



TESIS - TK 185401

# **KINETIKA PRODUKSI GULA REDUKSI DARI SABUT KELAPA DENGAN *SUBCRITICAL WATER* (SCW)**

ALFAIN NOERDIN ALIMNY  
NRP. 02211650012002

DOSEN PEMBIMBING  
Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M. Eng

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES  
JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019



THESIS - TK 185401

# KINETICS OF REDUCING SUGAR PRODUCTION FROM COCONUT HUSK WITH SUBCRITICAL WATER (SCW)

ALFAIN NOERDIN ALIMNY  
NRP. 02211650012002

SUPERVISOR  
Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M. Eng

MASTER PROGRAM  
PROSES TECHNOLOGY  
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OR TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2019

# LEMBAR PENGESAHAN TESIS

## KINETIKA PRODUKSI GULA REDUKSI DARI SABUT KELAPA DENGAN *SUBCRITICAL WATER* (SCW)

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Teknik (M.T)  
di

Institut Teknologi Sepuluh November

Oleh:



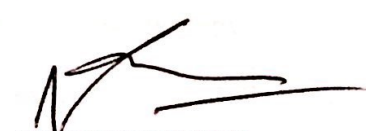

Alfain Noerdin Alimny

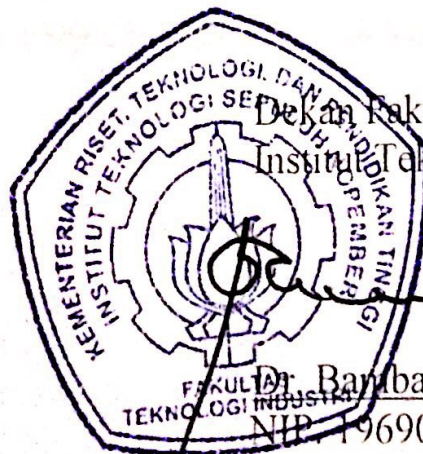
NRP. 02211650012002

Tanggal Ujian : 18 Januari 2019

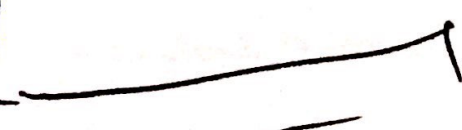
Periode Wisuda : Maret 2019

Disetujui Oleh :

- |   |                |  |
|---|----------------|--|
| 1. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M.Eng<br>NIP. 1966 05 23 1991 02 1001 | (Pembimbing 1) | .....<br>   |
| 2. Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng<br>NIP. 1961 10 21 1986 03 1001   | (Penguji 1)    | .....<br>  |
| 3. Setiyo Gunawan, S.T, Ph.D<br>NIP. 1976 03 23 2002 12 1001          | (Penguji 2)    | .....<br> |
| 4. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA<br>NIP. 1950 04 28 1979 03 1002 | (Penguji 3)    | .....<br> |



Dekan Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh November

  
Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, S.T., M.T  
NIP. 19690507 199512 1 001

## KATA PENGANTAR

Segala puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan tesis dengan judul:

### **KINETIKA PRODUKSI GULA REDUKSI DARI SABUT KELAPA OLEH *SUBCRITICAL WATER***

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuannya dalam menyelesaikan penelitian ini kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M. Eng, selaku Dosen Pembimbing dan juga Kepala Laboratorium Teknologi Biokimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
2. Bapak Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
3. Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T., M.Eng., selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
4. Kedua orang tua tercinta serta seluruh keluarga dan kerabat penulis atas doa dan dukungan dalam menyelesaikan tesis ini ,
5. Maktum Muharja, Afan Hamzah dan teman-teman Laboratorium Teknologi Biokimia yang telah banyak membantu dan membimbing dalam menyelesaikan tesis ini hingga selesai.
6. Rekan-rekan pascasarjana dan strata 1 (S-1) Jurusan Teknik Kimia dan Jurusan Teknik industri, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, serta semua pihak lain yang terlibat dalam penyusunan tesis ini hingga selesai.

