

# ANALISA MINERAL BATUBARA TANJUNG ENIM DENGAN PERANGKAT X-RAY FLUORECENCY (XRF), X-RAY DIFFRACTION (XRD), PCPDFWin (PLUS PEARSON'S HANDBOOK) DAN GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM (GSAS)

**Nukman**

**Jl. Raya Prabumulih – km 32, Inderalaya (30662)**

**e-mail: ir\_nukman2001@yahoo.com**

## **Ringkasan**

Kandungan mineral dalam batubara telah diteliti dengan memakai Fluoresensi Sinar-X dan Difraksi Sinar-X serta memakai Program PCPDFWin dan GSAS dengan memakai data acuan dari buku Pearson's handbook.

## **Abstract.**

Minerals content in coal has been investigated by using X - Ray Fluorecency (XRF) and X - Ray Diffraction (XRD) and also PCPDFWin and GSAS Programs which the initial data taken from the Pearson's handbook.

**Key words:** Coal Mineral, XRF, XRD, PCPDFWin (plus Pearson's handbook) and GSAS

## **1. PENDAHULUAN**

Batubara merupakan bahan organik yang berasal dari tumbuh-tumbuhan dan terbentuk melalui proses yang sangat kompleks, yang membutuhkan waktu hingga ratusan juta tahun, serta dipengaruhi oleh berbagai faktor, fisika, kimia dan geologi.

Secara garis besar batubara terdiri dari komponen-komponen [1] sebagai berikut:

- a. Batubara murni (pure coal), yaitu zat-zat organik yang merupakan jaringan karbon dan hidrogen (hidrokarbon) serta sejumlah kecil nitrogen, sulfur dan oksigen yang terikat secara organik.
- b. Bahan-bahan mineral (mineral matter), yang terdiri dari zat-zat anorganik yang akan menjadi abu bila batubara dibakar, seperti lempung, batupasir dan zat-zat lain seperti sulfur oksida serta karbondioksida.
- c. Air (moisture), yang terdiri dari air yang terdapat didalam batubara (inherent moisture) serta air yang terdapat pada permukaannya (free moisture)

Lebih jauh komposisi batubara dikemukakan Hawairia[2] sebagai, terdiri dari maseral organik dan

kristal mineral organik. Batubara sendiri bukanlah merupakan campuran homogen dari unsur-unsur kimia; karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O), sulfur (S), dan nitrogen (N), namun merupakan agregat-agregat organik dan anorganik yang dapat dibedakan secara mikroskopis. Maseral organik adalah bagian organik batubara yang merupakan jaringan atom karbon dan hidrogen dalam bentuk ikatan rantai lurus dan lingkaran.

Sedangkan anorganik terdiri dari atas berbagai mineral yang berasal dari tumbuhannya sendiri, air, dan batuan. Kandungan mineral yang utama dalam batubara adalah kaolin, clay, pyrite dan calcite, sehingga terlihat dari kandungan oksida silika, aluminium, besi, kalsium yang tinggi.

Robert A Meyers [3] mengemukakan bahwa, mineral-mineral silikat mendominasi kandungan mineral batubara sekitar 80 – 90 % dan ini disebutnya sebagai Major mineral (lihat tabel 1). Sedangkan unsur-unsur serta mineral-mineral yang dominan dalam batubara terlihat pada tabel 2.

## **2. PERMASALAHAN**

Pada saat ini kandungan mineral pada batubara dapat diselidiki secara sederhana. Salah satunya yaitu



dengan memanfaatkan beberapa peralatan perangkap keras dan perangkat lunak. Untuk versi peralatan keras yang mempunyai kemampuan terbatas, yang dapat memberikan data secara kuantitatif dan

kualitatif, maka dapat dicoba dengan memanfaatkan perangkat lunak dan sumber data dari buku acuan.

