

Karakteristik Geokimia Organik Degradasi Fraksi Polar Batu Bara Bontang Kalimantan Timur

Titik Andriani*, Asriani Ilyas, Rahmiani Gani, Umami Zahra, Arfiani Nur

Jurusan Kimia, Universitas Islam Negeri Alauddin Makassar
Kampus II: Jl. H.M. Yasin Limpo No. 36 Romangpolong, 92118, Sulawesi Selatan,
Indonesia

*andriani.titik@gmail.com

ABSTRAK

Karakteristik biomarka hidrokarbon batubara Bontang, Kalimantan Timur dapat memberikan informasi mengenai sumber bahan organik, lingkungan pengendapan dan proses diagenesis batubara. Sampel batubara diekstraksi menggunakan metode soklet. Ekstrak biomarka difraksinasi menggunakan metode kromatografi kolom sehingga diperoleh fraksi polar untuk selanjutnya di degradasi dan diidentifikasi menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM). Analisa geokimia organik hidrokarbon hasil degradasi fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur diperoleh biomarka yaitu senyawa metil heksadekanoat ($C_{17}H_{34}O_2$). Hasil analisa biomarka menunjukkan lingkungan selama proses pengendapan yang bersifat oksik, serta keterlibatan bakteri dalam tahap diagenesis yang mengindikasikan batubara yang belum matang.

Kata kunci: batubara, biomarka, Bontang, degradasi polar

ABSTRACT

Characteristics of coal hydrocarbon biomarkers Bontang, East Kalimantan can provide information on sources of organic matter, depositional environment, and diagenesis processes. Coal samples were extracted using the sochlet method. The biomarker extract was fractionated using the column chromatography method so that the polar fraction was obtained for further degradation and identification using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Geochemical analysis of organic hydrocarbons resulted from degradation of the polar fraction of coal in Bontang, East Kalimantan, obtained biomarkers, namely methyl hexadecanoate ($C_{17}H_{34}O_2$). The results of biomarker analysis show that the environment during the deposition process is oxidic in nature, as well as bacterial interactions in the diagenesis stage which indicate immature coal.

Key words: coal, biomarker, Bontang, polar degradation

I. PENDAHULUAN

Minyak bumi adalah salah satu sumber energi yang masih banyak digunakan dalam memenuhi kebutuhan bahan bakar minyak (BBM) pada industri, transportasi dan rumah tangga (Ulfaniyah, 2013). Harga rata-rata minyak mentah hingga bulan September 2012, mengalami kenaikan sekitar 3 dolar Amerika per barel setiap tahunnya. Harga rata-rata minyak Arab Saudi berkisar antara 107,27 dolar Amerika per barel pada tahun 2011 sedangkan pada tahun 2012 hingga bulan September rata-rata harga minyak mencapai 110,12 dolar Amerika per barel (Alzerma, 2012). Penyebab kenaikan harga minyak yaitu 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). Hal tersebut menjadikan Indonesia sebagai importir minyak bumi. Solusi untuk mengatasi keterbatasan minyak bumi adalah salah satunya dengan penggalian potensi sumber energi alternatif yang lain.

Salah satu sumber energi alternatif yang potensial adalah batubara. Batubara menjadi alternatif bahan bakar yang digunakan setelah minyak dan gas bumi karena harganya relatif murah. Kelimpahan batubara ini memberikan informasi bahwa terdapat cadangan batubara yang cukup untuk menghidupi kita selama lebih dari 190 tahun bahkan

lebih dimana diperkirakan terdapat lebih dari 984 milyar ton cadangan batubara di seluruh dunia (World Coal Institute, 2009). Negara yang mempunyai potensi dalam produksi batubara salah satunya adalah Indonesia. Cadangan batubara di Indonesia cukup banyak, yaitu empat kali lebih banyak dari cadangan minyak dan gas bumi. Kalimantan termasuk salah satu penghasil batubara yang potensial, yakni 51% cadangan batubara Indonesia ada di Kalimantan (Nugroho, 2006). Batu bara yang melimpah di Indonesia tidak hanya dipengaruhi oleh hasil dari Kalimantan, tetapi 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 (Sukandarrumidi, 1995).

