



SKRIPSI-SK141501

**BIOMARKA ASAM DAN KETON MINYAK BUMI
MIOSEN DARI JATIBARANG, JAWA BARAT**

**RUHUL MAWADDAH
NRP 1412 100 063**

**Dosen Pembimbing
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc
Dra. Yulfi Zetra, M.S**

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



SCRIPT-SK141501

**ACID AND KETONE BIOMARKER OF MIOCENE FROM
JATIBARANG, WEST JAVA**

**RUHUL MAWADDAH
NRP 1412 100 063**

Advisors

Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc

Dra. Yulfi Zetra, M.S

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL
SCIENCES**

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2016

**BIOMARKA ASAM DAN KETON MINYAK BUMI
MIOSEN DARI JATIBARANG, JAWA BARAT**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan mata kuliah
tugas akhir program S-1

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Disusun Oleh:

RUHUL MAWADDAH

NRP. 1412 100 063

Surabaya, 1 Agustus 2016

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMEBER

SURABAYA

2016

**BIOMARKA ASAM DAN KETON MINYAK BUMI
MIOSEN DARI JATIBARANG, JAWA BARAT**

SKRIPSI

Disusun oleh:

RUHUL MAWADDAH
NRP 1412 100 063

Surabaya, 1 Agustus 2016

Menyetujui

Dosen Pembimbing I



Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan.M.Sc
NIP. 19590215 198701 1 001

Dosen Pembimbing II



Dra. Yulfi Zetra, M.S
NIP 19600727 198701 2 001

Mengetahui:
Ketua Jurusan Kimia



Prof. Dr. Didik Prasetyoko S.Si, M.Sc
NIP. 19710616 1997031 1 002

BIOMARKA ASAM DAN KETON MINYAK BUMI MIOSEN DARI JATIBARANG, JAWA BARAT

Nama : Ruhul Mawaddah
NRP : 1412100063
Pembimbing : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc
Dra. Yulfi Zetra, M.S

ABSTRAK

Minyak mentah Jatibarang dianalisis untuk menentukan karakter geokimia organik dan kematangan berdasarkan studi biomarka. Karakter geokimia organik (biomarka) memberikan informasi kondisi minyak mentah untuk pemanfaatan lebih lanjut. Minyak mentah diekstraksi dengan cara *sentrifuge* untuk memisahkan maltene dan asfaltene dengan menggunakan pelarut *n*-heksana. Maltene yang diperoleh difraksinasi dengan kromatografi kolom untuk mendapatkan fraksi netral dan asam. Fraksi netral difraksinasi kembali dengan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk memperoleh senyawa keton. Fraksi keton dan asam kemudian dianalisis menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Komponen fraksi keton diidentifikasi sebagai 2-alkanon alifatik (C_{11} - C_{28}) yang menunjukkan sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi *Terrestrial* dan 7-sikloheksilheptan-2-on yang diperkirakan hasil oksidasi dan siklisasi senyawa *n*-alkana oleh mikroba, kondisi lingkungan pengendapan ditunjukkan oleh adanya senyawa asam pristanoat dan asam phitanoat. Jumlah asam phitanoat lebih dominan dibandingkan asam pristanoat yang menunjukkan bahwa lingkungan pengendapan bersifat anoksik. Selain itu ditemukan juga adanya alkanooat alifatik rantai lurus (C_{19} - C_{30}) yang mengindikasikan bahwa sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan bakteri yang diindikasikan oleh alkanooat alifatik bercabang (C_{13} - C_{18}). Komposisi kimia tersebut memberi informasi bahwa minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat memiliki peringkat yang tinggi.

Kata kunci : minyak mentah Jatibarang, biomarka, fraksi asam, fraksi keton, Kromatografi Gas-Spektrometri Massa

ACID AND KETONE BIOMARKERS OF MIOCENE CRUDE OIL FROM JATIBARANG, WEST JAVA

Name : Ruhul Mawaddah
NRP : 1412100063
Advisor Lecturers : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc
Dra. Yulfi Zetra, M.S

ABSTRACT

Jatibarang crude oil was analyzed to determine the organic geochemistry characteristic and the maturity depend on the biomarker study. The characteristic of organic geochemistry (biomarker) give an information about condition of crude oil for further utilization. Crude oil was extracted by sentrifuge to separated maltene and aspalthehe with *n*-hexane as a solvent. Maltene was fractionated by column chromatography to obtain neutral and acid fractions. Neutral fraction was further fractionated by Thin Layer Chromatography (TLC) to obtain ketones. Ketone and acid fractions were analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Component of ketone fractions were identified as aliphatic alkan-2-one (C₁₁-C₂₈) expected from terrestrial higher plant and 7-cycloheptan-2-one expected from oxidation and cyclization of *n*-alkane by microbes. The depositional environmet was identified from pristanoic acid and phitanoic acid. The amount of phitanoic acid is higher than pristanoic acid, indicating that the depositional environment was unoxidative. Furthermore, the aliphatic alkanooate (C₁₉-C₃₀) was identified in crude oil that indicate from terrestrial higher plants and bacterial was identified by aliphatic branch alkanooate. The results of chemical composition quality can be used to indicate that crude oil from Jatibarang, West Java has high rank.

Keyword : crude oil Jatibarang, biomarker, acid fraction, ketone fraction, Gas Chromatography-Mass Spectrometry

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga naskah kolokium yang berjudul **“BIOMARKA ASAM DAN ALKOHOL MINYAK BUMI MIOSEN DARI JATIBARANG, JAWA BARAT”** dapat diselesaikan dengan baik. Dalam kesempatan ini penulis bermaksud mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang mendukung atas terselesaikannya tulisan ini, yaitu:

1. Bapak Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. dan Ibu Dra. Yulfi Zetra, M.S. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan dalam proses penyusunan naskah ini.
2. Bapak Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S. Si., M. Sc. selaku ketua Jurusan Kimia ITS yang telah memberikan fasilitas yang memadai dalam penyelesaian skripsi ini.
3. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D selaku dosen wali yang telah memberikan bimbingan serta inspirasi selama proses penyusunan naskah skripsi ini.
4. Orang tua dan keluarga yang selalu menyemangati dan mendoakan kelancaran dalam segala urusan saya.
5. Garda Erlangga, yang selalu menemani, memberi semangat, doa dan dukungannya.
6. Bapak Rifqi Athoillah, selaku pimpinan Laboratorium PT. Pertamina Asset 3, Jatibarang atas kesediaannya memberikan sampel minyak bumi.
7. Bapak Imam, selaku Kepala Laboratorium Forensik Polda Jawa Timur yang telah membantu dalam analisis KG-SM.
8. Keluarga Besar Laboratorium Geokimia Organik yang telah membantu dalam penulisan naskah

9. Tim Riset Geokimia Molekular : Husnul, Fariz, Naquib, Duwi, Fitriyani, Ferro, Mas Opel, Mas Lodwik, Pak Edi, Pak Syahril yang selalu membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya.
10. Teman-teman SPECTRA, Kimia ITS, dan seluruh warga HIMKA atas motivasi dan dukungan dalam penyusunan naskah ini.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah ini mungkin masih kurang dari kesempurnaan. Penulis menerima kritik dan saran yang membangun dari pembaca untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut.

Surabaya, 12 Juli 2016

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR PERSAMAAN	xv
BAB I	1
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	4
1.3 Tujuan	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat	4
BAB II	5
TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Minyak Mentah	5
2.1.1 Pengertian Minyak Mentah	5
2.1.2 Proses Pembentukan Minyak bumi	6
2.2 Geologi Sampel Minyak Bumi Jatibarang, Jawa Barat	7
2.3 Geokimia Organik	8

2.4 Biomarka	9
2.4.1 Biomarka Fraksi Asam Karboksilat.....	10
2.4.2 Biomarka Keton	13
2.5 Analisa Biomarka	15
2.5.1 Ekstraksi.....	16
2.5.2 Kromatografi Kolom	16
2.5.3 Kromatografi Lapis Tipis.....	18
2.5.4 Kromatografi Gas – Spektrometri Massa.....	19
BAB III	23
METODOLOGI PENELITIAN	23
3.1 Alat dan Bahan	23
3.1.1 Alat	23
3.1.2 Bahan	23
3.2 Persiapan Alat dan Bahan.....	23
3.3 Ekstraksi Minyak Mentah	24
3.4 Fraksinasi Ekstrak Minyak Mentah	25
3.5 Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) Fraksi Netral	25
3.6 Esterifikasi Fraksi Asam	27
3.7 Fraksinasi Hasil Esterifikasi	27
3.8 Analisa Fraksi Keton dan Monoester	28
BAB IV	29
HASIL DAN PEMBAHASAN	29

4.1 Fraksinasi Minyak Mentah	29
4.2 Esterifikasi Fraksi Asam.....	30
4.3 Pemisahan Fraksi Keton	31
4.4 Biomarka Asam Karboksilat Minyak Mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	32
4.4.1 Senyawa Karboksilat Alifatik Jatibarang, Jawa Barat.....	32
4.5 Biomarka Keton Minyak Mentah Jatibarang, Jawa Barat	40
4.5.1 Senyawa Keton Alifatik	42
4.6 Kajian Biomarka Fraksi Asam dan Keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat	48
BAB V	49
KESIMPULAN	49
5.1. Kesimpulan	49
5.2 Saran.....	49
DAFTAR PUSTAKA	51
LAMPIRAN	59
BIODATA PENULIS	60

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Cekungan Jawa Barat Utara.....	8
Gambar 2.2 Skema proses diagenesis pada Krotenoid diaromatik.....	12
Gambar 2.3 Reaksi β -oksidasi alkana oleh mikroba.....	14
Gambar 2.4 Reaksi perpanjangan asam lemak.....	15
Gambar 2.5 Reaksi pembentukan olean-13(18)-en-3-on dari diagenesis β -amirin.....	16
Gambar 2.6 Ilustrasi skema alat kromatografi gas.....	17
Gambar 2.7 Ilustrasi skema alat kromatografi lapis tipis....	19
Gambar 2.8 Skema alat kromatografi gas.....	20
Gambar 3.1 Plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP).....	24
Gambar 3.2 Skema alat kromatografi kolom.....	26
Gambar 3.3 Skema pemisahan fraksi netral dengan netral kromatografi lapis tipis.....	26
Gambar 3.4 Skema pemisahan fraksi asam sebagai ester dengan kromatografi lapis tipis.....	28
Gambar 4.1 Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan BF_3/MeOH	31
Gambar 4.2 Kromatogram ion <i>reconstructed</i> fraksi asam sebagai monoester minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	33
Gambar 4.3 Fragmentogram m/z 74 fraksi asam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	34

Gambar 4.4 Spektrum massa metil 10-metilundekanoat.....	35
Gambar 4.5 Spektrum massa metil 12-metiltridekanoat.....	35
Gambar 4.6 Spektrum massa metil dokosanoat.....	36
Gambar 4.7 Penataan ulang McLaferty gugus metil ester...	36
Gambar 4.8 Fragmentogram m/z 88 fraksi asam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	37
Gambar 4.9 Spektrum massa metil 2-metiltridekanoat.....	38
Gambar 4.10 Spektrum massa asam pristanoat.....	38
Gambar 4.11 Fragmentogram m/z 101 fraksi asam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	39
Gambar 4.12 Spektrum massa asam fitanoat.....	40
Gambar 4.13 Kromatogram Ion <i>Reconstructed</i> Fraksi Keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	41
Gambar 4.14 Fragmentogram m/z 83 fraksi keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	42
Gambar 4.15 Spektrum massa 7-sikloheksilheptan-2-on...	43
Gambar 4.16 Reaksi pembentukan siklik dari asam lemak atau alkohol menjadi alkil sikloheksana pada lingkungan geologi.....	44
Gambar 4.17 Reaksi pembentukan 2-alkanon dari alkana.	45
Gambar 4.18 Fragmentogram m/z 57 fraksi keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.....	45
Gambar 4.19 Spektrum massa 2-undekanon.....	46
Gambar 4.20 Spektrum massa 2-dodekanon.....	47
Gambar 4.21 Reaksi penataan ulang McLaferty pada 2- alkanon.....	47

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi minyak bumi berdasarkan berat jenis dan kandungan sulfur.....	5
Tabel 2.2 Karakteristik ion fragmen biomarka senyawa hidrokarbon.....	21

DAFTAR PERSAMAAN

Persamaan 2.1 Persamaan Jarak retensi (R_f).....	19
--	----

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia yang terletak di Asia bagian tenggara, dikaruniai sumber daya alam yang melimpah. Sumber daya alam merupakan faktor produksi dari alam yang digunakan untuk menyediakan barang dan jasa dalam kegiatan ekonomi (Fauzi, 2006). Sumber daya minyak dan gas tersebar di Indonesia diperkirakan mencapai 87,22 MMSTB dan 594,43 TSCF. Hal ini menjadikan Indonesia sebagai tempat berinvestasi yang menarik pada sektor minyak dan gas bumi. Dinamika industri minyak dan gas bumi yang sudah berlangsung sejak lama, menjadikan Indonesia lebih matang dalam mengembangkan kontrak dan kebijakan yang ada untuk mendukung investasi. Sumber daya minyak bumi yang tersedia sebanyak 87.22 MMSTB, cadangan sebanyak 7.76 MMSTB dan yang diproduksi sekitar 346 MMSTB. Cadangan memiliki arti bagian dari sumber daya yang berdasarkan kelayakan ekonomi ditinjau dari beberapa aspek, dimana bahan tersebut dapat ditambang (Saleh, 2011). Kebutuhan sumber daya minyak yang dibutuhkan nantinya akan melebihi cadangan yang diperkirakan dan membutuhkan waktu yang lama untuk menghasilkannya kembali.

Proses terbentuknya minyak bumi membutuhkan waktu yang lama. Hal ini dikarenakan minyak mentah yang didapatkan asal mulanya berasal dari sisa organisme seperti tumbuhan dan hewan, ataupun organisme hidup yang berasal dari laut ataupun danau seperti alga, plankton dan hewan kecil lainnya yang telah mati. Organisme yang mengandung karbohidrat dan protein tersebut mati dan terendapkan selama jutaan tahun dengan kondisi tekanan dan suhu yang tinggi serta adanya pengaruh dari bakteri anaerobik (Ceric, 2012). Setiap minyak yang dihasilkan memiliki karakteristik yang berbeda-beda, hal ini berkaitan dengan biomarka yang terkandung dari masing-masing minyak tersebut.

Biomarka merupakan fosil molekuler yaitu senyawa yang berasal dari organisme pada zaman dahulu yang terdiri dari karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Senyawa tersebut dapat mengalami perubahan gugus fungsi selama proses diagenesis maupun katagenesis, namun kerangka karbonnya masih tersimpan secara utuh sehingga bisa ditelusuri asal-usulnya. Senyawa biomarka dapat digunakan untuk menentukan organisme yang terlibat selama proses sedimentasi serta kondisi lingkungan deposisi. Sumber bahan organik dari senyawa biomarka dapat berasal dari bakteri maupun tumbuhan tingkat tinggi (Peters dan Moldowan, 1993). Biomarka dapat diperoleh salah satunya dengan menggunakan metode pemisahan McCarthy yang nantinya akan diperoleh biomarka yang berasal dari fraksi aromatik, alifatik, keton, asam, alkohol dan polar (McCarthy dan Duthie, 1962). Fraksi-fraksi yang dapat menentukan kematangan suatu minyak salah satunya fraksi asam dan keton.