**Tabel 1: Mineral-mineral Batubara [3]**

Major	Silicates	Clay minerals	Kaolinete	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Illite	$KAl(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		Mixed layer		
		Chlorite		$(MgFeAl)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$
Minor		Carbonates	Quartz	$SiO_2$
			Calcite	$CaCO_3$
			Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
			Ankerite	$Ca(FeMg)CO_3$
		Disulfides	Siderite	$FeCO_3$
			Pyrite	$FeS_2$ (cubic)
			Marcasite	$FeS_2$ (orthorombic)
		Sulfates	Coquimbite	$FeS(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$
			Szomnokite	$FeSO_4 \cdot H_2O$
			Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
			Bassanite	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
			Anhydrite	$CaSO_4$
			Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
		Feldspars	Plagioclase	$(NaCa)Al(AlSi)SiO_8$
			Orthoclase	$KAlSi_3O_8$
		Sulfides	Sphalerite	$ZnS$
			Galena	$PbS$
			Pyrrhotite	$FeS$
Trace			Trace Minerals	

**Tabel 2: Unsur-unsur Utama yang berasosiasi dengan batubara[4]**

UNSUR	KETERANGAN
Silikon (Si)	Mineral-mineral lempung kuarts
Aluminium (Al)	Mineral-mineral lempung senyawa hidroksida atau senyawa terkoordinasi
Besi (Fe)	Oksida, hidroksida, sulfida, sulfat atau senyawa terkoordinasi
Titanium(Ti)	Oksida-oksida berikatan organis, rutil, asosiasi dgn kuarts dan lempung
Fosfor (P)	Ikatan organis, fosfat
Kalsium(Ca)	Ikatan organis, karbonat, sulfat (gips)
Magnesium (Mg)	Ikatan organis, karbonat
Barium (Ba)	Ikatan organis, sulfida, barit, krandalit
Strontium (Sr)	Ikatan organis

### 3. PROSEDUR PERCOBAAN

Prosedur percobaan yang dilakukan ini adalah seperti berikut:

- Sampel batubara Tanjung Enim yang dipakai, diambil secara acak di pabrik semen Baturaja sektor Keramasan Kertapati Palembang. Sampel yang diukur dipecahkan sehingga mencapai ukuran 1 s.d 2 cm.
- Pengamatan unsur utama batubara dengan Fluorensi Sinar-X (XRF)
- Pengamatan struktur fasa kristalin Batubara dengan Difraksi Sinar-X (XRD).

- Analisa kemungkinan adanya fasa kristal.
- Pemakaian perangkat lunak PCPDFWin dan Pearson's handbook,
- Perangkat lunak GSAS dipakai untuk mencocokkan adanya kemungkinan struktur fasa kristalin.



## 4. PENGAMATAN DAN PEMBAHASAN

### 4.1. Pengamatan Unsur Utama dengan Fluorensensi Sinar - X

Prinsip dasar XRF [5], berkas sinar-x mengenai sampel, elektron dalam akan terpental keluar sehingga elektron di atasnya akan turun kebawah, proses terakhir ini akan meradiasi sinar-x. Jelas terlihat bahwa panjang gelombang sinar-x yang keluar sampel tergantung dari jenis sampel dan intensitasnya tergantung dari konsentrasi atom yang mengeluarkan sinar-x, sehingga teknik dapat digunakan untuk jenis material (kualitatif) dan konsentrasi material (kuantitatif).

Dari sampel yang digunakan pada percobaan ini, yaitu sampel batubara dari Tanjung Enim, dengan menggunakan alat XRF merek Shimadzu, telah terdeteksi tujuh unsur yaitu Al, Si, K, Ca, Ti, dan Fe.

### 4.2. Pengamatan Struktur Fasa Kristal dengan Difraksi Sinar X

Difraksi adalah suatu karakteristik umum dari seluruh gelombang dan dapat didefinisikan sebagai modifikasi dari sinar atau gelombang lainnya yang berinteraktif dengan suatu objek. Difraksi sinar-x (XRD) [5] dapat dimanfaatkan untuk meneliti struktur kristal, dalam hal ini berkas-berkas sinar-x dipantulkan oleh bidang-bidang kristal sehingga membentuk pola-pola difraksi.