Biomarka atau disebut penanda biologi, adalah senyawa-senyawa organik yang berasal dari makhluk hidup yang ada dalam batuan dan sedimen, dan cenderung tidak mengalami perubahan kerangka yang berarti dari senyawa induknya sehingga dapat bermanfaat dalam penentuan lingkungan dahulu kala (Hazai, dkk., 1988; Peters dan Moldowan, 1993). Biomarka batubara ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu lingkungan pengendapan, tingkatan dan jenis batubara, kandungan mineral dan senyawa-senyawa organik yang terkandung dalam batubara. Berdasarkan sumbernya, batubara dan minyak bumi merupakan bahan bakar fosil yang terbentuk dari proses pemendaman sisa-sisa jasad renik makhluk hidup berjuta-juta tahun yang lalu, tetapi proses pembentukan komponen kedua sumber energi tersebut berbeda. Perbedaan komponen penyusunnya disebabkan oleh kondisi pemendaman sedimen yang berbeda pula, dimana sedimen batubara akan dihasilkan batubara coklat (lignit) sedangkan minyak bumi akan dihasilkan kerogen (Vu, dkk., 2005). Pada penelitian ini akan dibahas tentang karakteristik batubara Bontang, Kalimantan Timur berdasarkan kandungan biomarka fraksi degradasi polar. Profil kandungan ini akan memberikan informasi mengenai sumber bahan organik, lingkungan pengendapan dan proses diagenesis. Perolehan informasi berdasarkan hasil analisa biomarka tersebut diharapkan dapat digunakan sebagai tolak ukur pengetahuan tentang potensi penggunaan batubara.

II. METODE

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Geokimia Molekuler, ITS Surabaya pada tahun 2014. Metode penelitian dilakukan melalui beberapa tahap, yaitu ekstraksi batubara, fraksinasi ekstrak batubara, degradasi fraksi polar dan analisa KG-MS. Sampel batubara dikeringkan dan dihaluskan dengan alat grinding batubara hingga diameter butiran sampel berukuran 120 mesh. Selanjutnya sampel tersebut diekstraksi dengan sokhlet menggunakan pelarut diklorometan : metanol. Ekstraksi dilakukan selama 72 jam. Hasil ekstraksi yang diperoleh berwarna coklat kehitaman selanjutnya diuapkan pelarutnya dengan menggunakan rotary evaporator lalu dipindahkan dalam botol vial sehingga diperoleh ekstrak batubara.

Ekstrak dipisahkan menggunakan metode kromatografi kolom Silika Gel GF254 yang telah diaktivasi dengan KOH / isopropyl alkohol dan dielusi berulang kali hingga menjadi tiga bagian yang merupakan fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar. Dalam penelitian ini yang digunakan hanyalah fraksi polar. Gambaran lapisan kolom yang digunakan untuk kromatografi kolom adalah sebagai berikut:



Gambar 1 Lapisan kolom kromatografi

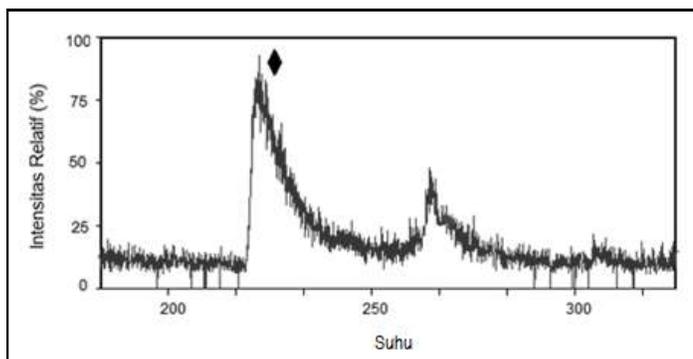
Fraksi polar yang didapatkan kemudian di ambil sebanyak 50 mg, dilarutkan di dalam 4 mL CH_2Cl_2 kemudian ditambahkan 4 mL asetonitril, 5 mL NaIO_4 12% dan 5 mg $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Setelah itu campuran distirer selama 24 jam pada suhu kamar, diikuti dengan penambahan masing–masing 10 mL CH_2Cl_2 dan MeOH. Campuran kemudian disentrifugasi (3500 rpm, 15 menit) supernatan diambil sedangkan residu dicuci menggunakan CH_2Cl_2 dan air masing – masing 10 mL. Supernatan kemudian digabungkan dengan hasil pencucian tersebut sehingga terbentuk 2 lapisan yaitu, fasa organik dan fasa air. Pada fasa organik terdapat asam karboksilat alifatik yang kemudian dipisahkan dari fasa air menggunakan corong pisah.