Biomarka dari fraksi asam sering digunakan sebagai indikator kematangan bahan organik sehingga temperatur pada proses sedimentasi dan proses pembentukan minyak bumi dapat diketahui. Biomarka yang sering digunakan dalam menentukan kematangan diantaranya adalah asam hopanoat. Senyawa ini akan berkurang seiring dengan bertambahnya kedalaman dan kematangan suatu sampel menjadi sepasang isomer asam hopanoat dengan konfigurasi yang lebih stabil secara termodinamika (Jaffe dan Gardinali, 1990). Selain itu, keberadaan asam lemak pada minyak mentah dapat dijadikan sebagai informasi asal usul bahan organik dan lingkungan pengendapan. Asam karboksilat dengan rantai pendek C_{12-20} menunjukkan bahan organik berasal dari lingkungan laut seperti alga dan bakteri. Sedangkan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi lingkungan darat dicirikan dari asam karboksilat rantai panjang C_{20-30} yang didominasi atom C genap (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Simoneit, 1977). Pendistribusian alkanolat alifatik dengan pergeseran dari C_{10} hingga C_{30} didominasi oleh asam heksadekanoat linier, asam oktadekanoat linier, dan

dalam beberapa kasus lainnya seperti asam tetraikosanoat mengindikasikan minyak bumi berasal dari plankton atau bakteri (Oro dkk., 1967; Schneider dkk., 1970; Perry dkk., 1979). C_{25} isoprenoid mengindikasikan bahwa berasal dari arkaebakteri dengan lingkungan hipersalin (Brassell dkk., 1981).

Biomarka dari fraksi keton juga memberikan informasi kematangan suatu minyak bumi. Senyawa yang digunakan sebagai indikator kematangan secara termal suatu sedimen adalah senyawa hopanon (Burhan dkk., 2002). Senyawa keton juga bejarak retensi (Rf) fungsi sebagai indikator sumber bahan organik dan kondisi lingkungan pengendapan bahan organik (Tuo dan Li, 2005). Ditemukannya senyawa *n*-alkana-2-on tak jenuh menunjukkan bahwa secara geologi sampel tersebut berasal dari laut dan danau, bukan dari bahan yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Rieley dkk., 1991). Senyawa alkenon yang berupa metil dan etil keton C_{37} - C_{40} dengan dua, tiga, atau empat ketidakjenuhan telah ditemukan dalam sedimen baik baru ataupun purba yang berada di laut dengan salinitas tinggi, komponen ini dibentuk dari beberapa spesies alga haptofita (Lopez dkk., 2005). Senyawa *n*-alkana-2-on jenuh cukup banyak terdapat di alam seperti dalam tanah dan sedimen yang diperkirakan berasal dari oksidasi *n*-alkana oleh mikroba. Senyawa keton juga dapat ditemukan dalam bentuk aromatik sebagai I-indanon dan I-tetralon dengan rumus molekul $C_nH_{2n-10}O$. Komponen ini diidentifikasi sebagai keton bisiklik dimana gugus karbonil terletak pada cincin aromatik (Wilkes dkk., 1998).

Dengan adanya biomarka keton dan asam yang dapat memberikan informasi sumber bahan organik, lingkungan pengendapan dan kematangan, maka peneliti memilih sampel yang berasal dari cekungan Jatibarang dengan Formasi Jatibarang/Banuwati dimana pada formasi ini batuanannya memiliki karakter pengendapan pada *Early-Rift system*, dengan umur Eosen. Pada formasi ini batuan-batuan didominasi oleh endapan danau dan darat yang umumnya terdiri dari klastik berupa fanglomerate, batu pasir konglomerat, batu pasir fluvial dan

serpih. Hal ini diperkuat dengan pernyataan Noble dkk (1997) mengatakan bahwa sedikit hidrokarbon yang terperangkap pada formasi ini, hal ini membuktikan bahwa formasi ini kurang efektif sebagai batuan reservoir.

Indikasi yang ditunjukkan dari penelitian sebelumnya mendorong peneliti untuk melakukan penelitian tentang karakteristik senyawa biomarka keton dan asam dalam minyak Jatibarang, Jawa Barat untuk mengetahui kematangan minyak mentah Jatibarang secara studi biomarka

1.2 Permasalahan

Permasalahan pada penelitian ini adalah bagaimana data karakteristik senyawa biomarka keton dan asam dalam minyak Jatibarang, Jawa Barat dan bagaimana kematangan minyak mentah Jatibarang secara studi biomarka

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui data karakteristik senyawa biomarka keton dan asam dalam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat dan untuk kematangan minyak mentah Jatibarang secara studi biomarka

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini yaitu sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah Jatibarang, Jawa Barat. Komponen yang dikaji adalah biomarka fraksi asam.

1.5 Manfaat

Hasil penelitian ini diharapkan dapat dijadikan sebagai pengetahuan di bidang geokimia organik dan referensi bagi penelitian di bidang yang sama.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Mentah

2.1.1 Pengertian Minyak Mentah

Minyak mentah terbentuk dari sisa tumbuhan, hewan dan konstituen lainnya yang mati jutaan tahun yang lalu yang mengandung berbsagai macam konstituen kimia (Killops dan Killops, 2005). Minyak mentah dapat diklasifikasikan berdasarkan komposisi kimia yaitu fraksi alifatik, fraksi aromatik dan fraksi polar. Fraksi alifatik merupakan fraksi dalam minyak bumi yang mengandung senyawa rantai *n*-alkana rantai lurus, *n*-alkana bercabang, sikloheksana, *n*-alkena, *n*-alkuna. Fraksi alifatik merupakan fraksi dominan dalam minyak mentah. Fraksi aromatik merupakan fraksi yang mengandung satu atau lebih senyawa aromatik. Fraksi polar adalah fraksi minyak bumi yang mengandung atom Nitrogen, Sulfur dan Oksigen (NSO). Fraksi dengan sedikit fraksi polar dinamakan resin, sedangkan fraksi yang memiliki banyak fraksi polardinamakan *asphalten* (Eiman, 2007). Minyak bumi juga dapat dibedakan berdasarkan berat jenisnya (*API ° Gravity*) dan kandungan sulfurnya. Minyak bumi dengan molekul dan kandungan sulfur tinggi dinamakan minyak bumi berat, sedangkan minyak bumi dengan molekul dan kandungan sulfur rendah dinamakan minyak bumi ringan. Karakteristik fisik dari minyak bumi memiliki peran penting dalam penentuan harga minyak dunia karena berkaitan dengan proses konversi minyak mentah menjadi berbagai produk akhirnya (MathPro, 2011). Klasifikasi minyak bumi dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Klasifikasi minyak bumi berdasarkan berat jenis dan kandungan sulfur

Klasifikasi Minyak Mentah	<i>API ° Gravity</i>	Kandungan Sulfur
Minyak mentah berat	10-26	>1.1
Minyak mentah medium	26-35	0.5-1.1
Minyak mentah ringan	35-60	0-0.5

(Peters dan Moldowan, 1993; MathPro, 2011)

2.1.2 Proses Pembentukan Minyak bumi

Pembentukan minyak bumi diawali dengan penimbunan dan penguraian sisa makhluk hidup sehingga terjadi perubahan secara fisiokimia. Pembentukan minyak bumi disebabkan beberapa faktor diantaranya oleh aktivitas makhluk hidup selama penimbunan, batuan, tekanan, dan panas yang dinamakan degradasi (Killops dan Killops, 2005). Degradasi pada bahan organik yang terdapat pada makhluk hidup menyebabkan ikatan kimia dalam tubuh makhluk hidup lebih mudah diputus sehingga menjadi senyawa yang lebih stabil di bawah permukaan bumi. Proses degradasi pada sisa makhluk hidup tersebut diantaranya adalah diagenesis, katagenesis, dan metagenesis.

1. Diagenesis

Diagenesis terjadi pada kedalaman 1m dan kondisi suhu yang relatif rendah (50°C). Sisa makhluk hidup (biopolimer) yang tertimbun akan didegradasi oleh mikroba menghasilkan konstituen kimia yang memiliki rantai C lebih pendek. Semakin dalam pemendaman, konstituen kimia ini akan semakin mengalami kondensasi dan membentuk geopolimer atau kerogen (Tissot dan Welte, 1984).

2. Katagenesis

Katagenesis merupakan tahap evolusi sedimen pada kedalaman mencapai 1-5 km dengan kenaikan suhu dari 50° – 150° C serta kenaikan tekanan dari 300-1000 bar bahkan mencapai 1500 bar. Katagenesis menyebabkan perekahan kerogen menjadi petroleum cair yang disebut bitumen. Selain pembentukan bitumen, pada katagenesis juga terjadi reaksi penataan ulang ikatan alifatik,

pembentukan gas kondensat, dan pembentukan inti dari minyak bumi. Pertambahan panas dan tekanan pada bitumen menyebabkan bitumen berubah menjadi minyak bumi dan gas basah (*wet gas*). Pembentukan minyak bumi terhenti pada proses katagenesis (Tissot dan Welte, 1984).

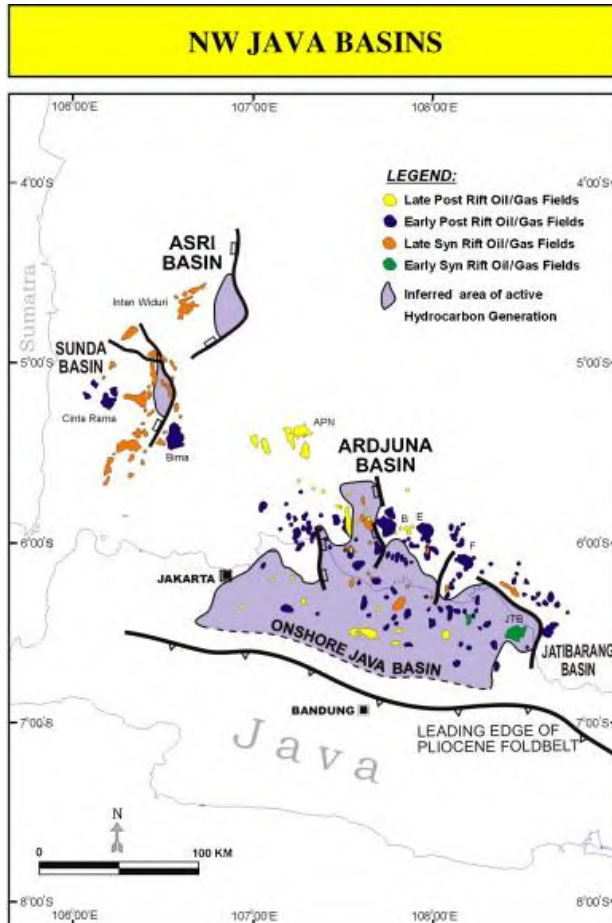
3. Metagenesis

Metagenesis merupakan tahap terakhir evolusi sedimen pada kedalaman lebih dari 6000 m dengan kondisi suhu dan temperatur yang tinggi akibat aktivitas magma dan efek hidrotermal. Bahan organik setelah katagenesis mengalami pemendaman lebih dalam namun hanya membentuk gas metana. Gas metana terbentuk karena ikatan alifatik telah diubah menjadi ikatan dengan rantai C yang lebih pendek. Proses dimana produk yang terbentuk hanya gas metana adalah metagenesis (Tissot dan Welte, 1984).

2.2 Geologi Sampel Minyak Bumi Jatibarang, Jawa Barat

Secara regional, daerah pengambilan sampel Jatibarang adalah bagian dari cekungan Jawa Barat Utara yang relatif stabil yang merupakan bagian tepi dari kontinen Sundaland, dan terbentuk akibat aktifitas rifting pada jaman Eosen. Cekungan Jawa Barat Utara terdiri dari 4 *depocenter* yaitu sub-cekungan Arjuna Utara, Tengah, Selatan dan sub-cekungan Jatibarang. *Depocenter* tersebut diisi secara dominan oleh endapan tersier dengan ketebalan di tempat terdalam mencapai lebih dari 5500 m.

Sampel berasal dari Formasi Jatibarang/Banuwati yang merupakan batuan yang diendapkan pada *Early- Rift system*, berumur Eosen dapat dilihat pada Gambar 2.1. Endapan danau dan darat mendominasi urutan batuan ini dan umumnya terdiri dari klastik berupa fanglomerate, batu pasir konglomerat, batu pasir fluvial dan serpih. Sangat sedikitnya hidrokarbon yang terperangkap pada formasi ini membuktikan bahwa formasi ini kurang efektif sebagai batuan reservoir (Noble dkk., 1997).



Gambar 2.1 Cekungan Jawa Barat Utara

2.3 Geokimia Organik

Geokimia organik merupakan ilmu yang mempelajari tentang pembentukan, komposisi serta asal usul bahan organik yang ada pada batuan dan sedimen. Ilmu geokimia organik bermula sekitar tahun 1860, yaitu setelah disusunnya ilmu geologi dan kimia organik dengan baik (Kvenvolden, 2008). Ilmu ini juga

mempelajari tentang efek humifikasi, aktifitas mikrobal serta perubahan lingkungan selama pembentukan sampel geologi (Bechtel dkk., 2013).

Geokimia organik memiliki peran penting dalam eksplorasi minyak bumi. Aplikasi dari geokimia organik yang digunakan di perusahaan adalah untuk mempelajari penyimpanan dan produksi minyak di dunia (Tocco dan Margarita, 1999). Hal tersebut dapat mengurangi resiko kegagalan dalam eksplorasi minyak bumi dan eksploitasi bahan tambang (Kvenvolden, 2008). Geokimia organik juga dapat digunakan untuk membandingkan karakter molekular sampel geologi dengan data petrografik dan untuk menjelaskan tentang kondisi ekologi dari batuan dan sedimen (Amijaya dkk., 2006).

2.4 Biomarka

Biomarka merupakan fosil molekul yaitu senyawa yang berasal dari organisme yang hidup pada zaman dahulu yang terdiri dari karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Senyawa tersebut dapat mengalami perubahan gugus fungsi selama proses diagenesis maupun katagenesis, namun kerangka karbonnya masih tersimpan secara utuh sehingga bisa ditelusuri asal-usulnya (Peters dan Moldowan, 1993)

Biomarka merupakan penanda biota yang ditemukan dalam sedimen, minyak bumi, maupun batubara. Keberadaan suatu biota dapat diketahui dari molekul atau senyawa yang mengalami proses deposisi selama proses sedimentasi. Proses deposisi dapat terjadi akibat proses biologis dari bakteri pengurai dan juga proses geologi seperti tekanan dan suhu. Senyawa biomarka dapat digunakan untuk menentukan organisme yang terlibat selama proses sedimentasi serta kondisi lingkungan deposisi (Killips dan Killips, 1993; Tissot dan Welte, 1984). Sumber bahan organik dari senyawa biomarka dapat berasal dari lipid organisme darat, laut ataupun danau yang stabil meskipun dengan adanya perubahan geologi (Brocks dan Summons, 2004).

2.4.1 Biomarka Fraksi Asam Karboksilat

Senyawa asam karboksilat alifatik banyak ditemukan pada sedimen muda ataupun sedimen tua. Asam karboksilat alifatik dibagi menjadi asam karboksilat alifatik jenuh dan tak jenuh. Distribusi asam karboksilat yang terdapat dalam minyak bumi dapat menerangkan asal-usul bahan organik fraksi asam karboksilat yang terdapat pada minyak bumi (Cranwell, 1974).

Senyawa asam karboksilat atau asam lemak meliputi asam lemak alifatik, isoprenoid, aromatik, monosiklik, dan polisiklik. Perkembangan penggunaan spektroskopi massa memberikan informasi baru tentang struktur biomarka asam dalam minyak bumi atau sedimen. Biomarka asam karboksilat dianalisa menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa sebagai metil ester melalui reaksi esterifikasi asam lemak. Fragmen ion diidentifikasi melalui puncak dasar yang spesifik pada kromatogram (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013 ; Parrish dkk., 2000).