Penulis merasa masih terdapat banyak kekurangan dalam naskah tesis ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran dan kritik untuk kesempurnaan tesis ini.

Surabaya, 10 Januari 2019

Penyusun

# Kinetika Produksi Gula Reduksi dari Sabut Kelapa dengan *Subcritical Water* (SCW)

Alimny, A,

Departemen Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111, Indonesia

## ABSTRAK

Hidrolisis sabut kelapa menggunakan air subkritis (SCW) dengan  $N_2$  sebagai gas tekanan dilakukan dalam batch reaktor pada suhu  $150^{\circ}C$ - $190^{\circ}C$ , pada tekanan 60-100 bar dan waktu reaksi dari 5-60 menit. Efek dari pretreatment SCW dapat mengurangi lignin dan mendegradasi selulosa dan hemiselulosa. Ini dilihat dari menurunnya konsentrasi lignin dari sebelum pretreatment SCW yaitu dari 31,142 menjadi 13,126 g/L setelah pretreatment SCW. Yield gula reduksi tertinggi diperoleh sebesar 0,4094% pada  $170^{\circ}C$ , 80 bar dan waktu reaksi 20 menit. Yield gula reduksi sampai dengan 20 menit pertama mengalami kenaikan kemudian mengalami penurunan karena terdekomposisinya gula reduksi menjadi produk degradasi. Model reaksi orde pertama diperoleh untuk menentukan konstanta laju reaksi pembentukan gula reduksi ( $k_1$ ) dan produk degradasi ( $k_2$ ). Parameter kinetik diperoleh dengan mefitting data eksperimen yang terbaik dengan persamaan yang diusulkan. Nilai  $k_1$  pada 60 bar dengan suhu 150, 170 dan  $190^{\circ}C$  masing-masing diperoleh sebesar 0,03828, 0,04483, 0,05008  $min^{-1}$ . Nilai  $k_1$  pada 80 bar dengan suhu 150, 170 dan  $190^{\circ}C$  masing-masing diperoleh sebesar 0,0473, 0,04931 dan 0,05818  $min^{-1}$ . Nilai  $k_1$  pada 100 bar dengan suhu 150, 170 dan  $190^{\circ}C$  masing-masing diperoleh sebesar 0,0387, 0,06223, 0,04568  $min^{-1}$ . Nilai  $k_2$  pada 60 bar dengan suhu 150, 170 dan  $190^{\circ}C$  masing-masing diperoleh sebesar 0,03356, 0,05232, dan 0,07996  $min^{-1}$ . Untuk  $k_2$  pada 80 bar dengan suhu 150, 170 dan  $190^{\circ}C$  masing-masing diperoleh sebesar 0,03756, 0,05089, dan 0,07519  $min^{-1}$ . Untuk nilai  $k_2$  pada 100 bar dengan suhu 150, 170 dan  $190^{\circ}C$  masing-masing diperoleh sebesar 0,06923, 0,07110, 0,14001  $min^{-1}$ . Energi aktivasi juga diperoleh berdasarkan persamaan Arrhenius. Energi aktivasi pada tekanan 60, 80 dan 100 bar masing-masing diperoleh sebesar 15,95, 11,92, dan 11,59  $kJ mol^{-1}$ .

**Kata kunci :** Kinetika, *Subcritical water*, sabut kelapa, gula reduksi, produk degradasi

# Kinetics of Reducing Sugar Production from Coconut Husk with Subcritical Water (SCW)

Alimny, A,

Department of Chemical Engineering Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111, Indonesia

