

Hidrolisis Karbohidrat dari Sampah Sayur dan Buah dengan Katalisator H₂SO₄ Encer Sebagai Bahan Baku Bioetanol

Doni Rahmat Wicakso¹, Agus Mirwan¹

Abstract - Bio-ethanol is an alternative motor fuel which environmental friendly and renewable because it can be produced from plants containing sugar, starch, and cellulose. Generally, bio-ethanol production consists of hydrolysis process to produce sugar and fermentation process to produce ethanol. This research was to study process of carbohydrate hydrolysis of fruit and vegetable wastes by dilute sulfuric acid solution. The product of sugar solution was expected to be used as raw material of bioethanol production. The variable of experiment is temperature between 393 – 493 K. The experiment was run with 600 ml sulfuric acid 0,5 % (volume) and one hundred gram of polysaccharide waste in an autoclave. The autoclave was closed perfectly, heated and shaken. When it reached 373 K, the time was taken as zero and sample of about 10 ml was taken. After reached desired temperature, the temperature was kept constant. During the process, every 5 minutes, samples were taken and then be analyzed its sugar concentration by Fehling methods. The homogenous kinetics model of first order was used to study kinetics in this experiment.

Key words : hydrolysis, kinetics, bioethanol, carbohydrate

PENDAHULUAN

Penggunaan etanol sebagai bahan bakar motor terus mengalami peningkatan di dunia. Produksi etanol domestik dan penggunaannya untuk bahan bakar dapat menurunkan ketergantungan terhadap minyak luar negeri, menurunkan defisit perdagangan, dapat menciptakan lapangan kerja, mengurangi polusi udara, dan mengurangi dampak pemanasan global. Etanol, tidak seperti bensin, merupakan bahan bakar yang mengandung oksigen yaitu sekitar 35%. Greer (2005) menyatakan bahwa bioetanol dapat digunakan sebagai substitusi sebagian ataupun keseluruhan bahan bakar bensin. Bila dicampur dengan bensin, bioetanol dapat menaikkan angka oktan pada bahan bakar itu. Angka oktan pada bahan bakar mesin menunjukkan kemampuan menghindari terbakarnya campuran udara dengan bahan bakar sebelum waktunya.

KAJIAN TEORITIS

Bioetanol dapat diproduksi dari tumbuhan yang mengandung gula, pati, dan selulosa diantaranya tetes tebu, sagu, jagung singkong, dan kayu. Sebagian dari tanaman ini bernilai ekonomis tinggi sehingga tidak dapat sepenuhnya

digunakan sebagai pengganti bahan bakar minyak (BBM) karena akan mempengaruhi penyediaan pangan dan luas lahan pertanian tidak cukup tersedia.

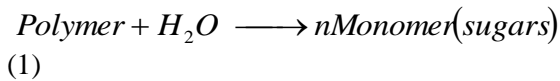
Diantara sumber bahan baku lain bioetanol yang cukup berpotensi untuk dikembangkan adalah sampah perkotaan. Sampah mengandung bermacam-macam material, diantaranya selulosa dan pati. Disamping itu, pemanfaatan sampah sebagai bioetanol akan dapat mengurangi dampak negatif sampah.

Sampah kota mengandung bahan yang beraneka ragam, tetapi kandungan terbesar adalah sampah organik yang mencapai 65 % (Suyitno, 2007). Sampah organik ini mengandung pati dan selulosa sehingga sampah kota yang mengandung bahan organik dapat dimanfaatkan menjadi bahan baku etanol.

Ada tiga proses yang sangat penting dalam pembuatan bioetanol yaitu hidrolisis, fermentasi dan pemurnian. Proses hidrolisis bertujuan untuk memecah rantai polimer pada pati dan selulosa menjadi monomer gula, sedangkan fermentasi merupakan proses lanjut dari hidrolisis yang bertujuan untuk mengubah monomer gula menjadi etanol. Selanjutnya etanol dari proses fermentasi dimurnikan dengan distilasi dan dehidrasi untuk menjadi etanol 99,5 %. Penelitian ini mempelajari proses hidrolisis karbohidrat dari sampah sayur dan buah dengan katalisator asam sulfat encer. Pengembangan Teori