Asam lemak alifatik diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74 dalam bentuk monoester dengan menggunakan kromatografi gas spektrometer massa, sedangkan fragmentogram m/z 88 dan m/z 101 menunjukkan isoprenoid asam karboksilat metil ester (Azevedo dkk., 1994).

Distribusi asam karboksilat alifatik dalam minyak bumi dapat berasal dari gabungan bahan organik *marine* dengan bahan organik *terrestrial* (Gaskell dkk., 1975; Simoneit, 1977). Asam karboksilat alifatik dengan rantai pendek C_{12-20} menunjukkan bahan organik berasal dari *marine* seperti alga dan bakteri dan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi *terrestrial* dicirikan dari asam karboksilat alifatik rantai panjang C_{20-30} yang didominasi atom C genap terhadap atom C ganjil (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Simoneit, 1977; Bray dan Evans, 1961). Distribusi asam karboksilat alifatik dari C_{10} hingga C_{30} yang didominasi oleh asam heksadekanoat linier [1], asam oktadekanoat linier [2], dan beberapa kasus lainnya seperti asam tetraikosanoat [3] mengindikasikan berasal dari plankton (Oro

dkk., 1967; Schneider dkk., 1970; Perry dkk., 1979). Selain itu ada juga asam karboksilat alifatik bercabang seperti C₂₅ isoprenoid [4] yang mengindikasikan sumber bahan organik berasal dari arkaebakteri dengan lingkungan hipersalin (Brassell dkk., 1981).

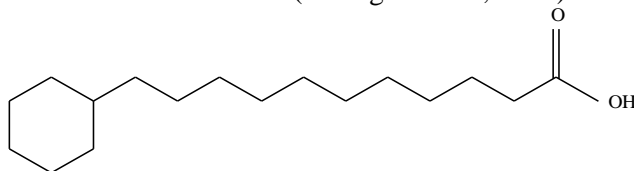
[1]

[2]

[3]

[4]

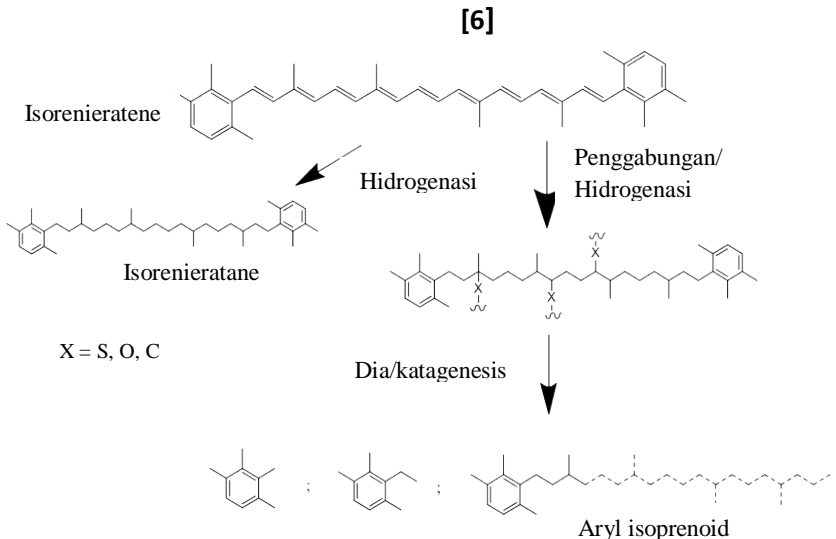
Biomarka asam karboksilat yang sering dijumpai dalam minyak bumi atau bahan fosil lainnya adalah asam sikloheksil undekanoat [5]. Keberadaan dari senyawa tersebut memberikan informasi adanya keterlibatan bakteri *Alcyclobailus spp.* Bakteri tersebut merupakan bakteri pembentuk spora, termasuk dalam bakteri termofilik-asidofilik (Rodrigues dkk., 2005).



[5]

Biomarka asam karboksilat aromatik seperti alkil benzena rantai pendek misalnya 5-toluilpentanoat [6] diketahui berasal dari oksidasi hidrokarbon monoaromatik. Alkil benzena (C₅-C₁₆)

merupakan produk dari kerogen yang terbentuk selama proses pirolisis melalui reaksi siklisasi atau aromatisasi dan diperkirakan dari turunan protein (Garcette-Lepecq dkk., 2000 ; Saputri, 2014). Biomarka alkil benzena juga dapat berasal dari mikroorganismedengan prekursor senyawa karotenoid diaromatik. Pembentukan senyawa alkil benzena berasal dari proses alterasi senyawa karotenoid sebagai hasil produk diagenesis dijelaskan pada Gambar 2.2. Senyawa karotenoid diaromatik merupakan komponen yang dapat ditemukan pada bakteri hijau belerang fotosintetik famili *Chlorobiaceae* (Summons dan Powell, 1987).



Gambar 2.2 Skema proses diagenesis pada Karotenoid diaromatik

2.4.2 Biomarka Keton

Biomarka senyawa keton terdiri dari senyawa alkanon (keton rantai lurus) baik jenuh [7] ataupun tidak jenuh [8] dan siklik keton jenuh [9]. Keberadaan senyawa keton digunakan sebagai indikator sumber dan kondisi lingkungan pengendapan bahan organik. Biomarka dari senyawa keton juga digunakan untuk mengidentifikasi batubara yang masih muda karena masih memungkinkan mengalami evolusi molekular menjadi alkana. Biomarka *n*-alkan-2-on merupakan hasil β -oksidasi alkana oleh mikroba yang banyak terdapat di tanah. Proses oksidasi berlangsung selama tahap diagenesi karena masih adanya peranan mikroba yang ditunjukkan pada Gambar 2.3 berdasarkan pengamatan Allen (Tuo dan Li, 2005; Allen dkk., 1971). Volkman dkk (1980) menjelaskan bahwa *n*-alkana-2-on jenuh cukup banyak terdapat di alam yang terjadi secara luas dalam tanah dan sedimen yang diperkirakan berasal dari oksidasi *n*-alkana oleh mikroba. Senyawa keton juga dapat ditemukan dalam bentuk aromatik sebagai I-indanon [10] dan I-tetralon [11] dengan rumus molekul $C_nH_{2n-10}O$. Komponen ini diidentifikasi sebagai keton bisiklik dimana gugus karbonil terletak pada cincin aromatik (Wilkes dkk., 1998).

[7]

[8]

[9]

[10]

[11]

Tridekan-2-on

Tridekan-2-ol

Undekan-1-ol

Undesil asetat

Gambar 2.3 Reaksi β -oksidasi alkana oleh mikroba
(Tuo dan Li, 2005; Allen dkk., 1971)

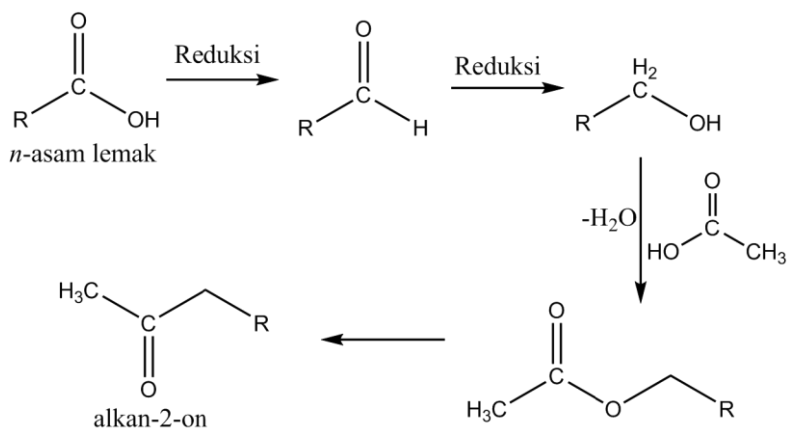
Ditemukannya senyawa *n*-alkana-2-on tak jenuh menunjukkan bahwa secara geologi sampel tersebut berasal dari laut dan danau, bukan dari bahan yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Rieley dkk., 1991). Senyawa alkenon yang berupa metil dan etil keton C₃₇-C₄₀ dengan dua, tiga, atau empat ketidakjenuhan telah ditemukan dalam sedimen baik baru ataupun purba yang berada di laut dengan salinitas tinggi, komponen ini dibentuk dari beberapa spesies alga haptofita (Lopez dkk., 2005).

Senyawa *n*-alkana-2-on dapat diperoleh dari beberapa sumber yaitu:

- Kontribusi langsung senyawa keton dari lilin pada tanaman tingkat tinggi yang mengandung serihomolog C₂₃-C₃₃ dengan didominasi jumlah C ganjil dan pucak tertinggi pada C₂₉ atau C₃₁ ditunjukkan pada Gambar 2.5
- Hasil β -oksidasi mikroba pada senyawa *n*-alkana yang sesuai dalam sedimen atau sebelum penggabungan dalam sedimen
- Dekarboksilasi pada *n*-asam lemak dan oksidasi alkohol. Seperti pemanjangan prekursor asam lemak yang sesuai dan diikuti proses dekarboksilasi menghasilkan rantai alkanon

yang lebih panjang dengan didominasi C ganjil dan konstituen utama adalah C₂₇, C₂₉ dan C₃₁. Reaksi perpanjangan asam lemak ditunjukkan pada Gambar 2.4

Selain itu, degradasi mikroba juga dapat memberikan kontribusi utama adanya senyawa *n*-alkana-2-on dalam sedimen daripada masukan langsung keton dari tanaman (Zivotic dkk., 2013).



Gambar 2.4 Reaksi perpanjangan asam lemak

Keberadaan tumbuhan darat dapat diidentifikasi oleh keberadaan biomarka keton siklik. Oleanon (olean-13(18)-en-3-on) [10] dikenali dengan fragmetogram *m/z* 205. Senyawa ini adalah turunan dari senyawa oleanan [11] yang merupakan hasil diagenesis dari β-amirin [12] yang melimpah pada tumbuhan darat (Gambar 2.5) (Burhan, 2007; Hanisch dkk., 2003).

2.5 Analisa Biomarka

Penentuan biomarka dari suatu cuplikan dapat dilakukan dengan beberapa tahapan. Pertama dilakukan pemisahan fraksi hidrokarbon dengan metode ekstraksi dan kromatografi, kemudian proses analisa dengan menggunakan kromatografi gas spektroskopi massa (Li dkk., 1995).

[12]

[11]

[10]

Gambar 2.5 Reaksi pembentukan olean-13(18)-en-3-on dari diagenesis β -amirin

2.5.1 Ekstraksi

Ekstraksi adalah penyarian zat-zat berkhasiat atau zat-zat aktif dari bagian tanaman obat, hewan dan beberapa jenis ikan termasuk biota laut. Zat-zat aktif terdapat di dalam sel, namun sel tanaman dan hewan berbeda demikian pula ketebalannya, sehingga diperlukan metode ekstraksi dengan pelarut tertentu dalam mengekstraksinya.

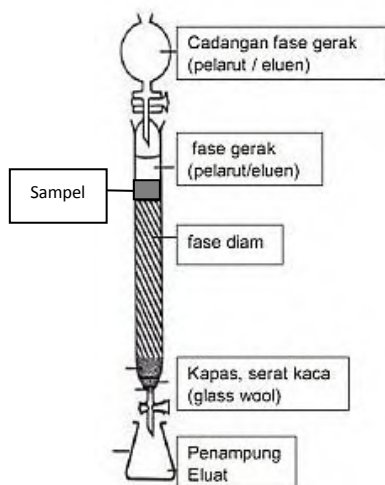
Ekstraksi ini didasarkan pada prinsip perpindahan massa komponen zat ke dalam pelarut, dimana perpindahan mulai terjadi pada lapisan antar muka kemudian berdifusi masuk ke dalam pelarut (Harborne, 1987).

2.5.2 Kromatografi Kolom

Kromatografi merupakan metode pemisahan suatu senyawa berdasarkan kepolaran. Senyawa yang memiliki kepolaran yang sama akan terbawa bersama eluen dan senyawa yang tidak polar akan tertahan. Kromatografi memiliki dua komponen utama dalam pemisahannya. Komponen pertama adalah fasa diam. Fasa

diam merupakan bagian yang menahan senyawa yang tidak larut atau terbawa bersama eluen. Fasa diam merupakan bagian yang bejarak retensi (R_f) fungsi untuk absorpsi senyawa yang kepolarannya sama dengan fasa diam yang digunakan. Komponen kedua yaitu fasa gerak. Fasa gerak merupakan bagian yang membawa senyawa dengan kepolaran yang diinginkan (Harvey, 2000). Beberapa macam pemisahan kromatografi yaitu:

Kromatografi kolom merupakan metode kromatografi padat-cair. Pada kromatografi kolom fasa diam diletakan dalam kolom kaca dan eluen dilewatkan melawan gayagravitasi (Harvey, 2000). Skema alat kromatografi kolom dapat dilihat pada Gambar 2.6



Gambar 2.6 Ilustrasi skema alat kromatografi kolom

Fasa diam yang sering digunakan dalam kromatografi kolom adalah silika gel ataupun alumina. Sedangkan fasa gerak yang digunakan sesuai pada kepolaran senyawa yang ingin dipisahkan. Contohnya untuk memisahkan senyawa yang bersifat polar maka digunakan eluen yang bersifat polar seperti etanol. Sedangkan untuk senyawa semipolar dapat menggunakan diklorometana atau

campuran eluen polar dan nonpolar dengan perbandingan tertentu (Gauglitz, 2003).

Kromatografi kolom digunakan dalam analisa biomarka pada minyak mentah karena senyawa di dalamnya merupakan senyawa kompleks. Metode pemisahan secara kromatografi kolom digunakan untuk memisahkan asam lemak bebas dari asam lemak jenis lainnya yang terdapat dalam sampel campuran lemak. Proses pemisahan kromatografi kolom dilakukan dengan kolom basah yaitu menggunakan fasa diam yang telah diimpregnasi dengan larutan KOH dalam isopropanol (IPA). Sampel tersebut dipisahkan dalam tiga fraksi besar, yaitu fraksi netral, asam dan polar. Eluen yang dipakai untuk menurunkan fraksi netral adalah dietil eter, fraksi asam dengan 2% asam format dalam dietil eter, dan fraksi polar dengan campuran $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (65:25:4). Fraksi-fraksi tersebut akan dianalisa lebih lanjut menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk mendapatkan fraksi yang diinginkan (Burhan dkk, 2002; McCarthy dan Duthie, 1962).

Metode kromatografi kolom juga digunakan untuk memisahkan senyawa biomarka dalam fraksi hidrokarbon jenuh, aromatik, dan komponen hetero (senyawa yang mengandung N, S, atau O). Fraksi hidrokarbon jenuh diturunkan dengan menggunakan eluen petroleum eter, fraksi aromatik dengan sikloheksana: CH_2Cl_2 (3:2). Dan fraksi komponen hetero dengan metanol: kloroform (1:1) (Devic dan Popovic, 2013; Strong dkk., 2012).