Asam karboksilat alifatik yang didapatkan, diesterifikasi menjadi metil ester dengan melakukan refluks menggunakan asam sulfat 2% di dalam MeOH selama 3 jam. Ester yang terbentuk, diekstrak dengan CH_2Cl_2 (10 mL x 3), dicuci dengan 10 mL NaHCO_3 2%. Setelah itu dilakukan ekstrak ulang menggunakan CH_2Cl_2 dan sisa airnya dikeringkan menggunakan natrium sulfat berlebih.

III. HASIL DAN DISKUSI

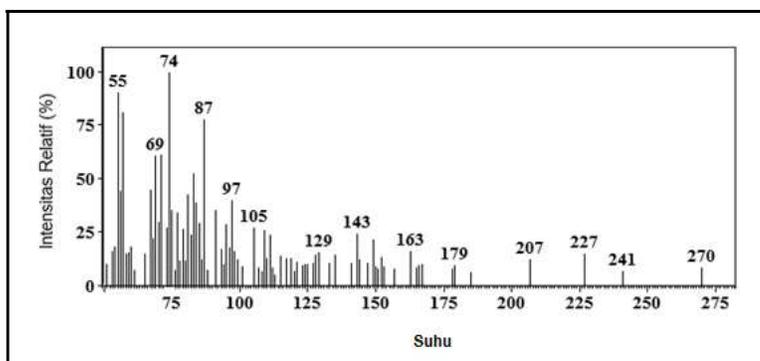
Fraksi polar diperoleh dari hasil fraksinasi ekstrak batubara dengan menggunakan eluen $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$. Senyawa yang diperoleh dari hasil fraksinasi berupa makromolekul, sehingga perlu dilakukan pendegradasian untuk membebaskan senyawa hidrokarbon yang akan dianalisa. Menurut Muhammad (2015), secara umum aspalten pada batubara atau sedimen mengandung makromolekul yang terdiri dari alifatik rantai samping yang terikat dengan gugus aromatik melalui ikatan C-C, C-O dan C-S. Degradasi senyawa makromolekul fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur dilakukan menggunakan $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dimana senyawa n-alifatik asam karboksilat yang diperoleh dari oksidasi $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pada aspalten akan menjadi metil ester (Muhammad dan Abbott, 2013).

Keberadaan senyawa ester yang merupakan hasil degradasi makromolekul fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74. Fragmentogram m/z 74 pada fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur ditunjukkan pada gambar 2 dibawah ini :



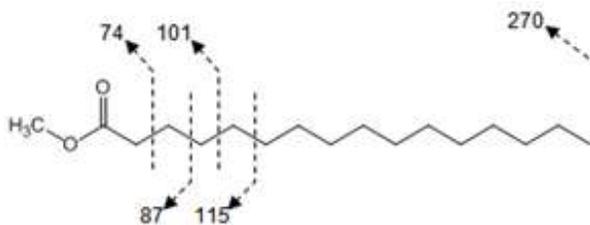
Gambar 2 Fragmentogram m/z 74 fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Spektrum massa m/z 74 ditunjukkan oleh gambar 3 dibawah ini :



Gambar 3 Spektrum massa m/z 74 fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur.

