapat diketahui berasal dari apa saja unsur penyusun batubara tersebut. Selain itu dengan menggunakan rasio atau perbandingan kelimpahan beberapa senyawa dapat diketahui informasi yang lain seperti keadaan lingkungan pembentuknya, perkiraan jumlah pembentuknya, dan kematangannya (Cortez et al., 2010; Didyk et al., 1978; Hazai et al., 1988; Wang and Simoneit, 1989).

##### **a. Hidrokarbon *n*-alkana**

Hidrokarbon *n*-alkana secara luas terdapat pada berbagai tanaman dan organisme sehingga *n*-alkana

merupakan biomarka yang paling umum dieksploitasi sebagai petunjuk geologi. Distribusi *n*-alkana dapat digunakan untuk mengetahui sumber bahan organik dan tingkat kematangan sedimen (Philp,1985). Kandungan senyawa *n*-alkana dengan perbandingan karbon ganjil lebih tinggi dari pada karbon genap (*odd predominance*) pada suatu contoh batubara berarti menunjukkan kematangan yang rendah (*immature*) (Hazai, et al.,1988).

Senyawa *n*-alkana dengan jumlah karbon  $< C_{20}$  diindikasikan berasal dari bakteri atau berasal dari hasil degradasi termal *n*-alkana rantai panjang ( $C > 20$ ). Jika jumlah karbon  $> C_{20}$  merupakan kontribusi dari tanaman tingkat tinggi daratan tepatnya lilin epikutikula (Tissot and Walte,1984; Wang and Simoneit, 1989).

Selain itu jika ditemukan sebaran alkana jenuh dari rantai pendek hingga rantai panjang, dapat dilakukan perhitungan perbandingan kelimpahan dari *low molecular weight hydrocarbon* (LMWH) yaitu rantai alkana jenuh  $< n-C_{20}$  dengan *high molecular weight hydrocarbon* (HMWH) yaitu rantai alkana jenuh  $> n-C_{25}$ , jika menghasilkan rasio yang tinggi ( $> 1$ ) maka penyusun dari batubara sedikit berasal dari tumbuhan tingkat tinggi darat dan banyak dari alga/ganggang (Cortez et al.,2010).

Kandungan karbon *n*-alkana yang dihitung dalam rasio *carbon preference index* (CPI) pada suatu batubara juga dapat membedakan asal-usul dari senyawa *n*-alkana. Jika nilai CPI antara 5-10 maka *n*-alkana tersebut berasal dari tumbuhan darat namun jika nilai CPI antara 1-2 maka *n*-alkana tersebut berasal dari degradasi material *autochthonous* (Bouloubassi and Saliot,1991).

Murray (1994) dalam penelitiannya melakukan pengukuran rasio isotop karbon. Perbedaan rasio isotop karbon *n*-alkana rantai panjang dan rantai pendek akan muncul apabila kandungan senyawa *n*-alkana berasal dari satu prekursor. Begitu pula sebaliknya, ketika senyawa

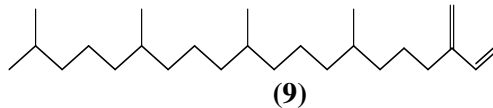
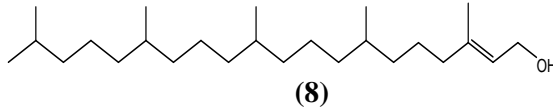
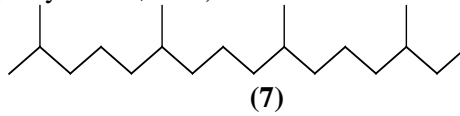
prekursor dari *n*-alkana hanya berasal dari satu prekursor perbedaan isotop antara *n*-alkana rantai panjang dan rantai pendek tidak ada.

b. Isoprenoid asiklik

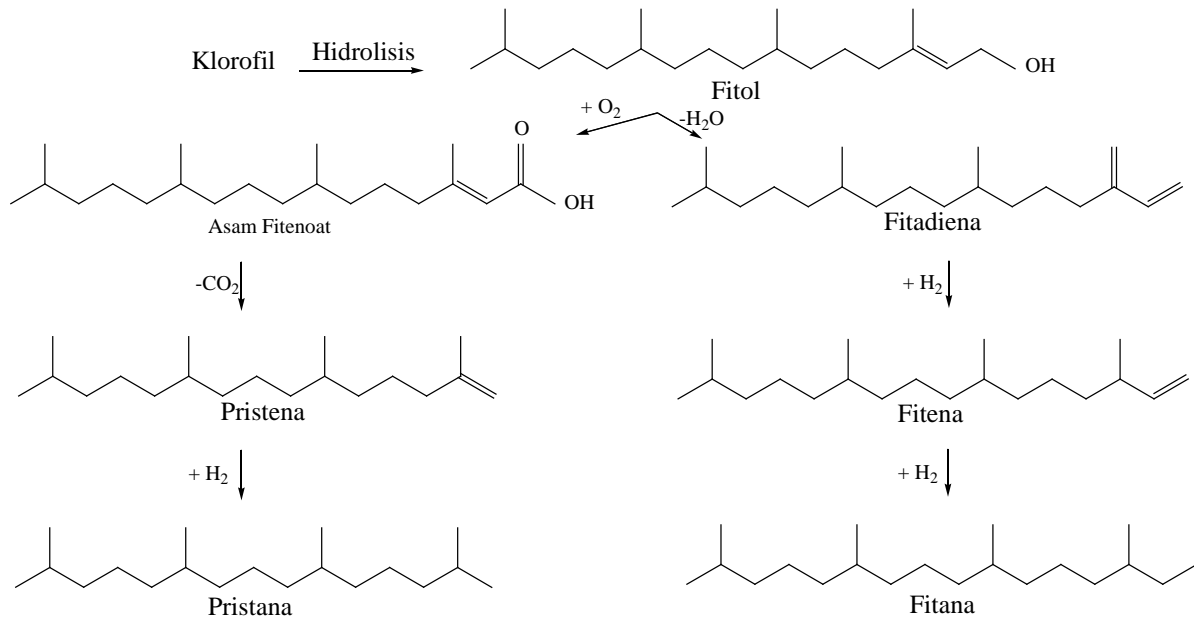
Hidrokarbon isoprenoid asiklik pristana (Pr) (2) dan fitana (Ph) (7) merupakan senyawa yang biasa ada di dalam batuan sedimen, minyak mentah dan batubara (Volkman and Maxwell, 1986). Rasio Pr/Ph digunakan sebagai indikator tingkat oksidasi dari lingkungan pengendapan, berdasarkan asumsi antara pristana dan fitana berasal dari rantai samping fitol dari klorofil. Fitol (8) akan teroksidasi menjadi asam fitanaat pada lingkungan oksidatif. Asam fitenoat akan mengalami reaksi dekarboksilasi sehingga membentuk pristana (2). Fitol (8) akan membentuk senyawa yang berbeda ketika berada pada lingkungan yang reduktif. Fitol (8) akan terdehidrasi menjadi fitadiena (9) yang kemudian terhidrogenasi menjadi fitana (7). Berikut jalur pembentukan pristana (2) dan fitana (7) dari klorofil ditunjukkan pada Gambar 2.14.

Rasio Pr/Ph kurang dari satu menunjukkan lingkungan pengendapan anoksik. Lingkungan anoksik merupakan lingkungan yang reduktif sehingga ketika senyawa fitol (8) berada dalam lingkungan anoksik, fitol (8) akan mengalami dehidrasi kemudian mengalami dehidrogenasi kemudian membentuk fitana (7). Rasio yang menunjukkan nilai kurang dari satu, berarti kelimpahan senyawa fitana (7) lebih banyak dibandingkan dengan pristana (2). Sebaliknya rasio Pr/Ph lebih dari satu menunjukkan lingkungan pengendapan oksik yaitu lingkungan yang oksidatif. Lingkungan oksidatif akan mengakibatkan fitol (8) teroksidasi menjadi asam fitanaat dan akhirnya terdekarboksilasi sehingga membentuk pristana (2). Ketika rasio menunjukkan nilai lebih dari satu, berarti kelimpahan

senyawa pristana (2) lebih banyak dibandingkan dengan fitana (Didyk et al.,1978)



Sumber dari pristana (2) dan fitana (7) tidak hanya dari tanaman tingkat tinggi yang mengandung klorofil (Gambar 2.14). Sumber lainnya sebagai prekursor senyawa pristana (2) adalah  $\alpha$ -tokoferol yang banyak ditemukan di sel fitoplankton. Senyawa  $\alpha$ -tokoferol mengalami proses biodegradasi aerobik, fotoksidasi dan autooksidasi atau salah satu dari kedua proses tersebut yang berlangsung pada zona oksik. Proses biodegradasi aerobik menghasilkan empat macam senyawa yaitu 3-(6-Hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-kroman-2-il)-asam propanoat, 2,3,5-Trimetil-6-[2-(2-metil-5-okso-tetrahidro-furan-2-il)-etil]-[1,4]benzoquinon, 2,3,5-Trimetil-6-[2-(2-metil-5-metilen-tetrahidro-furan-2-il)-etil]-benzen-1,4-diol, dan 1,3,4-Trimetil-6-[2-(2-metil-5-okso-tetrahidro-furan-2-il)-etil]-7-oksa-bisiklo[4.1.0]hept-3-en-2,5-dion. Ketika proses yang terjadi adalah fotoksidasi dan autoksidasi atau salah satu dari kedua proses tersebut, maka  $\alpha$ -tokoferol akan menghasilkan oksidasi trimerik yang cukup stabil dalam membentuk sedimen pada zona anoksik (Gambar 2.15). Senyawa oksidasi trimerik akan mengalami pemutusan cincin dengan dibantu oleh bakteri anaerobik. Senyawa



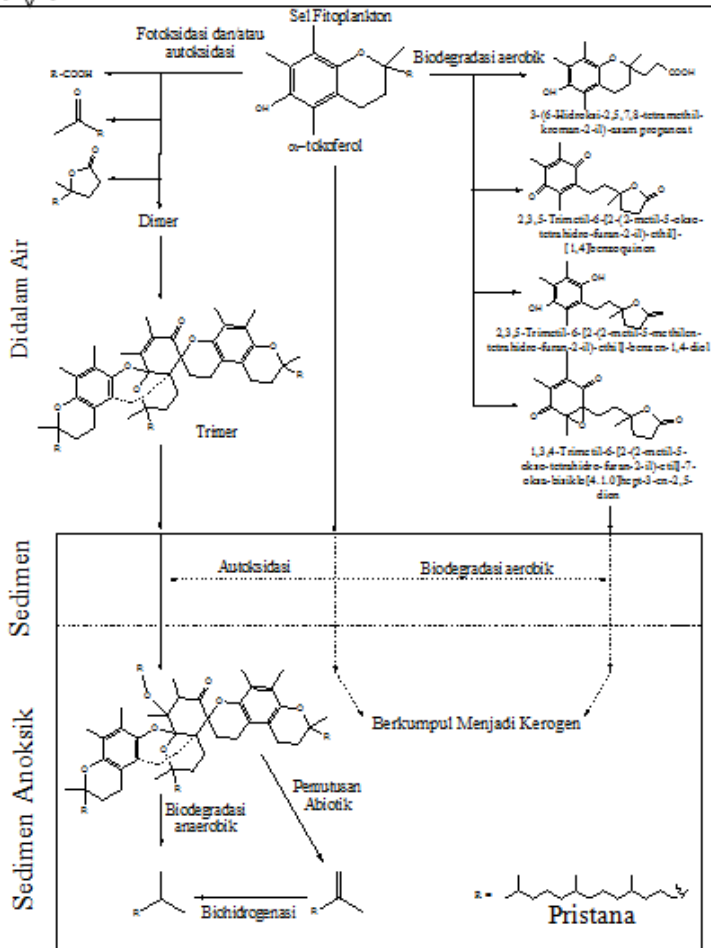
Gambar 2.14. Jalur pembentukan pristan dan fitan dari klorofil (Didyk et al., 1978)

hasil pemutusan oksidasi trimerik akan membentuk pristana pada zona anoksik baik melalui proses biodehidrogenasi maupun tidak (Gambar 2.16).

Sumber lain yang dapat membentuk fitana adalah dari bakteri jenis *Archaeols*. Bakteri *Archaeols* akan memproduksi senyawa difitanailgliserileter. Senyawa difitanailgliserileter dengan bantuan suhu akan mengalami pemutusan dan membentuk senyawa 3,7,11,15-tetrametil-heksadekan-1-ol. Proses dehidrogenasi selanjutnya terjadi pada senyawa 3,7,11,15-tetrametil-heksadekan-1-ol, lalu dengan melalui proses hidrogenasi terbentuklah fitana (7). Proses pembentukan fitana (7) dengan prekursor difitanailgliserileter ditemukan pada sedimen laut oleh Rontani dan Bonin (2011). Jalur pembentukan fitana (7) dengan prekursor difitanailgliserileter disajikan pada Gambar 2.17.



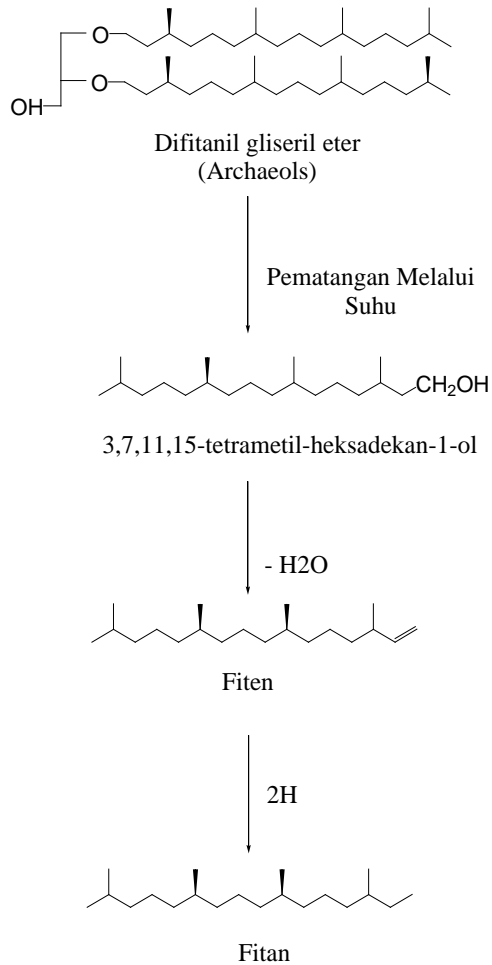
## Pemukaan Laut



Gambar 2.15 Jalur Pembentukan Pristana dengan prekursor  $\alpha$ -tokoferol (Rontani, 2010)





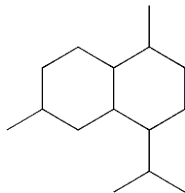


Gambar 2.17 Jalur pembentukan fitana dengan prekursor difitanail gliseril eter (Rontani and Bonin, 2011)

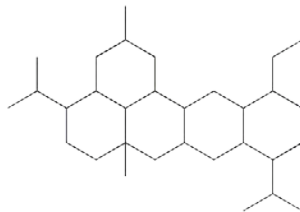
c. Seskiterpenoid bisiklik

Salah satu senyawa biomarka yang termasuk dalam seskiterpen bisiklik adalah kadinana (**10**). Senyawa kadinana berasal dari minyak atsiri dalam resin dammar Angiospermae famili Depterocarpaceae. Hal ini mengindikasikan bahwa batubara yang mengandung senyawa ini adalah batubara muda yang terendapkan pada periode Plestosen. Hal ini juga didukung oleh pernyataan bahwa senyawa kadinana (**10**) juga dapat dijadikan indikator umur, dimana kadinana (**10**) merupakan senyawa biomarka karakteristik pada zaman Crestacius Akhir hingga Tersier (Widodo et al., 2009).

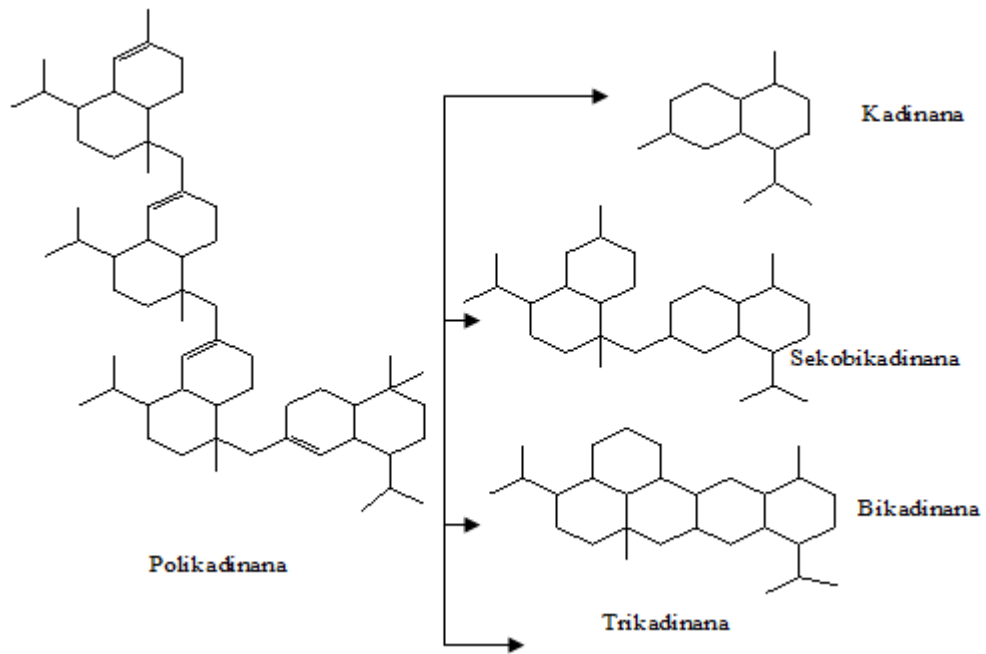
Senyawa kadinana (**10**) berasal dari depolimerisasi polikadinana yang terdapat di dalam resin dammar Dipterocarpaceae melalui proses pirolisis akibat pemanasan pada suhu tinggi. Selain kadinana, (**10**) salah satu hasil depolimerisasi polikadinana adalah bikadinana. Contoh dari turunan bikadinana adalah homobikadinana (**11**) dengan jumlah atom  $C_{31}$  (Gambar 2.18). Keberadaan senyawa bikadinana (**11**) dalam batubara juga memberikan informasi bahwa prekursor biomarka tersebut berasal dari resin dammar Angiospermeae famili Depterocarpaceae. Tanaman Dipterocarpaceae adalah tanaman berkayu keras dari golongan Angiospermeae yang paling banyak ditemukan di Asia Tenggara (Heywood, 1978).



(10)



(11)

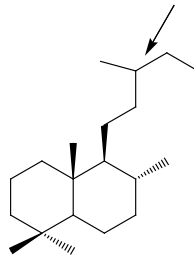
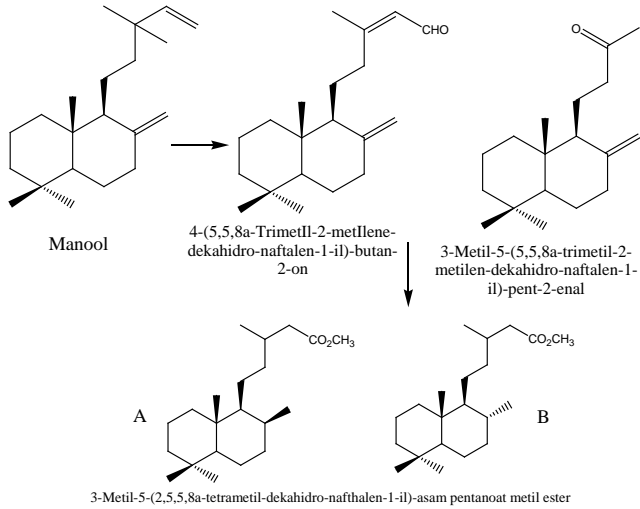


Gambar 2.18 Depolimerisasi Polikadinan (Van Aarsen, 1990).

d. Diterpen

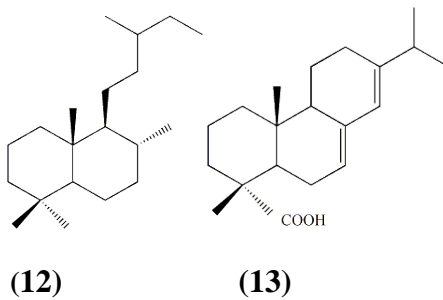
Senyawa diterpenoid pada batubara merupakan indikator sumber untuk tumbuhan darat. Salah satu contoh senyawa biomarka yang tergolong pada diterpen adalah 1,1,4a,6-tetrametil-5-(3-metil-pentil)-dkahidro-naftalena (**12**). Senyawa 1,1,4a,6-tetrametil-5-(3-metil-pentil)-dkahidro-naftalena merupakan hasil degradasi dari prekursor sekotriterpenoid yaitu manool yang ditemukan pada batubara Lignit Bulgaria (Stefanova et al., 1995).

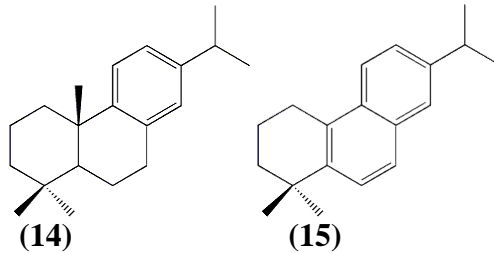
Rekonstruksi jalur penurunan pada diterpenoid bisiklik seperti pada Gambar 2.19, diawali dengan prekursor manool yang ada pada tanaman yang dioksidasi menghasilkan campuran aldehid dan keton. Aldehid tidak jenuh sebagai hemiasetal dioksidasi menghasilkan metil ester. Campuran isomer ester E dan Z dipisahkan melalui kromatografi kolom menghasilkan dua pasang diastereoisomer A dan B. Senyawa A merupakan produk mayor (85%) dan senyawa B merupakan produk minor (15%). Gugus karboksil direduksi menjadi gugus metil pada tahap yang ketiga sehingga dihasilkan 1,1,4a,6-tetrametil-5-(3-metil-pentil)-dkahidro-naftalena. Selain itu ditemukan juga trisiklik diterpenoid seperti asam abietat (**13**), dehidroabietan (**14**), simonelit (**15**). Senyawa-senyawa tersebut berasal dari resin yang dibentuk oleh tumbuhan darat seperti Gimnospermeae (di dalam konifer) dan Angiospermeae (Noble et al., 1985). Senyawa ini terbentuk sangat cepat dari prekursor alam berupa asam abietat (**13**) atau dehidroabietan (**14**) akibat aktivitas mikrobial. Jalur penurunan Manool ditunjukkan pada gambar 2.19.