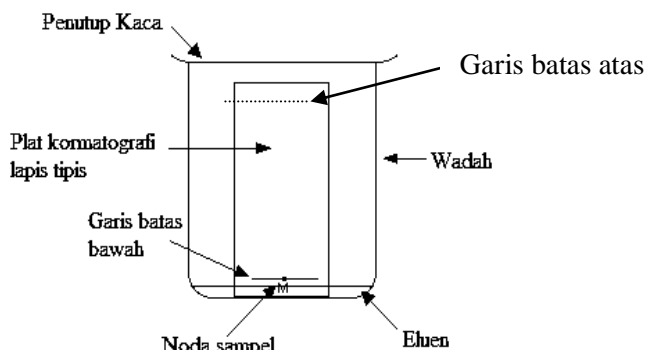
2.5.3 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis merupakan kromatografi yang banyak digunakan untuk analisa kualitatif. Fasa diam pada kromatografi lapis tipis terdistribusi sempurna pada media support seperti kaca atau plat aluminium. Sampel diletakkan pada plat bagian bawah, kemudian terbawa bersama eluen yang merupakan fasa gerak dari kromatografi lapis tipis. Prinsip kerjanya berdasarkan kepolaran dari senyawa terhadap eluen. Jarak perpindahan sampel yang terbawa eluen dibandingkan

jarak eluen pada plat disebut faktor retardasi (Jarak retensi (Rf)) yang dituliskan pada persamaan 2.1. faktor retardasi berguna dalam analisa minyak mentah untuk menentukan batas pemisahan senyawa biomarka (Christian, 2004).

$$\text{Jarak retensi (Rf)} = \frac{\text{Jarak noda yang terbawa eluen}}{\text{Jarak eluen}} \quad (2.1)$$

Fasa diam dari kromatografi lapis tipis yang paling sering digunakan yaitu silika gel, alumina, dan bubuk selulosa. Silika gel memiliki partikel yang mengandung gugus hidroksil pada permukaannya yang akan mengikat molekul yang bersifat polar. Fasa gerak atau eluen dari kromatografi lapis tipis didasarkan pada senyawa yang akan dipisahkan. Senyawa yang nonpolar biasanya menggunakan eluen n-heksana. Hasil pemisahan dari kromatografi lapis tipis dapat dideteksi dengan sinar ultraviolet untuk senyawa aromatik ataupun menggunakan reagen pewarna untuk senyawa nonfluoresen (Christian, 2004). Skema alat kromatografi dapat dilihat pada Gambar 2.7

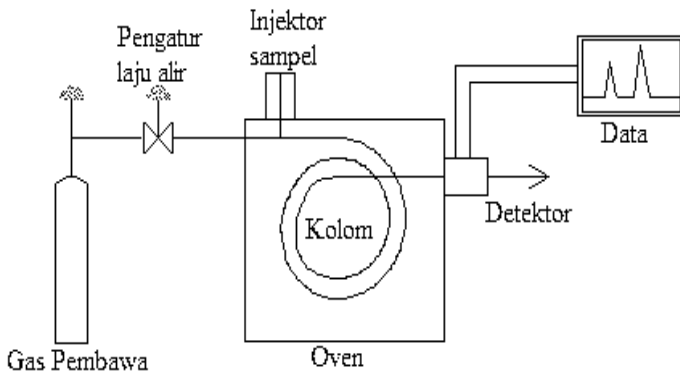


Gambar 2.7 Ilustrasi skema alat kromatografi lapis tipis

2.5.4 Kromatografi Gas – Spektrometri Massa

Kromatografi gas merupakan metode pemisahan kromatografi gas-cair. Metode ini berdasarkan pada partisi zat terlarut dalam

gas sebagai fasa gerak dan zat cair dalam fasa diam yang dilapisi oleh material padat. Fasa diam yang digunakan diletakkan dalam pipa kolom yang sangat kecil. Fasa diam yang digunakan harus bersifat inert, stabil secara termal, dan tidak bereaksi dengan cuplikan. Fasa diam yang dapat digunakan yaitu squalena untuk hidrokarbon alifatik dengan titik didih yang rendah. Sedangkan fasa gerak merupakan senyawa yang bergerak bersama gas pembawa dan dideteksi oleh detektor (Gauglitz, 2003). Skema alat kromatografi gas dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Skema alat kromatografi gas

Spektrometer massa merupakan instrumen yang digunakan untuk mengubah atom atau molekul menjadi fragmen yang bermuatan dengan adanya pengaruh medan listrik dan medan magnet. Alat tersebut dirancang dengan menggunakan perbedaan pada rasio perubahan massa (m/z) untuk memisahkan fragmen yang satu dengan yang lainnya untuk mengetahui struktur molekul. Molekul mempunyai pola fragmentasi yang khas yang dapat memberikan informasi secara struktural dari komponen yang diidentifikasi. Penggunaan spektrometri massa sebagai detektor dari kromatografi gas menjadi sangat berguna untuk membantu menentukan karakteristik komponen yang terpisah.

Secara umum proses yang terjadi dalam spektrometer massa meliputi perubahan gas menjadi fase ion, memisahkan ion dalam suatu ruang atau waktu berdasarkan perbandingan massa terhadap perubahannya (m/z) serta pengukuran jumlah ion dari masing-masing perbandingan massa terhadap perubahannya (m/z) (Tissue, 2013).

Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) banyak digunakan untuk analisis senyawa biomarka baik pada sedimen, minyak, batubara serta endapan bahan organik lain. Fragmentogram fraksi keton pada sampel batubara yang diteliti oleh Tuo dan Li (2005) dianalisis menggunakan ion fragmen m/z 59 atau 58 untuk senyawa n-alkan-2-on, m/z 72 untuk senyawa n-alkan-3-on dan m/z 86 untuk n-alkan-4-on. Senyawa isoprenoid metil keton pada sampel sedimen dapat dianalisis menggunakan puncak dasar pada m/z 58, sedangkan senyawa keton terpen trisiklik dapat dianalisis pada fragmen ion m/z 191 (Azevedo dkk., 2001). Senyawa keton hopan yang banyak terdapat dalam sedimen juga dapat dianalisis pada puncak dasar m/z 191 (Burhan dkk., 2002) dan senyawa β -amirenon sebagai penanda asal usul bahan organik dari tumbuhan dapat dianalisis pada puncak dasar m/z 204 (Stefanova dkk., 2008).

Berikut adalah data karakteristik ion fragmen biomarka senyawa hidrokarbon

Tabel 2.2 Karakteristik ion fragmen biomarka senyawa hidrokarbon

Senyawa Hidrokarbon	Ion Fragmen m/z
Simonelit	237
Retene	219
Fridelin	69
Amyron	218
Hopana dan hopanon	191
n-alkana	85
n-alkan-2-on	57

Senyawa Hidrokarbon	Ion Fragmen m/z
Kadinan	369
Nonakosan-10-on	155
n-Alkohol	111
Perilen	252
Metil Ester	74
Fenantren	223
<i>n</i> -alkan-3-on	72
<i>n</i> -alkan-4-on	86
Sikloheksana dan sikloheksil keton	83

(Peters dkk., 2005; Tuo dan Li, 2005; Dong dkk., 1993; Azevedo dkk., 2001; Philp, 1985)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan yaitu seperangkat alat soxhlet, kolom kromatografi, kolom tulip, chamber, plat KLT, lampu UV 256 nm, *vacuum rotary evaporator*, pipet pasteur, *molecular sieve*, beaker gelas, erlenmeyer, gelas piala, gelas ukur, cawan, spatula, botol vial, neraca analitik, oven, *chamber* Kromatografi Lapis Tipis (KLT), dan Kromatografi Gas Spektroskopi Massa (KGSM).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan yaitu sampel minyak mentah Jatibarang, diklorometana (DCM), aseton, methanol, n-heksan, akuabides, etil asetat (EA), *seasand*, dietil eter, KOH, isopropanol (IPA), gas N₂, serbuk Cu, silika gel, kapas, piridin, asetat anhidrat, BF₃, asam format, cellite, kloroform, 1,2,5,6-dibenzaantrrsena, Lupenon, Lupeol, metil stearat, metil ftalat, 1,2,4,5-fenil-metil-tetrakarboksilat

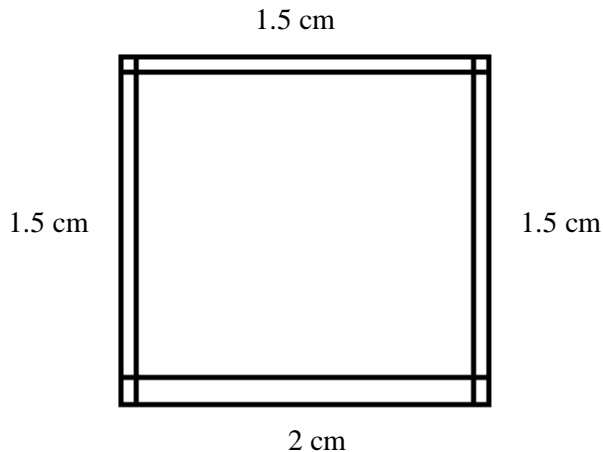
3.2 Persiapan Alat dan Bahan

Semua peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dikondisikan dalam keadaan geokimia

- Peralatan kaca dikondisikan dalam keadaan geokimia untuk menghindari kontaminasi oleh lemak. Peralatan kaca seperti beaker gelas, gelas ukur, peralatan soxhlet, botol vial dicuci dengan air hingga bersi kemudian dibilas menggunakan aseton lalu diklorometana dan dikeringkan. Peralatan yang sudah dikondisikan secara geokimia disimpan dengan cara dibungkus aluminium foil. Sedangkan untuk pipet Pasteur dicuci menggunakan kloroform dengan cara soxhlet selama 48 jam.
- Bahan yang digunakan seperti kapas, *seasand*, dan *cellite* juga dikondisikan secara geokimia dengan cara soxhlet selama 48

jam menggunakan pelarut kloroform. Soxhlet dilakukan dengan cara masing-masing bahan dimasukkan dalam seperangkat alat soxhlet, lalu labu bulat diisi dengan kloroform dan dibiarkan selama 48 jam dengan diberi panas 60°C.

- Pelarut yang digunakan seperti, *n*-heksana, aseton, diklorometana, methnol, kloroform, dan etil asetat didestilasi sesuai dengan titik didihnya dan selama proses distilasi digunakan *molecular sieve* sebagai penyerap molekul air.
- Plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) yang digunakan pada penelitian ini dicuci dengan etil asetat dalam *chamber*. Setelah elusi selesai hingga tanda batas, plat KLTP dikeluarkan dari *chamber* dan dibiarkan kering pada suhu kamar, kemudian diaktifkan dalam oven bersuhu 105-110°C selama 2 jam. Masing-masing sisi dari plat KLTP diberi garis dengan jarak tertentu seperti Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP)

3.3 Ekstraksi Minyak Mentah

Sampel minyak mentah dituangkan ke beaker gelas dan ditambahkan *n*-heksan sebanyak 50 mL lalu dimasukkan ke

tabung falcon untuk dilakukan *sentrifuge*. Maltene ditampung dalam beaker gelas dan aspaltene yang didapat dilarutkan dengan kloroform terlebih dahulu kemudian ditampung dalam botol vial. Selanjutnya dilakukan evaporasi menggunakan *vacuum rotary evaporator* untuk menghilangkan pelarut. Aspaltene dan Maltene ditimbang untuk mengetahui persentase yang dihasilkan.

3.4 Fraksinasi Ekstrak Minyak Mentah

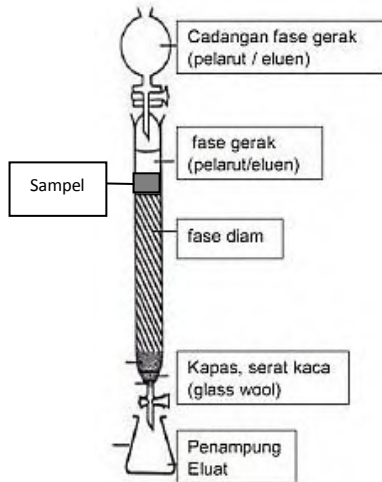
Fraksinasi minyak mentah dari Jatibarang dilakukan dengan metode kromatografi kolom. Kromatografi kolom disiapkan terlebih dahulu seperti berikut: Padatan KOH ditimbang sebanyak 0.6 mg (untuk sampel 1 gram) dilarutkan dalam 150 mL isopropanol di dalam labu evaporator. Silika gel (Merck TA1361234 70-230 mesh ASTM) sebanyak 70 g ditambahkan pada larutan KOH dalam isopropanol sampai homogen. Hasil campuran silika gel dimasukkan dalam kolom dan dialiri dengan dietil eter beberapa kali untuk mencuci kelebihan IPA. Skema alat kromatografi kolom dapat dilihat pada Gambar 3.2. minyak mentah dituangkan ke dalam kolom kromatografi yang berisi silika gel-KOH-isopropanol.

Hasil yang didapatkan dari kolom kromatografi adalah fraksi netral yang dielusi menggunakan dietil eter, fraksi asam dengan campuran dietil eter : asam format sebanyak 98:2, dan fraksi polar dengan campuran kloroform : metanol : akuabides sebanyak 65 : 25 : 4. Masing-masing hasil fraksi tersebut dievaporasi menggunakan *vacuum rotary evaporator* hingga pelarutnya hilang.

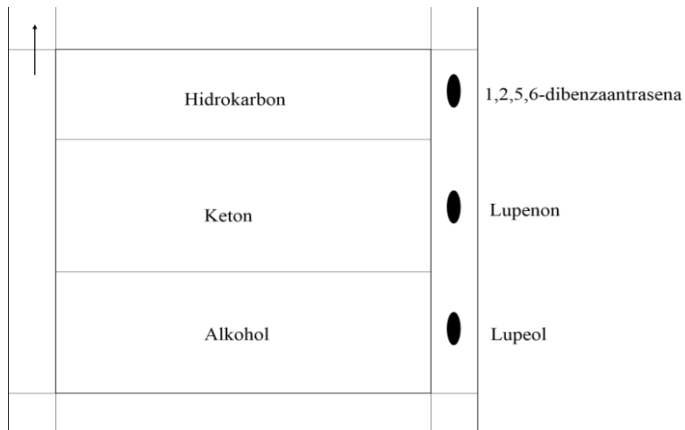
3.5 Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) Fraksi Netral

Fraksi Netral ditimbang sebanyak 40 mg untuk dilakukan Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP). Fraksi netral dilarutkan dengan diklorometana hingga larut, lalu ditotolkan di sisi yang berjarak 2 cm di plat KLTP. Plat KLTP dielusi dalam *chamber* yang berisi diklorometana sebanyak 40 mL.

Hasil yang didapat dari Kromatografi Lapis Tipis Preparatif ini adalah Fraksi Hidrokarbon, Fraksi Keton dan Fraksi Alkohol. Skema pemisahan fraksi netral pada kromatografi lapis tipis dapat dilihat pada Gambar 3.3



Gambar 3.2 Ilustrasi skema alat kromatografi kolom



Gambar 3.3 Skema pemisahan fraksi netral kromatografi lapis tipis

Penentuan fraksi hidrokarbon dilakukan dengan menggunakan senyawa pembanding yakni 1,2,5,6-dibenzantrssena dengan jarak retensi (Rf) 1,0-0,8, Fraksi keton menggunakan senyawa pembanding Lupenon dengan Jarak retensi (Rf) 0,8-0,5 dan fraksi alkohol menggunakan senyawa pembanding Lupeol dengan Jarak retensi (Rf) 0.5-0.05.

3.6 Esterifikasi Fraksi Asam

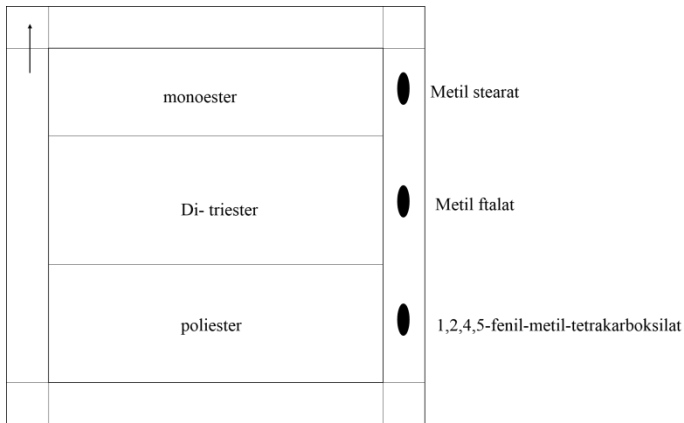
Fraksi asam hasil dari fraksinasi minyak mentah sebanyak 12 mg ditambahkan dengan BF_3/MeOH sebanyak 1 mL. Campuran dibiarkan bereaksi selama 12 jam pada suhu kamar. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas N_2 sehingga sampel diperoleh dalam keadaan kering.