Interpretasi spektrum massa n-alkanoat pada puncak C_{17} yang ditunjukkan oleh gambar 3 menghasilkan fragmen ion dari rantai metil pada m/z 55, 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan. Hal tersebut menunjukkan adanya penambahan gugus metilen yang membentuk suatu pola linier hingga m/z 270. Fragmentasi tersebut khas untuk senyawa metil heksadekanoat ($C_{17}H_{34}O_2$), seperti yang ditunjukkan pada gambar dibawah ini :

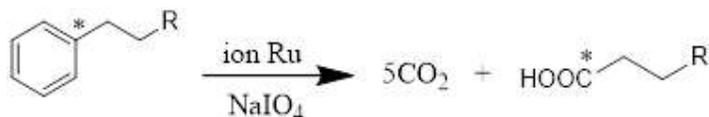


Gambar 4 Fragmentasi senyawa metil heksadekanoat ($C_{17}H_{34}O_2$)

Identifikasi biomarka berdasarkan fragmentogram m/z 74 menunjukkan adanya alifatik alkanooat rantai lurus (n-alkanoat). Hal ini juga didasarkan pada literatur yang telah diterbitkan sebelumnya (Matsuda dan Koyama, 1977; Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013). Distribusi nC_{16} - nC_{30} menunjukkan adanya alifatik alkanooat rantai lurus. Rantai pendek n-alkanoat (nC_{16} - nC_{20}) menunjukkan adanya kondistribusi plankton dan bakteri, sedangkan panjang rantai ($> nC_{20}$) menampilkan kontribusi tanaman yang lebih tinggi (Duan, 2000).

Selain itu, asam alkanoat rantai lurus berasal dari oksidasi n-alkana oleh mikroorganisme di lingkungan oksidatif (Okoh, 2006).

Biomarka yang teridentifikasi pada degradasi fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur adalah senyawa metil ester rantai pendek, n-alkana dan alkena. Pada penelitian ini, $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ digunakan untuk menentukan distribusi asam n-alkanoat (metil ester) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Mojelsky, dkk., 1992). Distribusi biomarker sebagai indikator tingkatan kematangan batubara atau sedimen. $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mendegradasi cincin aromatik yang menghasilkan substituen asiklik dan alifatik siklik dimana aromatik terikat sebagai asiklik dan asam karboksilat siklik. Distribusi senyawa n-alkanoat (metil ester) yang dihasilkan dari $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pada degradasi fraksi polar batubara Bontang, Kalimantan Timur tidak memberikan hasil yang diharapkan karena hanya menghasilkan satu senyawa yang metil ester, yaitu senyawa metil heksadekanoat ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$). Hal itu terjadi karena pengaruh dari kurangnya konsentrasi $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan NaIO_4 yang bertindak sebagai substrat, dimana reaktivitas dari $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sangat tergantung pada substrat pada saat proses pengoksidasian sehingga produk utama dari reaksi ini (metil ester) hanya terbentuk sedikit.



Gambar 5 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa ester (Ilsley, dkk., 1986)

Prekursor pada hidrokarbon fraksi polar hasil degradasi merupakan senyawa yang terikat dengan ikatan eter pada makromolekul organik. Ikatan eter berasal dari adanya reaksi transformasi diagenetik maupun terhubungnya langsung kelompok fungsional materi biologi. Berdasarkan hasil penelitian dari kromatogram total hidrokarbon hasil degradasi fraksi polar ditemukan senyawa biomarka yang terikat secara spesifik pada sampel batubara Bontang, Kalimantan Timur yaitu, senyawa metil ester sebagai metil heksadekanoat ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$). Sedikit berkurangnya tingkat kekompleksan campuran senyawa biomarka tersebut diduga disebabkan oleh semakin kurang dalam lapisan sedimen sehingga senyawa-senyawa yang kurang stabil mengalami sedikit degradasi atau bahkan adanya perbedaan kontribusi bahan organik dalam sedimen. Biomarka yang terikat dalam aspalten batubara dapat menjadi sumber informasi penting dimana biomarka hidrokarbon bebas telah diubah pada saat biodegradasi.