¹ Staf pengajar Fakultas Teknik Unlam Banjarmasin

Reaksi kimia yang terjadi pada proses hidrolisis selulosa dapat dituliskan sebagai berikut:



Jika A adalah H₂O, B adalah polimer, dan D adalah gula, reaksi dapat dituliskan sebagai berikut:



Dimana ν adalah koefisien stoikiometri. Jika jumlah polimer (pati dan selulosa) diukur sebagai ekivalen gula, reaksi dapat disederhanakan sebagai berikut:



Persamaan kecepatan reaksinya dapat ditulis sebagai berikut:

$$(-r_B) = (r_D) = k_1 C_A^m C_B^n \quad (4)$$

Pada proses hidrolisis, jumlah H₂O biasanya berlebih, sehingga diasumsikan konstans selama reaksi, sehingga persamaan menjadi:

$$(-r_B) = (r_D) = k C_B^m \quad (\text{dimana : } k = k_1 C_A^n) \quad (5)$$

Untuk reaktor batch, neraca massa B dapat ditulis:

$$\frac{dC_D}{dt} = k C_B^m \quad (6)$$

$$C_B = C_{B0} - C_D \quad (7)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k (C_{B0} - C_D)^m \quad (8)$$

Menurut teori Arrhenius (Fogler, 1999), nilai k tergantung pada suhu sesuai persamaan:

$$k = A_r \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{R_r T}\right) \quad (9)$$

Untuk kondisi non-isothermal, hubungan suhu dan waktu didekati dengan persamaan empiris sebagai berikut:

$$T = T_o + at^n \quad (10)$$

dengan a dan n ditentukan berdasarkan data percobaan.

Persamaan (8), (9), dan (10) dapat diselesaikan dengan metode Runge-Kutta (Sediawan dan Prasetyo, 1997).

METODE

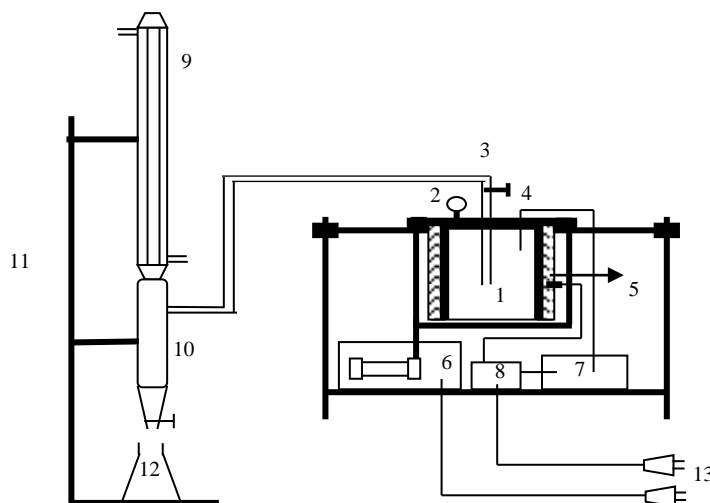
Bahan

Bahan penelitian berupa sampah sayur-sayuran dan buah, bahan kimia yang meliputi H₂SO₄, NaOH, glukosa standard, larutan fehling A dan B.

Alat

Alat penelitian berupa autoclave dengan volum 2 L, yang dilengkapi dengan pemanas elektrik, pengontrol suhu, dan digoyang secara terus-menerus selama operasi.

Autoclave	Diameter = 14 cm dan tinggi = 12,5 cm
Pendingin	Tinggi = 40 cm
Flash Chamber	Diameter = 4 cm dan tinggi = 17,5 cm



Keterangan:

1. Reaktor (Autoclave)
2. Alat ukur tekanan
3. Tempat pengambilan sampel
4. Termokopel
5. Pemanas
6. Motor penggerak reaktor
7. Termostat
8. Kontaktor
9. Pendingin
10. Flash Chamber
11. Statif
12. Erlenmenyer
13. Stop kontak