## ABSTRACT

Coconut husk hydrolysis using subcritical water (SCW) with N<sub>2</sub> as pressurizing gas was carried out in a batch reactor at temperature of 150°C-190°C, at pressure of 60-100 bar and the reaction time from 5-60 min. The effect of SCW pretreatment could reduce lignin and degraded cellulose and hemicellulose. It can be seen from decreasing lignin concentration before with after SCW pretreatment from 31,142 to 13.126 g/L. The highest of TRS (total reducing sugar) was 0,4094% at 170°C, 80 bar, and the reaction time of 20 min. Reducing sugar up to the 20 minutes increased then decrease due to decomposition of reducing sugars into degradation products. The first-order reaction model was obtained to determine the rate constant of the reaction of the formation of reducing sugars ( $k_1$ ) and degradation products ( $k_2$ ). Kinetic parameters were obtained by fitting the proposed equation with the best of experimental data. The value of  $k_1$  at 60 bar with 150, 170 and 190°C were obtained 0.03828, 0.04483, 0.05008 min<sup>-1</sup>. The value of  $k_1$  at 80 bar with 150, 170 and 190°C were obtained 0.0473, 0.04931 and 0.05818 min<sup>-1</sup>. The value of  $k_1$  at 100 bar with temperatures of 150, 170 and 190°C were obtained 0.0387, 0.06223, 0.04568 min<sup>-1</sup>. The value of  $k_2$  at 60 bar with 150, 170 dan 190°C were obtained 0,03356, 0,5232, 0,07519 min<sup>-1</sup>. The value of  $k_2$  at 80 bar with 150, 170 dan 190°C were obtained 0,03756, 0,5089, 0,07519 min<sup>-1</sup>. The value of  $k_2$  at 100 bar with 150, 170 dan 190°C were obtained 0,06923, 0,0711, 0,14001 min<sup>-1</sup>. Activation energy was also determined based on the Arrhenius equation. Activation energy at 60, 80 and 100 bar were obtained to be 15.95, 11.92, and 11.59 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Kinetics, *Subcritical water*, coconut husk, reducing sugar, degradation product.

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
LEMBAR PENGESAHAN .....	ii
KATA PENGANTAR .....	iii
ABSTRAK .....	iv
ABSTRACT .....	v
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	viii
DAFTAR TABEL .....	ix
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	2
1.3. Tujuan Penelitian .....	3
1.4. Manfaat Penelitian .....	3
1.5. Kebaharuan Penelitian .....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Sabut kelapa .....	4
2.2. Komposisi Lignoselulosa.....	4
2.3. Pretreatment Lignoselulosa .....	7
2.4. Air Subkritis ( <i>Subcritical Water</i> ) .....	7
2.5. Glukosa .....	9
2.6. Kinetika <i>Subcritical Water</i> .....	9
2.6.1 Model Kinetika 1 .....	9
2.6.2 Model Kinetika 2A dan 2B.....	11
2.6. Analisa Gravimetri .....	12
2.6. Penelitian Terdahulu .....	12
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian.....	15
3.2. Bahan dan Alat Penelitian.....	15
3.2.1. Bahan Penelitian.....	15
3.2.2. Alat Penelitian .....	15
3.3. Skema Peralatan Pretreatment Air Subkritis.....	16
3.4 . Prosedur Penelitian .....	17
3.4.1 Pretreatment dengan Metode Air Subkritis.....	17
3.5. Prosedur Analisa.....	17
3.5.1. Prosedur Analisa pada Air Subkritis .....	17
3.3.5.1. Persiapan dan Pengukuran Konsentrasi Gula Reduksi pada Liquid <i>Pretreatment</i> Air Subkritis	17
3.3.5.1.1. Pembuatan Buffer Sitrat 0,1 M pH 5,5.....	17
3.3.5.1.2. Pembuatan Larutan DNS ( <i>dinitrosalicylat acid</i> )	17
3.3.5.1.3. Pembuatan Kurva Standar Glukosa.....	18
3.3.5.1.4. Pembuatan Larutan Blanko .....	18
3.3.5.1.5. Analisa Konsentrasi Gula Reduksi dengan Metode DNS.....	19