1,1,4a,6-Tetrametil-5-(3-metil-pentil)-dekaidro-naftalena

Gambar 2.19. Jalur penurunan bisiklik diterpenoid (Cyr and Strausz, 1983)

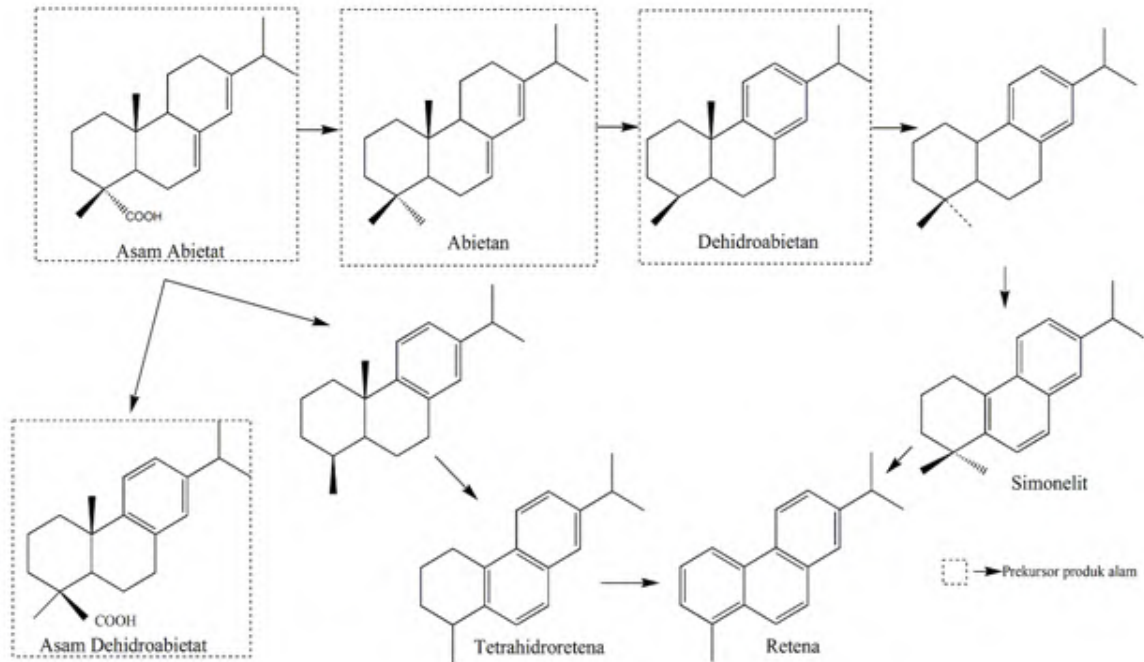




Tahap pertama dalam pembentukan dehidroabietan (**14**) dengan prekursor asam abietat (**13**) adalah melalui proses dekarboksilasi sehingga gugus karboksil terlepas dan menghasilkan senyawa abietan. Senyawa abietan selanjutnya mengalami aromatisasi pada salah satu cincinnya sehingga dihasilkan senyawa dehidroabietan (**14**). Senyawa dehidroabietan (**14**) jika mengalami proses lanjutan seperti aromatisasi secara terus menerus, akan membentuk senyawa simonelit dan akhirnya membentuk retena. Jalur kedua adalah ketika asam abietat hanya mengalami aromatisasi tanpa adanya pelepasan gugus karboksil. Hasil dari proses aromatisasi terhadap asam abietat akan menghasilkan asam dehidroabietat. Jalur pembentukan dehidroabietan (**14**) dari asam abietat (**13**) ditunjukkan pada Gambar 2.20.

e. Triterpen

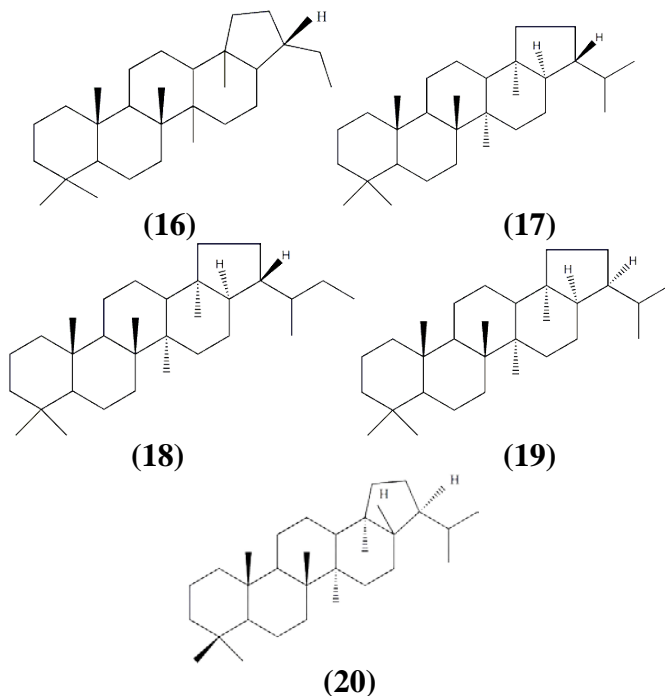
Hidrokarbon triterpen pernah ditemukan dalam Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara *low rank* Samarinda Kalimantan Timur pada penelitian Munifah (2009). Senyawa yang ditemukan adalah Hopana  $C_{29}$  ( $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-norhopana) (**16**) dan hopana  $C_{30}$  dengan struktur  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-hopana (**17**) serta hopana  $C_{31}$  dengan struktur  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-homohopana (**18**).



Gambar 2.20 Jalur pembentukan dehidroabietan dari asam abietat (Otto and Simoneit, 2001)



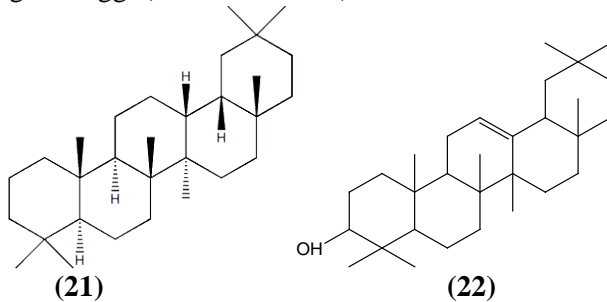
Senyawa pentasiklik triterpenoid dengan kerangka hopanaoid umumnya berasal dari bakteri sehingga bakteri penghasil senyawa dengan kerangka hopanaoid sering disebut juga bakteriohopanaoid. Bakteri tersebut membuat  $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-hopana (**19**) di dalam dirinya yang kemudian diubah menjadi  $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-hopana (**17**) dan  $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -moretan (**20**) yang merupakan struktur yang lebih stabil dengan bantuan suhu saat pemendaman berlangsung. Proses penataan ulang menjadi  $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -30-hopana (**17**) dan  $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -moretan (**20**) berlangsung selama diagenesis (Ries-Kautt and Albrecht,1989)



Senyawa hopana juga ditemukan dalam penelitian Gulbay et al. (2013) pada batubara Amasya, Turki Utara, dimana ditemukan senyawa hopana yang

beragam, yaitu hopana dengan rangka  $C_{29}$  ( $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-norhopana) (**16**), hopana  $C_{30}$  ( $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopana) (**17**), hopana  $C_{31}$  ( $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-homohopana) (**18**), hingga pentakishomohopana dimana penambahan 5 karbon pada rantai  $C_{30}$ . Maka jika ditemukan keberadaan biomarka hopana dalam batubara mengindikasikan adanya aktivasi bakteri selama proses pemendaman senyawa organik (Ries-Kautt and Albrecht,1989)

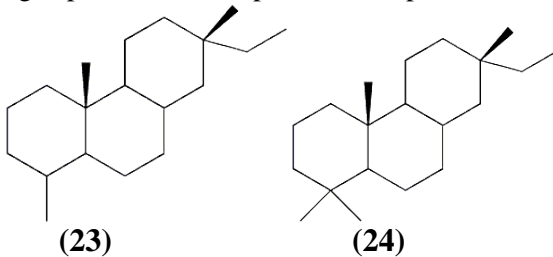
Senyawa triterpenoid yang lain adalah golongan senyawa oleanana (**21**) seperti ursan yang merupakan tipe turunan senyawa organik yang berasal dari bagian dikotiledon tanaman Angiospermae. Senyawa  $\beta$  amirin (**22**) merupakan prekursor dari oleanana (**21**) yang merupakan kandungan dari tanaman tingkat tinggi (Hills et al.,1970).



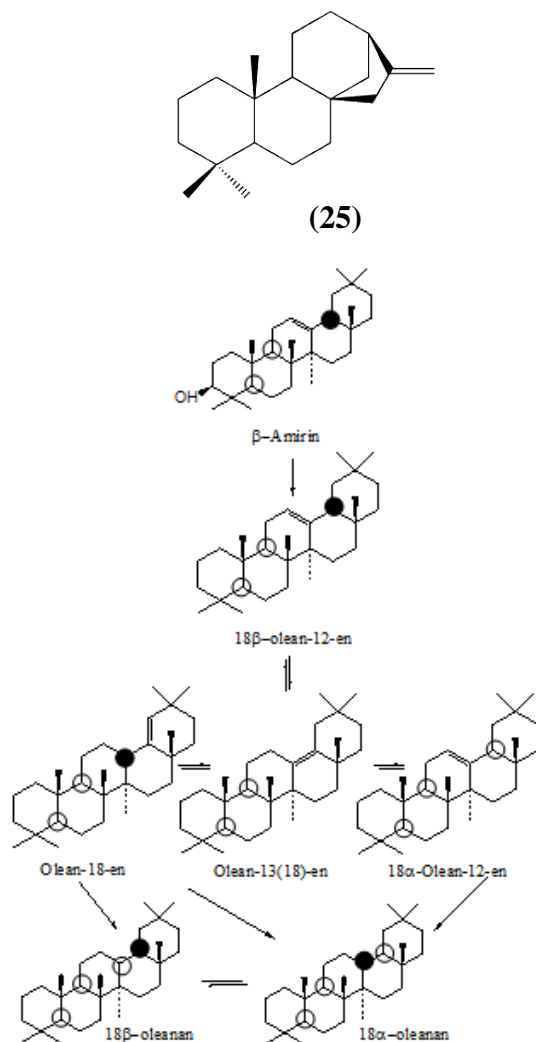
Senyawa Oleanana (**21**) terbentuk melalui tiga tahap (Gambar 2.21). Tahap pertama yaitu  $\beta$ -amirin (**22**) mengalami dehidrasi membentuk  $18\beta$ -olean-12-en. Tahap kedua yaitu penataan ulang senyawa  $18\beta$ -olean-12-en menghasilkan olean-18-en, olean-13(18)-en, 18-olean-12-en. Tahap satu dan dua terjadi selama diagenesis, sedangkan tahap ketiga yaitu pembentukan oleanana (**21**) melalui dehidrogenasi terhadap olean-18-en, olean-13(18)-en, 18-olean-12-en berlangsung selama katagenesis (Killops and Killops, 1993).

## f. Diterpan

Salah satu contoh senyawa biomarka golongan diterpan yang pernah ditemukan yaitu berupa pimarane (**23**). Keberadaan pimarane dalam biomarka batubara humat zaman Permian Awal di Eropa Barat dan Eropa Timur memberikan informasi bahwa senyawa pimarane dalam batubara tersebut dapat berasal dari Tanaman Gimnospermae dan Pre-gimnospermae (genus *Cordaites*), Karboniferous, Angiospermae, Pteridopita, dan Briopita (Izart et al., 2012). Senyawa yang sama juga didapatkan pada batubara Cekungan Liaohé dalam penelitian Tuo et. al. (2003) yang menemukan senyawa norpimarane (**24**) dan pimarane (**23**) yang juga diindikasikan berasal dari tanaman Gimnospermae, Angiospermae, Pteridopita dan Briopita.



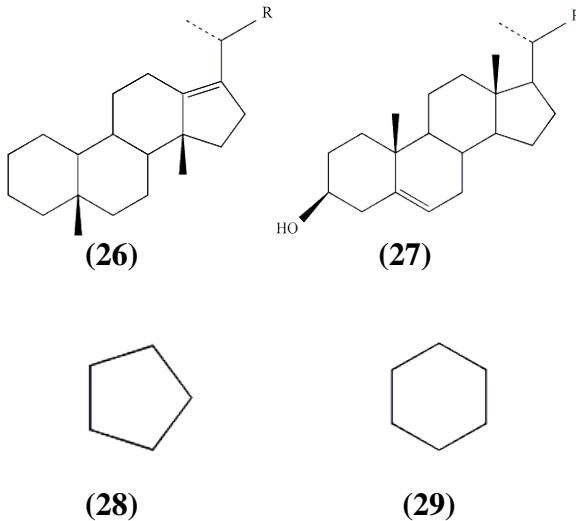
Senyawa diterpan lain yang didapatkan dari batubara Cekungan Liaohé Cina adalah senyawa kaurane (**4**) dan filokladane (**25**) yang memberikan informasi bahwa senyawa kaurane berasal dari Tanaman Angiospermae, Gymnospermae, Pregimnospermae, Pteridopita, Briopita sedangkan filokladane berasal dari Gimnospermae dan Pregimnospermae (Tuo et al., 2003).



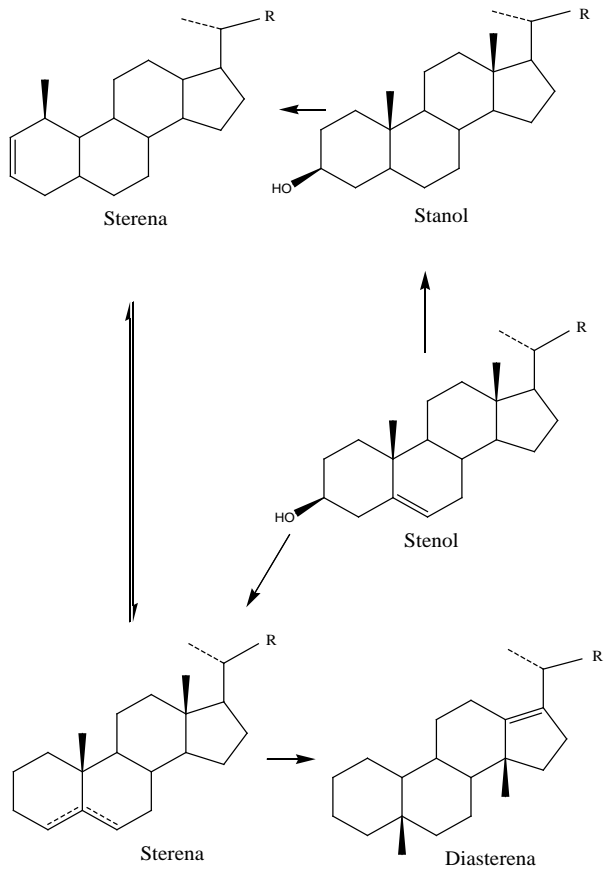
Gambar 2.21. Jalur pembentukan oleanana dengan prekursor  $\beta$ -amirin (Killops and Killops, 1993).

## g. Sterana

Sterana (**6**) dan diasterana (**26**) merupakan produk dari sterol (**27**) dimana terjadi migrasi gugus metil akibat kondisi asam dan adanya kenaikan suhu (Killops and Killops,1993). Senyawa sterana mempunyai stabilitas termal yang rendah, sehingga apabila berada pada suhu yang tinggi umumnya akan berubah menjadi siklopentana (**28**) maupun sikloheksana (**29**) seperti yang ditemukan pada sedimen Argillaceous, Cekungan Mamberamo, Papua (Thompson,1979).



Senyawa turunan dari sterana (**6**) adalah diasterana (**26**) yang jalur pembentukannya berawal dari proses dehidrasi terhadap senyawa sterol yang menghasilkan senyawa stanol. Stanol akan melalui proses dehidrasi sehingga membentuk steran. Ikatan rangkap pada senyawa ini akan mengalami penataan ulang sehingga terbentuklah senyawa diasteran. Skema jalur penurunan senyawa sterol terdapat pada Gambar 2.22.



Gambar 2.22 Jalur penurunan senyawa diasterena (Killops and Killops, 1993)

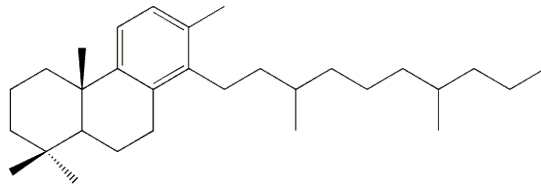
### 2.2.2.3 Hidrokarbon Aromatik

Senyawa biomarka dari hidrokarbon aromatik merupakan hasil dari aromatisasi terhadap kerangka cincin alkana. Proses aromatisasi ini akan terus berlangsung seiring meningkatnya proses pematubaraan. Aromatisasi ini akan berlangsung hingga tahap akhir pembentukan batubara bituminus (Killops and Killops, 1993). Beberapa contoh senyawa biomarka pada fraksi hidrokarbon aromatik disajikan berikut ini :

#### a. Trisiklik isoprenoid

Contoh senyawa biomarka dengan prekursor isoprenoid trisiklik adalah turunan podokarpatriena  $C_{30}$ (**30**) seperti yang ditemukan pada penelitian Siswoyo (2009) pada batubara *medium rank* Samarinda. Selama proses diagenesis, senyawa dengan kerangka podokarpa mengalami aromatisasi cincin C isoprenoid. Rantai samping cenderung tidak mengalami perubahan pada tahap diagenesis tetapi hanya terjadi disfungsialisasi pada gugus yang terikat.

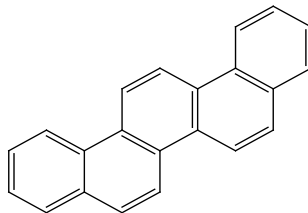
Keberadaan senyawa trisiklik isoprenoid dengan kerangka podokarpa pada ekstrak batubara sedimen Argillaceous, Cekungan Mamberamo, Papua memberikan informasi bahwa bahan masukan biomarka berasal dari tanaman konifer dan berlangsung pada tahap pemataman awal (tahap awal diagenesis). Senyawa trisiklik isoprenoid mempunyai stabilitas termal lebih rendah dibandingkan senyawa bisiklik. Senyawa trisiklik isoprenoid akan cenderung berubah menjadi senyawa isoprenoid bisiklik ketika adanya penambahan suhu seperti pada proses pencairan batubara. Pada produk pencairan batubara tidak akan ditemukan senyawa jenis trisiklik isoprenoid (Thompson, 1979).



(30)

#### b. Turunan Pisenaa

Keberadaan senyawa pisenaa (**31**) beserta turunannya berasal dari  $\beta$  amirin (**22**) pada tanaman Angiospermae (Widodo et al., 2009). Jalur penurunan senyawa dengan prekursor  $\beta$  amirin (**22**) dapat dilihat pada Gambar 2.23. Senyawa dengan turunan dari  $\beta$  amirin juga ditemukan pada ekstrak batubara dari Australia pada zaman Oligosen Akhir hingga Miosen Awal (Chaffee dan Johns, 1983). Selain itu, juga ditemukan pada batubara muda zaman Miosen di Jerman (Dehmer, 1988). Maka jika batubara mengandung senyawa pisenaa (**31**) ini, dapat diartikan bahwa batubara tersebut termasuk dalam batubara zaman Miosen.



(31)

Proses selanjutnya setelah terbentuk pisenaa (**31**) adalah terputusnya cincin senyawa pisenaa sehingga membentuk trimetil naftalena. Keberadaan trimetil naftalena dalam suatu sampel batubara dapat memungkinkan adanya senyawa pisenaa di dalam sampel batubara yang sama. Trimetil naftalena

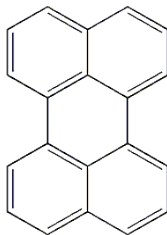


merupakan senyawa yang terdapat pada minyak, sehingga jika dalam batubara terdapat senyawa pisenana (**31**) dimungkinkan berpotensi sebagai pengganti minyak (Strachan et al., 1988).

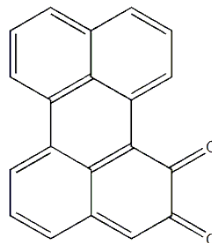
Pembentukan trimetil naftalena diawali dengan senyawa  $\beta$ -amirin (**22**) yang mengalami dehidrogenasi secara bertahap sehingga terbentuklah cincin aromatik pada cincin A, B, D, dan E secara berturut-turut. Proses aromatisasi pada cincin D diikuti dengan proses pemutusan cincin C sehingga pada akhir jalur penurunan didapatkan dua senyawa trimetil naftalena (Gambar 2.23). (Strachan et al., 1988).

### c. Senyawa Perilena

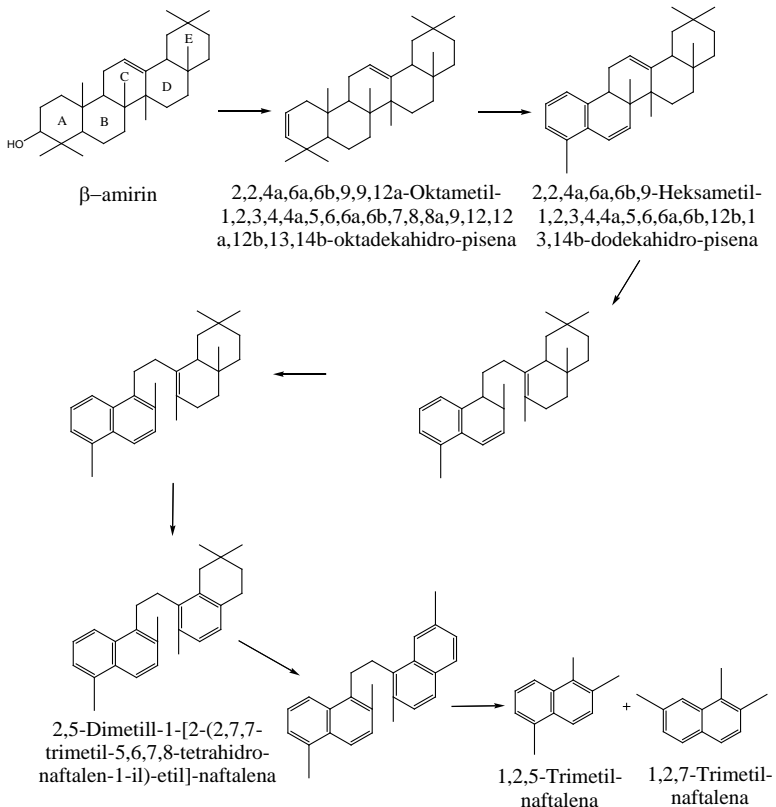
Senyawa perilena (**32**) merupakan salah satu contoh senyawa hidrokarbon aromatik. Adanya senyawa perilena (**32**) di dalam batubara memberikan informasi bahwa penyusun batubara berasal dari tumbuhan darat, jamur dan serangga dengan pigmen perilenequinon (**33**) sebagai prekursornya. Jiang et al. (2000) melakukan penelitian terhadap sampel batuan zaman Triassic dan Jurassic di sumur Brigadier-1 dan Gandara-1 pada cekungan Carnocan, Australia Barat dan ditemukan senyawa pirelana (**32**) (Jiang et al., 2000).



(32)



(33)



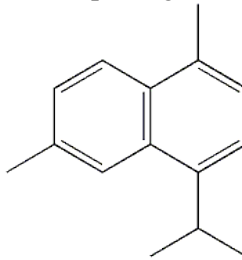
Gambar 2.23 Jalur penurunan  $\beta$  amirin hingga membentuk naftalena (Strachan et al., 1988)

#### d. Senyawa Kadalena

Keberadaan senyawa kadalena (**34**) pada suatu batubara muda maupun tua menginformasikan bahwa penyusun batubara berasal dari tanaman tingkat tinggi, karena senyawa kadalena relatif melimpah pada tanaman tingkat tinggi. Senyawa ini dapat bertahan selama proses diagenesis, dengan kerangka dasar kadinana (**10**). Kadalena (**34**) merupakan senyawa yang diturunkan dari golongan senyawa kadinana (**10**),

serta beberapa briopita, jamur dan ganggang. Senyawa kadalena (**34**) juga dapat berasal dari komponen resin damar yang disintesis oleh beberapa tanaman Angiospermae seperti tanaman famili Dipterocarpaceae (Greendwood et al., 2006; Philp, 1985). Senyawa kadalena (**34**) ini juga didapatkan pada batubara Cekungan Kutai, Delta Mahakam, Kalimantan Timur (Widodo et al., 2009).

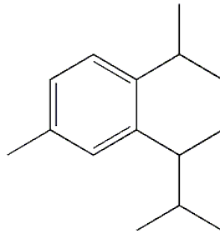
Keberadaan senyawa kadalena (**34**) dengan intensitas yang tinggi memberikan informasi bahwa senyawa kadalena (**34**) berasal dari resin dammar tanaman sub divisi Angiospermae khususnya famili Dipterocarpaceae. Penemuan kadar kadalena (**34**) tinggi di Cekungan Kutai pada suatu batubara di Delta Mahakam Kalimantan Timur dapat diindikasikan bahwa pemendaman batubara terjadi pada zaman Miosen. Hal ini dikarenakan vegetasi dari Dipterocarpaceae yang sangat melimpah di Cekungan Kutai selama zaman Miosen (Prasad, 1993; Appanah and Turnbull, 1998). Keberadaan senyawa kadalena juga dapat menginformasikan mengenai kematangan suatu batubara. Adanya senyawa kadalena (**34**) menandakan bahwa batubara tersebut telah matang, karena proses aromatisasi pada kerangka kadinana (**10**) berlangsung pada tahap katagenesis (Radke et al., 1994).



(**34**)

e. Senyawa Kalamena

Senyawa biomarka hidrokarbon aromatik selanjutnya adalah senyawa kalamena **(35)**. Adanya senyawa ini memberikan informasi bahwa penyusun batubara formasi Zeithz, Saxony, Jerman tersebut berasal dari tumbuhan berkayu (konifer) spesies *Athrotaxis couttsiae* (Otto and Simoneit, 2001) Peneliti lain yang mendapatkan senyawa kalamenena **(35)** dalam sedimennya adalah Simoneit (1986) yang meneliti sedimen dari zaman Holosene hingga Jurrasic serta dalam penelitian Otto dan Simoneit pada tahun 2002 yang menemukan kalamenena **(35)** pada tanah di Bella Colla, British Columbic Canada. Keberadaan senyawa kalamenena dapat digunakan sebagai penanda batubara zaman Holosen hingga Jurrasic.