Dari alat XRD yang dipakai, yaitu dengan difraktometer type PW3710 dan tube anode Co, telah didapat dua peak (puncak) yaitu pada angle 42.144 dan 75.880 dari absis sudut difraksi  $2\theta$ , dengan masing-masing  $d$  observasinya yaitu 0.2487 (nm) dan 0.1455 (nm).

Dari pola distribusi cacahan dari grafik (gambar 1) yang dihasilkan terlihat bahwa pola tersebut, adalah mengikuti bentuk pola material yang amorphous, dimana tidak ada puncak-puncak tajam yang dominan dari bidang-bidang lattice yang berbeda [6].

Berkowitz, N [7], mengungkapkan lebih lanjut permasalahan amorp pada batubara, karbon (C), adalah sebagai unsur yang sangat mendominasi dalam batubara, dan untuk persentase lebih daripada 80% dalam batubara, dapatlah dikaji parameter-parameter struktural dari nuklei aromatik dalam batubara, yaitu dengan informasi yang didapat dari kurva-kurva distribusi radial (Berkowitz mengacu kepada jurnal Fuel nomor 32, halaman 153 dan 381 tahun 1954, yang dibuat oleh J.B. Nelson). Lebih jauh dikatakan bahwa metoda Diamond untuk bentuk batubara yang dibuat secara histogram, masih belum jelas (diamond's method is still unclear).

Tetapi dalam percobaan ini tetap dicoba apakah perkiraan adanya fasa kristal yang dalam dalam batubara Tanjung Enim memang ada. Pembuktian dilakukan dengan cara memasukkan semua unsur-unsur yang didapat dari pengukuran XRF yang berasosiasi dengan C, H dan O dan diantara unsur-unsur tersebut.

### 4.3. Analisa Awal Fasa - Komposisi Mineral

Dari hasil deteksi didapati tujuh unsur dalam batubara sampel, yaitu Al, Si, S, K, Ca, Ti dan Fe (dengan catatan bahwa: unsur-unsur C, H, N dan O yaitu unsur dengan nomor atom dibawah/kurang dari delapan tidak dapat dideteksi untuk alat type ini), bila dibandingkan dengan tabel 1, maka dapat dituliskan kemungkinan fasa kristal mineral yang terdapat dalam sampel. Kemungkinannya adalah fasa-fasa (dengan catatan bahwa C, H, N dan O tetap ada dalam batubara ini):

1.  $\text{SiO}_2$  (Quartz)
2.  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_4$  (Kaolinite)
3.  $\text{FeS}_2$  (pyrite -cubic)
4.  $\text{FeS}_2$  (Marcasite - orthorombic)
5.  $\text{FeCO}_3$  (Siderite)
6.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hematit - Oksida) [4]
7.  $\text{TiO}_2$  (Rutil - Oksida) [4]
8.  $\text{CaCO}_3$  (Calcite)
9.  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrite)
10.  $\text{K}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (Jarosite)

Kesemua data ini akan dimasukkan kedalam data GSAS (expdt) agar terbentuk pola garis Least Square Minimum yang optimum, yang mengikuti cacahan-cacahan daripada percobaan sampel batubara yang dilakukan.

### 4.4. Analisa dengan Pemakaian Perangkat Lunak PCPDFWin dan Pearson's Handbook

PCPDFWin digunakan untuk mengetahui: interplanning spacing -  $d$  (jarak antar bidang, intensitas, space group, lattice parameter, indeks Miller -hkl).

Dengan memperkirakan unsur-unsur yang terdeteksi oleh XRF terlebih dahulu, maka dapat dipilih unsur-unsur tersebut dalam pilihan element, misalnya Fe dan S, lalu ditentukan bahwa unsur-unsur tersebut berasosiasi dalam satu fasa kristal  $\text{FeS}_2$ , sehingga dipilih  $\text{FeS}_2$  Pyrite (cubic) dan  $\text{FeS}_2$  Marcacite (orthorombic). Ada tujuh  $\text{FeS}_2$  Marcacite dan ada 10  $\text{FeS}_2$  Pyrite dalam PCPDFWin. Pilih masing-masing satu untuk  $\text{FeS}_2$  Pyrite dan Marcacite dengan masing-masing parameter mereka.