3.5.2	Prosedur analisa kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin dengan metode gravimetri dari Datta .....	19
3.5.2.1.	Pembuatan Larutan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N .....	19
3.5.2.2.	Pembuatan Larutan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 72% .....	19
3.5.2.3.	Prosedur Analisa Kadar Selulosa, Hemiselulosa dan Lignin dengan metode gravimetri .....	19
3.6	Menentukan Kinetika <i>Subcritical Water</i> .....	20
3.7.	Analisa Sampel.....	21
3.8.	Diagram Alir Penelitian .....	21
3.9.	Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian .....	21
3.9.1.	Kondisi Operasi .....	21
3.9.2.	Variabel Penelitian .....	22
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1	Pretreatment Sabut Kelapa.....	23
4.1.1	Pretreatment Fisika .....	23
4.1.2	Pretreatment dengan Metode Air Subkritis .....	23
4.2	Pengaruh Waktu pada Pretreatment Air Subkritis .....	25
4.3	Pengaruh Suhu pada Pretreatment Air Subkritis .....	28
4.4	Menentukan Kinetika Hidrolisis Sabut Kelapa .....	29
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>		
5.1	Kesimpulan .....	36
5.2	Saran .....	37
DAFTAR PUSTAKA .....		38
APPENDIKS .....		x



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Sabut Kelapa .....	4
Gambar 2.2.	Struktur Selulosa .....	5
Gambar 2.3.	Struktur Hemiselulosa .....	5
Gambar 2.4.	Struktur Aromatik pada Lignin .....	6
Gambar 2.5.	Struktur furfural dan 5-HMF .....	7
Gambar 2.6	Sifat Air Subkritis .....	8
Gambar 2.7	Struktur Glukosa .....	9
Gambar 3.1	Skema Preatment Air Subkritis .....	16
Gambar 3.2	Diagram Alir Penelitian .....	21
Gambar 4.1	Yield gula reduksi dari pretreatment SCW sebagai fungsi waktu sabut kelapa sebagai fungsi waktu pada kondisi tekanan. ....	26
Gambar 4.2	<i>Pathway</i> reaksi hidrolisis lignoselulosa pada kondisi SCW	27
Gambar 4.3	Yield gula reduksi dari sabut kelapa sebagai fungsi suhu pada tekanan: (A) 60 bar, (B) 80 bar, dan (C) 100 bar .....	28
Gambar 4.4	Kurva prediksi model kinetika 2A pada suhu dan tekanan: (A)60 bar, (B)80 bar, dan (C)100 bar. ....	32
Gambar 4.5	Kurva prediksi model kinetika 2B pada suhu dan tekanan : (A)60 bar, (B)80 bar, dan (C)100 bar. ....	33

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1.	Komposisi Kimia Sabut Kelapa Setelah Pretreatment SCW	24
Tabel 4.2	Konstanta laju reaksi $k_1$ dan $k_2$ menggunakan model kinetika 1 pada suhu dan tekanan yang berbeda .....	30
Tabel 4.3	Konstanta laju reaksi $k_1$ , $k_2$ , $k_3$ menggunakan model kinetika 2A pada suhu dan tekanan yang berbeda .....	30
Tabel 4.4	Konstanta laju reaksi $k_1$ , $k_2$ , $k_3$ menggunakan model kinetika 2B pada suhu dan tekanan yang berbeda.....	31
Tabel 4.5	Energi aktivasi ( $E_a$ ) dan faktor eksponensial (A) pada hidrolisis sabut kelapa dengan pretreatment SCW .....	34

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Perkembangan yang semakin modern dan meningkatnya kendaraan membutuhkan sumber energi dalam skala besar. Saat ini, jumlah sektor minyak bumi dan gas merupakan faktor utama untuk kebutuhan sumber energi. Kebutuhan energi yang semakin meningkat diperparah dengan terbatasnya sumber daya alam mengharuskan adanya sebuah pengembangan sumber energi alternatif. Dari beberapa sumber energi alternatif yang dikembangkan, biomassa merupakan prioritas utama sebagai bahan baku yang dapat dikonversi menjadi energi terbarukan. Dari segi ekonomi, biomassa memberikan nilai tinggi karena merupakan limbah yang dapat digunakan sebagai sumber karbon untuk produksi biofuel yang dikenal sebagai generasi kedua pada sumber energi.