Gambar 1. Rangkaian Alat Hidrolisis

Cara Penelitian

Percobaan diawali dengan memasukkan larutan asam sulfat 0,5% dengan volum 600 ml dan limbah selulosa dengan berat 100 gram ke dalam reaktor (*autoclave*). Kemudian reaktor ditutup dengan sempurna dan pemanas serta motor pengaduk dinyalakan. Ketika mencapai suhu 373 K diambil sebagai waktu 0 menit dan sampel diambil kira-kira 10 ml. Setelah mencapai suhu yang diinginkan, suhu dijaga konstan. Selama proses, setiap 5 menit temperatur dicatat dan diambil sampelnya. Kemudian konsentrasi gula dalam sampel dianalisa dengan metode Fehling. Percobaan menghasilkan data suhu dan konsentrasi gula pada berbagai waktu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hubungan suhu pada berbagai waktu untuk masing – masing percobaan didekati dengan persamaan empiris untuk alat yang dipakai dan dihasilkan persamaan sebagai berikut:

1. Percobaan 1; Sebelum mencapai suhu 120 °C,

$$T = 100 + 5,035t^{1,22} \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (11a)$$

dan kemudian tetap pada 120 °C.

2. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 140 °C

$$T = 100 + 5,2844t^{1,099} \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (11b)$$

dan kemudian tetap pada 140 °C.

3. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 160 °C

$$T = 100 + 5,6105t^{1,012} \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (11c)$$

dan kemudian tetap pada 160 °C.

4. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 180 °C

$$T = 100 + 5,6754t \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (11d)$$

dan kemudian tetap pada 180 °C.

5. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 200 °C

$$T = 100 + 5,4576t \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (11e)$$

dan kemudian tetap pada 200 °C.

6. Percobaan 2; Sebelum mencapai suhu 220 °C

$$T = 100 + 6,0674t^{0,987} \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (11f)$$

dan kemudian tetap pada 220 °C.

Data dan persamaan empiris 11 kemudian diaplikasikan untuk menghitung model kinetika dan untuk menghitung nilai A_r dan E_r dengan menggunakan *curve-fitting method*. Untuk menghitung nilai A_r dan E_r , nilai C_D pada berbagai waktu untuk masing-masing percobaan dapat dihitung dengan persamaan 8 dan 9. Karena proses non-isotermal, persamaan-persamaan ini membutuhkan penyelesaian secara numeris dan dipakai metode Runge-Kutta. Nilai

A_r dan E_r yang dipilih adalah yang memberikan nilai SSE terkecil dan didefinisikan dengan persamaan:

$$SSE = \sum (C_{D_{hitung}} - C_{D_{data}})^2 \quad (12)$$

Setelah dihitung didapat nilai frekuensi tumbukan $A_r = 1036,73 \text{ men}^{-1}$, energi aktivasi $E_r = 4528,11 \text{ K}$, dan $SSE = 0,0040634$ sehingga jika dituliskan dalam persamaan Arrhenius menjadi:

$$k_1 = 1036,73 \cdot \exp\left(\frac{-4528,11}{T}\right) \quad (13)$$

Nilai C_D hitung pada berbagai suhu dan waktu ditunjukkan pada Tabel I, II, III, IV, V, IV dan Gambar 2. Dalam kasus ini, nilai m (orde reaksi) dipilih 1.

Tabel I. Konsentrasi Gula pada Berbagai Waktu (Run 1, Temperatur Akhir= 393 K)

waktu, menit	Suhu, K	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Percobaan	Hitungan
0	373	0.0596	0.0596
5	393	0.0670	0.0684
10	393	0.0750	0.0782
15	393	0.0825	0.0876
20	393	0.1002	0.0965
25	393	0.1072	0.1049
30	393	0.1165	0.1129
35	393	0.1531	0.1205

Tabel II. Konsentrasi Gula pada Berbagai Waktu (Run 2, Temperatur Akhir= 413 K)

waktu, menit	Suhu, K	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Percobaan	Hitungan
0	373	0.0583	0.0583
5	395	0.0658	0.0679
10	413	0.0744	0.0845
15	413	0.0893	0.1000
20	413	0.1105	0.1141
25	413	0.1218	0.1271
30	413	0.1340	0.1389
35	413	0.1729	0.1497