3.7 Fraksinasi Hasil Esterifikasi

Fraksi asam sebanyak 7 mg yang diperoleh, dilakukan reaksi esterifikasidengan cara dilarutkan dalam diklorometana dan dioleskan ke plat KLT yang sebelumnya sudah dicuci dengan etil asetat dan dioven selama 2 jam dengan suhu 110°C . Setelah dioleskan, ditunggu hingga kering, lalu dielusi dengan diklorometana di dalam *chamber*.

Hasil yang didapat dari Kromatografi Lapis Tipis Preparatif ini adalah Fraksi monoester, Fraksi di/triester dan Fraksi poliester. Skema pemisahan fraksi asam pada kromatografi lapis tipis dapat dilihat pada Gambar 3.4

Penentuan fraksi monoester dilakukan dengan menggunakan senyawa pembanding yakni metil stearat dengan jarak retensi (Rf) 0,9-0,5, fraksi di/triester menggunakan senyawa pembanding yakni metil ftalat dengan jarak retensi (Rf) 0,5-0,25 dan fraksi poliester menggunakan senyawa pembanding yakni 1,2,4,5-fenil-metil-tetrakarboksilat dengan jarak retensi (Rf) 0,25-0,05.



Gambar 3.4 Skema pemisahan fraksi asam sebagai ester dengan kromatografi lapis tipis

3.8 Analisa Fraksi Keton dan Monoester

Fraksi monoester dan keton hasil fraksinasi dengan metode kromatografi lapis tipis dianalisa dengan menggunakan kromatografi gas spektroskopi massa Agilent 19091S-433. Kromatografi gas menggunakan kolom HP-5MS yang memiliki ukuran $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, 70 Ev dengan kisaran massa 50-550 Da. Gas pembawa yang digunakan yaitu Helium. Kondisi operasi yang digunakan adalah suhu awal 40°C (ditahan selama 2 menit) dan suhu dinaikkan $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ hingga 100°C lalu suhu dinaikkan $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ hingga 300°C dan ditahan selama 20 menit.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Fraksinasi Minyak Mentah

Biomarka minyak mentah Jatibarang dianalisa menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Minyak mentah dipisahkan berdasarkan kepolaritasan dengan dietil eter. Pemilihan dietil eter sebagai pelarut untuk sampel minyak mentah tersebut dikarenakan dietil eter merupakan pelarut non polar yang paling baik melarutkan minyak mentah tersebut dibandingkan dengan pelarut lain seperti kloroform dan diklorometana. Fraksinasi minyak mentah dilakukan dengan metode Mc Carthy dan Duthie (1962), yaitu dengan kromatografi kolom silika gel yang telah dijenuhkan dengan KOH dalam isopropanol. Silika gel yang bersifat polar digunakan sebagai penjerap di kolom karena mempunyai luas permukaan yang cukup besar dengan aktifitas kimia kecil. KOH-isopropanol digunakan untuk menciptakan suasana basa agar fraksi asam yang terdapat dalam minyak mentah dapat terikat, sedangkan isopropanol bejarak retensi (R_f) fungsi sebagai pelarut dari KOH yang berupa butiran padat berwarna putih.

Elusi pertama menggunakan eluen dietil eter untuk menurunkan fraksi netral dan dihentikan setelah eluat yang turun bening. Hal ini juga dapat dimonitoring dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) sampai noda eluat yang turun tidak menimbulkan noda yang warnanya sama dengan noda eluen yang digunakan, yang mana hal ini menunjukkan bahwa fraksi yang diinginkan sudah turun semua. Fraksi netral yang didapatkan berwarna coklat kekuningan yang semakin memudar seiring dengan bertambahnya pelarut.

Elusi kedua dilakukan dengan menggunakan pelarut 2% asam format dalam dietil eter dengan perbandingan dietil eter : asam format sebanyak 98 : 2 untuk menurunkan fraksi asam. Fraksi asam yang semula terikat pada basa, yaitu KOH membentuk garam kalium karboksilat (RCOOK). Garam yang terbentuk

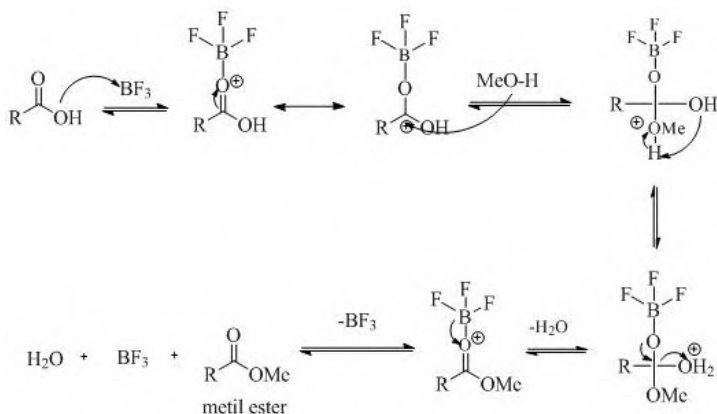
tersebut tidak dapat larut dalam dietil eter sehingga tidak akan ikut turun saat elusi dengan dietil eter untuk penurunan fraksi netral. Gugus $[-OK]$ pada garam yang terbentuk dapat dikembalikan menjadi gugus $-OH$ dengan adanya asam format sebagai donor H^+ sehingga dapat diturunkan. Ion K^+ pada garam kalium karboksilat diganti dengan ion H^+ dari asam format (McCarthy dan Duthie, 1962). Fraksi asam yang diperoleh berwarna kuning bening yang semakin memudar dengan bertambahnya pelarut dan elusi dihentikan sampai eluat yang didapatkan bening atau juga dapat dimonitoring menggunakan KLT.

Elusi ketiga yaitu untuk menurunkan fraksi polar. Eluen yang digunakan yaitu campuran kloroform:metanol:air (65:25:4). Fraksi polar yang semula terjerap pada silika gel karena kesamaan sifat kepolaran dapat diturunkan dengan eluen tersebut. Fraksi polar yang didapatkan berwarna coklat bening dan berhentinya proses elusi ditandai dengan beningnya eluat atau juga dapat dimonitoring menggunakan KLT seperti yang dilakukan pada kedua fraksi sebelumnya.

Fraksi-fraksi yang diperoleh dikeringkan dengan evaporasi. Fraksi netral sampel Jatibarang yang diperoleh 937.4 mg (89%), fraksi asam sebanyak 8.8 mg (0.835%) dan fraksi polar sebanyak 46.9 mg (4.452%).

4.2 Esterifikasi Fraksi Asam

Fraksi asam sebanyak 4,4 mg dari sampel Jatibarang ditambahkan $BF_3/MeOH$ 1 mL. Reaksi dibiarkan selama 12 jam pada suhu kamar agar seluruh asam lemak bereaksi membentuk ester (Carey, 2000). Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan $BF_3/MeOH$ (Boon dkk., 1975) dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan BF_3/MeOH

Pemisahan senyawa monoester, di-triester dan poliester dilakukan dengan metode KLT preparatif menggunakan eluen n-heksana : etil asetat (1 : 1, v/v). Fraksi monoester diperoleh berdasarkan senyawa pembanding metil stearat dengan (Rf) 0.9-0.5, fraksi di- triester menggunakan metil ftalat dengan (Rf) 0.5-0.25, dan fraksi poliester menggunakan 1,2,4,5-fenil-metil-tetrakarboxilat dengan (Rf) 0.25-0.05 (Saputri, 2014). Hasil fraksi monoester Jatibarang diperoleh 1.1 mg (25%), fraksi diester dan triester 0.2 mg (4.54%) dan fraksi poliester sebesar 0.2 mg (4.54%).

4.3 Pemisahan Fraksi Keton

Hasil KLTP dari fraksi netral dengan menggunakan pelarut diklorometana adalah fraksi hidrokarbon, keton dan alkohol. Fraksi hidrokarbon diperoleh berdasarkan senyawa pembanding 1, 2, 5, 6-dibenzaantrasena dengan jarak retensi (Rf) 1,0-0,8, fraksi keton menggunakan Lupenon dengan Jarak retensi (Rf) 0,8-0,5 dan fraksi alkohol menggunakan Lupenol dengan Jarak retensi (Rf) 0,5-0,05.

4.4 Biomarka Asam Karboksilat Minyak Mentah Jatibarang, Jawa Barat

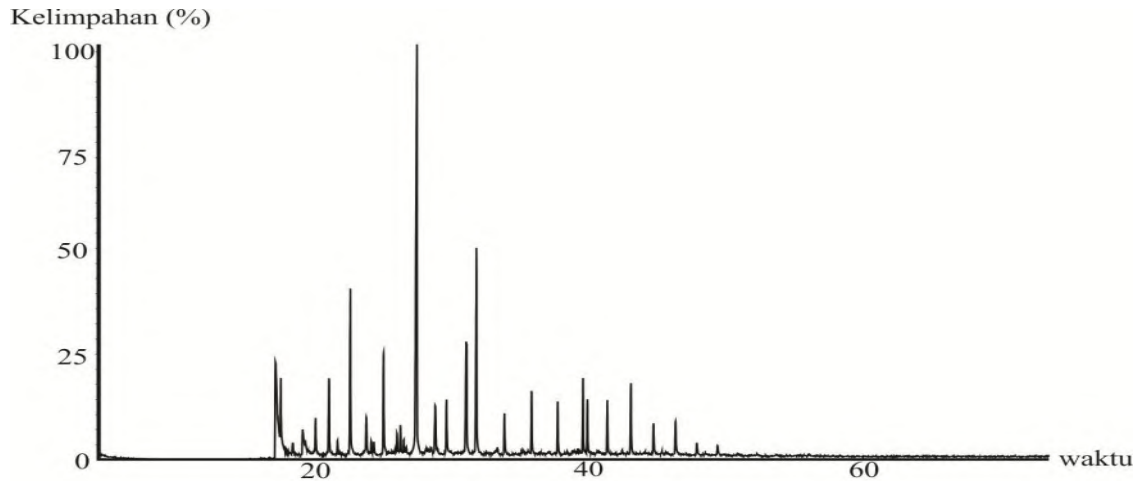
Biomarka asam karboksilat merupakan kelompok senyawa yang dapat memberikan informasi mengenai kajian geokimia organik pada sedimen dan minyak bumi, yang keberadaannya dapat dihubungkan dengan terjadinya pemasukan dari bahan organik pada tahap diagenesis awal (Shoji dkk., 1985).

Biomarka asam karboksilat dalam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat diidentifikasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa ((KG-SM) sebagai metil ester. Hasil identifikasi tersebut berupa kromatogram *Reconstructed* atau *Reconstructed Ion Chromatography* (RIC) yang menunjukkan komponen senyawa penyusun fraksi asam minyak mentah tersebut, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.2.

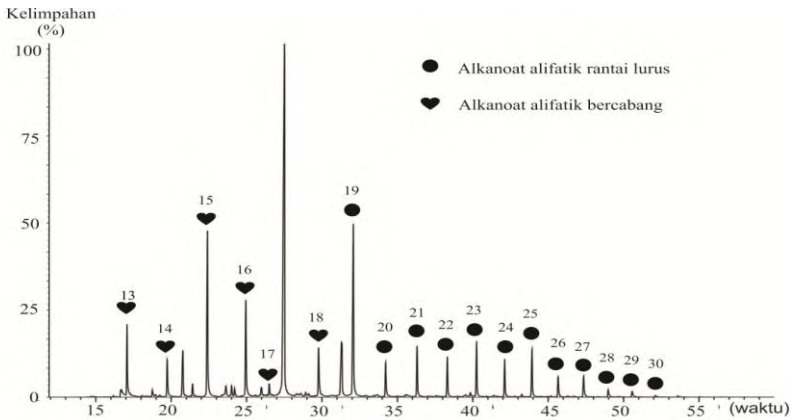
4.4.1 Senyawa Karboksilat Alifatik Jatibarang, Jawa Barat

Senyawa karboksilat alifatik berupa alkanoat rantai lurus dan alkanoat bercabang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74 (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013) dapat dilihat pada Gambar 4.3.

Biomarka asam n -alkanoat dengan fragmentogram m/z 74 ditemukan 2 macam bentuk alkanoat alifatik, yakni alkanoat alifatik bercabang dengan ion molekul 214 (C_{13}) hingga ion molekul 284 (C_{18}) dan alkanoat alifatik rantai lurus dengan ion molekul 312 (C_{20}) hingga ion molekul 452 (C_{30}). Senyawa metil 10-metilundekanoat (C_{13}) [13] mempunyai ion molekul sebesar 214, dengan ion fragmen m/z 74, 87, 101, 115, 143 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan pelepasan gugus-gugus (CH_2^+) dan pada senyawa ini pula menunjukkan ion fragmen m/z [$M^+ - 43$] yang tinggi dibandingkan dengan ion fragmen [M^+]. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat percabangan di ujung rantai karbon (-iso). Fragmen tersebut lebih stabil saat kehilangan gugus -iso dibandingkan fragmen [M^+] (Matsuda dan Koyama, 1977).



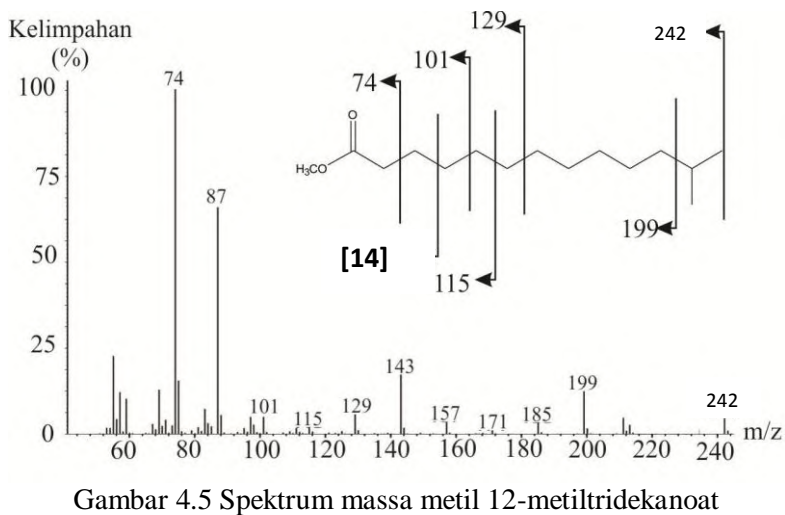
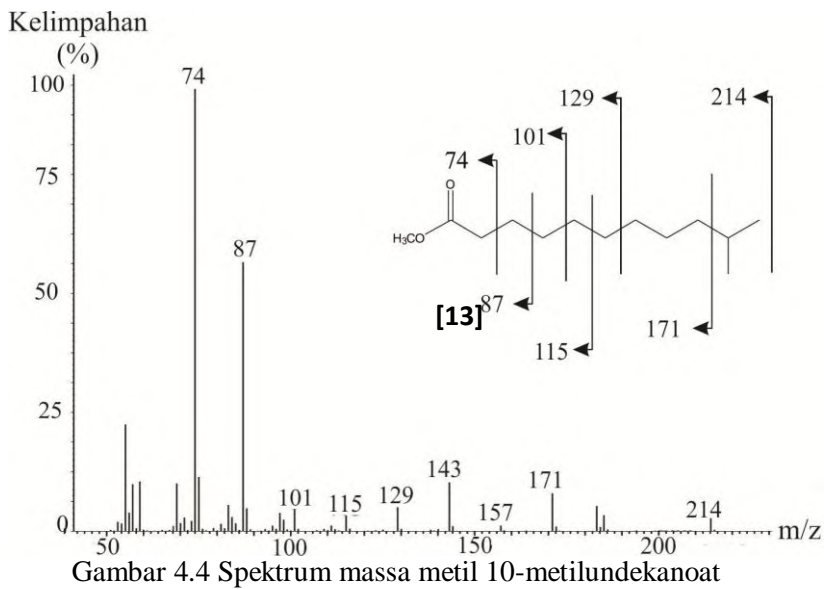
Gambar 4.2 Kromatogram ion *reconstructed* fraksi asam sebagai monoester minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat dengan menggunakan kolom HP-5MS. Gas pembawa yang digunakan yaitu He. Kondisioperasi yang digunakan adalah suhu awal 40°C (ditahan selama 2 menit) dan suhu dinaikkan 10°C/menit hingga 100°C lalu suhu dinaikkan 4°C/menit hingga 300°C dan ditahan selama 20 menit.