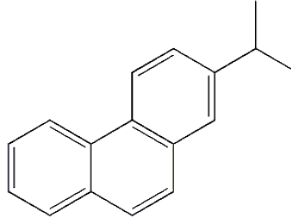


**(35)**

f. Senyawa Retena dan Turunannya

Adanya turunan senyawa retena **(36)** pada biomarka hidrokarbon aromatik memberikan informasi bahwa penyusun batubara berasal dari tanaman tingkat tinggi jenis Gimnospermae yang hidup pada zaman Miosen Tengah hingga Awal Miosen Akhir (Widodo et al., 2009). Prekursor dari senyawa retena **(36)** ini diduga berupa asam abietat **(13)** yang jalur pembentukannya dijelaskan dalam gambar 2.20 (Otto and Simoneit, 2001). Izart (2012) menemukan senyawa

retena pada batubara humat di Eropa barat dan Eropa Timur yang diduga berasal dari tanaman kayu (*conifer*).



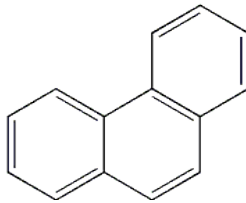
(36)

g. Senyawa Alkil Fenantrena

Adanya senyawa fenantrena (37) pada hidrokarbon aromatik, terutama metil fenantrena (37) dapat menentukan tingkat kematangan suatu sedimen. Penentuan kematangan melalui metil fenantrena ini disebut juga *methyl phenantrene index* (MPI). Penentuan tingkat kematangan menggunakan MPI diperlukan untuk mengetahui isomer dari metil fenantrena tersebut berupa senyawa 3-metil fenantrena (isomer yang stabil) atau 9-metil fenantrena (isomer yang kurang stabil). Informasi mengenai isomer-isomer itulah yang diperlukan dalam penentuan tingkat kematangan sedimen secara geologi (Killops and Killops, 1993).

Keberadaan senyawa fenantrena (37) beserta turunannya diduga berasal dari resin tanaman tingkat tinggi yang mengalami proses diagenetik. Tanaman tingkat tinggi yang mengandung senyawa prekursor dari fenantrena ini biasanya ditemukan pada tanaman Gimnospermae (Widodo et al, 2009) Senyawa fenantrena beserta turunannya saat memiliki konsentrasi yang rendah pada suatu batubara dapat diartikan bahwa batubara tersebut berasal dari zaman Miosen Tengah hingga awal Miosen Akhir (Widodo et al., 2009). Hal ini juga didukung oleh penelitian

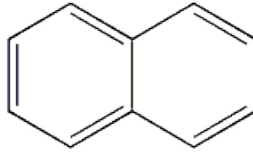
Anggayana (1996) yang menemukan senyawa turunan fenantrena pada batubara zaman Miosen di Sumatra dan Kalimantan Timur, namun pada penelitian tersebut diduga senyawa fenantrena beserta turunannya berasal dari tanaman Gimnospermae dan Angiospermae. Batubaradengan kandungan fenantrena dapat diartikan berasal dari tanaman Gimnospermae dan Angiospermae pada zaman Miosen.



(37)

#### h. Senyawa Naftalena

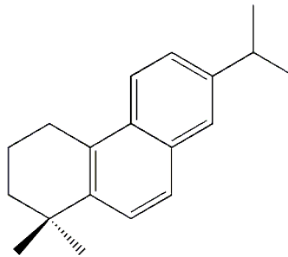
Keberadaan senyawa dengan kerangka naftalena (38) pada batubara Cekungan Kutai, Delta Mahakam, Kalimantan Timur menurut Widodo et al. (2009) memiliki 2 jenis asal-usul yang berbeda. Jika ditemukan naftalena (38) yang tersubstitusi gugus alkildengan jumlah karbon 5 atau lebih (Jumlah total karbon pada senyawa turunan naftalena lebih dari 15), diduga berasal dari kadalena (34) dengan prekursor kadinana (10). Jika ditemukan senyawa naftalena (38) yang tersubstitusi gugus alkildengan jumlah karbon kurang dari 5 (Jumlah total karbon pada senyawa turunan natalena kurang dari 15), maka diduga berasal dari  $\beta$ -amirin (22) yang mengalami proses degradasi (Gambar 21) yang dapat ditemukan dalam tanaman Angiospermae.



(38)

## i. Senyawa Simonelit

Senyawa simonelit (**15**) yang didapatkan dalam biomarka hidrokarbon aromatik memberikan informasi bahwa penyusun batubara tersebut berasal dari tanaman tingkat tinggi daratan spesies *Pinus Palaeostropus* pada zaman Eosen. Prekursor dari senyawa Simonelit (**15**) adalah asam abietat (**13**) yang mengalami dehidrogenasi dan aromatisasi (Gambar 2.20). Pembentukan senyawa ini diperkirakan selama proses diagenesis. Batubara batubara formasi Zeithz, Saxony, Jerman dengan kandungan senyawa Simonelit (**15**) dapat memberikan informasi bahwa bahan organik penyusun batubara berasal dari tanaman tingkat tinggi daratan spesies *Pinus Palaeostropus* pada zaman Eosen (Otto dan Simoneit, 2001).

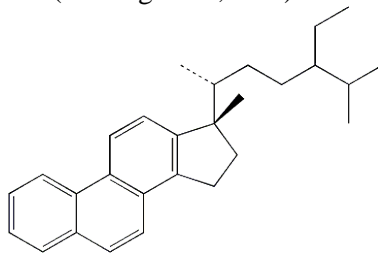


(15)

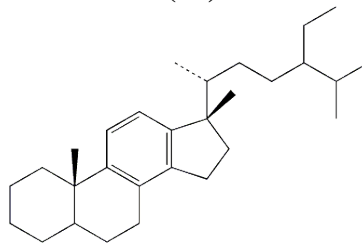
## j. Senyawa Steroid

Senyawa steroid yang biasa ditemukan dalam batubara Formasi Toarcian Bawah Cekungan Paris (Creveney) Perancis adalah dalam bentuk triaromatik

steroid (**39**). Senyawa ini diperkirakan terbentuk saat proses katagenesis, karena senyawa ini terbentuk akibat aromatisasi pada monoaromatik steroid (**40**) yang berlangsung pada suhu 80°C hingga 120°C. Rentang suhu 80°C hingga 120°C merupakan suhu pada proses katagenesis di bumi. Batubara Formasi Toarcian Bawah Cekungan Paris (Creveney) Perancis dengan kandungan senyawa steroid dapat memberikan informasi bahwa batubara tersebut termasuk dalam golongan batubara yang sudah matang karena telah melewati tahap katagenesis (Ludwig et al.,1981).



(39)



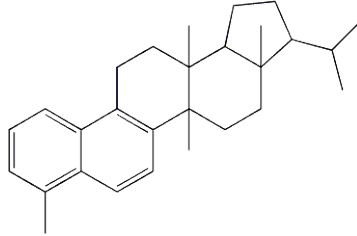
(40)

#### k. Senyawa Diarobarborana

Senyawa diarobarborana (**41**) yang ditemukan dalam batubara Brandon, Vermont, Amerika Serikat merupakan turunan dari senyawa arborana. Senyawa ini termasuk dalam senyawa golongan triterpenoid yang ditemukan pada tanaman tingkat tinggi. Batubara



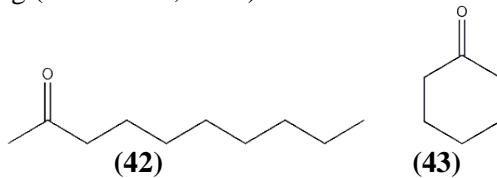
dengan kandungan senyawa arborana maupun diarboranaa dapat memberikan informasi bahwa bahan organik penyusun batubara berasal dari tanaman tingkat tinggi (Stout, 1992).



(41)

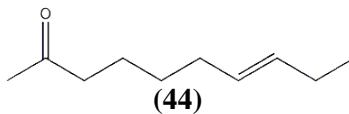
#### 2.2.2.4 Keton

Senyawa golongan keton yang biasa ditemukan dalam fraksi keton adalah golongan *n*-metil keton (42), siklik keton jenuh (43), dan *n*-metil keton tidak jenuh (44). Senyawa keton memberikan informasi bahwa sumber bahan organiknya berasal dari *n*-alkana yang mengalami  $\beta$  oksidasi dengan bantuan mikroba. Proses oksidasi berlangsung selama diagenesis karena masih adanya peranan mikroba. Batubara cekungan Dingxi, Cina dengan kandungan senyawa keton dapat memberikan informasi bahwa pembentukan batubara dibantu oleh mikroba dan tergolong dalam batubara yang belum matang (Tuo and Li, 2005).



(42)

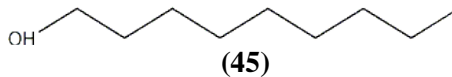
(43)



(44)

### 2.2.2.5 Alkanol

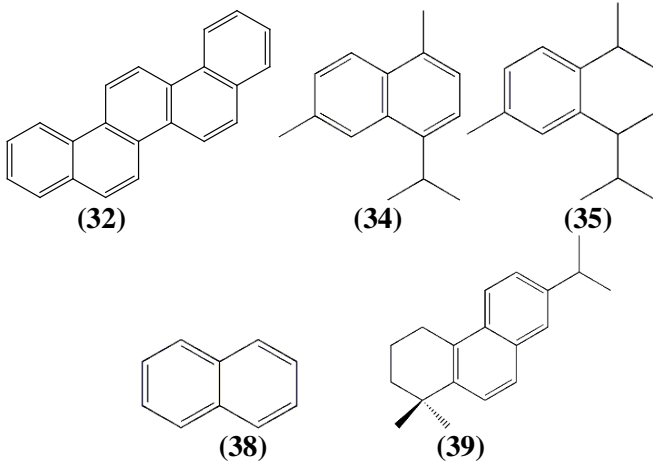
Keberadaan senyawa alkanol **(45)** dalam suatu batubara memberikan informasi bahwa sumber bahan organik berasal dari mikroba akuatik. Adanya senyawa ini menandakan bahwa batubara termasuk dalam batubara muda Valencia, Venezuela karena senyawa alkanol **(45)** dalam proses pemendaman dengan bantuan suhu akan berubah menjadi alkana. Proses dehidrogenasi dan dehidrasi yang dialami senyawa alkanol **(45)** diduga berlangsung selama diagenesis karena masih adanya peranan mikroba. Batubara dengan kandungan senyawa alkanol **(45)** dapat memberikan informasi bahwa pembentukan batubara dibantu oleh mikroba dan tergolong dalam batubara yang belum matang. (Xu et al.,2007).



## 2.3 Biomarka Batubara Indonesia

Batubara yang melimpah di Indonesia membuat beberapa peneliti melakukan studi biomarka terhadap batubara Indonesia. Widodo et al. (2009) mempelajari lingkungan pembentukan batubara zaman Miosen di Cekungan Kutai, Kalimantan Timur melalui studi biomarka hidrokarbon aromatik. Senyawa biomarka hidrokarbon aromatik yang berhasil ditemukan antara lain naftalena **(38)** beserta turunannya, kadalena **(34)**, kalamenena **(35)**, simonelit **(15)**, fenantrena **(37)** beserta turunannya dan pisenana **(32)** dengan turunannya. Senyawa yang mendominasi adalah senyawa kadalena **(34)** yang diduga berasal dari resin dammar Angiospermae Dipterocarpaceae. Keberadaan tanaman Dipterocarpaceae melimpah di cekungan Kutai, Kalimantan timur di lingkungan rawa gambut (Widodo et al.,2009). Keberadaan senyawa pisenana **(31)** memungkinkan terdapat

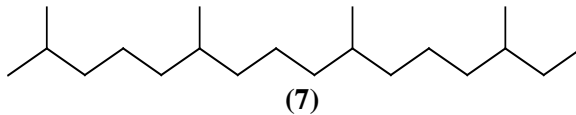
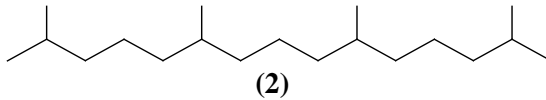
senyawa trimetil naftalena dalam batubara yang sama karena sama-sama berasal dari prekursor  $\beta$ -amirin (22) melalui oleanana (21).



Petersen dan Nytoft (2006) membandingkan beberapa batubara di berbagai negara yang berpotensi sebagai pengganti minyak. Salah satu sampel yang digunakan adalah batubara Kaltim Prima, Kalimantan Timur, Indonesia yang berasal dari zaman Cenozoic. Penentuan potensi batubara didasarkan pada proporsi kandungan hidrokarbon alifatik di tiap-tiap sampel. Sampel Batubara Kaltim Prima, Kalimantan Timur menunjukkan nilai kandungan  $HI_{maks}$  sebesar 390,  $H_{alifatik}$  sebesar 7,40/mg batubara dan H/C sebesar 0,89 serta kandungan rata-rata  $C_{12}$ - $C_{35}$  sebesar 70% . Data yang dihasilkan menunjukkan bahwa batubara KPC Sangat berpotensi besar untuk dapat dicairkan dan dikonversi menjadi bahan bakar minyak. Batubara yang juga berpotensi adalah batubara zaman Cenozoic dari Cekungan Bintulu, Malaysia, Thailand, dan New Zealand dengan kandungan rata-rata  $C_{12}$ - $C_{35}$  berkisar antara 37% hingga 61% (Petersen and Nytoft, 2006).

Batubara Cekungan Sumatra Selatan juga telah dianalisa kandungan senyawa biomarkanya. Senyawa

biomarka yang ditemukan antara lain *n*-alkana, isoprenoid (pristana (2) dan fitana (7)), dan hidrokarbon aromatik (pisenena (31), kadalenena (34), dan kalamenena (35)). Batubara Sumatera Selatan memiliki karakteristik yang hampir sama dengan batubara Kalimantan Timur. Amijaya et al. (2006) menemukan dominasi dari senyawa biomarka yang berasal dari Dipterocarpaceae. Lingkungan pengendapan batubara di daerah tersebut adalah oksidatif berdasarkan hasil dari rasio pristana (2) terhadap fitana (7) (Amijaya et al., 2006).



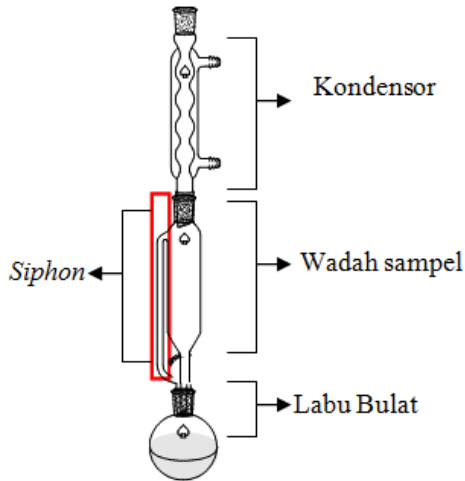
## 2.4 Metode Analisa Biomarka

Kandungan senyawa biomarka dalam batubara dapat dianalisa dengan metoda ekstraksi yang sesuai. Partisi zat-zat terlarut antara 2 cairan yang tidak dapat tercampur (*immiscible*) menawarkan banyak kemungkinan yang menarik untuk pemisahan analitis. Bahkan dimana tujuan primernya bukanlah analitis preparatif, ekstraksi pelarut merupakan suatu langkah penting dalam urutan yang menuju ke suatu produk murninya. Walaupun terkadang alat yang digunakan tergolong rumit, namun yang sering digunakan hanyalah corong pisah. Seringkali suatu pemisahan melalui metode ekstraksi dapat dilakukan dalam kurun waktu beberapa menit (Day dan Underwood, 2001). Ada beberapa tahap yang perlu dilakukan untuk memperoleh ekstrak batubara yang akan dianalisa.

### 2.4.1 Ekstraksi Padat-Cair

Ekstraksi padat-cair adalah proses pemisahan berdasarkan kelarutan satu atau lebih komponen dari campuran padat dalam pelarut cair. Ada beberapa macam

ekstraksi padat cair yaitu maserasi, reflux, dan ekstraksi sokslet. Ekstraksi sokslet inilah yang digunakan dalam penelitian. Ekstraksi sokslet adalah proses pemisahan suatu senyawa dari campuran yang didasarkan pada kelarutan suatu zat terhadap pelarut yang panas. Alat yang digunakan pada metoda ini adalah sokslet ekstraktor, dimana cara kerjanya adalah pelarut dipanaskan dalam labu bulat. Pelarut akan menguap dan didinginkan dalam kondensor, sehingga uap pelarut terkondensasi dan jatuh memenuhi tempat yang terisi dengan sampel yang akan diekstrak. Pelarut akan terus memenuhi dan menenggelamkan sampel yang akan diekstrak. Pelarut yang telah mencapai ketinggian yang sama dengan tinggi *siphon*, akan kembali ke labu bulat. Hasil ekstraksi yang diperoleh akan terkumpul pada labu bulat. Ekstraksi sokslet bukan merupakan metode kontinu, tetapi sistem batch dengan ekstraksi berulang. (Berk, 2009; Daun dan Barthet, 2004).



Gambar 2.24 Rangkaian alat sokslet ekstraktor

Ekstraksi sokslet dapat dilakukan untuk menganalisa biomarka batubara seperti yang dilakukan oleh Tuo et al (2003). Batubara dari Cekungan China diekstraksi selama 72 jam dengan menggunakan pelarut kloroform sehingga

diperoleh hidrokarbon alifatik dan diterpenoid yaitu pimarane, abietane dan simonellit. Batubara coklat yang berasal dari cekungan Rubielos de Mora dan Cerdanya juga dianalisa dengan metoda ekstraksi sokhlet menggunakan pelarut diklorometan dan metanol (2:1) (de las Heras et al.,1991). Proses ekstraksi yang dilakukan Hayatsu (1990) menggunakan pelarut benzena dan metanol sehingga diperoleh senyawa diterpenoid baik alifatik maupun aromatik. Pemilihan larutan yang digunakan untuk ekstraksi bergantung pada jenis batubara yang akan dianalisa.

#### **2.4.2 Degradasi Senyawa Makromolekul**

Senyawa makromolekul tidak dapat langsung dianalisis dengan KG-SM seperti fraksi alifatik maupun aromatik. Senyawa tersebut harus dipecah terlebih dahulu menjadi molekul yang lebih kecil. Terdapat dua cara pemecahan molekul yaitu: pirolisis (cara fisika) dan degradasi kimiawi. Dalam penelitian geokimia organik, cara yang sering dilakukan adalah dengan degradasi kimiawi.

Degradasi kimiawi dapat dilakukan dengan berbagai cara antara lain: menggunakan nikel Raney (Filley, dkk., 2001), oksidasi menggunakan  $\text{RuO}_4$  (Mc Duffee, dkk., 2004), dan degradasi dengan HI/LAH (Kuypers, dkk., 2001). Degradasi terhadap batubara Jerman dengan reagen selektif non oksidatif, yaitu  $\text{BCl}_3$  dan LAH berhasil membebaskan beberapa senyawa antara lain: pentasiklik terpen, Isoprenoid, dan *n*-alkana (Angela, dkk., 1990)

#### **2.4.3 Kromatografi**

Kromatografi adalah metode pemisahan yang komponennya didistribusikan pada dua fasa yaitu fasa diam dan fasa gerak. Berdasarkan fasa geraknya, kromatografi dibagi menjadi kromatografi gas dan kromatografi cair. Berikut akan dijelaskan lebih khusus mengenai kromatografi cair dan gas.

### 2.4.3.1 Kromatografi Cair

Kromatografi cair merupakan proses kromatografi yang fasa geraknya berupa zat cair. Beberapa contoh metoda kromatografi cair diuraikan sebagai berikut:

a. Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis merupakan teknik pemisahan yang dilakukan dengan cara melewatkan sampel pada dua fasa yaitu fasa gerak dan fasa diam. Fasa diam yang biasa digunakan sebagai adsorben adalah silika gel. Silika gel memiliki berbagai jenis yaitu silika gel G (mengandung pengikat gipsum  $\text{CaSO}_4$  5-15%), silika gel S (mengandung pengikat pati), silika gel GF254 (mengandung pengikat gipsum dan indikator fluoresensi timah kadmium yang berfluoresensi pada 354 nm), silika gel F254 (mengandung indikator fluoresensi) (Purwadi, 2009). Silika gel bersifat polar, sehingga fasa gerak yang biasa digunakan adalah pelarut non polar. Komponen penting selain fasa gerak dan fasa diam adalah media penunjang fasa diam. Media penunjang (plat) untuk kromatografi lapis tipis juga memiliki berbagai jenis yaitu kaca, aluminium, dan plastik.

Proses pemisahan terjadi saat proses elusi dimana sampel yang terdapat pada plat jika memiliki sifat yang sama dengan pelarut (eluen) yaitu nonpolar, maka sampel akan terus terbawa hingga batas akhir elusi. Begitu pula sebaliknya, jika sifat sampel memiliki sifat yang sama dengan silika gel (adsorben), maka sampel akan tertahan. Metoda ini juga dikenal dengan metoda kromatografi kolom terbuka. Metode ini sederhana, cepat dalam pemisahan dan sensitif. Kecepatan pemisahan tinggi dan mudah untuk memperoleh kembali senyawa-senyawa yang terpisahkan. Untuk fasa diam hidrofilik dapat digunakan pengikat seperti kanji, *disperse koloid plastic*, dan silika terhidrasi. Kadar air dalam lapisan ini harus terkendali agar didapat hasil analisis yang reproduksibel

(Khopkar, 2003). Metode kromatografi lapis tipis telah digunakan untuk menganalisa sampel sedimen lapangan minyak di lembah Isar, Schrofeln, Jerman. Fraksi non polar dari sampel pada penelitian ini, dianalisa dengan metoda kromatografi lapis tipis menggunakan pelarut *n*-heksana (van Kaam-Peters et al., 1995).

Salah satu peneliti yang telah menerapkan metode KLT ini untuk penelitian sedimen dan minyak bumi adalah Burhan et al (2002) melakukan analisa biomarka dengan menggunakan metode KLT untuk memisahkan fraksi-fraksi yang lebih spesifik (alkohol, keton, dan hidrokarbon). Sampel hasil pemisahan kromatografi kolom ditotolkan pada plat KLT lalu dielusikan menggunakan diklorometan. Fraksi hasil KLT diketahui dengan melihat noda pada senyawa pembanding menggunakan lupeol sebagai pembanding fraksi alkohol dan lupenon sebagai pembanding keton.

#### b. Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom adalah salah satu metoda pemisahan campuran yang didasarkan pada distribusi komponen dari suatu campuran senyawa antara dua fasa yaitu fasa diam dan fasa gerak yang biasanya dibantu oleh gaya grafitasi. Fasa gerak berupa cairan, sedangkan fasa diam yang biasa digunakan adalah silika gel. Kromatografi kolom merupakan teknik kromatografi cair-padat. Prinsip kerja kromatografi kolom adalah pelarut (eluen) akan membawa komponen sampel yang memiliki sifat yang sama. Komponen dengan sifat yang berbeda atau memiliki sifat yang sama dengan fasa diam akan tertahan dalam fasa diam. Proses elusi berlangsung dengan bantuan grafitasi (Hardjono, 1991).

Mc Carthy dan Duthie (1962) adalah orang yang pertama kali melakukan pemisahan senyawa organik yaitu asam lemak dengan asam lemak jenis lain yang terdapat dalam sampel lipid menggunakan kromatografi



kolom, khususnya menggunakan kolom basah. Proses pemisahan kromatografi kolom dengan kolom basah adalah menggunakan fasa diam yang telah diimpregnasi menggunakan larutan KOH dalam isopropanol (IPA) sehingga dalam pembuatan kolom, silika geldalam keadaan basah.

Beberapa kasus yang telah menggunakan kromatografi kolom dalam pemisahan fraksi antara lain pemisahan sampel batubara dari Cekungan Liaohe, Cina menjadi fraksi alifatik, fraksi aromatik, dan fraksi non hidrokarbon dengan kromatografi kolom menggunakan eluen heksana, metilen klorida, dan metanol (Tuo et al., 2003).

#### **2.4.3.2 Kromatografi Gas – Spektrofotometri Massa**

Prinsip dasar pemisahan dan pemurnian senyawa dengan kromatografi gas adalah partisi antara fasa diam dan gerak serta sifat volatilitas dari suatu senyawa. Senyawa yang lebih volatil akan terpisahkan terlebih dahulu. Adsorben silika terdapat di sepanjang kolom pemisah yang bersifat inert, artinya tidak bereaksi dengan sampel yang dipisahkan dan fasa diam, stabil pada suhu tinggi, luas permukaan besar. Kromatogram yang dihasilkan merupakan kumpulan puncak-puncak dimana satu puncak mewakili satu senyawa murni dengan intensitas tertentu. Instrumen kromatografi gas berupa oven yang berisi kolom gelas atau logam panjang. Salah satu ujung kolom dihubungkan dengan tempat penyuntikkan cuplikan sedangkan ujung kolom yang lain dihubungkan dengan alat detektor yang memantau senyawa-senyawa yang keluar dari kolom (McNair and Bonelli, 1988).