Hal yang sama dilakukan untuk memperkirakan fasa-fasa lainnya, dan hasil keseluruhannya adalah seperti pada tabel 4, dimana x y z dari masing-masing



unsur fasa tersebut didapat dari Pearson's handbook.

Karena harga  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang mempunyai nilai  $x$   $y$   $z$  dari Pearson's handbook maka hanya senyawa ini saja yang dapat di input ke dalam perangkat lunak GSAS untuk me *refine* gambar grafik. Walaupun begitu ke sembilanannya ini tetap dipakai untuk grafik powplot awal.

Adanya banyak  $h$   $k$   $l$  yang berbeda dalam satu pilihan dari ketujuh Marcacite  $\text{FeS}_2$ , terdapat sangat banyak bidang  $h$   $k$   $l$ , yang menurut [6 – contoh soal tabel 8.2], sangatlah menentukan untuk mendapatkan kepastian bentuk fasa kristal. Dalam hal ini sebaiknya diabaikan terlebih dahulu, pertimbangkan dahulu, kunci utamanya yaitu, space group (yang juga berbeda untuk masing-masing Marcacite), agar terjadi relevansi dengan data Pearson's handbook.

#### 4.5. Pemakaian Perangkat Lunak General Structure Analysis System (GSAS)

Perangkat lunak GSAS bekerja berdasarkan masukan data yang diberikan, dan akan mengolah data tersebut sesuai dengan perintah yang akan diberikan. Dalam pengolahan data tersebut akan merespon setiap data yang masuk dan disesuaikan dengan data respon yang tersedia dalam file datanya, sehingga bila tidak ada data respon yang sesuai dengan data masuk, maka GSAS tidak akan bekerja dengan baik. Keterbatasan GSAS, adalah tidak dapat menerima insert data fasa lebih daripada sembilan fasa.

Dengan memasukkan data-data kemungkinan bentuk fasa sebanyak sembilan fasa, maka telah didapatkan pola grafik Powplot seperti pada gambar 1. Terlihat bahwa pola garis sembilan fasa tidaklah "lurus" mendatar seperti pola umumnya cacahan dari fasa kristal.

Melihat hal ini, bila dibandingkan dengan gambar 5.7 [7] dan gambar 39 [6], maka dapatlah ditarik kesimpulan, bahwa sampel batubara Tanjung Enim yang diobservasi adalah material yang amorphous. Bila powplot di *refine* hanya untuk senyawa  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maka grafiknya menjadi seperti gambar 2. Dimana perbedaan kedua grafik ini terletak pada nilai  $\chi^2$  (Chi square)nya. Gambar 1 mempunyai  $\chi^2 = 10,41$  dan gambar 2,  $\chi^2 = 9,797$

Walaupun terdapat dua peak pada grafik output dari alat Philip XRD, tetaplah sulit untuk menentukan bentuk fasa dari peak tersebut (mengacu kepada [7]).