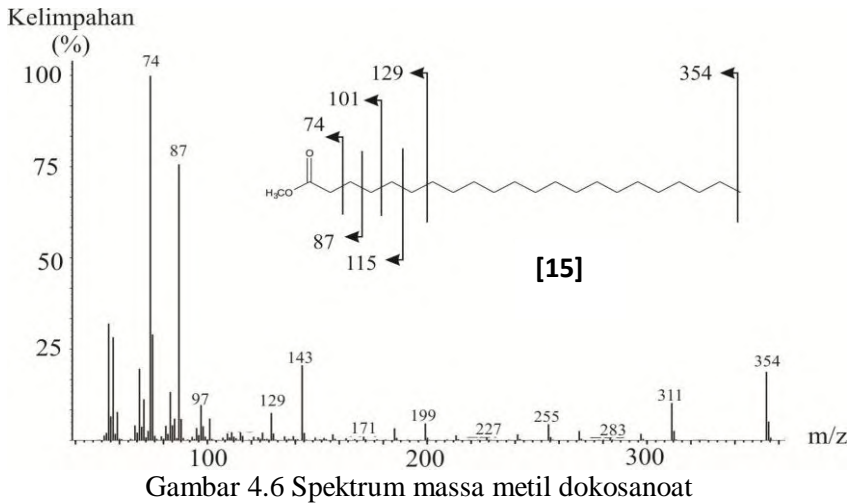


Gambar 4.3 Fragmentogram m/z 74 fraksi asam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat

Gambar 4.4 dan 4.5 menunjukkan spektrum massa dari alkanoat alifatik bercabang. Gambar 4.5 merupakan senyawa metil 12-metiltridekanoat, dimana pada senyawa ini pada puncak 199 $[M^+ - 43]$ lebih tinggi dibandingkan dengan 242 $[M^+]$ yang menunjukkan adanya cabang di C_{12} . Alkanoat alifatik bercabang pada C_{14} - C_{18} menunjukkan bahwa sumber bahan organik diperkirakan berasal dari bakteri (Perry dkk., 1979 ; Brinis dkk., 2004).

Gambar 4.6 merupakan spektrum massa dari senyawa metil dokosanoat dengan $[M^+]$ 354 yang termasuk dalam senyawa alkanoat alifatik rantai lurus, karena adanya fragmen m/z 74 (sebagai puncak dasar), 87, 101, 115, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan pelepasan gugus-gugus $(CH_2)^+$, serta penambahan 15 satuan di ujung rantai akibat terlepasnya gugus $(CH_3)^+$.





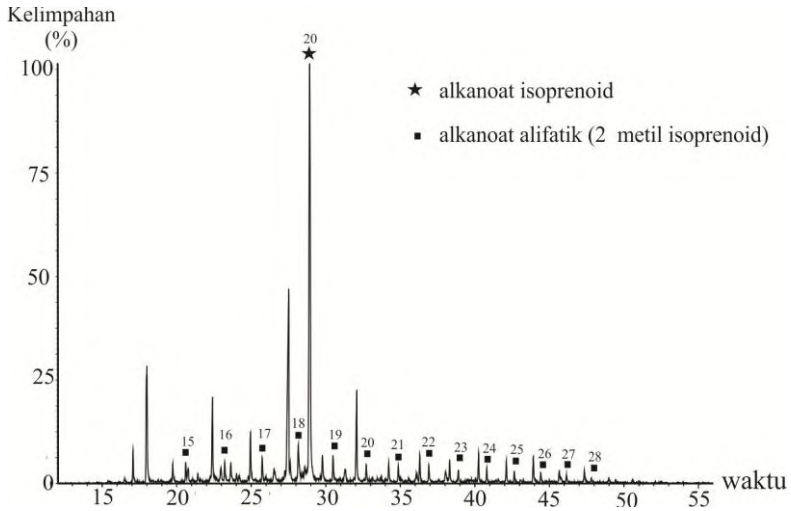
Gambar 4.6 Spektrum massa metil dokosanoat

Puncak dasar ion fragmen m/z 74 pada alkanoat alifatik merupakan pemecahan- α dan penataan ulang McLaferty gugus metil ester (Gambar 4.7) (Pavia dkk., 2009).



Gambar 4.7 Penataan ulang McLaferty gugus metil ester

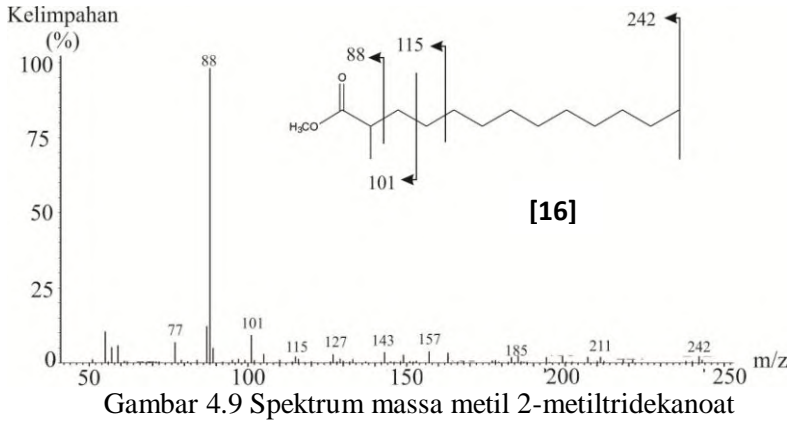
Senyawa alkanoat rantai lurus yang diidentifikasi yaitu asam karboksilat rantai panjang dengan rantai karbon dari n - C_{18} sampai n - C_{29} . Pada Gambar 4.3 alkanoat alifatik rantai lurus terlihat bahwasanya kelimpahan rantai karbon ganjil lebih dominan daripada karbon genap, sedangkan dalam asam karboksilat dikurangi 1 karbon $-(CH_3)$ agar menjadi asam karboksilat, sehingga menjadi C_{18} - C_{29} dan yang melimpah adalah karbon genap dalam asam karboksilat. Informasi ini menunjukkan bahwa sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013).



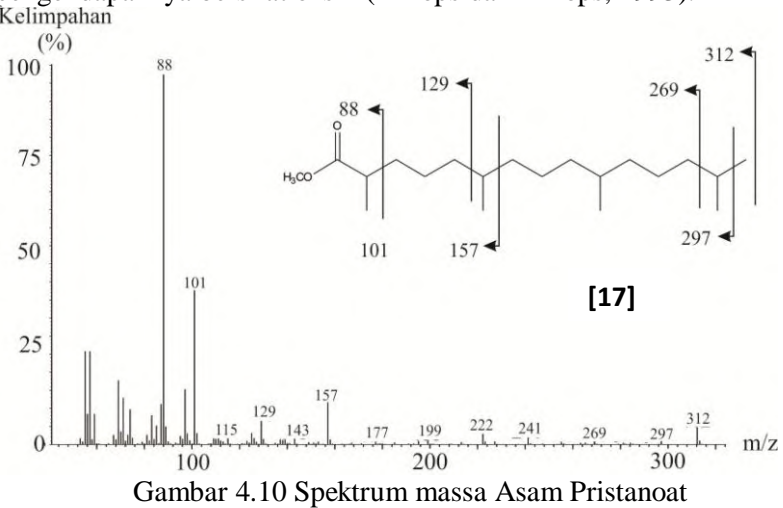
Gambar 4.8 Fragmentogram m/z 88 fraksi asam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat

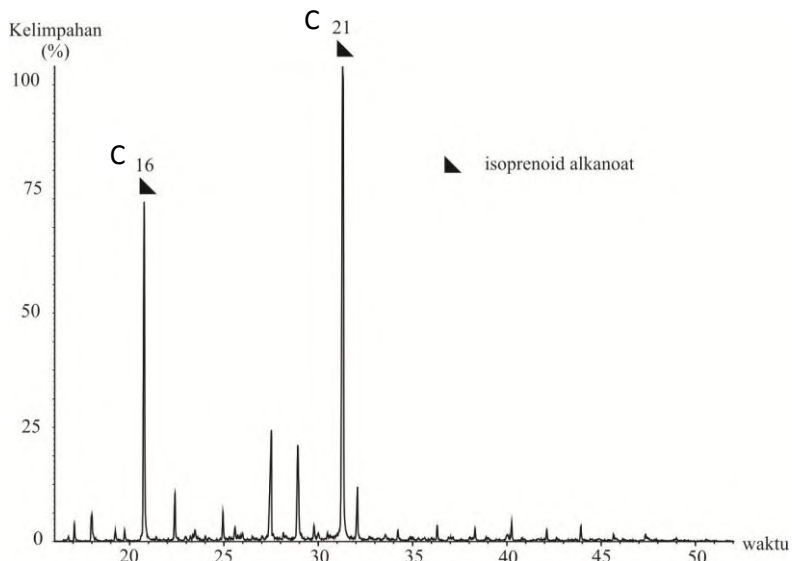
Gambar 4.8 menunjukkan bahwasanya pada fraksi asam ditemukan adanya senyawa -iso metil ester dan isoprenoid dari C_{15} hingga C_{28} dalam metil ester sedangkan dalam asam karboksilat dari C_{14} - C_{27} . Asam karboksilat bercabang (-iso) diidentifikasi dari C_{14} - C_{27} , sedangkan untuk C_{13-17} menunjukkan informasi bahwasanya sumber bahan organiknya berasal dari bakteri (Perry dkk., 1979; Volkman dkk., 1980; Goosens dkk., 1986; Brinis dkk., 2004). Asam karboksilat bercabang (-iso) C_{26-35} menunjukkan bahwasanya sumber bahan organik berasal dari tanaman air atau mikroba (Cranwell, 1983).

Gambar 4.9 merupakan spektrum massa dari metil 2-metiltridekanoat [16] (C_{15} dalam metil ester), jika dalam asam menjadi C_{14} . Alkanoid alifatik bercabang pada C_{14} - C_{18} menunjukkan bahwa sumber bahan organik yang diperkirakan berasal dari bakteri (Perry dkk., 1979; Brinis dkk., 2004).



Pada fragmentogram m/z 88 menunjukkan adanya fragmen ion m/z 88 dengan $[M^+]$ 312 dan diperkirakan merupakan senyawa metil 2, 6, 10, 14-tetrametilpentadekanoat (isoprenoid) atau dapat juga disebut sebagai asam pristanoat [17] (Gambar 4.10). Informasi ini menunjukkan bahwasanya lingkungan pengendapannya bersifat oksik (Killops dan Killops, 1993).

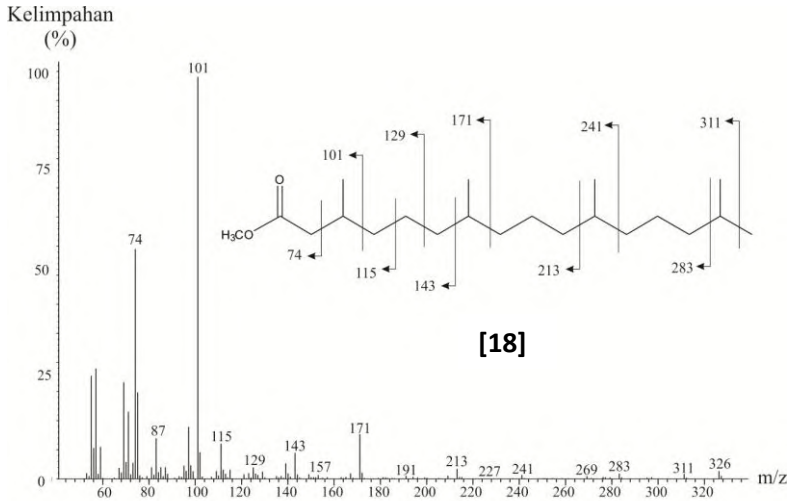




Gambar 4.11 fragmentogram m/z 101 fraksi asam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat.

Gambar 4.11 menunjukkan fragmentogram m/z 101, dimana kelimpahan yang paling tinggi ialah C_{21} metil ester atau C_{20} (asam phitanoat) [18] (Gambar 4.12) dengan ion fragmen m/z 101 (base peak) dan $[M^+]$ 326. Asam phitanoat memberikan informasi bahwasanya lingkungan pengendapan yang terjadi adalah anoksik (reduksi) (Killops dan Killops, 1993).

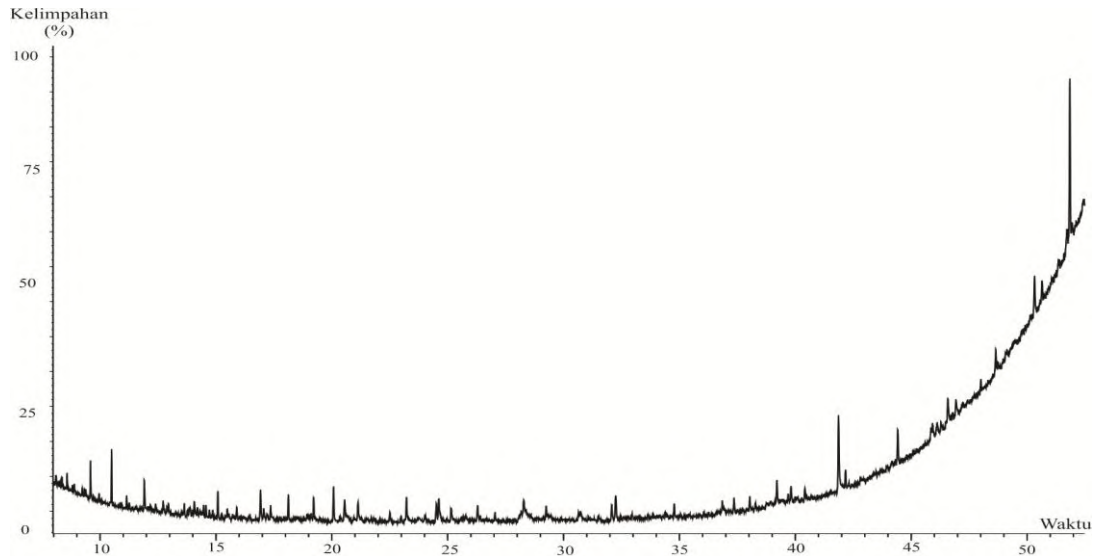
Kelimpahan antara asam pristanoat dan asam fitanoat lebih dominan asam fitanoat, dimana hal ini memberikan informasi bahwasanya lingkungan pengendapan yang terjadi adalah anoksik (reduksi) (Killops dan Killops, 1993).