Sabut kelapa merupakan biomassa yang diproduksi dalam skala besar di bidang perkebunan. Berdasarkan data Direktorat Jenderal Perkebunan Indonesia, produksi sabut kelapa mencapai lebih dari satu juta ton pada tahun 2016. Sebagai limbah perkebunan, produksi sabut kelapa menjadi masalah serius bagi lingkungan karena sebagian besar dibuang di lapangan dan dibakar yang menyebabkan gas rumah kaca yang bertanggung jawab atas pemanasan global. Kulit kelapa mengandung 26,72 % selulosa dan 17,73% hemiselulosa yang dapat dikonversi menjadi gula reduksi sebagai substrat untuk biofuel.

Metode pretreatment untuk hidrolisis lignoselulosa sebagian besar melalui jalur kimia, termokimia dan biokimia (Nanda *et al*, 2014). Gasifikasi, pirolisis, dan pencairan termasuk metode termokimia untuk menghasilkan berbagai biofuel seperti biochar dan bio-oil. Jalur kimia terdiri dari pretreatment alkali dan asam. Sayangnya, metode pretreatment tersebut memiliki kelemahan. Hidrolisis asam dan alkali bersifat korosif dan menggunakan pelarut yang toksik sehingga membutuhkan proses netralisasi sebelum dibuang menjadi limbah (Lachoz-Perez *et al*, 2016). Untuk jalur hidrolisis secara biokimia menggunakan sel mikroorganisme umumnya membutuhkan waktu yang lama sehingga menurunkan produktivitas.

Pretreatment air subkritis menarik perhatian karena merupakan pretreatment yang bersifat *ecogreen* yang bahan materialnya tidak menggunakan pelarut organik melainkan air. Sifat lain yang menarik dari *Subcritical Water* (SCW) adalah meningkatnya ion  $H^+$  dan  $OH^-$  seiring meningkatnya suhu sehingga air dapat bertindak sebagai katalis asam atau basa (Sangian *et al*, 2014). Selain itu, prosesnya cepat, tidak korosif, dan menghasilkan sedikit limbah (Prado *et al*, 2014). Pretreatment SCW juga memiliki sifat unik yang dapat dilihat dari densitas, kemampuan pelarut dan konstanta dielektrik. Pada kondisi subkritis, air mengalami penurunan densitas, meningkatkan laju difusi dan menurunnya viskositas (Ravber *et al*, 2015). Perubahan densitas sebanding dengan konstanta dielektrik dan berbanding terbalik dengan suhu. Konstanta dielektrik ( $\epsilon$ ) dan densitas air yang rendah menyebabkan air mampu melarutkan senyawa organik (Toor *et al*, 2011).

Pada penelitian sebelumnya kinetika laju reaksi pretreatment air subkritis telah dilakukan dengan beberapa biomassa yaitu jerami padi, ampas tebu, dan limbah kacang (Lin *et al*, 2015; Prado *et al*, 2014; Zhu *et al*, 2011). Akan tetapi, studi kinetika hidrolisis SCW dengan sabut kelapa belum ada yang melaporkan. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dilakukan studi kinetika dari pretreatment air subkritis (SCW) dengan bahan baku sabut kelapa. Pada studi ini akan dipelajari pengaruh suhu, waktu reaksi dan tekanan pada proses subkritis. Hasil studi kinetika ini menghasilkan parameter reaksi kinetika yang berguna dalam perancangan reaktor subkritis dengan bahan baku sabut kelapa. Parameter kinetika yang ditentukan dengan fitting data eksperimen adalah konstanta laju reaksi, energi aktivasi dan faktor eksponensial.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Permasalahan yang diuraikan dalam latar belakang di atas dapat dirumuskan sebagai berikut:

1. Limbah biomassa perkebunan yaitu sabut kelapa masih belum dimanfaatkan secara optimal. Kandungan selulosa dan hemiselulosa sangat tinggi sabut kelapa dapat dijadikan sebagai bahan energi alternatif.
2. Dari beberapa metode pretreatment secara konvensional diantaranya menggunakan larutan asam dan alkali memiliki kelemahan dikarenakan

dapat mencemari lingkungan. Maka dari itu diperlukan pretreatment yang efisien dan ramah lingkungan.