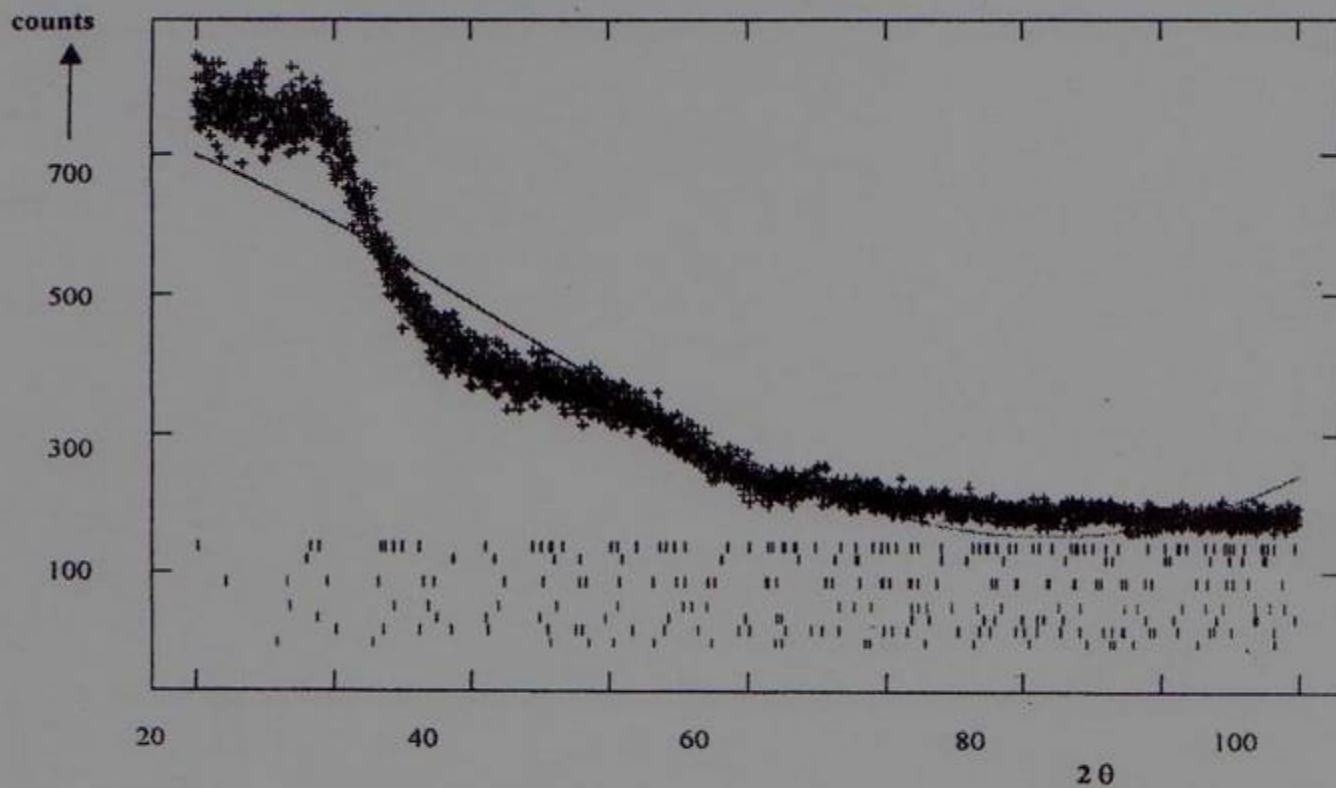
### 5. KESIMPULAN

- Untuk unsur-unsur C, H, O, N tidak dapat dilakukan dengan alat XRF Simadzu yang ada.
- Batubara adalah material amorphous dengan tidak dapat dideteksinya fasa-fasa kristal, karena pola garis yang tidak datar pada grafik cacahan data sampel.
- GSAS versi yang dipakai mempunyai keterbatasan, yaitu hanya dapat memasukkan sembilan data fasa.
- Kesulitan ditemui untuk me-*refine* program GSAS, karena keterbatasan data dari Pearson's handbook dan data dari PCPDFWin.
- Bila persentase berat daripada unsur-unsur C, H, N dan O, diketahui, maka fraksi-fraksi fasa dapat dihitung secara manual dengan Stoikiometri.