Tabel III. Konsentrasi Gula pada Berbagai Waktu (Run 3, Temperatur Akhir= 433 K)

waktu, menit	Suhu, K	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Percobaan	Hitungan
0	373	0.0602	0.0602
5	402	0.0670	0.0695
10	428	0.0766	0.0887
15	433	0.0975	0.1131
20	433	0.1191	0.1341
25	433	0.1357	0.1522
30	433	0.1600	0.1678
35	433	0.1949	0.1813

Tabel IV. Konsentrasi Gula pada Berbagai Waktu (Run 4, Temperatur Akhir= 453 K)

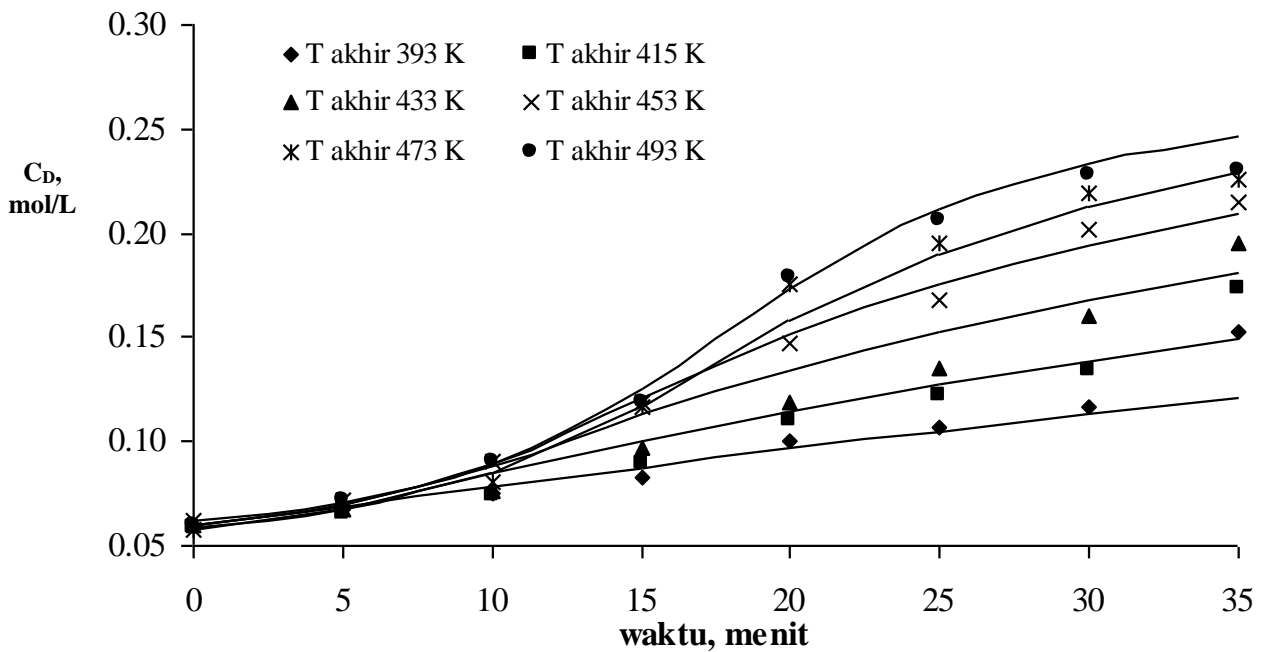
waktu, menit	Suhu, K	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Percobaan	Hitungan
0	373	0.0616	0.0616
5	402	0.0715	0.0708
10	431	0.0908	0.0895
15	453	0.1191	0.1210
20	453	0.1468	0.1513
25	453	0.1675	0.1753
30	453	0.2023	0.1941
35	453	0.2144	0.2091

Tabel VI. Konsentrasi Gula pada Berbagai Waktu (Run 6, Temperatur Akhir= 493 K)

waktu, menit	Suhu, K	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Percobaan	Hitungan
0	373	0.0599	0.0599
5	404	0.0715	0.0695
10	431	0.0901	0.0898
15	461	0.1191	0.1253
20	490	0.1787	0.1736
25	493	0.2062	0.2113
30	493	0.2281	0.2334
35	493	0.2305	0.2465