3. Studi kinetika pretreatment SCW dengan sabut kelapa belum ada yang melaporkan.

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Tujuan yang akan dicapai pada penelitian ini adalah :

1. Melakukan pretreatment air subkritis untuk menghasilkan gula reduksi dari limbah biomassa sabut kelapa.
2. Mendapatkan parameter kinetika reaksi pada hidrolisis sabut kelapa dalam proses *subcritical water* dengan metode fitting persamaan kinetika terhadap data eksperimen.

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai studi parameter kinetika pretreatment subkritis dari substrat sabut kelapa yang berguna dalam merancang reaktor subkritis dengan bahan baku sabut kelapa.

### **1.5 Kebaharuan Penelitian**

Kebaharuan dari penelitian ini adalah menentukan parameter kinetika yaitu konstanta laju reaksi dan energi aktivasi dari pretreatment air subkritis dengan substrat sabut kelapa.

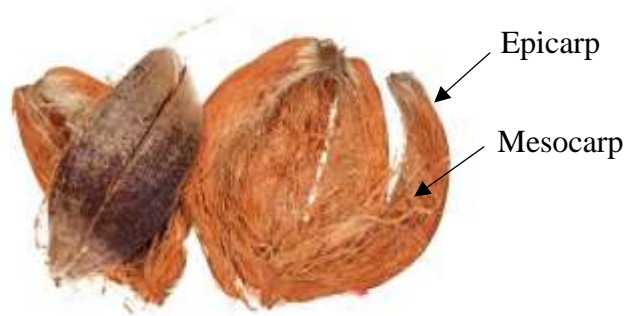
Halaman ini sengaja dikosongkan

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Sabut Kelapa

Kelapa merupakan (*Cocos nucifera*) tumbuhan yang mayoritas tumbuh di iklim tropis terutama Indonesia. Kelapa merupakan anggota marga *Cocos* dari palem atau *Arecaeae*. Buah kelapa terdiri dari mesocarp, epicarp dalam dan epicarp luar. Epicarp merupakan kulit luar dari buah kelapa yang apabila kering berwarna coklat, berserat dan tersusun kira-kira 35% dari berat total buah kelapa yang dewasa (Lima *et al*, 2015). Bagian tersebut dinamakan sabut kelapa.

Sabut kelapa merupakan bahan baku yang dimanfaatkan sebagai produksi glukosa melalui proses hidrolisis. Hal ini disebabkan sabut kelapa merupakan senyawa lignoselulosa (Thomas *et al*, 2017). Kandungan yang dimiliki pada sabut kelapa terdiri dari 3 jenis polimer yang berbeda antara lain: selulosa sebesar 41,19% dan lignin sebesar 26,72%, sedangkan untuk hemiselulosa sebesar 17,73% (Muharja *et al*, 2018). Berikut sabut kelapa yang dapat dilihat pada gambar 2.1.