Gambar 4.12 Spektrum massa asam fitanoat

4.5 Biomarka Keton Minyak Mentah Jatibarang, Jawa Barat

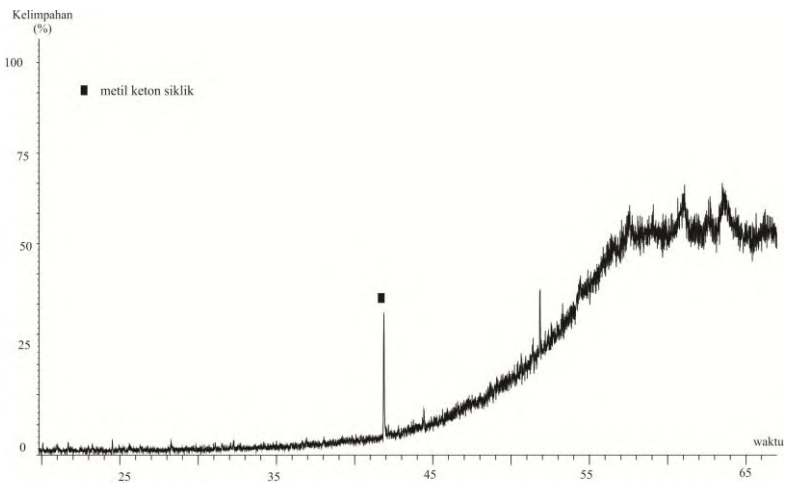
Biomarka keton dalam minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat diidentifikasi dengan menggunakan Kromatografi Gas Spektroskopi Massa (KG-MS). Hasil identifikasi tersebut berupa kromatogram ion *Reconstructed* atau *Reconstructed Ion Chromatogram (RIC)* yang menunjukkan komponen senyawa penyusun keton secara keseluruhan, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.1



Gambar 4.13 Kromatogram Ion *Reconstructed* Fraksi Keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat dengan kondisi operasi yang digunakan adalah suhu awal 40°C (ditahan selama 2 menit) dan suhu dinaikkan 10°C/menit hingga 100°C lalu suhu dinaikkan 4°C/menit hingga 300°C dan ditahan selama 20 menit.

4.5.1 Senyawa Keton Alifatik

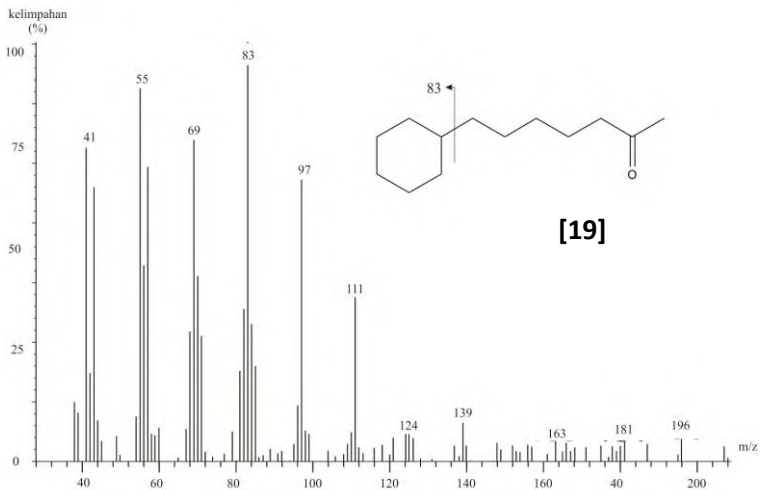
Keberadaan senyawa sikloheksil keton pada fraksi keton minyak mentah Jatibarang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 83 yang merupakan puncak dasar dari senyawa siklik enam (Dong dkk., 1993). Puncak ini teridentifikasi sebagai akibat lepasnya rantai samping pada senyawa siklik sehingga meninggalkan fragmen sikloheksil $(C_6H_{11})^+$. Fragmentogram m/z 83 pada fraksi keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Fragmentogram m/z 83 fraksi keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat

Spektrum massa pada senyawa sikloheksil keton memiliki puncak tertinggi pada m/z 83. Dari puncak tersebut selanjutnya terjadi penurunan intensitas puncak secara linear pada m/z 97, 111, 125, 139 dan seterusnya dengan penambahan nilai sebesar 14 yang merupakan perpanjangan rantai berupa gugus metilen $(-CH_2-)$. Berikut spektrum massa senyawa sikloheksil keton dapat dilihat pada Gambar 4.15.

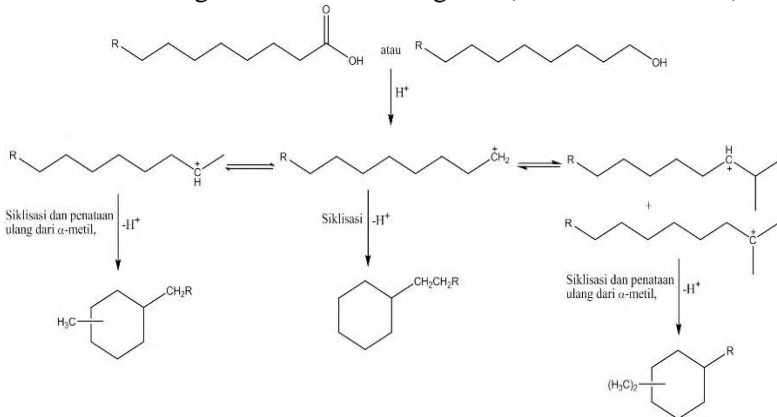
Interpretasi spektrum massa fraksi keton Gambar 4.15 menunjukkan puncak tertinggi pada m/z 83 yang merupakan ciri khas dari spektrum massa senyawa siklik enam, puncak ini terbentuk akibat cincin siklo yang bersifat jenuh akan cenderung melepaskan rantai samping alkil pada ikatan- α dan meninggalkan muatan positif pada fragmen cincin siklis (Silverstein dkk., 2005). Untuk fragmen ion m/z 97, 111, 125, 139 dan seterusnya hingga m/z 196 sebagai ion molekulnya dengan penambahan kelipatan 14 menunjukkan adanya rantai samping berupa perpanjangan rantai dengan penambahan gugus metilen ($-\text{CH}_2-$) dan membentuk pola linier, sehingga dapat diketahui bahwa senyawa alkil keton yang ada pada sikloheksana merupakan monosubstitusi. Interpretasi spektrum massa tersebut dapat meramalkan bahwa senyawa pada Gambar 4.15 adalah 7-sikloheksilheptan-2-on (C_{13}) [19].



Gambar 4.15 Spektrum massa 7-sikloheksilheptan-2-on

Senyawa sikloheksil tersebut dapat berasal dari alkohol rantai panjang atau asam lemak yang ada pada bakteri kemudian

mengalami proses siklisasi (Dong dkk., 1993). Reaksi siklisasi alkohol rantai panjang atau asam lemak menjadi alkil sikloheksana dan metil sikloheksana yang terjadi selama pемendamán ditunjukkan oleh Gambar 4.16. Keberadaan senyawa sikloheksil keton dalam minyak mentah Jatibarang mengindikasikan bahwa selama pembentukan terdapat kontribusi dari bakteri sebagai sumber bahan organik (Fowler dkk., 1986).

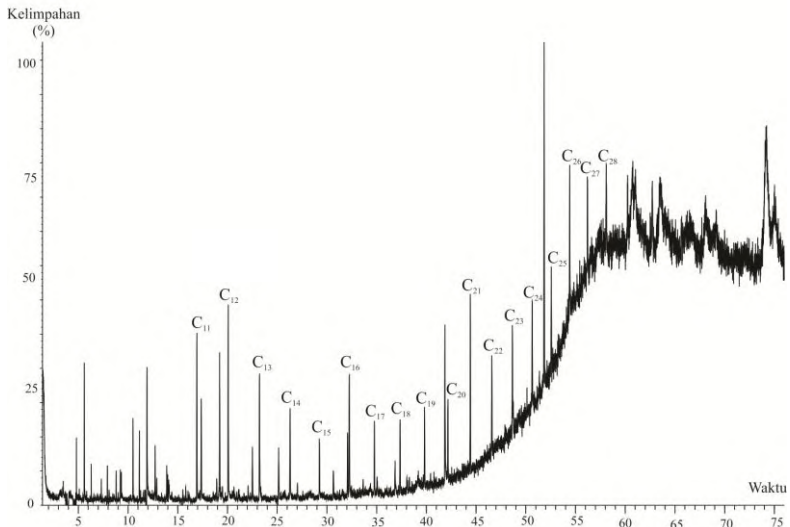


Gambar 4.16 Reaksi pembentukan siklik dari asam lemak atau alkohol menjadi alkil sikloheksana pada lingkungan geologi

Senyawa keton yang berupa alkan-2-on umumnya memiliki kesamaan distribusi dengan senyawa alkana yang teridentifikasi dalam suatu sampel. Hal ini memberikan kemungkinan bahwa senyawa keton dapat berasal dari senyawa alkana yang mengalami β -oksidasi dengan bantuan bakteri sehingga pola distribusi antara senyawa alkana dan senyawa keton yang teridentifikasi akan memiliki kesamaan (Tuo dan Li, 2005). Senyawa keton juga dapat dibentuk melalui β -oksidasi oleh aktifitas mikroba pada asam karboksilat menjadi bentuk asam β -keto yang kemudian mengalami dekarboksilasi untuk menjadi keton (Leif dan Simoneit, 1995) dapat dilihat di Gambar 4.17. Alkan-2-on jenuh yang berasal dari oksidasi mikroba pada n-alkana juga sering ditemukan di alam, senyawa ini terbentuk secara luas dalam tanah

dan sedimen. Keton rantai tengah juga sering ditemukan pada tanaman tingkat tinggi, senyawa tersebut disintesis dengan cara pemanjangan prekursor asam lemak yang sesuai dan kemudian mengalami dekarboksilasi (Volkman dkk., 1980).

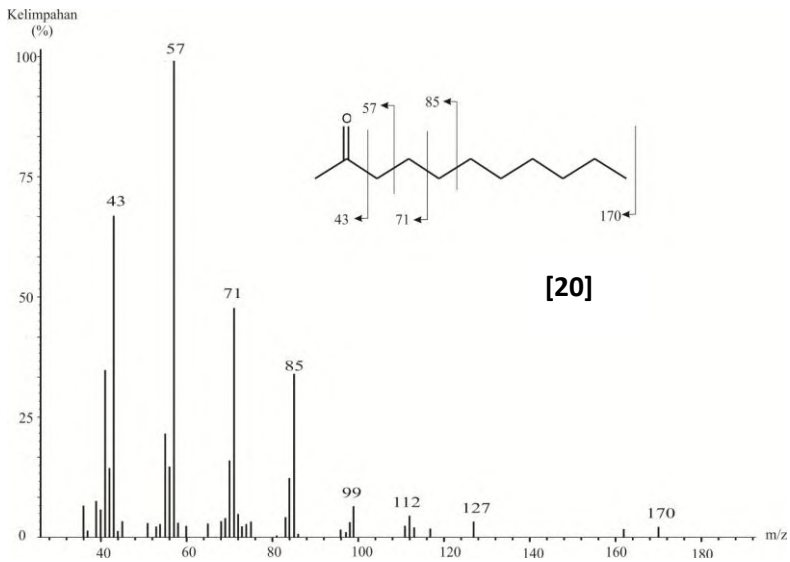
Gambar 4.17 Reaksi pembentukan alkan-2-on dari alkana



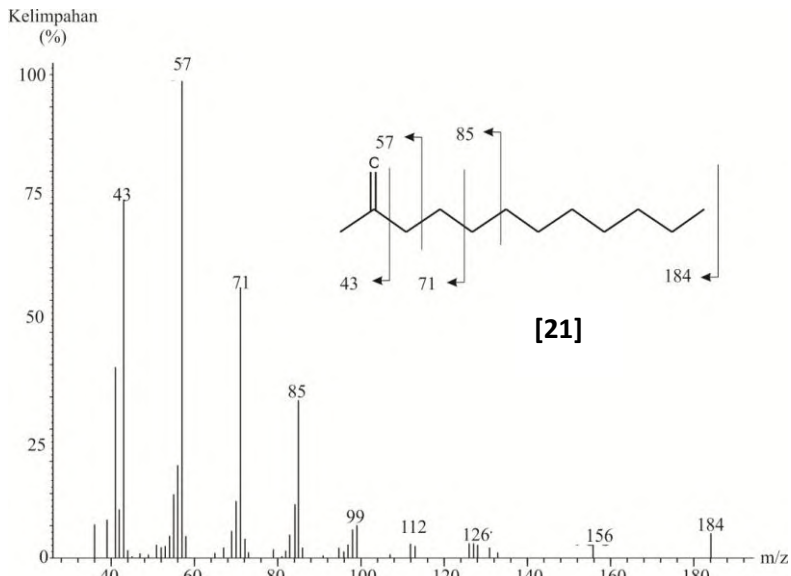
Gambar 4.18 Fragmentogram m/z 57 fraksi keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat

Keberadaan 2-alkanon dapat diidentifikasi oleh fragmentogram m/z 57 untuk keton alifatik rantai lurus, bercabang ataupun tak jenuh (Silverstein dkk., 2005). Gambar 4.18 menunjukkan fragmentogram m/z 57, dan ditemukan adanya keberadaan keton alifistik C₁₁-C₂₈. Hasil interpretasi pada spektrum massa m/z 57 pada Gambar 4.19 menunjukkan keberadaan ion fragmen m/z 57 (sebagai puncak dasar), 71, 85,

99, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan pelepasan gugus-gugus $(\text{CH}_2)^+$, serta penambahan 15 satuan di ujung rantai akibat terlepasnya gugus $(\text{CH}_3)^+$ dan m/z 170 sebagai ion molekulnya, yang diperkirakan sebagai senyawa 2-undekanon [20]. Gambar 4.20 merupakan senyawa 2-dodekanon [21] yang diidentifikasi melalui m/z 57 (sebagai puncak dasar), 71, 85, 99, dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan serta m/z 184 sebagai ion molekulnya. Ion fragmen m/z 57 terbentuk akibat penataan ulang McLafferty (Pavia dkk., 2009) (Gambar 4.21).



Gambar 4.19 Spektrum massa 2-undekanon



Gambar 4.20 Spektrum massa 2-dodekanon

Gambar 4.21 Reaksi penataan ulang McLaferty pada alkan-2-on

Senyawa keton berupa 2-alkanon umumnya memiliki kesamaan distribusi dengan senyawa alkana yang teridentifikasi dalam suatu sampel. Hal ini memberikan kemungkinan bahwa senyawa keton dapat berasal dari senyawa alkana yang mengalami β -oksidasi dengan bantuan bakteri sehingga pola distribusi antara senyawa alkana dan senyawa keton yang teridentifikasi akan memiliki kesamaan (Tuo dan Li, 2005). Namun, pada hasil interpretasi m/z 57 ditemukan adanya kelimpahan pada karbon ganjil dan keton alifatik C_{23} - C_{28} mengindikasikan bahwasanya sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Baker, 1982).