IV. KESIMPULAN

Hasil analisa pada biomarka degradasi fraksi polar memberikan informasi mengenai komposisi senyawa yang terkandung. Sampel tersebut hanya mengandung senyawa metil heksadekanoat ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$). Tingkat kekompleksan campuran senyawa biomarka tersebut sedikit berkurang diduga kurang dalam lapisan sedimen sehingga senyawa-senyawa yang kurang stabil mengalami sedikit degradasi atau bahkan adanya perbedaan kontribusi bahan organik dalam sedimen. Senyawa biomarker tersebut berpotensi digunakan sebagai salah satu indikator tingginya tanaman dan lingkungan pengendapan yang bersifat oksik, serta keterlibatan bakteri dalam tahap diagenesis yang mengindikasikan batubara yang belum matang.

DAFTAR PUSTAKA

Alzerma, E, Asali, M., Khalifa, E., Rodriguez, E., Almadhayan, A., dan Yahyai, A. (2012). OPEC Monthly Oil Market Report. Austria: *Organization Of The Petroleum Exporting Contries* (OPEC).

- Bezdek, Roger H. (2012). *Oil And Gas In The Capitals New Analysis Of Peak Oil Isrefreshingly Comprehensive World Oil*, 233, 5
- Fabiańska, M.J. and Kurkiewicz, S., (2013). *Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons And Polar Compounds In The Neogene Lignites And Gangue Sediments Of The Konin And Turosszów Brown Coal Basins (Poland)*. International Journal of Coal Geology, 107, p.24-44. DOI: 10.1016/j.coal.2012.11.008
- Hazai, I., Alexander, G., Essiger, B. dan Szekely, T.(1988). *Identification of Aliphatic Biological Markers in Brown Coal*. Fuel, 67, 897-904.
- Matsuda, H. and Koyama, T. (1977). *Early Diagenesis Of Fatty Acids In Lacustrine Sediments-I. Identification And Distribution Of Fatty Acids Inrecent Sediment From A Fresh Water Lake*. Geochimica et Cosmochimica. Acta, 41, p.777-783. DOI: 10.1016/0016- 7037(77)90048-5
- Mojelsky, T. W, Ignasiak T. M, Frakman Z, McIntyre D. D, Lown E. M., Montgomery D. S, dan Strausz P. (1992) *Structural Features of Alberta Oil Sand Bitumen and Heavy Oil Asphaltenes*. Energy & Fuels 1992,6, 83- 96
- Muhammad A. B dan Abbott G.D. (2013) *The Thermal Evolution Of Asphaltenebound Biomarkers From Coals Of Different Rank: A Potential Information Resource During Coal Biodegradation*. International Journal of Coal Geology 107 (2013) 90-95
- Muhammad, Aminu Bayawa. (2015). *Thermal Evolution Of Aliphatic And Aromatic Moieties Of Asphaltenes From Coals Of Different Rank: Possible Implication To The Molecular Architecture Of Asphaltenes*. Chin. J. Geochem. (2015) 34(3):422-430
- Nugroho, H. (2006). *Perencanaan Dan Pembangunan: Tinjauan Terhadap Infrastruktur Transportasi Batubara Di Kalimantan*,03,XI
- Okoh, A.I. (2006). *Biodegradation Alternative In The Clean Up Of Petroleum Hydrocarbon Pollutants*. Biotechnology Molecular Biology ,1, p.38-50. DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.02.006
- Peters, K. E dan Moldowan, S. M. (1993).*The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment*. Prentice Hall, Inc., New Jersey
- Sukandarumidi. (1995). *Batubara dan Gambut*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press
- Vu, T. T. A., Zink, K. G., Dieckmann, V., Gaidies, F., Mangelsdorf, K. danHorsfield, B., (2005). *The New Zealand Coal Band-Molecular Compositional Changes Of A Complete Maturity Series And Their Potential For Feeding The Deep Biosphere*. Organik Geochemistry: Challenges for the 21st century, 1, Gonzales-vila, dkk. (Eds.), 22nd IMOG, Sevilla, 558- 559.