Senyawa yang telah terpisah dari instrumen kromatografi gas akan ditangkap oleh detektor Spektroskopi Massa (SM) dan akan dirubah menjadi fragmen ion yang bermuatan positif. Adanya medan

magnet, mengakibatkan ion – ion positif ( $M^+$ ) yang terbentuk tertangkap oleh detektor. Ion molekul masih dapat terpecah 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 ( $m/z$ ). Pada spektrum massa dari suatu fragmen akan diperoleh puncak dasar (*base peak*). Puncak dasar tersebut menggambarkan karakteristik suatu golongan senyawa hidrokarbon tertentu. Berdasarkan hal tersebut, proses identifikasi senyawa dapat dilakukan dengan cara interpretasi spektra berdasarkan fragmen-fragmen khas yang dihasilkan (Rouessac, 2007).

Energi yang cukup besar ditembakkan ke molekul yang mengakibatkan eksitasi molekul dan menghasilkan ion molekul ( $M^+$ ). Ion molekul masih dapat terpecah-pecah lagi menjadi fragmen-fragmen lebih kecil. Spektrum massa akan menghasilkan gambaran antara kelimpahan relatifnya dengan perbandingan massa terhadap muatan ( $m/z$ ) (Pavia,2009). Nilai  $m/z$  menunjukkan karakteristik dari suatu golongan senyawa seperti pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Karakterisasi Fragmen Ion Senyawa Biomarka

Ion (m/z)	Senyawa
57, 71, 85, 99	n-alkana
113, 183, 197	Isoprenoid asiklik
123, 163, 191	Trisiklik terpen, tetrasiklik terpen
149, 163, 177, 191, 205, 219, 235	Pentasiklik hopana
217	Sterana
231, 245	Triaromatik sterana
253	Monoaromatik Sterana
211	Sterana Monoaromatik pada cincin $\alpha$ dan antrasteroid
257	Diasterana
178, 92, 206, 220, 224	Des-, mono-, di-, tri-, tetra-, dan pentametil antrasen dan fenantrena
177	Desmetilhopana

## **BAB III**

### **METODOLOGI PERCOBAAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah, seperangkat peralatan *soxhlet extractor*, seperangkat alat distilasi fraksinasi, seperangkat alat kromatografi kolom, seperangkat alat *rotary evaporator*, alat penggerus (penumbuk), alat pengayak 200 mesh, gelas piala, corong tulip, gelas ukur, cawan, spatula, botol vial, pipet tetes, pipet Pasteur, neraca analitik, oven, *chamber* Kromatografi Lapis Tipis (KLT), seperangkat alat Gas Chromatography (GC) yang digabung dengan Spektroskopi Massa (MS).

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan antara lain sampel batubara PIT Bintang BD-MD Sangata, Kalimantan Timur, gas nitrogen, kertas saring, aluminium foil, kapas, gunting, pasir laut, silika gel GF<sub>254</sub> untuk kromatografi kolom, aquabides, *cellite*, 1,2,5,6-dibenzantrasena (DBA) sebagai senyawa pembanding, dan beberapa pelarut organik yaitu n-hexana p.a, diklorometan p.a, aseton p.a, kloroform p.a, metanol p.a, dietileter p.a, etil asetat p.a.

#### **3.2 Prosedur Penelitian**

##### **3.2.1 Preparasi Bahan dan Alat**

Semua peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dikondisikan dalam keadaan geokimia. Peralatan yang terbuat dari kaca (*glass*) dihilangkan lemak sisa dengan ultrasonicator lalu dibilas menggunakan aquades. Setelah alat kering, pembilasan dilanjutkan dengan menggunakan aseton serta yang terakhir diklorometan. Semua alat yang telah dicuci dibungkus dengan aluminium foil pada bagian yang akan bersentuhan langsung dengan bahan. Sedangkan untuk semua

pelarut yang digunakan, dimurnikan dengan metode distilasi fraksional. Pipet, kapas, pasir laut, cellite dan silica gel dicuci dengan pelarut kloroform menggunakan sokslet ekstraktor selama 48 jam, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C. Setelah kering disimpan dalam botol kaca yang telah dikondisikan geokimia.

Plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) yang digunakan pada penelitian ini dicuci dari kotoran yang melekat dengan cara mengelusnya 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.

### **3.2.2 Ekstraksi**

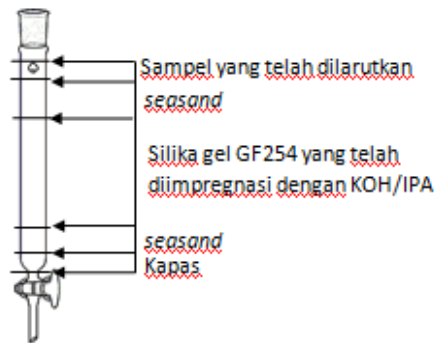
Sampel batubara dihaluskan hingga berukuran 200 mesh. Sampel yang telah halus diambil sebanyak 200 gram untuk diekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan alat sokslet ekstraktor dengan pelarut kloroform : metanol : aseton (23%:30%:47% v/v) sebanyak 750 ml selama 2 X 24 jam. Hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya menggunakan rotary evaporator vakum lalu dipindahkan dalam botol vial. Pemindahan ke botol vial 5 ml dengan cara melarutkan fraksi dengan diklorometan lalu dikeringkan dengan cara dialiri gas nitrogen untuk menguapkan pelarut yang masih tersisa dalam botol vial. Ekstrak kering tersebut ditimbang dan diperoleh sebanyak  $g$ . Selanjutnya disimpan untuk analisis selanjutnya (Amijaya et al., 2006).

### **3.2.3 Fraksinasi**

#### **3.2.3.1 Pemisahan ekstrak batubara**

Fraksinasi dilakukan menggunakan metode kromatografi kolom Silika Gel GF<sub>254</sub> yang telah diimpregnasi dengan KOH dalam IPA sebagai fasa diam dan beberapa pelarut organik sebagai fasa gerak. Proses pembuatan kolom dilakukan sebagai berikut: langkah

pertama yang dilakukan adalah memasukan kapas sebagai dasar dari lapisan kolom lalu diikuti oleh *seasand*. Setelah terbentuk dua lapis, kolom diisi dengan dietileter lalu diikuti dengan Silika Gel GF<sub>254</sub> yang telah diimpregnasi sebelumnya. Langkah selanjutnya adalah ditambahkan *seasand* sebagai lapisan akhir. Gambaran lapisan kolom yang digunakan untuk kromatografi kolom adalah sebagai berikut (Gambar 3.1).



Gambar 3.1 Lapisan kolom kromatografi

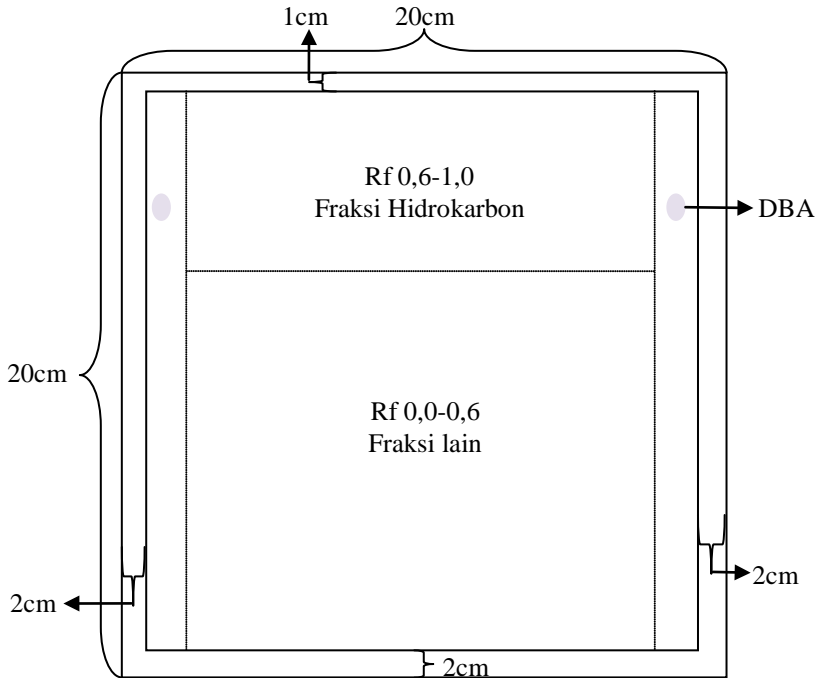
Ekstrak kering yang didapatkan dilarutkan dalam campuran diklorometan dan kloroform hingga larut. Setelah kolom siap, pelarut (eluen) pertama yang digunakan adalah dietileter yang bersifat non polar. Senyawa organik yang memiliki sifat yang sama dengan dietileter dalam sampel akan ikut turun melewati silika gel dan terakumulasi sebagai fraksi netral. Eluen kedua yang digunakan dalam proses fraksinasi kromatografi kolom ini adalah campuran dietileter dan asam format 2% yang memiliki sifat sedikit asam. Senyawa organik yang memiliki sifat yang sama dengan campuran dietileter dan asam format 2% dalam sampel akan ikut turun melewati silika gel dan terakumulasi sebagai fraksi eeeeeesam. Fraksi akhir yang tertinggal adalah fraksi polar yang didapatkan dengan menggunakan eluen kloroform:methanol:air

(65%:25%:4% v/v). Fraksi yang ingin didapatkan dalam penelitian ini adalah Fraksi Polar, sehingga eluen yang digunakan adalah kloroform:methanol:air (65%:25%:4% v/v). Hasil fraksinasi diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* lalu dipindahkan ke botol vial. Pemandahan 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 analisis selanjutnya.

### 3.2.3.2 Pemisahan Fraksi Polar

Fraksi polar sebanyak 20 ml dimasukkan ke dalam tabung bertutup teflon kemudian ditambahkan asam iodida sebanyak 10 ml. Tabung dikondisikan dibawah gas  $N_2$  dan dipanaskan pada suhu 110-120°C (td asam iodida = 128°C) selama 6 jam pada tekanan normal. Hasil reaksi yang diperoleh, dimasukkan ke dalam corong pisah yang terlebih dahulu diisi dengan aquabides redistilasi kemudian diekstrak dengan diklorometan. Hasil ekstraksi dengan diklorometan tersebut kemudian ditambahkan dengan  $N_2SO_4$  anhidrat untuk menghilangkan kandungan air, selanjutnya dipisahkan dan dievaporasi menggunakan penguap vakum. Tahap selanjutnya adalah tahap fraksinasi menggunakan metode KLT.

Pada metode KLT yang digunakan, terlebih dahulu disiapkan plat silika berukuran 20x20 cm dengan ketebalan lapisan 0,5 mm kemudian diberi garis batas tepi yaitu 1 cm untuk tepi atas dan 2 cm untuk tepi kiri, kanan dan bawah. Fraksi polar dilarutkan dengan diklorometan dan ditotolkan pada garis bawah KLT, sedangkan pembanding DBA (1,2,5,6 dibenzantracen) ditotolkan ditepi kiri dan kanan KLT kemudian plat dielusi menggunakan pelarut *n*-heksana dalam bejanapengembang. Ukuran KLT dan pola pemisahan fraksi polar dengan eluen *n*-heksana dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 3.2 Plat KLT yang digunakan dalam pemisahan fraksi polar

Plat yang telah ditandai berdasarkan penampakan noda senyawa pembanding kemudian dikerok. Silika hasil pengerokan dielusi dengan dietil eter menggunakan penyaring tulip. Filtrat yang diperoleh dievaporasi menggunakan penguap vakum. Fraksi yang memiliki harga Rf 0,6-1,0 diambil dan dilarutkan ke dalam 5 ml THF. Selanjutnya ditambahkan reduktor LAH untuk mereduksi molekul R-I menjadi R-H kemudian direfluks selama 1 jam dengan mengalirkan gas  $N_2$  pada tekanan normal. Fraksi hasil reduksi disaring dengan corong tulip kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah yang telah berisi air dan diekstrak dengan dietil eter. Ekstrak dietil eter yang diperoleh dipisahkan menggunakan penguap vakum



kemudian dilarutkan dengan diklorometan dan dimasukkan ke dalam botol vial. Selanjutnya dikeringkan dengan gas nitrogen dan ditimbang untuk dianalisa menggunakan KG-SM.

### **3.2.3.3 Analisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM)**

Setiap fraksi diidentifikasi menggunakan KG-SM dengan ionisasi (70 eV energi ionisasi). Spesifikasi KG-SM yang digunakan sebagai berikut: kolom kapiler silika Rastek Rxi-5 Ms, dengan panjang 30m x 0,25 mm, dan tebal film 0,25  $\mu\text{m}$ . Temperatur injektor diatur pada suhu 290°C dan program temperatur oven diatur yaitu: 50 °C selama 5 menit, selanjutnya 50- 290°C dengan kenaikan 10°C per menit, dan isothermal 290°C selama 25 menit. Sebagai gas pembawa digunakan gas helium.

Setiap fraksi kering yang diperoleh dari hasil fraksinasi diambil sebanyak 1 mg lalu dilarutkan dengan pelarut sebanyak 1 ml. Pelarut yang digunakan untuk fraksi polar adalah pelarut *n*-heksana. Setelah fraksi tersebut larut kemudian diambil sebanyak 0,5  $\mu\text{l}$  dengan *syringe* dan diinjeksikan pada alat KG-SM yang telah disiapkan. Data KG-SM yang diperoleh dianalisa, kemudian diinterpretasikan untuk mendapatkan data tentang senyawa biomarka yang terkandung dalam sampel yang diteliti.

## BAB IV

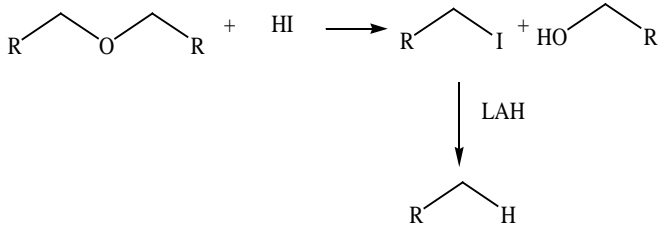
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Ekstraksi Batubara

Proses ekstraksi batubara dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi padat-cair dengan perangkat sokhlet. Hasil ekstrak yang diperoleh berupa larutan kecoklatan gelap yang masih bercampur dengan pelarut. Larutan tersebut dimasukkan dalam labu evaporasi dan diuapkan dengan *vacuum rotary evaporator*. Ekstrak dikeringkan, ditimbang, dan diperoleh padatan sebanyak 5,4819 gram (2,74%). Ekstrak kering yang didapatkan dianggap sebagai ekstrak organik total (EOT).

#### 4.2 Degradasi Fraksi Polar

Senyawa makromolekul batubara pada umumnya terikat dengan ikatan eter (Given, 1984). Hasil degradasi dan reduksi senyawa makromolekul pada fraksi polar dengan HI/LAH, diperoleh ekstrak padatan berwarna kuning muda sebanyak 0,0274 gram (42,76%). Pada ekstrak hasil degradasi reduksi senyawa makromolekul dikarakterisasi menggunakan KG-SM. Proses degradasi dan reduksi tersebut dapat digambarkan pada persamaan reaksi (Gambar 4.1)



Gambar 4.1. Mekanisme degradasi-reduksi fraksi polar

#### 4.3 Penentuan Peringkat Batubara

Batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) dilakukan analisa kalori dan juga uji proksimat. Analisa uji kalori dilakukan dengan metode yang sesuai dengan

ASTM D-240. Melalui analisa uji kalori, dihasilkan nilai kalori sebesar 6843,06 kkal/kg. Selain itu dilakukan pula analisa proksimat berupa kadar air, abu, material yang mudah menguap dan kadar karbon. Hasil analisa proksimat terhadap batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) tersebut ditunjukkan pada tabel 4.1 berikut ini:

Tabel 4.1 Analisa Proksimat batubara pit Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur

Analisa Proksimat	Kandungan dalam batubara (%)
Air	7,10
Abu	0,73
Material yang mudah menguap	36,28
Karbon	55,89

Hasil analisa proksimat dapat menentukan rasio antara kandungan karbon terhadap material yang mudah menguap. Rasio yang didapatkan adalah 1,54 yang jika dikaitkan dengan klasifikasi internasional batubara (Tabel 4.2), batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) diklasifikasikan sebagai batubara *Bituminous High Volatile Matter* atau dapat disebut juga Sub-bituminus. Batubara jenis ini merupakan batubara yang termasuk memiliki kandungan material yang mudah menguap cukup tinggi, namun lebih sedikit jika dibandingkan dengan batubara coklat (Lignit).

Tabel3.2 Klasifikasi internasional batubara (International Petroleum Co.Ltd,1979)

Kelas	Rasio	Tipe Batubara
1	92	<i>Coke</i>
2	24	<i>Anthracite</i>
3	4,3	<i>Semi Bituminous</i>
4	2,8	<i>Bituminous Low Volatile</i>
5	1,9	<i>Bituminous Medium Volatile</i>
6	1,3	<i>Bituminous High Volatile</i>
7	0,4	<i>Lignite</i>

#### 4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka

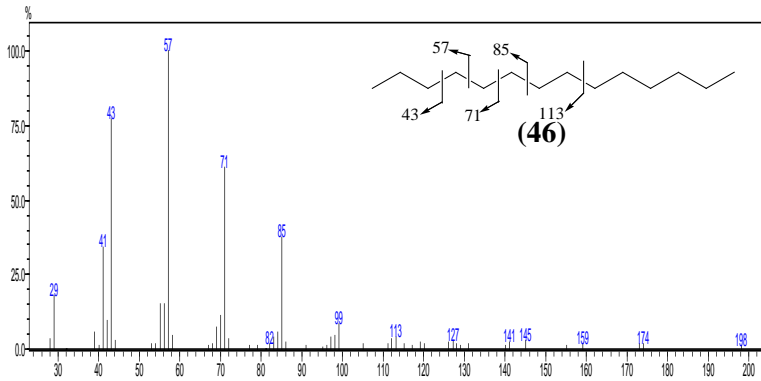
Fraksi Polar telah diidentifikasi senyawa biomarkanya, didapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik hasil degradasi fraksi polar dengan menggunakan KG-SM. Berikut spektra yang dihasilkan:

##### 4.4.1 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Hasil Degradasi Fraksi Polar

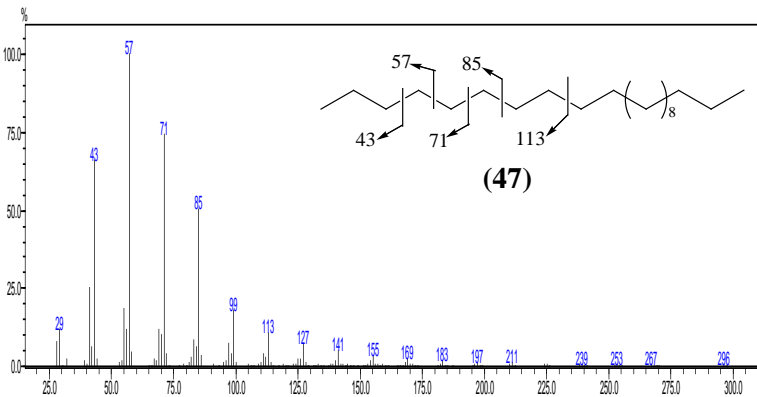
Analisa KG-SM fraksi alifatik sampel batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) menghasilkan kromatogram yang tercantum dalam Gambar 4.2. Pengamatan terhadap kromatogram total Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) dilakukan untuk mempelajari beberapa tipe senyawa biomarka yaitu *n*-alkana, alkana bercabang, seskiterpen dan triterpen.

#### 4.4.1.1 Hidrokarbon *n*-alkana

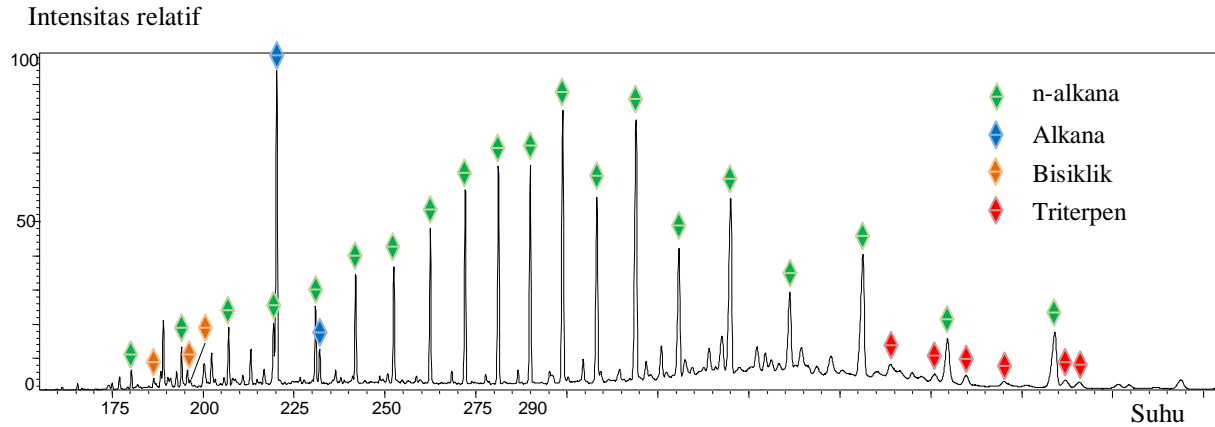
Identifikasi terhadap *n*-alkana dilakukan berdasarkan  $m/z$  57 sebagai fragmen utama *n*-alkana, sehingga diperoleh fragmentogram pada Gambar 4.3. Penelusuran lebih lanjut dilakukan terhadap setiap puncak pada fragmentogram  $m/z$  57 (Candrayani, 2009). Setiap puncak dieksplotasi sehingga diperoleh spektra massa yang beberapa diantaranya dapat dilihat pada Gambar 4.4 dan 4.5.



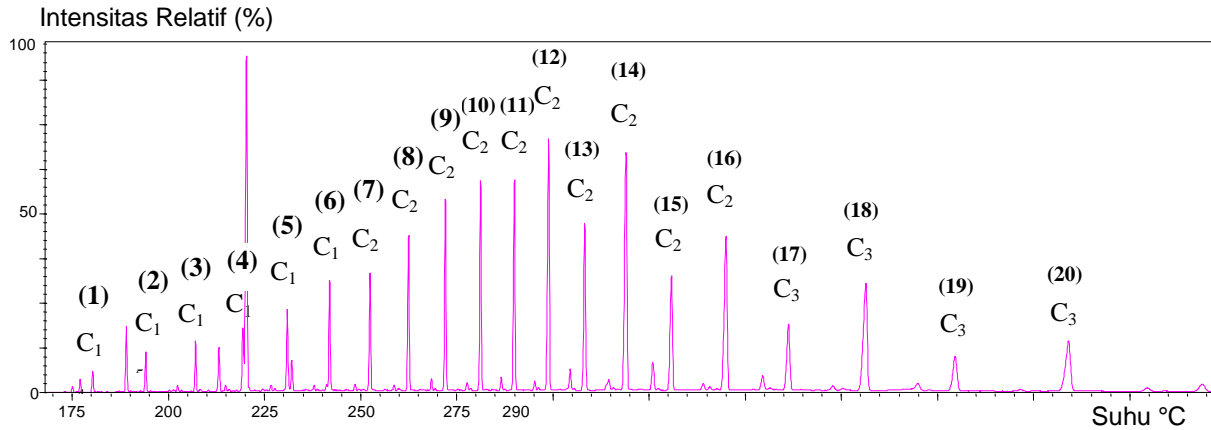
Gambar 4.4 Spektrum massa puncak ke-1 fragmentogram  $m/z$  57



Gambar 4.5 Spektrum massa puncak ke-8 fragmentogram  $m/z$  57



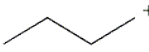
Gambar 4.2 Kromatogram total Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

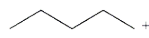


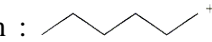
Gambar 4.3 Fragmentogram  $m/z$  57 Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

Eksplorasi dari masing-masing puncak fragmentogram dilakukan berdasarkan puncak dasar yang sama yaitu pada fragmen ion  $m/z$  57. Terdeteksinya fragmen ion  $m/z$  57 menandakan lepasnya gugus  $(C_4H_9)^+$ . Fragmen ion terus bertambah dengan kelipatan 14 sebagai indikasi adanya penambahan gugus metilen  $(-CH_2-)$  membentuk pola linier dengan intensitas yang terus menurun yang merupakan spektra khas golongan  $n$ -alkana. Pada spektrum massa Gambar 4.4 diperoleh fragmen ion  $m/z$  43(78%), 57(100%, puncak dasar), 71(60%), 85(38%), 99(9%), 113(4%), dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan membentuk pola linier.