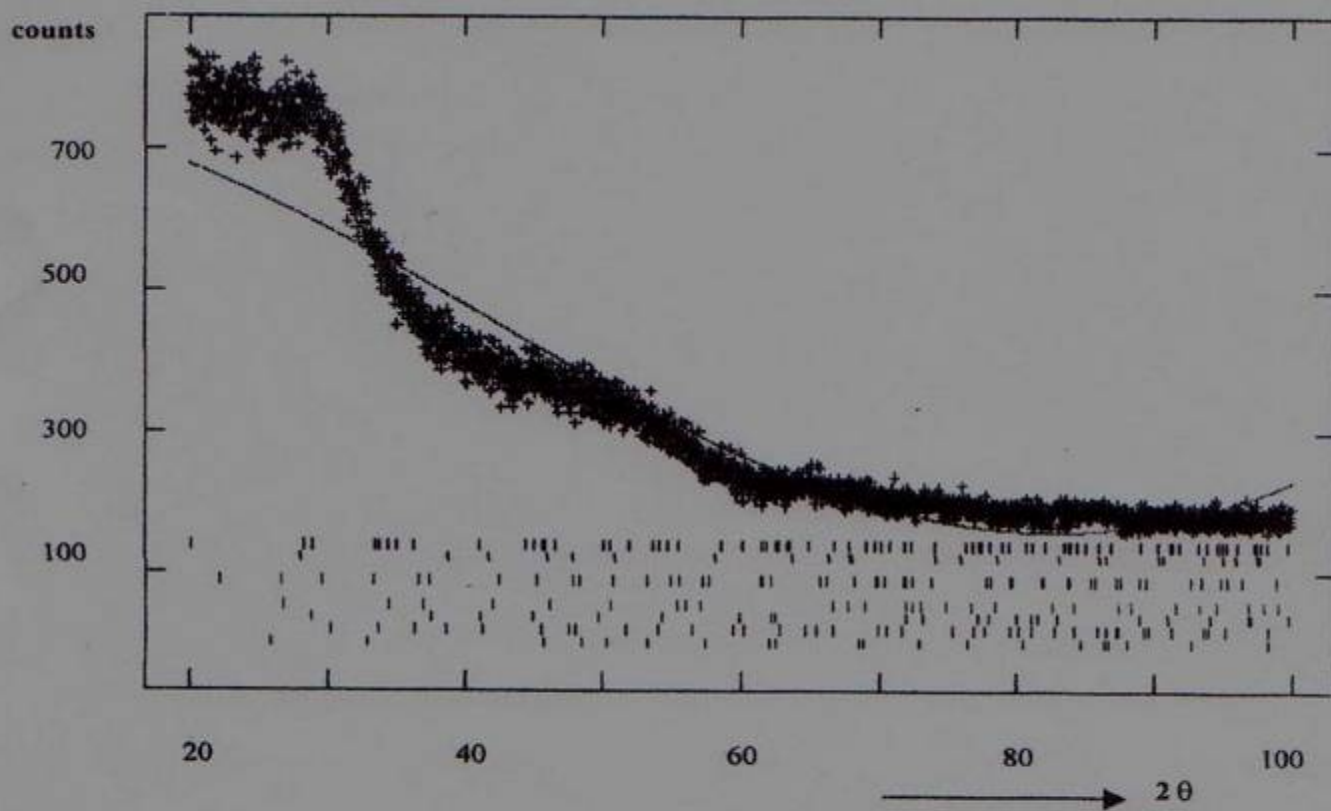
### 6. DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Koestour, R.A., Yulianto, S.N, Iwan Masri, Martino RS dan Nandy S, *Studi tentang Batubara Indonesia*, Depok, 1997, halaman II-1
- [2]. Hawaria, *Pengaruh Volatile Matter Briket Batubara pada Pembakarannya*, Tesis Pascasarjana Program Studi Ilmu Material, Universitas Indonesia, 2000, halaman 5.
- [3]. Meyers, Robert A, *Coal Structure*, Academic Press, New York, 1982, page 295.
- [4]. Djoko Sulaksono, *Proses Peningkatan Mutu Sumberdaya Batubara Kualitas Rendah*, BPPT, Mei, Jakarta, halaman 352.
- [5]. Muhammad Hikam, *Analisis Kualitatif dan Kuantitatif dengan Fluoresensi Sinar-X (XRF)*, jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok, 1993, halaman 1.
- [6]. Suryanaranan, C and M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction – A Practical Approach*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1998, pages 60 and 61.
- [7]. Berkowitz, N., *An Introduction to Coal Technology*, Academic Press, New York, 1979, page 118
- [8]. Larson, Allen C and Robert B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS) Manual*, University of California, 1994, page 61.





**Gambar 1: Powplot untuk 9 Phasa**



**Gambar 2: Powplot Refine Mineral  $\text{SiO}_2 - \text{FeS}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  dari 9 Phasa**