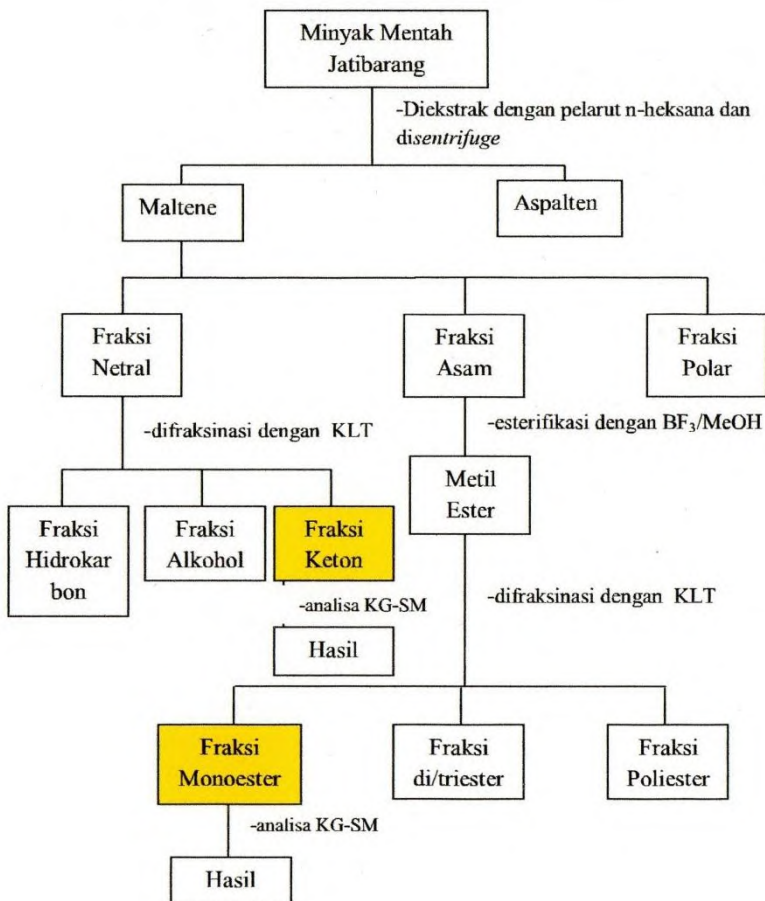
4.6 Kajian Biomarka Fraksi Asam dan Keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat

Hasil analisa biomarka asam menunjukkan bahwa minyak mentah Jatibarang berasal dari tumbuhan tinggi dan kontribusi dari bakteri dan tanaman air/mikroba dengan lingkungan pengendapan anoksik. Kondisi lingkungan pengendapan yang cenderung anoksik membuat minyak mentah Jatibarang memiliki karakter senyawa yang sedikit sekali berikatan dengan oksigen, yang didukung dengan biomarka keton yang ditemukan hanya sedikit. Sumber bahan organik berdasarkan analisa biomarka keton menunjukkan bahwa minyak mentah Jatibarang berasal dari kontribusi bakteri dan tumbuhan tingkat tinggi *terrestrial*.

Peringkat minyak mentah Jatibarang memiliki kandungan oksigen yang tinggi pada biomarka asam sedangkan rendah pada biomarka keton. Sedikitnya komponen senyawa beroksigen membuat minyak mentah tersebut memiliki peringkat tinggi.

LAMPIRAN

Skema Metodologi



BAB V

KESIMPULAN

5.1. Kesimpulan

Hasil analisa pada biomarka asam dan keton minyak mentah Jatibarang, Jawa Barat memberikan informasi mengenai komposisi senyawa yang terkandung. Senyawa asam yang terdapat pada minyak mentah Jatibarang meliputi senyawa alkanoat alifatik rantai lurus (C_{19} - C_{30}) yang mengindikasikan sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi, senyawa alkanoat alifatik rantai bercabang (C_{13} - C_{18}) yang mengindikasikan sumber bahan organik berasal dari bakteri dengan lingkungan pengendapan anoksik, hal ini dibuktikan karena ditemukannya senyawa asam pristanoat dan asam fitanoat, dimana asam fitanoat lebih dominan daripada asam pristanoat.

Senyawa keton yang terdapat pada minyak mentah Jatibarang meliputi senyawa sikloheksil keton yang menunjukkan kontribusi dari bakteri dan metil keton alifatik rantai lurus (C_{11} - C_{28}) yang menunjukkan adanya kontribusi dari tumbuhan tingkat tinggi *terrestrial*.

5.2 Saran

Analisis biomarka pada minyak mentah dapat dilakukan tidak terbatas pada fraksi keton dan asam. Selain kedua fraksi tersebut pendekatan kematangan minyak mentah dapat dilakukan melalui analisis biomarka fraksi alifatik dan aromatik. Nilai CPI (Carbon Preference Index) pada deret n-alkana dapat digunakan untuk mengetahui tingkat kematangan minyak mentah. Selain itu, kematangan minyak mentah juga dapat dianalisa dengan menentukan isotop karbon $\delta^{13}C$. Analisis tersebut dapat memperkuat informasi kematangan minyak mentah.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Allen, J. E., Forney, F. W., Markovetz, A. J. (1971). Microbial subterminal oxidation of alkanes and alk-1-enes. *Lipids* (6), 448-452.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., Littke, R. (2006). Organic Geochemistry of the Lower Suban Coal Seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and Thermal Metamorphism Implications. *Organic Geochemistry*, 37, 261-279.
- Azevedo, D. A., Aquino Neto, F. R., Simoneit, B. R. (1994). Extended saturated and monoaromatic tricyclic terpenoid carboxylic acids found in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* (22), 991-1004.
- Azevedo, D. A., Zinu, C. J., Neto, F. R., Simoneit, B. R. (2001). Possible Origin of Acyclic (Linear and Isoprenoid) and Tricyclic Terpane Methyl Ketones in a Tasmanian Tasmanite Bitumen. *Organic Geochemistry* (32), 443-448.
- Baker, E. A. (1982). Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes. In Cutler, D.F., Alvin, K.L, Price, C.E (Eds). *The Plant Cuticle Linn. Soc. Symp. Ser* (10), 139-165.
- Bechtel, A., Mastalerz, M., Stefanova, M. (2013). Advances of Organic Geochemistry in Coal: Preface. *International Journal of Coal Geology*, 107, 1-2.
- Boon, J. J., Leeuw, J. W., Schenck, P. A. (1975). Organic Geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze-I. Occurrence and significance of the fatty acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* (39), 1559-1565.
- Brassell, S. C., Wardroper, A. M., Thomson, I. D., Maxwell, J. R., Eglinton, G. (1981). Specific acyclic isoprenoids

- as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* (290), 693-696.
- Bray, E. E., Evans, E. D. (1961). Distribution of n-paraffins as a due to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2), 2-15.
- Brinis, A., Mejanelle, L., Momzikoff, A., Gondry, G., Fillaux, J., Point, V., et al. (2004). Phospholipid ester-linked fatty acids composition of size-fractionated particles at the top ocean sujarak retensi (Rf)ace. *Organic Geochemistry* (35), 1275-1287.
- Brocks, J. J., Summons, R. E. (2004). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers of early life. *Biogeochemistry* (8), 63-115.
- Burhan, R. Y., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Nissenbaum, A. (2002). Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 66, 4085-4101.
- Carey, F. A. (2000). *Organic Chemistry. 4th ed.* Boston: McGraw Hill.
- Ceric, E. (2012). *Crude Oil, Processes and Products.* Sarajevo: IBC.
- Christian, G. D. (2004). *Analytical Chemistry.* Washington DC: John Wiley & Sons, Inc.
- Cranwell, P. A. (1983). *Alkyl esters in recent sediments of two productive lakes.* Chichester: John Wiley.
- Cranwell, P. A. (1974). Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental tropic levels. *Chemical Geology* (14), 1-14.
- Devic, G. J., Popovic, Z. V. (2013). Biomarker and micropetrographic investigations of coal from the

- Krepoljin Brown Coal Basin Serbia. *Int. J. Coal Geol.* (70), 48-59.
- Dong, J., Vorkink, W. P., Lee, M. L. (1993). Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzene in a coal-bed wax. *Geochimica et cosmochimica acta* (57), 837-849.
- Eiman, M. F. (2007). *Degradation of crude oil in the environment: toxicity arising through photochemical oxidation in the aqueous phase*. Inaugural Dissertation, Munster University.
- Fabiańska, M. J., Kurkiewicz, S. (2013). Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons and Polar Compounds in the Neogene Lignites and Gangue Sediments of the Konin and Turoszow Brown Coal Basins (Poland). *Int. J. Coal Geology* (107), 24-44.
- Fauzi, A. (2006). *Ekonomi Sumber Daya Alam dan Lingkungan*. Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Fowler, M. G., Abolins, P., Douglas, A. G. (1986). Monocyclic Alkanes in Ordovician Organic Matter. *Organic Geochemistry* (10), 815-823.
- Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A. (2000). Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments off the Danube delta (northwestern Black Sea). *Organic Geochemistry* (31), 1663-1683.
- Gaskell, S. J., Morris, R. J., Eglinton, G., Calvert, S. E. (1975). The geochemistry of recent marine sediment off northwest africa. AN asesment of source of input and early diagenesis. *Organic Geochemistry* (22), 777-789.

- Gauglitz, G., Vo-Dinh, T. (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Goosens, H., Rijpstra, W. I., Duren, R. R., De Leeuw, J. W., Schenck, P. A. (1986). Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and recent sediments. *Organic Geochemistry* (10), 683-696.
- Hanisch S., A. D. (2003). The biomarker record of Lake Albano, central Italy—implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Org. Geochem* (34), 1223–1235.
- Harborne, J. B. (1987). *Metode Fitokimia*. Bandung: ITB.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. Boston: Mc Graw Hill.
- Jaffe, R., Gardinali, P. R. (1990). Generation and maturation of carboxylic acid in ancient sediments from the Maracaibo basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* (16), 211-218.
- Killops, S. D., Killops, V. J. (1993). *An Introduction to Organic Geochemistry*. New York: Longman Scientific & Technical.
- Killops, S., Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry. 2nd edition*. Blackwell Publishing.
- Kvenvolden, K. A. (2008). Origins of Organic Geochemistry. *Org. Geochem* , 39, 905-909.
- Leif, R. N., Simoneit, B. R. (1995). Ketones in Hydrothermal Petroleum and Sediment Extracts from Guaymas Basin, Gulf of California. *Organic Geochemistry* (23), 889-904.
- Li, M., Larter, S., Taylor, P., Jones, D., Bowler, B., Bjoroy, M. (1995). Biomarkers or not biomarkers? A new

- hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Organic Geochemistry*, 23, 159-167.
- Lopez, F., J., Oteyza, D., T. G., Teixidor, P., Grimalt, et al. (2005). Long Chain Alkenones in Hypersaline and Marine Coastal Microbial Mats. *Organic Geochemistry* (36), 861-872.
- MathPro. (2011). An introduction to petroleum refining and the production of ultra low sulfur gasoline and diesel fuel. *Energy economic applied optimization*.
- Matsuda, H., Koyama, T. (1977). Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* (41), 777-783.
- McCarthy, R. D., Duthie, A. H. (1962). A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *J Lipid Res* (3), 117-119.
- Noble, R. A., Pratomo, K. H., Prasetya, I. (1997). *Petroleum System of Onshore and Offshore Northwest Java, Indonesia, Atlantic Richfield Indonesia*. Jakarta: Pertamina dan BPPKA.
- Oro, J., Tornabene, T. G., Nooner, D. W., Gelpi, E. (1967). Aliphatic hydrocarbons and fatty acid of some marine and freshwater microorganisms. *J. Bacteriol* (93), 1811-1818.
- Parrish, C. C., Abrajano, T. A., Budge, S. M., Helleur, R. J., Hudson, E. D., Pulchan, K., et al. (2000). *The Handbook of Enviromental Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.

- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. (2009). *Introduction to Spectroscopy. 4th ed.* Nashville: Brooks Cole.
- Perry, G. J., Volkman, J. K., Johns, R. B., Bavor, H. J. (1979). Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (43), 1715-1725.
- Peters, K. E., Moldowan, S. M. (1993). *The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment.* New Jersey: Prentice Hall, Inc.
- Peters, Kenneth, E., Walters, Clifford, C., Moldowan, J. (2005). *The biomarker guide volume 2, Biomarker and isotopes in petroleum exploration and earth history.* New York: Cambridge University Press.
- Philp, R. P. (1985). Fossil Fuel Biomarkers Application and Spectra. *Elsevier. U.S.A.*
- Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G. (1991). The Biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: Source Correlation of Leaf Wax Inputs to the Sedimentary Lipid Record. *Organic Geochemistry* (17), 901-912.
- Rodrigues, D. C., Vasconcellos, S. d., Alves, P. ', Nascimento, L. R., Filho, B. ', Oliveira, V. M., et al. (2005). Relationship between cyclohexyl-alkanoic acid and the acidothermophilic bacterium *Alicyclobacillus* spp.: Evidence from Brazilian oils. *Organic Geochemistry* (36), 1443-1453.
- Saleh, D. Z. (2011). *Peluang Investasi Sektor ESDM.* Jakarta: Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral.
- Saputri, E. D. (2014). *Analisa Biomarka Asam Karboksilat sebagai Indikator Kematangan, Biodegradasi, dan*

Migrasi Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

- Schneider, H., Gelpi, E., Bennett, E. O., Oro, J. (1970). Fatty acids of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* (9), 613-617.
- Shoji, T., Kawamura, T. S., Ariga, T., Miyatake, T. (1985). Metabolism of [17, 18-3H₂]hexacosanoic acid and [15,16-3H₂]lignoceric acid in cultured skin fibroblasts from patients with adrenoleukodystrophy (ALD) and adrenomyeloneuropathy (AMN). *Journal of the Neurological Sciences*, 71 (2-3), 359-367.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh Edition.* New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Simoneit, B. R. (1977). Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* (41), 463-476.
- Stefanova, M., Ivanov, D., Yaneva, N., Marinov, S., Grasset, L., Ambles, A. (2008). Palaeoenvironment assesment of pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analytis and preparative off line thermochemolysis. *Organic Geochemistry* (39), 1589-1605.
- Strong, D. J., Flecker, R., Valdes, P. J., Wilkinson, I. P., Rees, J. G., Zong, Y. Q., et al. (2012). Organic matter distribution in the modern sediments of the Pearl River Estuary. *Org. Geochem* (49), 68-82.
- Summons, R. E., Powell, T. G. (1987). Identification of methyl isoprenoids in source rocks and crude oils:

- Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* (51), 557-566.
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag.
- Tissue, B. M. (2013). *Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Tocco, R., Margarita, A. (1999). Geochemical Study of Misoa Formation Crude Oils, Centro Lago Field, Lake Maracaibo, Western Venezuelan Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 16, 135-150.
- Tuo, J., Li, Q. (2005). Occurrence and Distribution of Long-Chain Acyclic Ketones in Immature Coals. *Appl. Geochem.* (20), 553-568.
- Usman, E. (2012). *Pulau Bawean sebagai Tempat Wisata Geologi*. Jakarta: Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi Kelautan.
- Volkman, J. K., Johns, R. B., Gillan, F. T., Perry, G. J., Bavor, H. J. (1980). Microbial lipids of an antertidal sediments. I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (44), 1133-1143.
- Wilkes, H., Disko, U., Horsfield, B. (1998). Aromatic aldehydes and ketones in the posidonia shale, Hils Syncline, Germany. *Organic Geochemistry* (29), 107-117.

BIODATA PENULIS



Penulis lahir di Banyuwangi, 11 November 1994, dengan nama Ruhul Mawaddah. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN II Kepatihan Banyuwangi, SMPN 1 Glagah Banyuwangi, SMAN 1 Giri Banyuwangi. Setelah lulus dari SMA tahun 2012, penulis mengikuti ujian masuk perguruan tinggi lewat jalur SNMPTN dengan Beasiswa Bidikmisi dan diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS dengan NRP 1412100063, selanjutnya penulis mengambil bidang riset biomarka minyak bumi di Laboratorium Geokimia Molekular.

Penulis sempat aktif di kegiatan kemahasiswaan, seperti Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) dengan jabatan anggota Departemen Pengembangan Sumber Daya Manusia (PSDM). Penulis pernah mengikuti seminar yang diselenggarakan oleh TOTAL dan Pertamina pada tahun 2014 dan 2015. Untuk keterangan lebih jelas mengenai Skripsi ini dapat menghubungi penulis melalui *e-mail* berikut : ruhulmawaddah@94gmail.com