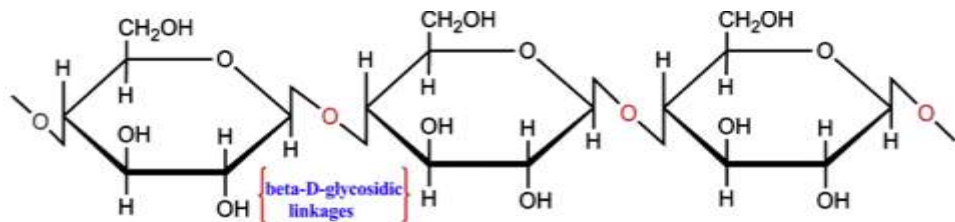


**Gambar 2.1** Sabut Kelapa

### 2.2 Komposisi pada lignoselulosa

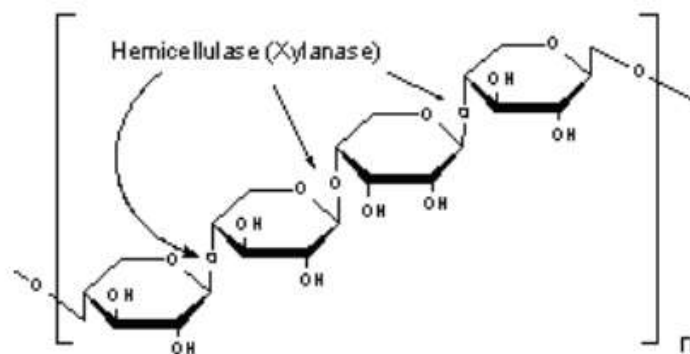
Lignoselulosa merupakan senyawa yang berasal dari tanaman yang mengandung tiga komponen utama antara lain : hemiselulosa, selulosa dan lignin yang saling berikatan membentuk satu kesatuan (Nadia *et al*, 2017). Komposisi lignoselulosa dari satu spesies ke spesies lainnya sangat berbeda. Namun, komposisi utamanya adalah sekitar 50-60% dalam bentuk selulosa dan hemiselulosa dan 20-35% dalam bentuk lignin (Galbe and Zacchi, 2012).

Selulosa adalah komponen utama pada dinding sel tumbuhan yang terdiri dari unit glukosa yang saling terhubung membentuk rantai yang linier. Tingkat polimerisasinya (jumlah unit glukosa) sangat bervariasi antara lain 2000-20.000. Selulosa tidak larut dalam air meskipun bersifat hidrofilik. Hal ini dikarenakan adanya ikatan hidrogen intermolekuler antar gugus hidroksil yang sangat tinggi dan sangat resisten terhadap hidrolisis enzimatik (Galbe and Zacchi 2012). Komponen utama selulosa pada dinding sel tanaman adalah senyawa polimer glukosa yang tersusun dari unit  $\beta$ -1,4-glukosa yang dihubungkan dengan ikatan  $\beta$ -1,4 D-glikosidik (Handayani *et al*, 2015). Selulosa membentuk kerangka yang dikelilingi oleh senyawa lain.



**Gambar 2.2** Struktur Selulosa (Gurunathan *et al*, 2015)

Hemiselulosa didefinisikan sebagai non-selulosa dan rantai polisakarida yang amorf. Campuran polisakarida pada hemiselulosa biasanya terdiri dari glukosa, galaktosa, arabinosa, xilosa dan komponen lain dalam kadar rendah seperti asam asetat. Hemiselulosa memiliki berat molekul yang lebih rendah daripada selulosa. Hal ini menyebabkan hemiselulosa lebih mudah terhidrolisis menjadi gula reduksi. Hemiselulosa banyak ditemukan dalam limbah hasil pertanian seperti rumput, dan jerami. Komponen terbesar dari hemiselulosa adalah xilan, yang merupakan polimer dari  $\beta$  (1-4)D-xylopiranosa (xilosa) dengan ikatan  $\beta$ -1,4-glikosida.