$m/z = 43$ , mengindikasikan ion fragmen : 

$m/z = 57$ , mengindikasikan ion fragmen : 

$m/z = 71$ , mengindikasikan ion fragmen : 

$m/z = 85$ , mengindikasikan ion fragmen : 

dan seterusnya, sehingga membentuk pola linier rantai lurus sesuai dengan ciri khas senyawa  $n$ -alkana. Pola linier ini juga terjadi pada spektrum massa puncak ke-8 (Gambar 4.5).

Interpretasi selanjutnya yaitu terdeteksinya ion molekul ( $M^+$ ) sebesar 198 pada Gambar 4.4 dan ion molekul ( $M^+$ ) sebesar 296 yang menunjukkan bahwa senyawa tersebut jenuh. Kejenuhan ini juga merupakan ciri khas dari senyawa  $n$ -alkana, sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa pada spektrum massa Gambar 4.4 dan Gambar 4.5 secara berturut-turut adalah senyawa tetradekana ( $C_{14}H_{30}$ ) (**46**) dan  $C_{21}H_{44}$  (metaeikosana) (**47**).

Hasil interpretasi semua puncak pada fragmentogram  $m/z$  57 ditemukan bahwa senyawa hidrokarbon  $n$ -alkana fraksi alifatik batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) terdistribusi homolog pada rentang  $n$ - $C_{14}$ - $n$ - $C_{33}$  dengan kelimpahan  $n$ -alkana rantai panjang lebih dominan dari pada rantai pendek (Gambar 4.3). Distribusi senyawa  $n$ -alkana dapat



memberikan informasi mengenai asal usul senyawa biomarka. Senyawa *n*-alkana rantai pendek ( $C < C_{20}$ ) menunjukkan bahwa kontribusi senyawa organik berasal dari tanaman tingkat rendah (alga dan sianobakteri) sedangkan *n*-alkana rantai panjang ( $C > C_{20}$ ) mengindikasikan bahwa kontribusi bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Tissot and Walte, 1984). Seperti halnya penelitian terhadap sedimen danau Bera, Malaysia, yang menemukan adanya distribusi senyawa *n*-alkana pada rentang  $C_{20}$ - $C_{31}$ . Keberadaan senyawa biomarka *n*-alkana pada rentang tersebut telah dinyatakan berasal dari kutikula lilin pada tumbuhan tingkat tinggi (Bakar et al., 2011).

Senyawa biomarka *n*-alkana dalam suatu batubara dapat berasal dari prekursor asam lemak rantai lurus (10) yang mengalami dekarboksilasi (Bakar et al., 2011)

Hasil interpretasi puncak pada fragmentogram  $m/z$  57 senyawa *n*-alkana rantai panjang didapatkan karbon ganjil lebih dominan dari pada karbon genap, seperti pada  $n-C_{25}, n-C_{27}, n-C_{29}$ , dan  $n-C_{31}$ . Pola ini seperti halnya yang didapatkan pada penelitian terhadap batubara coklat Jerman, yang menemukan senyawa *n*-alkana karbon ganjil rantai panjang lebih dominan dari pada karbon genap. Pola dominasi ini pada suatu batubara telah dinyatakan bahwa batubara tersebut belum matang (Hazai et al., 1988).

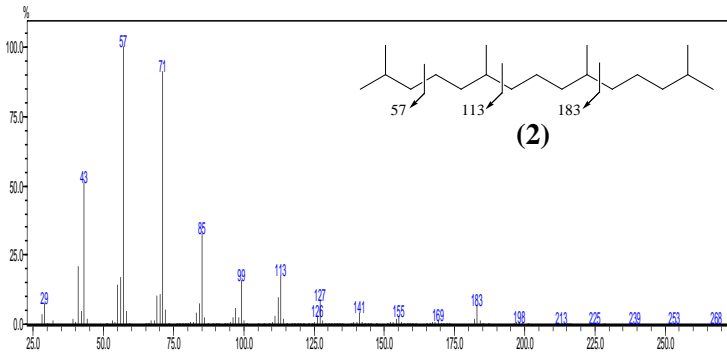
Berdasarkan hasil interpretasi dan kajian terhadap senyawa biomarka *n*-alkana diatas maka dapat disimpulkan bahwa bahan organik penyusun batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) didominasi oleh tanaman tinggi daratan dan batubara tersebut belum matang.

#### 4.4.1.2 Alkana bercabang

Identifikasi terhadap alkana berkacabang juga dilakukan berdasarkan  $m/z$  57 sebagai fragmen utama

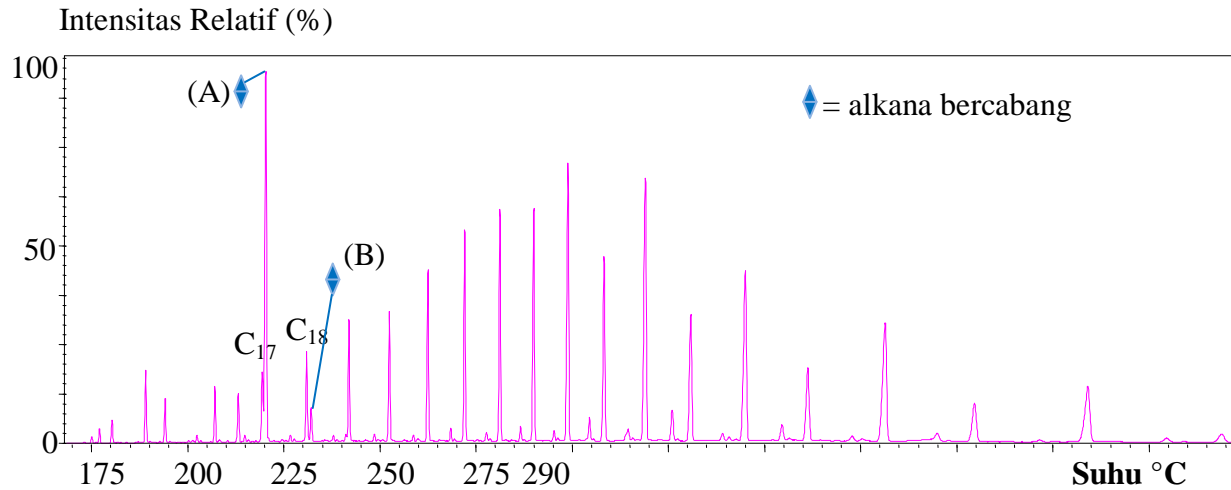
alkana bercabang (Candrayani,2009). Fragmentogram alkana bercabang dapat dilihat pada Gambar 4.6.

Identifikasi terhadap puncak fragmentogram Gambar 30 disajikan dalam Gambar 4.7 dan Gambar 4.8.

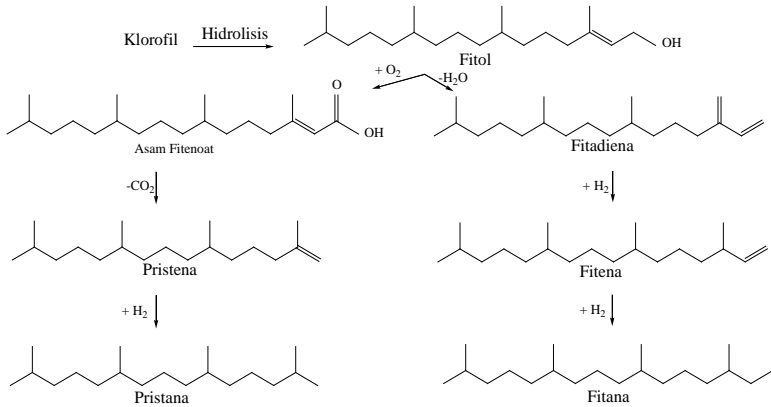


Gambar 4.7 Spektrum massa puncak (A) fragmentogram m/z 57

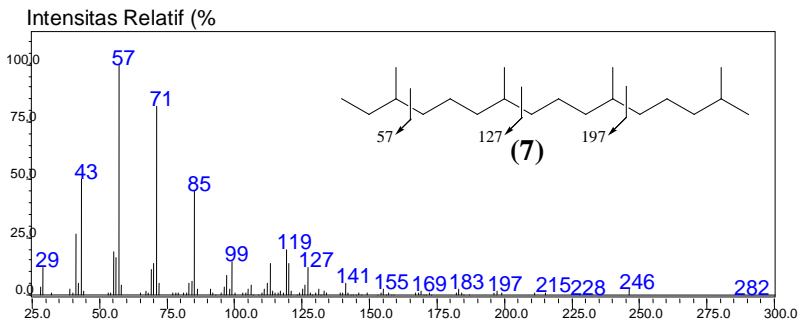
Keberadaan pristana (Pr) (2) dalam batubara berasal dari reaksi oksidasi dan dekarboksilasi fitol (8) sebagai hasil hidrolisis dari klorofil (Gambar 4.8) (Didyk et al.,1978). Sumber prekursor pembentuk pristana tidak hanya dari tumbuhan tingkat tinggi, namun juga dapat berasal dari sel fitoplankton. Ditinjau berdasarkan tempat pembentukan batubara yang berada pada daratan, maka sumber prekursor senyawa pristana berasal dari tanaman tingkat tinggi.



Gambar 4.6 Fragmentogram  $m/z$  57 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).



Gambar 4.8 Jalur pembentukan pristana dan fitana dari klorofil (Didyk et al., 1978)



Gambar 4.9 Spektrum massa puncak (B) fragmentogram m/z 57

Rasio Pr/Ph dapat digunakan untuk menentukan kondisi lingkungan pengendapan batubara, dimana rasio Pr/Ph  $< 1$  mengindikasikan lingkungan pengendapan batubara bersifat anoksik sedangkan Pr/Ph  $> 1$  lingkungan pengendapan batubara bersifat oksik (Didyk et al., 1978). Perbandingan Pr/Ph dihitung berdasarkan perbandingan intensitas Pr/Ph. Hasil analisis data KG-SM mengindikasikan adanya senyawa pristanayang lebih dominan pada ekstrak batubara PIT Bintang BD-MD

Sangatta, Kalimantan Timur. Penghitungan rasio Pr/Ph menghasilkan nilai 9,75 berdasarkan perbandingan luas daerah puncak. Penemuan rasio pristana dan fitana  $>1$  mengindikasikan bahwa batubara tersebut berada dalam lingkungan pengendapan yang bersifat oksidatif.

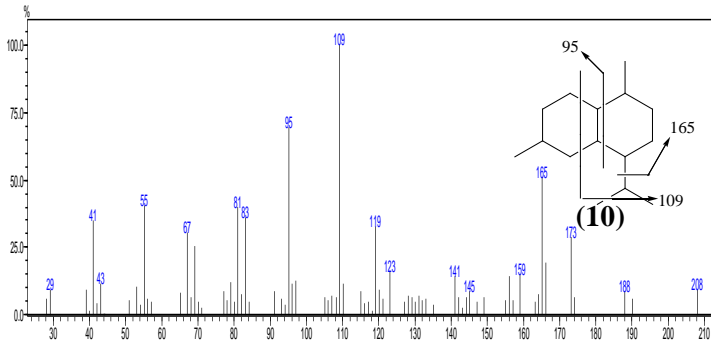
Hasil interpretasi dan kajian diatas, maka keberadaan pristana (2) dan fitana (7) pada batubara memberikan informasi bahwa batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) bahan organik penyusunnya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi yang didukung dengan hasil dominasi *n*-alkana rantai panjang yang juga berasal dari tumbuhan tingkat tinggi. Nilai rasio yang didapatkan menunjukkan bahwa lingkungan pengendapannya bersifat oksik (oksidatif).

#### 4.4.1.3 Seskiterpen

Identifikasi terhadap seskiterpena dilakukan berdasarkan fragmentogram  $m/z$  109 sebagai fragmen utama seskiterpena yang ditunjukkan pada Gambar 4.10 (van Aarsen et al., 1990). Eksploitasi terhadap puncak fragmentogram Gambar 4.10 disajikan dalam gambar 4.11, 4.12 dan 4.13. Gambar 4.12 merupakan senyawa bisiklik seskiterpena dengan nama struktur kadinana (10).

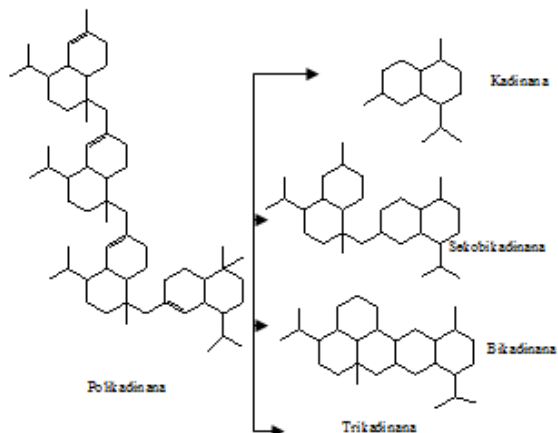
Kadinana (35) dikenal sebagai produk depolimerisasi dari polikadinana (Gambar 4.13). Prekursor dari senyawa kadinana (10) berasal dari minyak atsiri (*essential oil*) dari resin dammar Angiospermaea famili *Depterocarpaceae* (van Aarsen, 1990). Tanaman *Depterocarpaceae* adalah tanaman berkayu keras dari sub-divisi Angiospermaea yang paling banyak ditemukan di Asia Tenggara (Appanah dan Turnbull, 1998).

Keberadaan senyawa kadinana (10) juga dapat dijadikan indikator umur suatu batubara. Hal ini dikarenakan tanaman penghasil kadinana yaitu *Depterocarpaceae* hidup pada rentang waktu zaman Krestasius akhir hingga Tersier (Heywood, 1978).

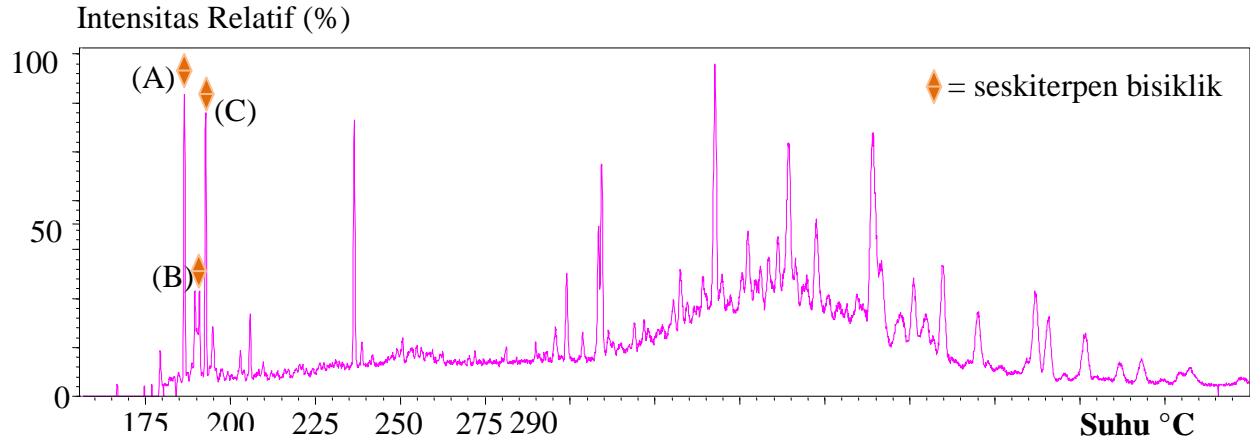


Gambar 4.11 Spektrum massa puncak (A) fragmentom m/z 109

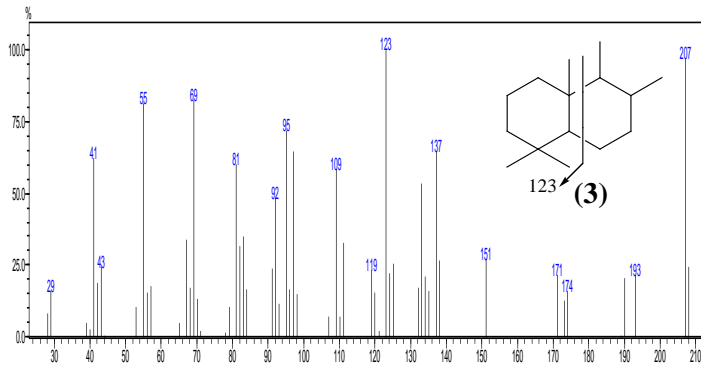
Hasil analisa terhadap senyawa kadinana, maka dapat disimpulkan bahwa batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) memiliki kontribusi bahan organik dari resin dammar Angiospermae famili *Depterocarpaceae* yang merupakan bagian dari tanaman tingkat tinggi daratan. Hal ini didukung oleh hasil dominasi *n*-alkana rantai panjang dan adanya pristana serta fitana yang juga berasal dari tanaman tingkat tinggi daratan.



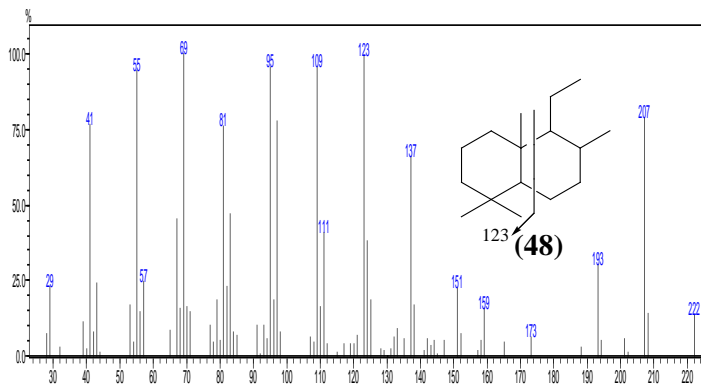
Gambar 4.12 Depolimerisasi Polikadinana (van Aarsen et al.,1990)



Gambar 4.10 Fragmentogram m/z 109 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).



Gambar 4.13 Spektrum massa puncak (B) fragmentogram m/z 123



Gambar 4.14 Spektrum massa puncak (C) fragmentogram m/z 123

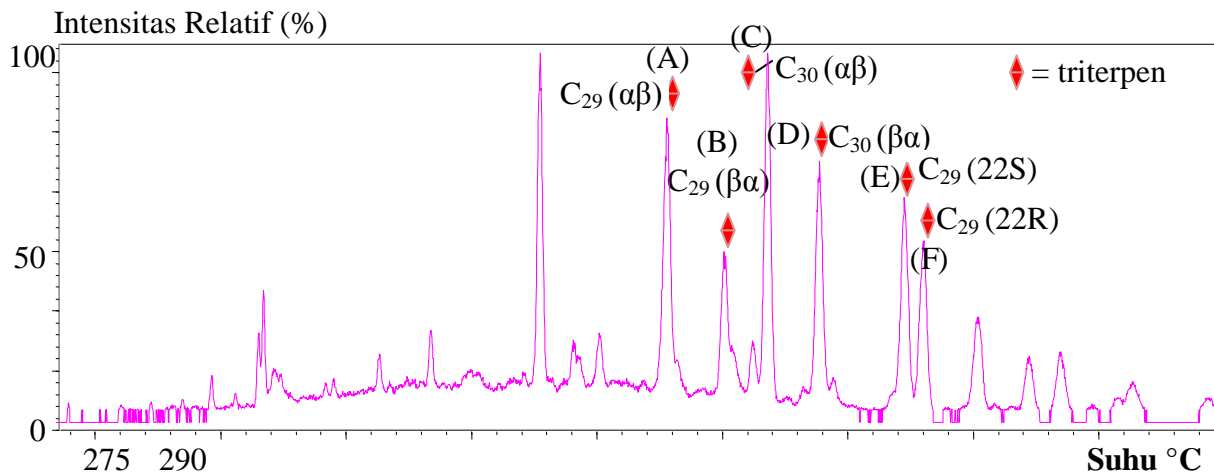
Keberadaan senyawa drimana (**53**) maupun homodrimana (**54**) dalam suatu batubara diduga berasal dari resin dammar pada tumbuhan Angiospermae (Havelcova et al.,2012). Hasil interpretasi dan kajian tersebut dapat disimpulkan bahwa pada batubara Sangatta,Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) tersusun atas resin dammar pada tumbuhan Angiospermae famili



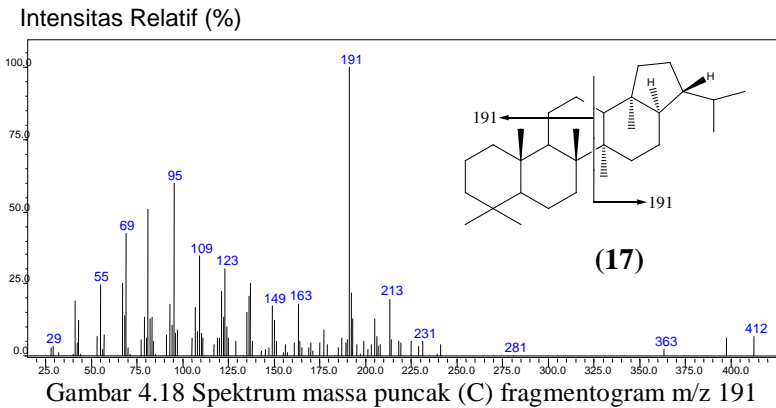
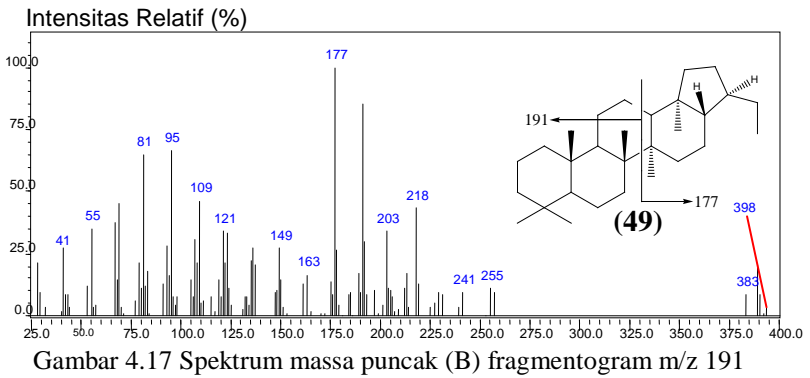
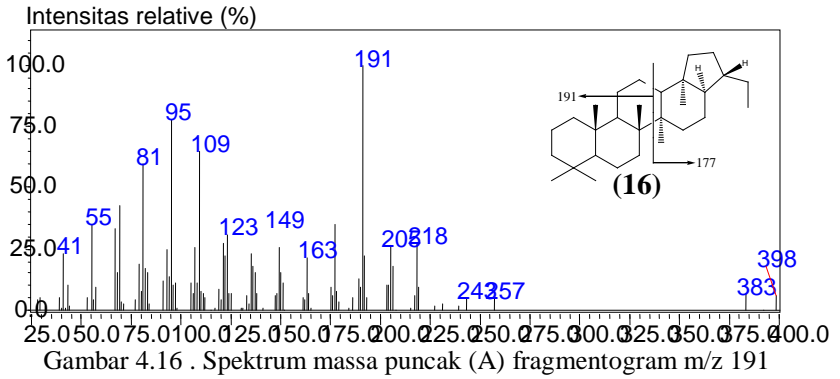
*Depterocarpaceae* yang merupakan bagian dari tanaman tingkat tinggi daratan. Hal ini didukung oleh hasil dominasi *n*-alkana rantai panjang, adanya pristana dan fitana serta kadinana yang juga berasal dari tanaman tingkat tinggi daratan.

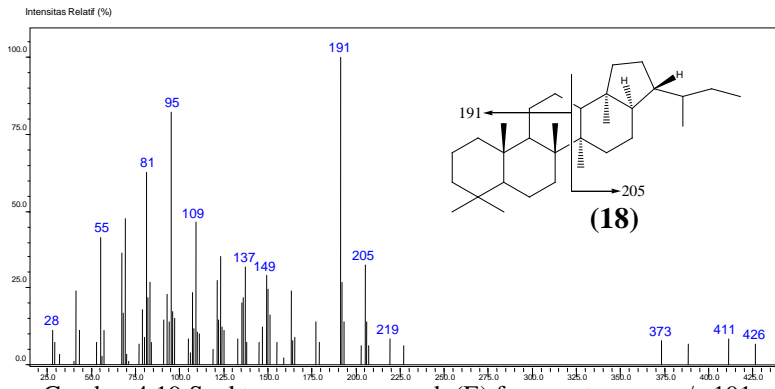
#### **4.4.1.4 Triterpen**

Senyawa biomarka triterpen diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  191 yang merupakan karakteristik senyawa hopana. Fragmentogram  $m/z$  191 dapat dilihat pada Gambar 4.15 (Ries-Kautt and Albrecht,1989).. Hasil fragmentogram tersebut didapatkan enam spektra massa yang beberapa diantaranya disajikan dalam gambar 4.16, 4.17, 4.18 dan 4.19.