Tabel V. Konsentrasi Gula pada Berbagai Waktu (Run 5, Temperatur Akhir= 473 K)

waktu, menit	Suhu, K	CD, konsentrasi gula, mol/L	
		Percobaan	Hitungan
0	373	0.0579	0.0579
5	401	0.0670	0.0671
10	429	0.0806	0.0854
15	453	0.1165	0.1164
20	473	0.1757	0.1577
25	473	0.1949	0.1902
30	473	0.2188	0.2129
35	473	0.2257	0.2286



Gambar 2. Hubungan C_D vs waktu pada berbagai suhu

Tabel I, II, III, IV, V, VI dan Gambar 2 menunjukkan bahwa model kinetika yang diajukan dapat dengan baik mendiskripsikan fenomena hidrolisis karbohidrat dari sampah buah dan sayur. Hasil A_r dan E_r/R cukup beralasan jika dibandingkan salah satu hidrolisis biji nangka menjadi gula oleh Maryudi, 1999 ($A_r = 1309,499$ menit⁻¹ dan $E_r / R = 3719$ K) dan salah satu hidrolisis pati gaplek yang dilakukan oleh Prabantari and Mustofa, 1999 ($E_r / R = 3258$ K).

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Hidrolisis karbohidrat dengan katalis H_2SO_4 encer dari sampah sayur dan buah dapat disederhanakan untuk menjadi reaksi orde satu
2. Nilai konstanta kecepatan reaksi mengikuti persamaan:

$$k_1 = 1036,73 \cdot \exp\left(\frac{-4528,11}{T}\right)$$

DAFTAR SIMBOL

A	= Air
A_r	= Frekuensi tumbukan, menit ⁻¹
B	= Karbohidrat
C_A	= Konsentrasi air, mol/L
C_{ALO}	= Konsentrasi air mula-mula, mol/L
C_B	= Konsentrasi karbohidrat, mol gula/L
C_{B0}	= Konsentrasi karbohidrat awal, mol gula/L
C_D	= Konsentrasi gula, mol gula/L
D	= Gula
E_r	= Energi aktivasi, cal/mol
k	= Konstanta kecepatan reaksi, menit ⁻¹
l	= Liquid
m	= Orde reaksi
n	= Orde reaksi
R_r	= Konstanta gas ideal, cal/mol/K
R_s	= Koefisien determinan

r	= Jari-jari tiap butir padatan pada waktu t, cm
r_B	= Kecepatan reaksi komponen B (karbohidrat), mol/(L.menit)
r_D	= Kecepatan reaksi komponen D (gula), mol/(L.menit)
T	= Suhu, K
t	= Waktu, menit
x_B	= Konversi B (polimer gula)
ν	= Koefisien stoikiometri

DAFTAR PUSTAKA

- Fogler, H. S., 1999, "*Elements of Chemical Reaction Engineering*", 3rd edition, Prentice-Hall International, Inc., New Jersey.
- Greer, D., 2005, "Creating Cellulosic Ethanol: Spinning Straw into Fuel", cellulosic Ethanol.htm, eNews Bulletin, April 2005.
- Maryudi, 1999, "*Pembuatan Glukosa dari Pati Biji Nangka dengan Hidrolisis Asam Klorida*", Research Project Report, Department of Chemical Engineering, Ahmad Dahlan University, Yogyakarta, Indonesia.
- Prabantari, D., and Mustofa, M., 1999, "*Kinetika Reaks Hidrolisis Pati Gaplek dengan Katalisator HCl*", Research Project Report, Department of Chemical Engineering, Muhammadiyah Surakarta University, Surakarta, Indonesia.
- Sediawan, W.B., dan Prasetya, A., 1997, "Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia", ed. 1, Andi, Yogyakarta.
- Suyitno, 2007, "Waste to Energy", artikel ilmiah dalam web:
<http://msuyitno.blogspot.com/2007/07/energi-dari-sampah-1-pendahuluan.html>
 (diakses pada 8 Desember 2007)