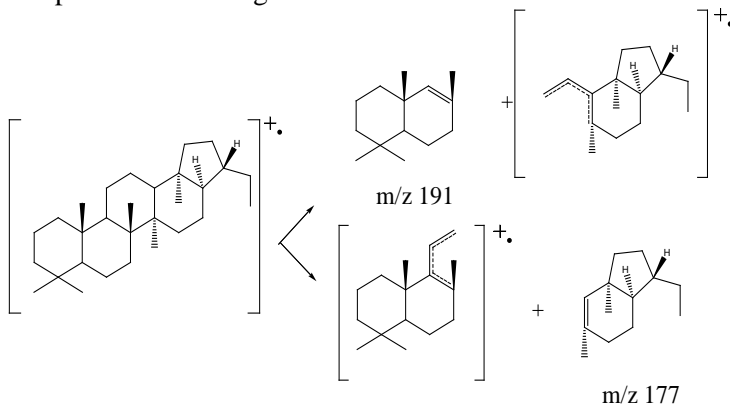
Gambar 4.15 Fragmentogram  $m/z$  191 fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta., Kalimantan Timur (pit bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).





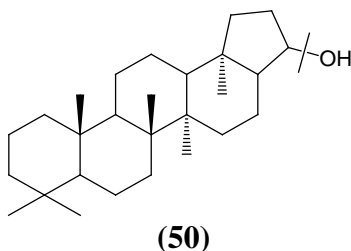
Gambar 4.19 Spektrum massa puncak (E) fragmentogram m/z 191

Interpretasi terhadap spektrum massa Gambar 4.16 hingga 4.19 memiliki puncak dasar m/z 191 yang merupakan ciri dari senyawa hopana. Struktur umum hopana adalah sebagai berikut:



Gambar 4.20 Fragmentasi senyawa  $17\alpha(\text{H})$   $21\beta(\text{H})$  norhopana

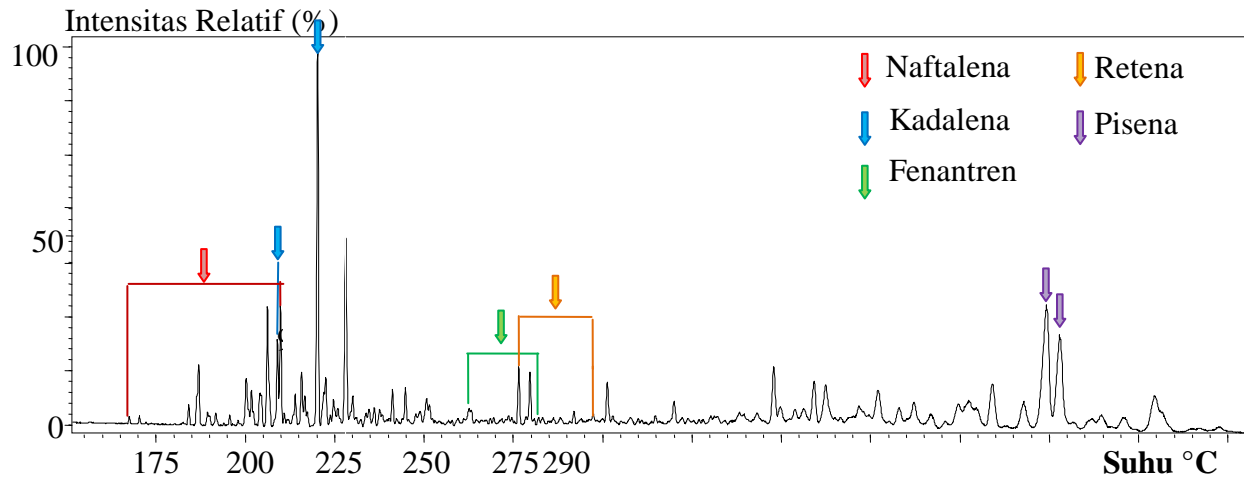
Senyawa triterpenoid pentasiklik dengan kerangka hopanaoid umumnya berasal dari bakteri sehingga disebut bakteriohopanaoid. Keberadaan senyawa hopanaoid dengan kerangka C<sub>29</sub>, C<sub>30</sub> dan C<sub>31</sub> menunjukkan bahwa senyawa hopanaoid yang terdapat pada batubara diturunkan dari penataan ulang senyawa hopanaoid bakteri selama diagenesis. Bakteriohopanaoid membuat 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-hopana (**19**) dengan prekursor diplopterol (**50**) (Stout, 1992). Senyawa tersebut yang kemudian diubah menjadi 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-hopana(**17**) dan 17 $\beta$ (H)21 $\alpha$ (H)-moretan (**20**) selama diagenesis (Ries-Kautt and Albrecht,1989).



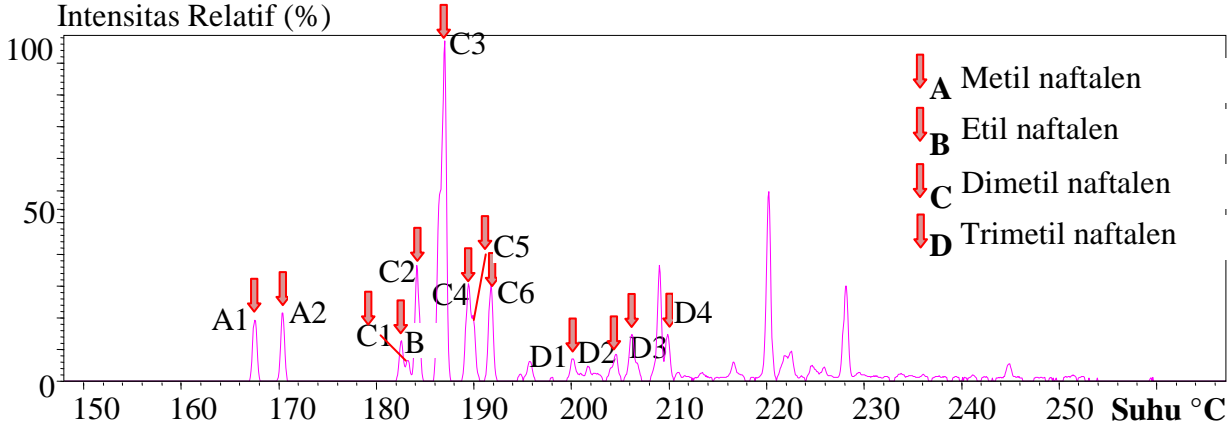
Keberadaan senyawa hopanaoid pada batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) menunjukkan bahwa adanya kontribusi bakteri dalam pembentukannya selama diagenesis. Kontribusi bakteri dalam pembentukan batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) hanya sedikit berdasarkan intensitas puncak fragmentogram hopana pada kromatogram total Fraksi hidrokarbon alifatik polaryang lemah.

#### 4.4.2 Fraksi Hidrokarbon Aromatik Polar

Senyawa hidrokarbon aromatik diperoleh dari hasil fraksinasi ekstrak batubara menggunakan kromatografi lapis tipis preparatif dengan eluen *n*-heksana.. Analisis KG-SM Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD)



Gambar 4.21 Kromatogram total Fraksi hidrokarbon aromatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).



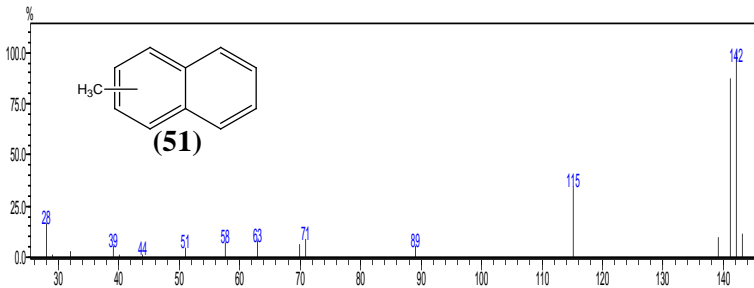
Gambar 4.22 . Fragmentogram m/z 141 fraksi hidrokarbon aromatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

menghasilkan kromatogram yang tercantum pada Gambar 4.21. Senyawa yang ditelusuri meliputi naftatena, kadalena, fenantrena, retena dan pisenena.

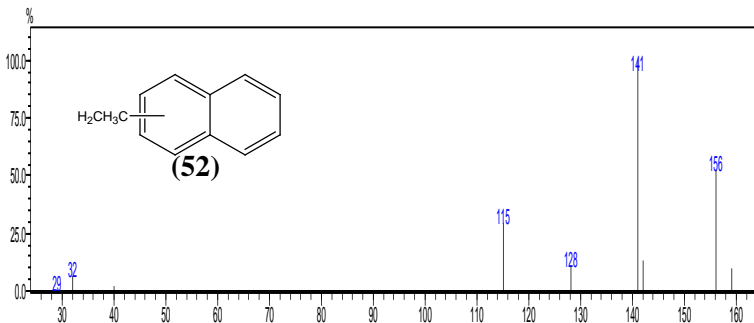
#### 4.4.2.1 Naftalena

Senyawa hidrokarbon aromatik yang pertama diidentifikasi berdasarkan fragmen ion  $m/z$  141 (Widodo et al., 2009). Fragmentogramnya dapat dilihat pada Gambar 4.22.

Identifikasi lebih lanjut terhadap masing-masing puncak fragmentogram  $m/z$  141 diperoleh senyawa dengan spektra massa pada Gambar 4.23, 4.24, dan 4.25.

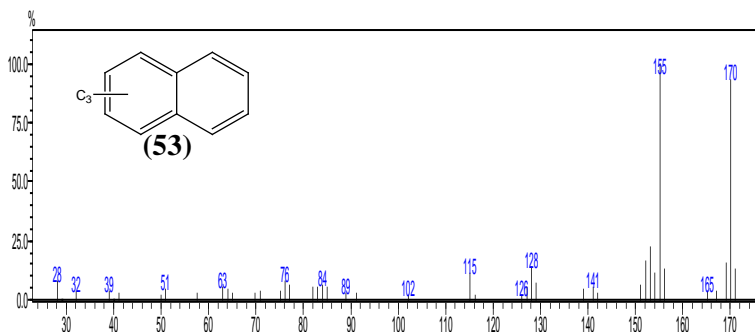


Gambar 4.23 Spektrum massa puncak A1 fragmentogram  $m/z$  141



Gambar 4.24 Spektrum massa puncak B fragmentogram  $m/z$  141





Gambar 4.25 Spektrum massa puncak D3 fragmentogram m/z 141

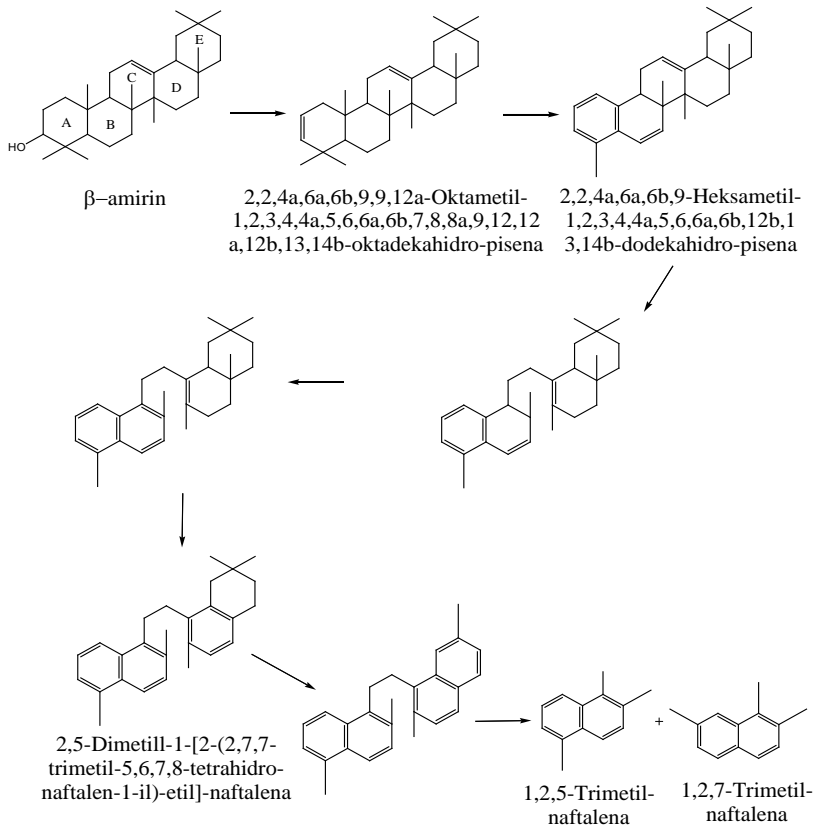
Analisa terhadap spektrum massa Gambar 4.23 memperlihatkan bahwa m/z 142 berlaku sebagai puncak dasar dan juga ion molekul. Fragmen ion tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa metil-naftalena (**51**). Spektrum massa Gambar 4.24 mempunyai puncak dasar pada m/z 141 sebagai karakteristik dari dimetil-naftalena dan etil naftalena. Senyawa dimetil naftalen yang ditemukan dalam penelitian ini diduga dalam 8 posisi metil yang berbeda. Hal ini disebabkan adanya 8 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar m/z141.

Fragmen ion yang memiliki puncak dasar m/z 155 dengan ion molekul ( $M^+$ ) 170 merupakan fragmen khas untuk trimetil-naftalena. Keberadaan senyawa trimetil-naftalena diduga ditemukan sebanyak 5 macam, Hal ini disebabkan adanya 5 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 155.

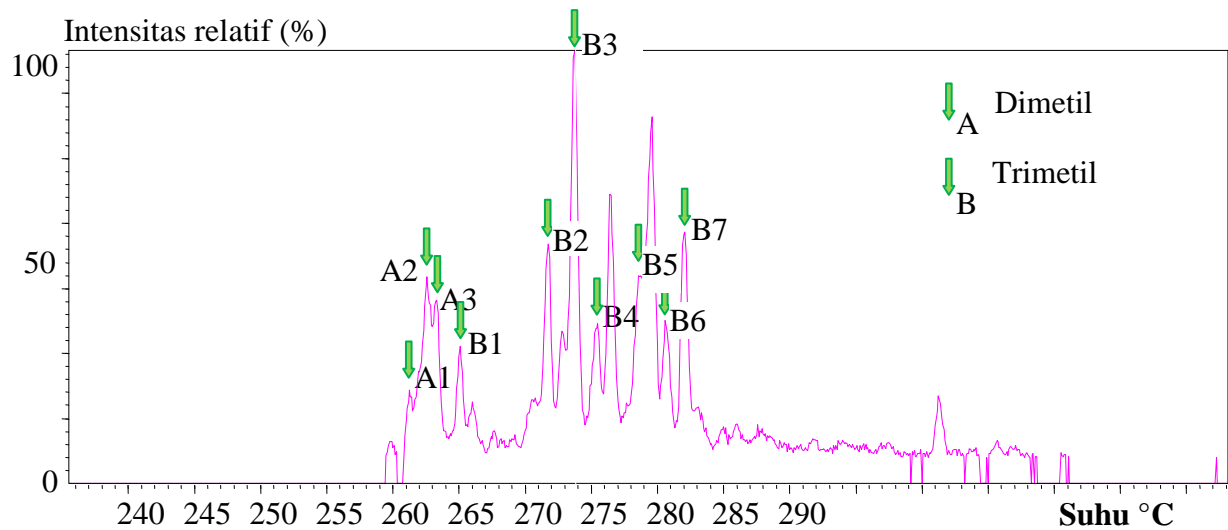
Keberadaan senyawa dengan kerangka naftalena (**38**) memiliki 2 jenis asal-usul yang berbeda. Penemuan naftalen dengan jumlah karbon 15 atau lebih, diduga berasal dari kadalena (**34**) yang memiliki prekursor kadinana (**10**). Penemuan naftalena (**38**) dengan jumlah total karbon kurang dari 15 diduga berasal dari  $\beta$ -amirin (**22**) yang mengalami proses degradasi yang dapat ditemukan dalam tanaman sub divisi Angiospermae (Widodo et al, 2009). Hasil analisa spektrum massa batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) ditemukan berbagai senyawa naftalena (**38**) dengan jumlah karbon dibawah 15. Senyawa naftalena yang ditemukan diduga berasal dari senyawa  $\beta$ -amirin (**22**) yang terdapat pada tanaman sub-divisi Angiospermae. Senyawa  $\beta$ -amirin (**22**) akan mengalami dehidrogenasi secara bertahap sehingga terbentuklah cincin aromatik pada cincin A, B, D, dan E secara berturut-turut. Proses aromatisasi pada cincin D diikuti dengan proses pemutusan cincin C sehingga pada akhir jalur penurunan didapatkan dua senyawa trimetil naftalena (Gambar 4.26) (Strachan et al, 1988).

#### **4.4.2.2 Fenantrena**

Senyawa biomarka selanjutnya adalah fenantrena (**37**) yang dilakukan analisa berdasarkan m/z 205 (Widodo et al., 2009). Berikut ini fragmentogram m/z 205 batubara Sangatta, Kalimantan Timur pit Bintang BD-MD (Gambar 4.27):

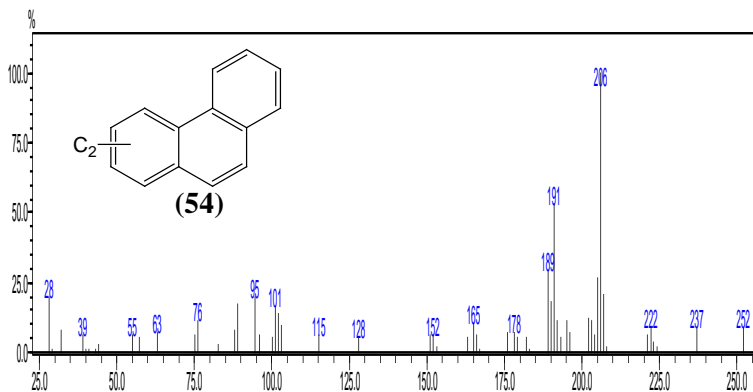


Gambar 4.26 Jalur penurunan  $\beta$  amirin hingga membentuk naftalen (Strachan et al,1988)

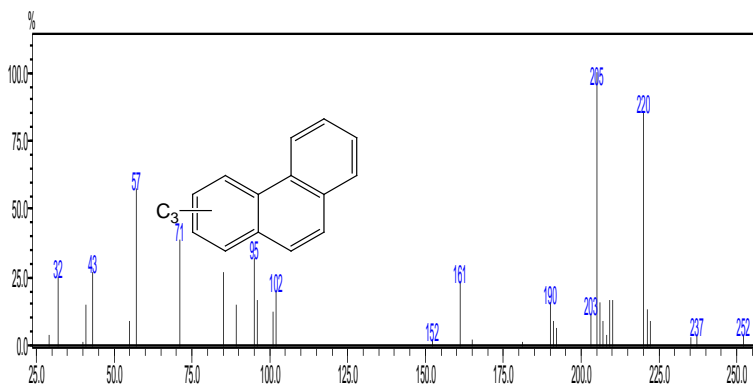


Gambar 4.27 Fragmentogram  $m/z$  205 Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit bintang BD-MD), SHIMADZU GC-MS, dengan kondisi operasi yang meliputi program temperatur oven 50 °C (ditahan 5 menit), 50-290 °C (10 °C/menit), dan temperatur isothermal pada 290 °C selama 25 menit.

Analisa lebih lanjut dari fragmentogram diatas, didapatkan spektrum massa yang di ditampilkan dalam gambar 4.28 dan 4.29 berikut ini:



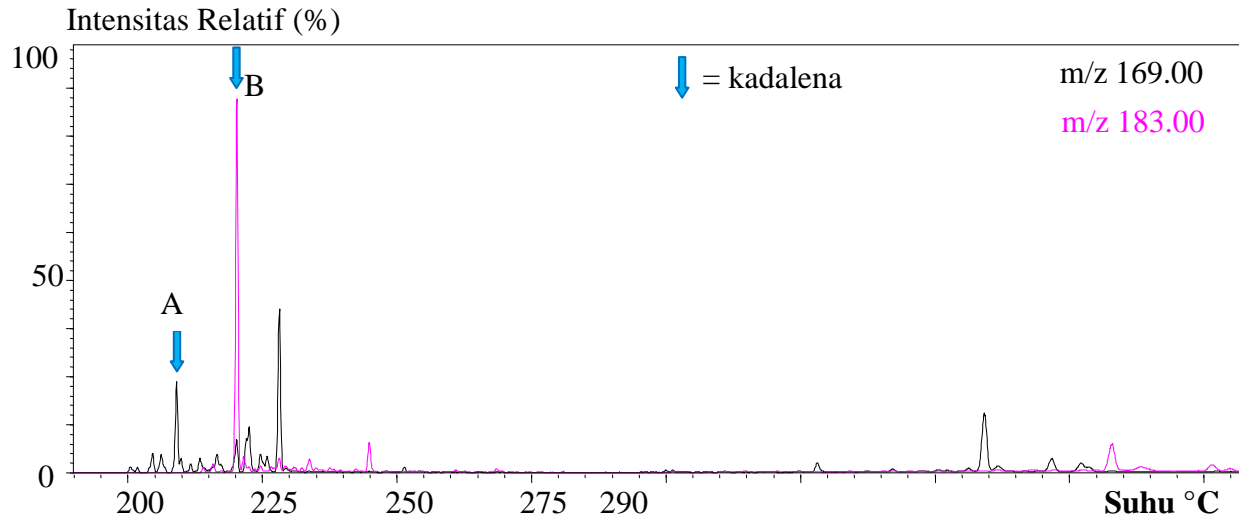
Gambar 4.28 Spektrum massa puncak A2 fragmentogram m/z 205



Gambar 4.29 Spektrum massa puncak B3 fragmentogram m/z 205

Keberadaan dari senyawa fenantrena beserta turunannya diduga berasal dari senyawa yang ditemukan pada resin tanaman tingkat tinggi yang mengalami proses diagenetik. Tanaman tingkat tinggi yang mengandung senyawa prekursor dari fenantrena ini biasanya ditemukan

pada jenis tanaman sub-divisi Gimnospermae (Widodo et al.,2009). Senyawa fenantrena dengan turunannya pada suatu batubara juga dapat mengindikasikan bahwa batubara tersebut berasal dari zaman Miosen tengah hingga awal Miosen akhir. (Widodo et al.,2009). Seperti halnya pada penelitian Anggayana et al.,1996 yang menemukan senyawa turunan fenantrena pada batubara zaman Miosen di Sumatra dan Kalimantan Timur, namun pada penelitian tersebut diduga senyawa fenantrena beserta turunannya selain berasal dari tanaman sub-divisi Gimnospermae juga



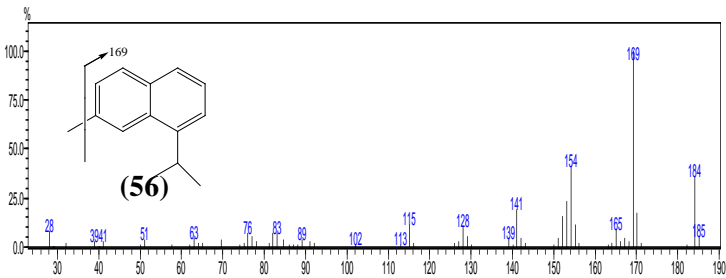
Gambar 4.30 Fragmentogram m/z 169 dan 183 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven 50°C (5menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

berasal dari vegetasi resin dammar Angiospermae famili Dipterocarpaceae yang mendominasi kala era Miosen.

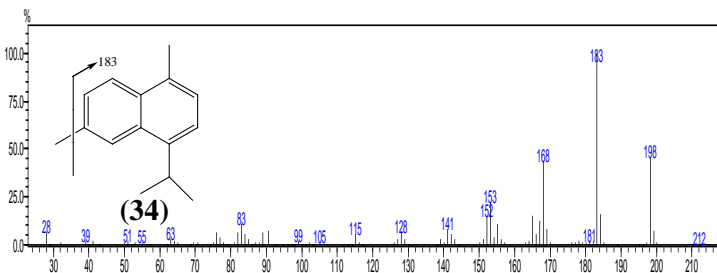
Hasil analisa di atas, maka dapat disimpulkan bahwa batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) mengandung senyawa dimetil fenantrena (**54**) dan trimetil fenantrena (**55**) yang diduga berasal dari tanaman tingkat tinggi sub-divisi Angiospermae maupun Gimnospermae pada zaman Miosen tengah hingga awal Miosen akhir.

#### 4.4.2.3 Kadalena

Identifikasi terhadap senyawa biomarka kadalena dilakukan berdasarkan  $m/z$  169 dan 183, sehingga diperoleh fragmentogram pada Gambar 4.30 (Widodo et al, 2009). Eksploitasi lebih lanjut dari kedua puncak tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.31 dan 4.32 berikut ini:

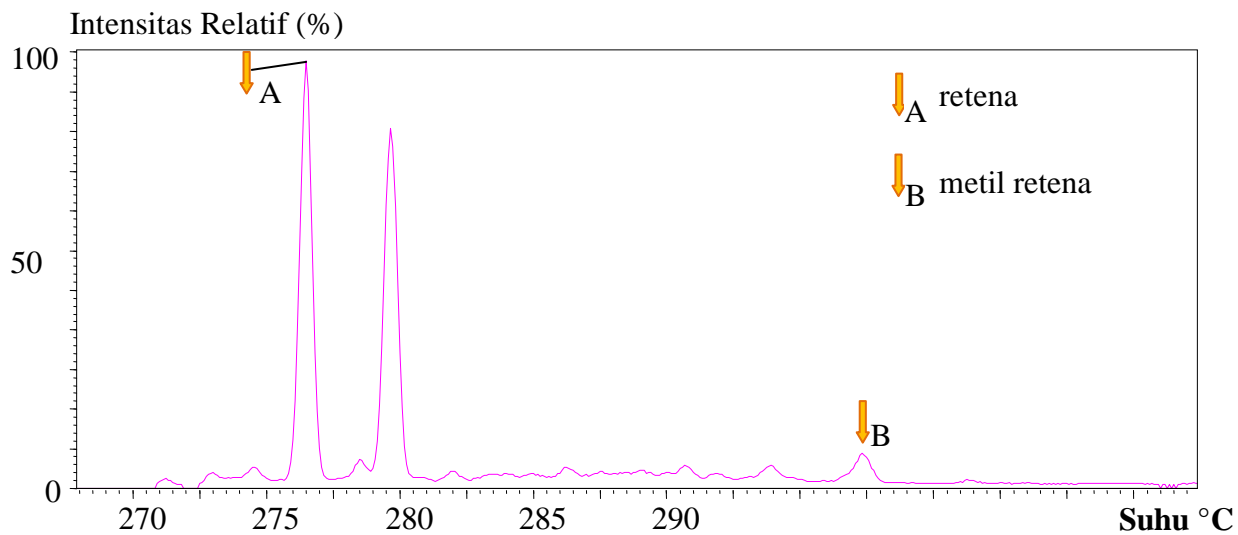


Gambar 4.31 Spektrum massa puncak A fragmentogram  $m/z$  169



Gambar 4.32 Spektrum massa puncak B fragmentogram  $m/z$  183.



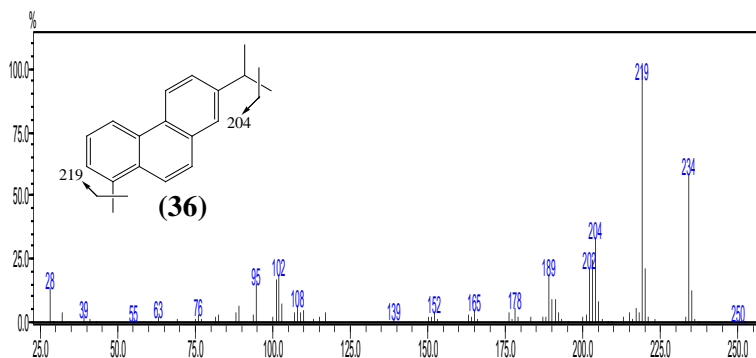


Gambar 4.33 . Fragmentogram  $m/z$  219 fraksi hidrokarbon aromatik hasil degradasi fraksi polar batubara pit bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur, Program Temperatur Oven  $50^{\circ}\text{C}$  (5menit),  $50^{\circ}\text{C}$ - $290^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ), Isotermal  $290^{\circ}\text{C}$  (25 menit).

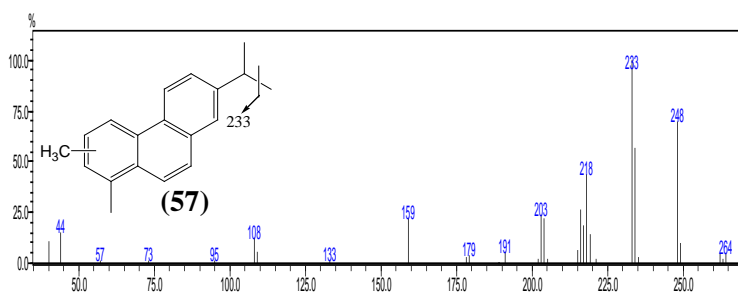
Keberadaan senyawa kadalena (**34**) dengan intensitas yang tinggi diindikasikan berasal dari resin dammar tanaman sub-divisi Angiospermae khususnya famili Dipterocarpaceae. Vegetasi dari famili Dipterocarpaceae yang sangat melimpah di Cekungan Kutai selama zaman Miosen (Widodo et al, 2009). Berdasarkan analisa tersebut disimpulkan bahwa senyawa kadalena dan turunannya pada batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) merupakan senyawa yang berasal dari resin dammar tanaman sub divisi Angiospermae khususnya famili Dipterocarpaceae pada zaman Miosen. Penemuan kadar kadalena yang tinggi juga pernah didapatkan pada batubara di cekungan Kutai, Delta Mahakam Kalimantan Timur yang diteliti oleh Widodo et al., 2009.

#### **4.4.2.4 Retena**

Senyawa biomarka yang ditemukan dalam Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) selanjutnya adalah retena (**36**). Identifikasi terhadap senyawa biomarka retena dilakukan berdasarkan  $m/z$  219 (Widodo et al., 2009). Fragmentogram  $m/z$  219 pada batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) disajikan pada Gambar 4.33. Identifikasi lebih lanjut dari puncak tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.34 dan 4.35 berikut ini:



Gambar 4.34 Spektrum massa puncak A fragmentogram m/z 219



Gambar 4.35 Spektrum massa puncak B fragmentogram m/z 219

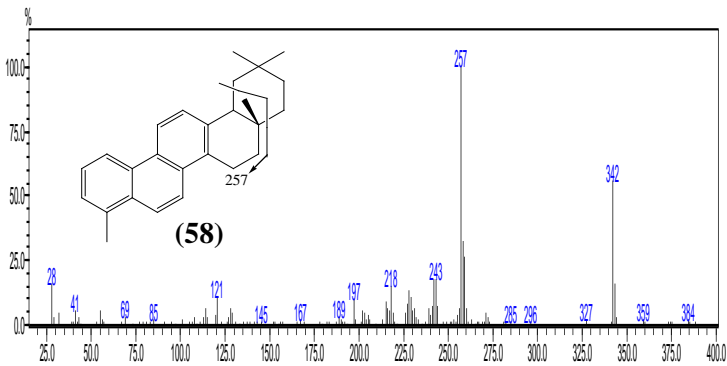
Kandungan senyawa retena **(36)** pada sebuah batubara diindikasikan berasal dari tanaman tingkat tinggi jenis Gimnospermae yang hidup pada zaman Miosen tengah hingga awal Miosen akhir (Widodo et al., 2009). Prekursor dari senyawa retena **(36)** ini diduga berupa asam abietat.

#### 4.4.2.5 Pisena

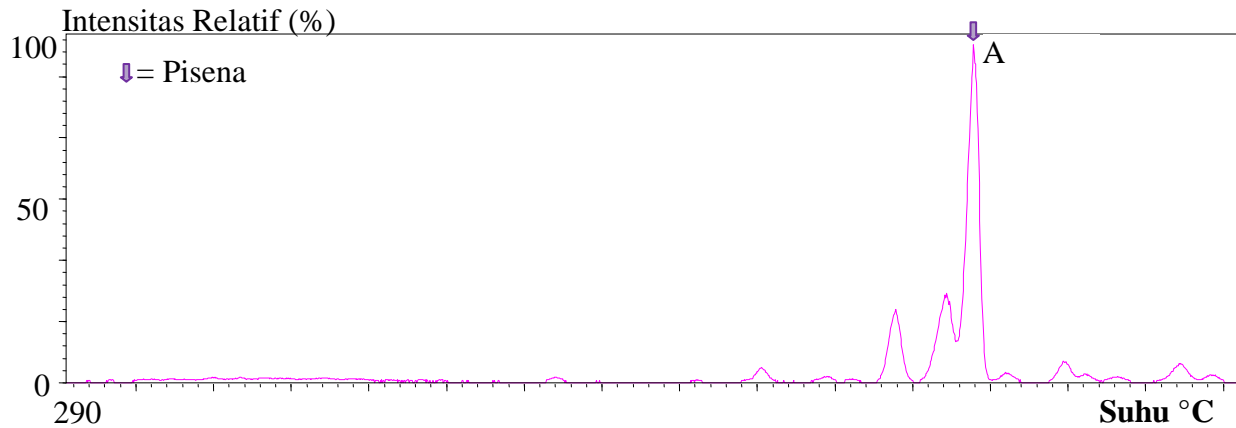
Senyawa biomarka yang ditemukan dalam Fraksi hidrokarbon alifatik polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) selanjutnya adalah pisena **(31)** yang diidentifikasi berdasarkan m/z 257 (Widodo et

al.,2009). Fragmentogram m/z 257 pada batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) disajikan pada Gambar 4.36. Analisa selanjutnya terhadap fragmentogram m/z 257 (Gambar 4.36) menghasilkan spektrum massa yang disajikan dalam gambar 4.37.

Keberadaan dari senyawa pisen(31) beserta turunannya berasal dari β amirin (22) pada tanaman sub-divisi Angiospermae.(Widodo et al.,2009). Senyawa dengan turunan dari β amirin (22) juga ditemukan pada ekstrak batubara dari Australia pada zaman oligosen akhir hingga miosen awal. (Chaffee and Johns, 1983). Senyawa pisen (31) juga ditemukan pada batubara muda zaman miosen di Jerman. (Dehmer,1988). Keberadaan senyawa turunan pisen (58) pada batubara PIT Bintang BD-MD Sangatta Kalimantan Timur mengindikasikan bahwa batubara tersebut memiliki komponen bahan organik yang berasal dari β amirin (22) pada tanaman Angiospermae pada zaman Miosen dan batubara tersebut masih muda.



Gambar 4.37 Spektrum massa puncak A fragmentogram m/z 257



Gambar 4.36 Fragmentogram  $m/z$  257 Fraksi hidrokarbon alifatik hasil degradasi fraksi polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), Program Temperatur Oven  $50^{\circ}\text{C}$  (5menit),  $50^{\circ}\text{C}$ - $290^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ), Isotermal  $290^{\circ}\text{C}$  (25 menit).

#### 4.5 Aspek Geokimia

Berdasarkan hasil penelitian terhadap Fraksi hidrokarbon alifatik polar ekstrak batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) dapat disimpulkan bahwa senyawa biomarka yang terkandung didalamnya adalah *n*-alkana (C<sub>14</sub>-C<sub>33</sub>), alkana bercabang pristana (C<sub>19</sub>) (**2**) dan fitana (C<sub>20</sub>)(**7**), bisiklik seskiterpen (kadinana(**10**), drimana(**3**), homodrimana(**48**)), triterpen (17 $\alpha$ (H) 21 $\beta$  (H)-30 norhopana(**16**), 17 $\beta$ (H) 21 $\alpha$ (H)-30norhopana(**49**), 17 $\alpha$ (H) 21 $\beta$  (H)-hopana(**17**), 17 $\beta$ (H) 21 $\alpha$ (H)- hopana(**20**), 17 $\alpha$ (H) 21 $\beta$  (H)-30 homohopana (22S)(**18**), dan 17 $\beta$ (H) 21 $\alpha$ (H)- 30 homohopana (22R)) .Analisa terhadap fraksi aromatik dapat disimpulkan bahwa senyawa biomarka yang terkandung didalamnya adalah seri naftalena (metil naftalena (**51**) hingga trimetil naftalena (**52**)), seri fenantrena (dimetil fenantrena (**54**) hingga trimetil fenantrena(**55**)), kadalena(**34**), norkadalena (**56**), retena (**36**) dan metil retena(**57**), pisenena (**31**). Data tersaji dalam tabel 4.3.

Senyawa biomarka yang ditemukan dalam semua fraksi memberikan berbagai informasi, diantaranya adalah bahan organik penyusunnya. Informasi yang telah didapatkan memberitahukan bahwa batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) memiliki senyawa penyusun yang didominasi oleh senyawa yang berasal dari tanaman tingkat tinggi darat. Pernyataan ini dibuktikan dengan adanya dominasi rantai *n*-alkana diatas C<sub>20</sub>. Rantai *n*-alkana diatas C<sub>20</sub> diduga berasal dari lapisan kutikula yang berada pada lapisan terluar daun. Daun ketika jatuh dan terakumulasi sebagai fosil daun, akan ditemukan senyawa *n*-alkana rantai panjang ini didalam suatu batubara.

Tanaman tingkat tinggi itu sendiri dibagi menjadi dua jenis jika ditinjau dari bijinya yaitu tanaman biji tertutup (angiospermae) dan biji terbuka (gimnospermae). Keberadaan tanaman Angiospermae lebih banyak jika dibandingkan tanaman Gimnospermae, maka dari itu senyawa biomarka yang ditemukan lebih banyak dari tanaman Angiospermae

daripada dari gimnospermae (Mulyani,2010). Tanaman Gimnospermae memberikan kontribusi dengan menghasilkan asam abietat yang dalam proses pemendamannya akan berubah menjadi senyawa retena **(36)** (Otto and Simoneit,2001) dan dimungkinkan juga menghasilkan senyawa seri fenantrena. Bahan organik dari tanaman Angiospermaberasal pada bagian jaringan pengangkut (xylem dan floem) baik dalam batang maupun daun dikelilingi oleh saluran transfusi yang salah satunya adalah sel parenkim. Bagian sel parenkim tersebut terkumpul resin yang mengandung banyak senyawa organik (Mulyani,2010). Resin yang disebut juga resin dammar berupa minyak atsiri diduga mengandung  $\beta$  amirin **(22)** serta polikadinana, dan senyawa lainnya.

Senyawa  $\beta$  amirin**(22)** dalam proses pemendaman akan mengalami proses degradasi seperti pada gambar 4.44 (Stout,1992). Senyawa  $\beta$  amirin **(22)** yang mengalami pemutusan cincin dan aromatisasi dapat menjadi senyawa turunan pisenana dan seri naftalena. Selain  $\beta$  amirin, **(22)** senyawa lainnya adalah polikadinana. Senyawa polikadinana saat proses pemendaman diduga mengalami depolimerisasi sehingga menghasilkan senyawa kadinana **(10)** dan turunannya yaitu kadalena**(34)** (van Aarsen et al.,1990). Senyawa kadinana **(10)** dan kadalena **(34)** khususnya diindikasikan resinnya berasal dari tanaman tingkat tinggi angiospermae famili *Depterocarpaceae* karena tanaman ini sangat melimpah di Asia tenggara termasuk pada cekungan kutai Kalimantan Timur dan dapat dimungkinkan senyawa lain yaitu turunan pisenana **(31)**, naftalena **(38)** maupun drimana **(3)** yang diduga berasal dari tanaman tingkat tinggi angiospermae juga berasal dari tanaman famili tersebut (Widodo et al.,2009).

Tabel 4.3 Senyawa Biomarka batubara Sangatta, Kalimantan Timur  
(pit Bintang BD-MD)

Fraksi	Senyawa	Puncak dasar	Fragmen	Informasi	
Alifatik	<i>n</i> -alkana			<p>Berasal dari tanaman tingkat rendah (alga dan sianobakteri) (Tissot and Walte, 1984).</p> <p>Berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Tissot and Walte, 1984).</p> <p>Perbandingan Pristana:Fitana jika &gt;1 maka lingkungan pengendapan bersifat oksid, sedangkan nilai perbandingan &lt;1 maka bersifat anoksik (Didyk et al., 1978)</p> <p>Berasal dari resin damar Angiospermae famili <i>Depterocarpaceae</i> (van Aarsen et al 1990)</p> <p>Berasal dari resin damar Angiospermae (Hevelcova et al., 2012)</p> <p>Pembentukan senyawa hopanoid dilakukan oleh bakteri selama diagenesis (Ries-Kaunt and Albrecht, 1989)</p> <p>Senyawa naftalena dengan total karbon kurang dari 15 berasal dari β-amirin yang terdapat pada tumbuhan Angiospermae (Widodo et al., 2009)</p> <p>Berasal dari Tanaman tingkat tinggi Gimnospermae (Widodo et al., 2009)</p> <p>Berasal dari resin tanaman Angiospermae famili <i>Depterocarpaceae</i> (Widodo et al 2009)</p> <p>Berasal dari tanaman gimnospermae dengan prekursor asam abietat (Otto and Simoneit 2001)</p> <p>Berasal dari β-amirin yang terdapat pada tumbuhan Angiospermae (Widodo et al., 2009)</p>	
	Tetradekana	57	71 (60%), 85 (38%), 99(9%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),198 (1%)		
	Pentadekana	57	71 (52%), 85 (36%), 99(10%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),212 (1%)		
	heksadekana	57	71 (56%), 85 (38%), 99(8%), 113(5%), 127 (3%), 141 (2%), 226 (1%)		
	heptadekana	57	71 (60%), 85 (36%), 99(9%), 113(4%), 127 (2%), 141 (1%),240 (0,4%)		
	oktadekana	57	71 (58%), 85 (39%), 99(6%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),254 (0,6%)		
	nonadekana	57	71 (63%), 85 (38%), 99(9%), 113(5%), 127 (3%), 141 (2%),268 (0,8%)		
	eikosana	57	71 (60%), 85 (40%), 99(8%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),282 (0,5%)		
	henkosana	57	71 (55%), 85 (38%), 99(9%), 113(6%), 127 (3%), 141 (1%),296 (1%)		
	dokosana	57	71 (52%), 85 (36%), 99(9%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),310 (1%)		
	Trikosana	57	71 (57%), 85 (38%), 99(7%), 113(4%), 127 (3%), 141 (1%),324 (1%)		
	tetradokosana	57	71 (60%), 85 (37%), 99(9%), 113(4%), 127 (3%), 141 (1%),408 (1,6%)		
	pentakosana	57	71 (60%), 85 (36%), 99(7%), 113(5%), 127 (3%), 141 (1%),352 (1%)		
	heksakosana	57	71 (55%), 85 (38%), 99(9%), 113(6%), 127 (3%), 141 (2%),366 (1%)		
	heptakosana	57	71 (57%), 85 (38%), 99(6%), 113(4%), 127 (3%), 141 (1%),380 (0,7%)		
	Oktakosana	57	71 (58%), 85 (35%), 99(9%), 113(7%), 127 (3%), 141 (2%),394 (1%)		
	Nonakosana	57	71 (60%), 85 (37%), 99(8%), 113(4%), 127 (3%), 141 (1%),408 (1%)		
	Triakontana	57	71 (59%), 85 (38%), 99(8%), 113(5%), 127 (3%), 141 (2%),422 (0,8%)		
	Henriakontana	57	71 (58%), 85 (35%), 99(8%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),436 (1%)		
	Dotriakontana	57	71 (60%), 85 (34%), 99(9%), 113(5%), 127 (3%), 141 (2%),450 (0,6%)		
	Tritriakontana	57	71 (60%), 85 (38%), 99(9%), 113(4%), 127 (3%), 141 (2%),464 (1%)		
	Alkana bercabang				
	Pristana	57	71 (60%), 85 (38%), 99(9%), 113(17%), 127 (6%), 183 (11%),268 (1%)		
	fitana	57	71 (57%), 85 (36%), 99(9%), 113(10%), 127 (3%), 183 (6%),282 (1%)		
	Bisiklik seskiterepen	kadinana	109		67 (26%), 81 (54%), 95 (68%), 123(15%), 208 (0,4%)
		drimana	123		67 (33%), 81 (58%), 95 (71%), 109(59%), 208 (21%)
			homodrimana		123
Triterpen		Norhopana (αf)	191	81 (61%), 95 (77%), 109 (65%), 177(35%), 398 (6%)	
		Norhopana (βa)	177	81 (62%), 95 (74%), 109 (63%), 191(86%), 398 (8%)	
		Hopana (αf)	191	81 (40%), 95 (42%), 109 (34%), 123(28%), 412 (5%)	
		Hopana (βa)	191	81 (39%), 95 (42%), 109 (33%), 123(25%), 412 (5%)	
		Homohopana(22S)	191	81 (63%), 95 (78%), 109 (38%), 205(31%), 411 (6%), 426 (5%)	
		Homohopana (22R)	191	81 (61%), 95 (77%), 109 (35%), 205(30%), 411 (5%), 426 (4%)	
Aromatik		Turunan naftalena			
		Metil natalena	142	71 (10%), 115 (36%),141 (86%)	
		Dimetil naftalena	141	115 (31%), 156 (59%)	
		Etil naftalena	141	115 (34%), 156 (54%)	
		Trimetil naftalena	155	71 (3%), 115 (10%), 141 (3%), 170 (97%)	
		Turunan Fenantrena			
	Dimetil Fenantrena	206	95 (20%),177 (7%), 191 (51%)		
	Trimetil Fenantrena	205	95 (20%),191 (9%), 220 (88%)		
	norakalena	169	115 (11%), 141 (18%), 155 (11%), 184 (38%)		
	kadalena	183	115 (21%), 141 (22%), 168 (43%), 198 (52%)		
	retena	219	191 (9%), 205 (35%), 234 (61%)		
	Metil retena	233	191 (8%), 205 (35%), 219 (13%), 248 (74%)		
	pisena	257	243 (20%), 327 (3%), 342 (67%)		



Bahan organik yang menjadi sumber senyawa biomarka selain dari tanaman tingkat tinggi daratan namun juga dari bakteri walaupun dengan jumlah yang lebih sedikit. Keberadaan peran bakteri dalam proses pembentukan batubara dibuktikan dengan adanya senyawa *n*-alkana rantai pendek (C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>), senyawa golongan keton, dan hopanaoid. Senyawa hopanaoid itu sendiri diduga berasal dari senyawa diplopterol (**50**) yang dalam bakteri diubah menjadi senyawa 17β(H)21β(H)-hopana(**19**). Senyawa 17β(H)21β(H)-hopana (**19**) selanjutnya mengalami penataan ulang senyawa hopanaoid selama diagenesis, Bakteri tersebut membuat 17β(H)21β(H)-hopana (**19**) didalam dirinya yang kemudian diubah menjadi 17α(H)21β(H)-hopana(**17**) dan 17β(H)21α(H)-hopana(**20**) selama diagenesis (Ries-KauttandAlbrecht,1989). Senyawa lainnya yaitu alkanon berasal dari hasil β oksidasi *n*-alkana yang dibantu dengan bakteri (Tuo and Li,2005).

Informasi selanjutnya yang dapat diketahui adalah mengenai asal-usul penyusun batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD), senyawa biomarka yang didapatkan juga memberikan informasi mengenai zaman pembentukannya. Pembentukan batubara ini diduga dimulai pada zaman Miosen. Pernyataan ini diperkuat dengan adanya senyawa kadinana (**10**) sebagai senyawa khas dari zaman Crestasius hingga akhir Tersier(termasuk Miosen) karena sumber bahan organik senyawa kadinana (**10**) sangat melimpah pada zaman miosen di Cekungan Kutai,Kalimantan Timur. Diperkuat dengan adanya senyawa seri fenantrena dan retena (**36**) sebagai senyawa penanda zaman Miosen tengah hingga awal miosen akhir. Senyawa sebagai penanda zaman Miosen lainnya yaitu senyawa kadalena dan pisena yang diduga berasal dari tanaman Dipterocarpaceae yang melimpah pada zaman miosen (Widodo et al.,2009).

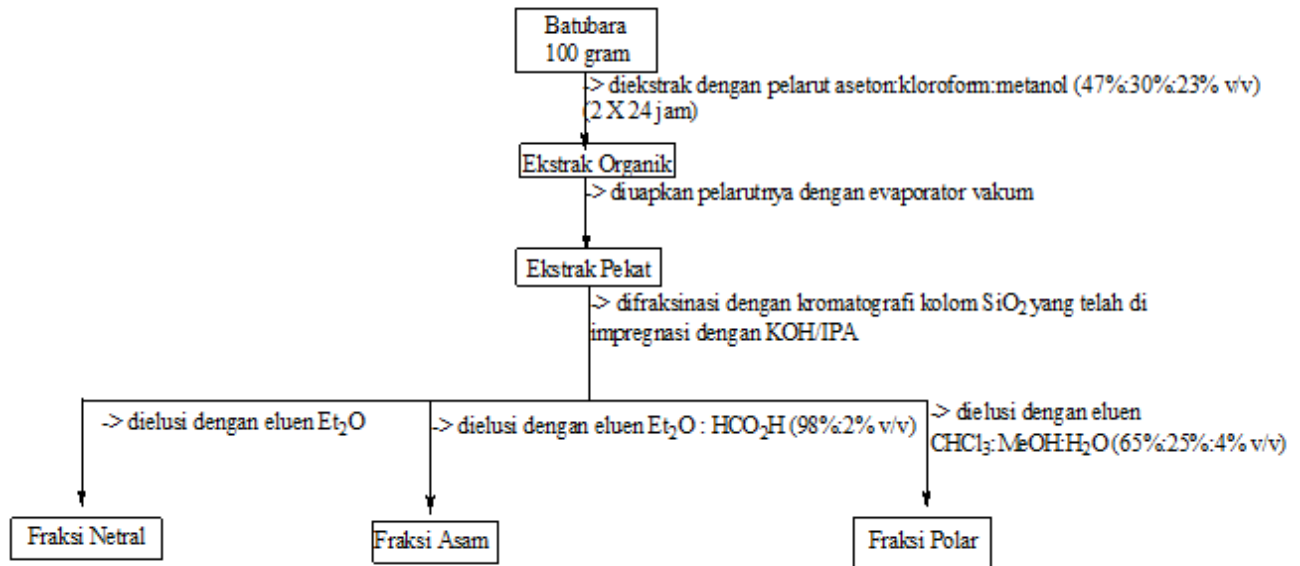
Informasi terakhir yang didapatkan dari analisa senyawa batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) adalah kematangan. Berdasarkan analisa dari dominasi *n*-

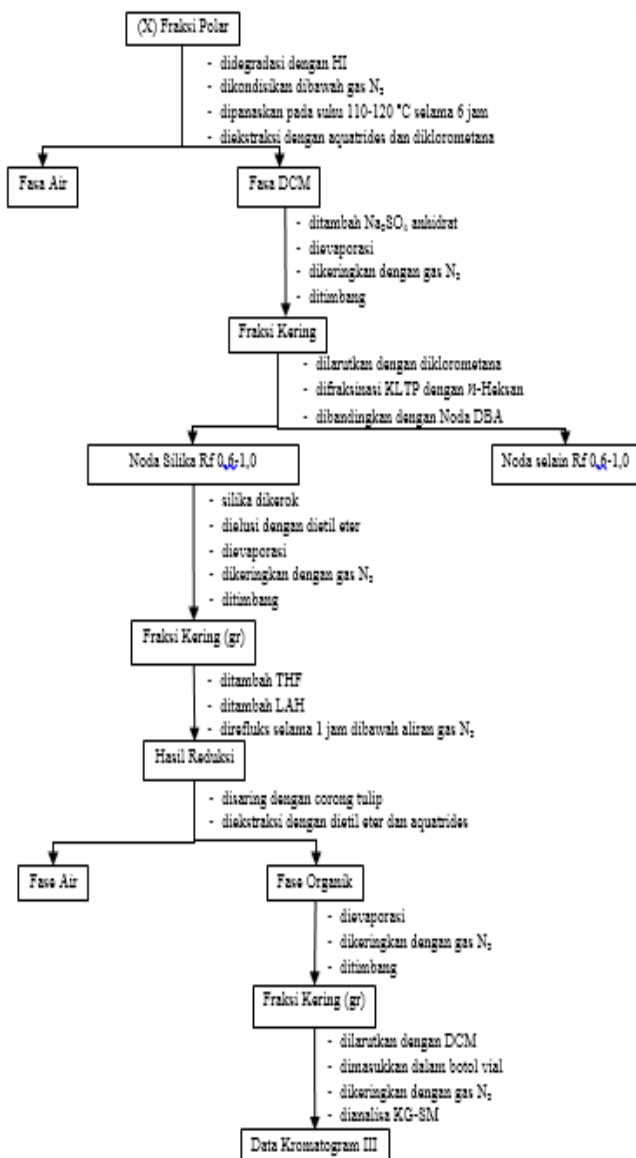
alkana karbon ganjil terhadap *n*-alkana karbon genap memberikan informasi bahwa batubara tersebut kematangannya rendah. Hasil analisa proksimat yang menghasilkan nilai rasio karbon terhadap material yang mudah menguap juga memperkuat dugaan bahwa batubara PIT Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan timur merupakan batubara dengan kematangan rendah. Rasio sebesar 1,54 dapat mengklasifikasikan batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) ini sebagai batubara jenis sub-bituminus (International Petroleum Co.Ltd,1979).

**“Halaman sengaja dikosongkan”**

## LAMPIRAN

## 1. Skema Penelitian





## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Penelitian karakteristik geokimia organik Fraksi Polar batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) meliputi fraksi alifatik dan aromatik hasil degradasi polar. Didapatkan padatan berupa ekstrak kering sebanyak 5,4819 gram (2,74%). Ekstrak kering yang didapatkan dianggap sebagai ekstrak organik total (EOT).

Senyawa biomarka yang didapatkan memberikan informasi bahwa sumber masukan bahan organik batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD) didominasi oleh tanaman tingkat tinggi angiospermae famili *Depterocarpaceae* pada zaman Miosen, serta terdapat peranan bakteri dalam pemendamannya. Bahan organik penyusun batubara mengalami pengendapan dan akumulasi pada lingkungan pengendapan oksik serta batubara mempunyai kematangan sedimenter yang relatif rendah.

#### **5.2 Saran.**

Berdasarkan penelitian ini, senyawa biomarka yang ditemukan dapat dijadikan pedoman dalam melakukan pencairan batubara. Sehingga penulis menyarankan agar dilakukan penelitian lebih lanjut untuk menentukan proses *liquefaction* yang paling tepat untuk batubara Sangatta, Kalimantan Timur (pit Bintang BD-MD)

## DAFTAR PUSTAKA

- van Aarsen,R.G.K., Chox,H.C., Hoogendoorn,P., dan De Leeuw,D.W.(1990).*A cadinan biopolymer in Fossil and Extract Dammar Resins as a Source for Cadianes and Bicadinanes in Crude Oils from South East Asia*. *Geochimica at Chosmochimica Acta*.**54**.3021-3031
- Alzerma, E, Asali, M., Khalifa, E., Rodriguez, E., Almadhayyan, A., dan Yahyai, A.(2012). *OPEC Monthly Oil Market Report*. Austria: organization of the Petroleum Exporting Contries (OPEC).
- Amijaya,H, Schwarzbauer,J, dan Littke,R. (2006).*Organic Geochemistry of the Lower Suban coal seam, SouthSumatra Basin, Indonesia: Palaeoological and Thermal Metamorphism Implications*.**37**.261-279
- Appanah, S., Turnbull, J.M.(1998).*A review of Dipterocarps taxonomy ecology and silviculture*. *Center for International Forestry Research*. Bogor. Indonesia. p. 223.
- Bappeda Kabupaten Kutai Timur.(2011).*Kutai Timur dalam angka 2011:Geografi*. Kutai Timur: Bappeda Kutai Timur.
- Barthet,V.J.,& Daun,J.K.(2004).*Oil Extraction and Analysis*.USA: AOCS Press
- Bayuseno,A.P.,Sulistyo,&Istadi.(2008).*Pengaruh Sifat Fisik Struktur Mineral Batubara Lokal Terhadap Sifat Pembakaran*.Semarang:Universitas Diponegoro.
- Bechtel, A., Reischenbacher, D., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann,W.(2007).*Relations of petrographical and geochemical parameters in the middle Miocene Lavanttal lignite (Austria)*. *International Journal of Coal Geology*.**70**, 325–349.
- Belkin,H E., Tewalt,S J., Hower,J C., Stucker,J.D., dan O’Keefe,J.M.K.(2009).*Geochemistry and Petrology of selected coal samples from Sumatra*,

- Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia. International Journal of Coal Geology.* 77.260-268.
- Berk, Z. (2009). *Food Science and Technology, International Series: Food Process Engineering and Technology*. Israel: Israel Institute of Technology.
- Bezdek, Roger H. (2012, Mei). *Oil and gas in the capitals New Analysis of peak oil is refreshingly comprehensive World Oil*, 233, 5.
- Burhan, R. Y. P., Trendel, J. M. Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., dan Nissenbaum, A., 2002. *Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel, Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 23, 4085-4101
- Candrayani, L. (2009). *Karakteristik Geokimia Organik Batubara High Rank Samarinda Kalimantan timur*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Cartz L, Hirsch P.B. (1960). *A contribution to the structure of coals from X-ray diffraction studies*. Phil Trans Roy Soc Ser A Math Phys Sci. A252:557.
- Chaffee, A.L., & Fookes, C.J.R. (1988). *Polycyclic aromatic hydrocarbon in Australian Coal-III Structure elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Organic Geochemistry. 12.261-271
- Chaffee, A.L. dan Johns, R.B. (1983). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetra-aromatic components of Victorian brown coal*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 47.2141-2155.
- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B., Schweighardt, F.K. (1986). *Biological markers extractable from coal. In: John, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 311-345.
- Cortez, J. E., Rincon, J. M., Jaramillo, J. M., Philp, R. Paul, dan Allen, Jon. (2010). *Biomarkers and Compound-Specific*



- Stable Carbon Isotope of n-alkanes in Crude Oils from Eastern Llanos Basin, Colombia.* Journal of South American Earth Sciences. **29**.198-213.
- Cyr, T. D., dan Strausz, O. P. (1983). *The Structure of tricyclic terpenoid carboxylic acids and their parent alkanes in the Alberta Oil Sands.* **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1028-1030.
- Dehmer, J. (1988). *Petrographisch und organisch-geochemische Untersuchungen an rezenten Torfen und tertiären Braunkohlen-Ein Beitrag zur Fazies und Genese gebänderter Braunkohlen.* Dissertation. RWTH Aachen, Germany. p. 340.
- De las heras, F.X., Grimalt, J.O., dan Albaiges, J. (1991). *Novel C-ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals.* Geochimica et Cosmochimica Acta. **55**.3379-3385
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. I., Brassell, S. C. dan Eglinton, G. (1978). *Organik geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation.* Nature. **272**. 216-222.
- Ensminger A., van Dorsselaer A., Spyckerelle C., Albrecht P. dan Ourisson G. (1974). *Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance.* In *Advanced in Organic Geochemistry 1973 (Diedit oleh Tissot B dan Bierner F)*, pp. 245-260 Edition Technip, Paris
- Fairhead, L., Curtotti, R., Rumley, C. and Mélanie, J. (2006). *Australian coal exports outlook to 2025 and the role of infrastructure.* Abare Research Report 06. 15, <http://www.abareconomics.com>, 97 p. (accessed 3 Jan 2007).
- Ferdandez-Alos V, Watson JK, Mathews JP. (2009). *Directly capturing aromatic structural features in coal via "Fringe3D" generating 3D molecular models directly from HRTEM lattice fringe images.* Prepr Pap

- Am Chem Soc Div Fuel Chem. **54**.338–340. Salt Lake City, UT.
- Fuchs W, Sandoff AG.(1942). *Theory of coal pyrolysis*. Indust. Eng. Chem. **34**.567
- Given PH. (1960). *The distribution of hydrogen in coals*. Fuel. **39**:147–53.
- Given PH. (1964). *The chemical study of coal macerals*. In: Hobson GD, Colombo U, editors. *Advances in organic geochemistry: proceedings of the international meeting in Milan, 1962*, Macmillan: New York;p. 39–48.
- Greenwood, P.F., Wibrow, S., George, S.J., Tubbet, M.(2008). *Sequential hydrocarbon biodegradation in a soil from arid coastal Australia, treated with oil under laboratory controlled conditions*. Organic Geochemistry. **39**.1336-1346
- Gulbay, R K, dan Korkmaz, S.(2013). *Organic Geochemistry of the Asphaltite Occurrences in the Gumushacikoy (Amasya) Area, Northern Turkey*. Fuel. **107**.74-83.
- Han, J., dan Calvin, M.(1969). *Hydrocarbon distributions of algae and bacteria and microbiological activity in sediments*. Proc, Nat, Acad, Sci, **64**.436-443
- Hardjono, S.(1991). *Kromatografi*, Liberty, Yogyakarta.
- Hatcher, P. G.(1990). *Chemical structural models for coalified wood (vitrinite) in low rank coals*. Org Geochem. **16**:959–68.
- Havelcova, M, Sykorova, I, Trejtnarova, H, dan Sulc, A.(2012). *Identification of organic matter in lignite samples from basins in the Czech Republic: Geochemical and Petrographic Properties in relation to lithotype*. Fuel. **99**.129-142.
- Hayatsu, R., McBeth, R. L., Neil, P. H., Xia, Y. dan Winans, R. E. (1990). *Terpenoid biomarkers in Argonne premium coal sample and their role during coalification*. Energy & Fuels, **4**, 456-463.

- Hazai, I., Alexander, G., Essiger, B. dan Szekely, T.(1988).*Identification of Aliphatic Biological Markers in Brown Coal*. Fuel, **67**, 897-904.
- Heywood,V.H.(1978).*Flowering Plant of The World,My Flower Books*.
- Hill G.R dan Lyon L.B.(1962).*A new chemical structure for coal*. Indust Eng Chem.**54**(6):36–9.
- Hills, I. R., Smith G.W., & Whitehead E.V.(1970). *Hydrocarbons from fossil fuels and their relationship to living organism*. J. Inst. Pet. London.56.1-137,27-137
- Huttinger KJ, Michenfelder AW. (1987).*Molecular structure of brown coal*. Fuel.**66**:1164–5.
- International Petroleum Co. LTD.(1979).*Coal Quality Parameters and Their Influence in Coal Utilization*. New York, h.1-6
- Izart,A., Palhol,F., Gleixner,G., Elie,M., Blaise,T., Suarez-Ruiz,I., Sachsenhofer,R.F., Privalov,V.A., dan Panova,E.A. (2012).*Paleoclimate Reconstruction from Biomarker Geochemistry and Stable Isotopes of n-alkanes from Carboniferous and Early Permian Humic Coals and Limnic Sediments in western and Eastern Europe*.Organic Chemistry.**43**.125-140.
- Jati,S. N (2011).*KendaliGeologi Terhadap Pola Sebaran dan Kemenerusan Lapisan Batubara Daerah Tepok,Kecamatan Loa Janan,Kabupaten Kutai Kartanegara,Kalimantan Timur*. Yogyakarta:Universitas Pembangunan Nasional “veteran”.
- Jiang,C.,Alexander,R.,Kagi,R.I.,Murray,A,P.(2000).*Origin of perylene in ancient sediments and its geological significane*. Organic Geochemistry.**31**.1545-1559
- van Kaam-P, Heidy M.E., Koster.J, De Leeuw, Jan W., dan Damste,J S. Sinninghe.(1995).*Occurrence of two novel benzothiophene hopanoid families in sediments*.Organic Geochemistry.**23**.607-616.

- Khopkar, S. M.(2003).*Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Perss, Jakarta.
- Killops, S.D. dan Killops, V.J.(1993). *An Introduction to Organik Geochemistry*. Longman Scientific & Technical,New York.
- Kumagai H, Chiba T, Nakamura K.(1999).*Change in physical and chemical characteristics of brown coal along with progress of moisture release*. Prepr Pap – Am Chem Soc Div Fuel Chem.;**44**:633–7 [New Orleans]
- McCarthy, R.D., dan Duthie, A.H.(1962).A Rapid Quantitative Method for The Separation of Free FattyA from Other Lipids, *Journal Lipid Research*, 3.
- 

- McNair, H. M. dan E. J. Bonelli, 1988.*Dasar Kromatografi Gas*, ITB Press, Bandung.
- Meyers RA.(1981).*Coal structure*. In: Meyers RA, editor. *Coal handbook*. NewYork: Marcel Dekker.
- Millya N, Zingaro RA.(1984).*Some structural features of a Wilcox lignite*. In: Schobert HH, editor. *The chemistry of low-rank coals*. ACS symposium series; 264. Washington, DC: American Chemical Society; 1984. p. 133–44.
- Mulyani,S. E. S. (2006). *Anatomi Tumbuhan*. Kanisius.Yogyakarta
- Munifah.(2009).*Karakteristik Geokimia Organik Batubara Low Rank Samarinda Kalimantan timur*.Surabaya:Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Noble,R.A., Alexander,R., Kagi,R.I., dan Knox,I.(1985).*Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediment and crude oils*. Geochim, Cosmochim Acta.**49**.2141-2147.
- Nomura M, Pugmire R. J, Moro-oka S, Fletcher TH, Ye C.(1999).*Personal communication of report:*

- molecular level characterization of carbonaceous resources for advanced utilization technologies.* Japan: New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).
- Noor,D.(2010).*Pengantar Geologi Edisi Kedua.* Bogor:Universitas Pakuan.
- Nugroho, H. (2006,Juni).*Perencanaan dan Pembangunan: Tinjauan terhadap infrastruktur transportasi batubara di Kalimantan*,03,XI
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., dan Rember, W.C.(2005).*Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA.* Organic Geochemistry 36, 907–922.
- Pavia, D.(2009). *Introcudtion to Spectroscopy*, Fifth Edition, Western Washington University, Washington.
- Pappano P, Mathews JP, Schobert HH. 1999.*Structural determinations of Pennsylvania anthracites.* Prepr Pap – Am Chem Soc Div Fuel Chem.**44**:567–70 [New Orleans].
- Patrakov Y F, Kamyarov V F, Fedyaeva O N.2005.*A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolish coal.* Fuel.**84**:189–99.
- Petromindo.(2009).*Indonesian Oil, Mining and Energy News.* <http://www.petromindo.com/> [September 2011].
- Perpress.(2006).*Blueprint Pengelolaan Energi Nasional 2006-2025: Sesuai Peraturan Presiden Nomor 5 Tahun 2006.* Jakarta:Republik Indonesia.
- Peters, K. E dan Moldowan, S. M.(1993).*The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment.* Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- Petersen,H I., dan Nytoft,H P.(2006).*Oil Generation Capacity of Coals as a Function of Coal Age and Aliphatic Structure.*Organic Geochemistry.**37**.558-583.
- Philip CV, Anthony RG, dan Cui Z-D.(1984).*Structure and liquefaction reaction of Texas lignite.* In: Schobert

- HH, editor. *The chemistry of low-rank coals*. ACS symposium series; 264. Washington, DC: American Chemical Society. p. 287–302.
- Philp, R. P.(1985). *Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra*. New York: Elsevier
- Prasad, M.(1993). *Siwalik (Middle Miocene) woods from the Kalagarh area in the Himalayan foot hills and their bearing on palaeoclimate and phytogeography*. *Review of Paleobotany and Palynology*.**76**, 49–82.
- Ries-Kautt M. dan Albrecht P.(1989). *Hopane derived triterpenoids in soils*. *Chem. Geol.***76**. 143-151
- Rontani, J F, Nassiry, M Michotey, V, Guasco, S, dan Bonin, P.(2010). *Formation of pristane from  $\alpha$ -tocopherol under simulated anoxic sedimentary conditions: A combination of biotic and abiotic degradative processes*.**74**.252-263
- Shinn, JH.(1984). *From coal to single stage and two-stage products: a reactive model of coal structure*. *Fuel*.**63**1187–96.
- Shinn, JH.(1996). *Visualization of complex hydrocarbon reaction systems*. Prepr Pap – Am Chem Soc Div Fuel Chem.**41**.510–5.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. dan Morrill, T. C.(1986). *Spectrometric Identification of Organic compound*, John Willey and Sons, 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 of fossilwoods, ambers and coals*. *Organic Geochemistry*.**10**, 877–889.
- Solomon PR.(1981). *Coal structure and thermal decomposition*. In: Blaustein BD, Bockrath BC, Friedman S, editors. *New approaches in coal chemistry*, vol. ACS symposium series no. 169. Washington DC: American Chemical Society. p. 61–71.

- Spiro CL, dan Kosky PG.(1982).*Space-filling models for coal. 2.Extension to coals of various rank*. Fuel.**61**.1080–7.
- Stach,E., Mackkowsk,M.T.H., Techmuller,M., Taylor,G.H., Chandra,D., Techmuller,R., dan Stach's.(1982).*Textbooks on Coal Petrology*.Gebruder Bomtraiger,Berlin-S,Uttgart:535 s,1982.
- Stefanova,M., Magnier,C. dan Velinova,D.(1995).*Biomarker Assemblage of some Miocene-aged Bulgarian Lignite Lithotypes*.Organic Geochemistry.**23**.1067-1084.
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., dan Simoneit, B.R.T.(2005).*Molecular indicators for coal-forming vegetation of the Miocene Chukurovo lignite, Bulgaria*. Fuel.**84**.1830–1838.
- Stout,S.A.(1992).*Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in Tertiary Angiospermous Lignite*. Organic Geochemistry.**18**. 51-66
- Strachan, M. G., Alexander, R., Kagi, R. I.(1988).*A comparison of selected biological marker compounds in some natural and synthetic liquid fuels*. Fuel.**68**. 641-647.
- Sukandarumidi.(1995).*Batubara dan Gambut*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press
- Supriatna,S.(1995).*Peta Geologi Lembar Samarinda Skala 1:250.000 Kalimantan*.Bandung:Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi.
- Syahrial, E., Adam, R., Suharyati, Ajiwihanto,N., Fifi, R.R.I.,Kurniawan, A., Suzanti, V.M. (2012).*Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia*.Pusdatin ESDM:Indonesia
- Tissot,P.B., dan Walte,H.D.(1984).*Petroleum Formation and Occurance 2<sup>nd</sup> edition*. Berlin:Spinger-Verlag.
- Thompson,K.F.M.(1979).*Light Hydrocarbon in Subsurface sediments*. Geochimica at Chosmochimica,Acta.**43**.657-672

- Tilova,R.(2012). *Analisis faktor-faktor yang memengaruhi permintaan batubara indonesia di empat negara tujuan ekspor terbesar*.Bogor:Institut Pertanian Bogor
- Tromp PJJ, Moulijn J.(2005).*Slow and rapid pyrolysis of coal*. In: Yuda Y, editor. New trends in coal science, vol. NATO ASI series, series C, mathematical and physical sciences, 244. Boston: Kluwer Academic Publishers; 1987. p. 305–38.
- Tuo,J., dan Philip,R.P.(2005).*Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China*. Applied Geochemistry.**20**.367-381.
- Tuo,Jincai., Wang,Xianbin., Chen,Jianfa.,dan Simoneit,B.R.T.(2003).*Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope composition in coals from the Liaohe Basin,China*. Organic Geochemistry.**34**.1615-1625
- Tuo, Jincai dan Li,Quong.(2005).*Occurrence and distribution of long-chain acyclic ketones in immature coals*.**20**.553-568
- Vishnyakov A, Piotrovskaya EM, dan Brodskaya EN.(1998).*Capillary condensation and melting/freezing transitions for methane in slit coal pores*. Adsorp-J Int Adsorp Soc 1998;4(3–4):207–24.
- Volkman, J. K.(1986). *A Review of Sterol Markers for Marine and terrigenous Organic Matter*. Organic Geochemistry.**9**.83-99
- Wender I.(1976). *Catalytic synthesis of chemicals from coal*. Catal Rev – Sci Eng.**14**(1):97–129.
- Wiser WH.(1984). *Conversion of bituminous coals to liquids and gases*. In: Petrakis L, Fraissard J, editors. Magnetic resonance. Introduction, advanced topics and applications to fossil energy (NATO ASI Series C), vol. 124. D. Reidel Publishing Company; 1984. p. 325.



- Wolfrum EA.(1984).*Correlation between petrographic properties, chemical structure, and technological behavior of Rhenish brown coal*. In: Schobert HH, editor. The chemistry of low-rank coals. ACS symposium series; 264.Washington, DC: American Chemical Society.p.15–37.
- World Coal Institute.(2009).*Sumber Daya Batubara:Tinjauan Lengkap Mengenai Batubara*. Indonesia: World Coal Institute
- Xu, Y., Simoneit, B.R.T., Jaffé, R.(2007).*Occurrence of long-chain n-alkanols, diols, ketoals and sec-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, freshwater lake*. Organic Geochemistry.**38**. 870–883.

## BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Bangkalan, 27 Juli 1991 dengan nama lengkap Mohammad Zamzam Zukhrufi sebagai anak kedelepan dari pasangan Bapak Drs. H. Imam Choiri dan Ibu Nur Wahdah STU. S, Ag. Pendidikan formal yang telah ditempuh oleh penulis, yaitu di TK Dewi Sartika Surabaya, SD Khadijah Surabaya, SMP Negeri 32 Surabaya dan SMA Al-Falah Ketintang Surabaya. Setelah lulus dari jenjang SMA, penulis melanjutkan pendidikan di Jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya melalui jalur SNMPTN Tulis pada tahun 2009. Selama menempuh pendidikan di ITS, penulis aktif dalam organisasi dan kegiatan tingkat jurusan, fakultas dan institut. Penulis pernah menempuh kerja praktik di PT. Djarum Kudus pada tahun 2012.