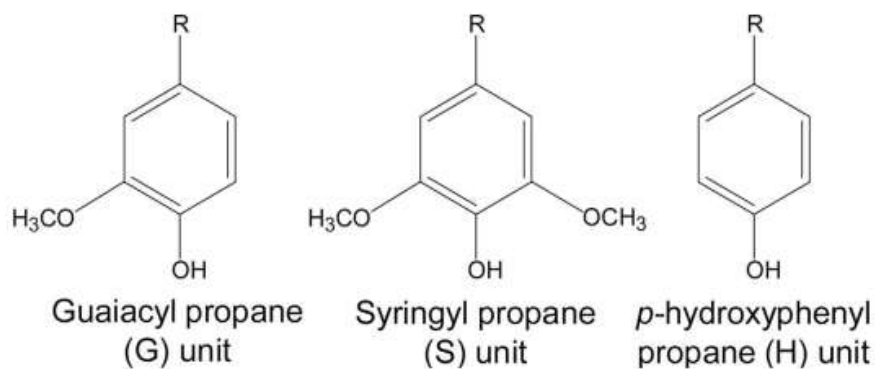


**Gambar 2.3** Struktur Hemiselulosa (Handayani *et al*, 2015)



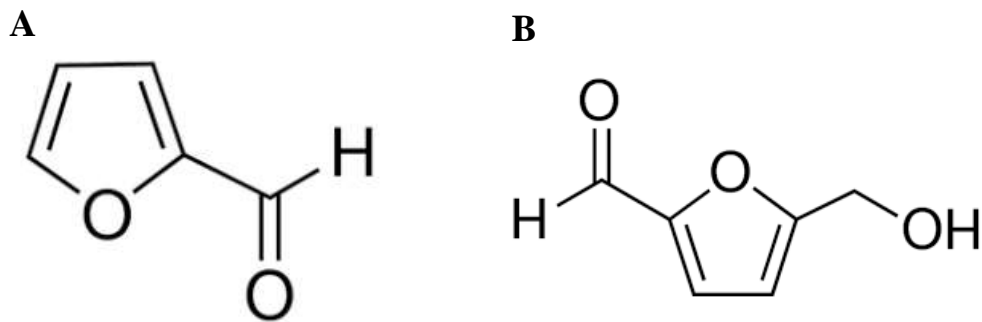
Urutan kelarutan senyawa hemiselulosa dari yang besar ke kecil dimulai dari manosa, xilosa, glukosa, arabinosa, dan galaktosa. Kelarutan polimer molekul yang lebih tinggi tidak dapat didikte karena titik leleh yang tidak diketahui (Gray *et al*, 2003). Bobleter (1994) menyatakan kelarutan senyawa hemiselulosa di dalam air dimulai sekitar suhu 180°C di bawah kondisi netral. Kandungan lignoselulosa yang terlarut tidak hanya bergantung pada suhu, tetapi juga pada aspek lain seperti kadar air dan pH.

Lignin merupakan polimer aromatik yang berasosisasi dengan polisakarida pada dinding sel tanaman dan terdapat sekitar 20-40% (Trisanti, 2010). Lignin terdiri dari guaiacil propana (G), syringil propana (S) dan p-hidroksifenol propana (H). Lignin membentuk sebuah penyusun kompleks pada dinding sel tanaman yang dipengaruhi oleh ikatan kovalen, ikatan van der Waals dan jembatan antar molekul (Reddy *et al*, 2014). Lignin juga mengandung fenolik, metoksil, hidroksil dan kelompok aldehid pada sisi jaringan. Secara umum lignin mengandung tiga alkohol seperti alkohol *p-coumaryl*, *coniferyl* dan *sinapyl*. Kehadiran lignin membuat sulit untuk mendapatkan selulosa dan hemiselulosa karena tahan terhadap berbagai bahan kimia dan enzim (Nanda *et al*, 2013).



**Gambar 2.4** Struktur aromatik pada lignin (Takada *et al*, 2018)

Turunan furan terdiri dari furfural dan 5-HMF (5-hidroksi-metil-furfural). Furfural merupakan turunan senyawa dari aldo-pentosa sedangkan 5-HMF merupakan turunan senyawa dari keto-heksosa. Furfural dan HMF merupakan produk degradasi dari gula reduksi. Furfural terbentuk dari degradasi xilosa sementara HMF terbentuk akibat dari degradasi glukosa pada kondisi suhu tinggi. Salah satu senyawa ini memberikan dampak buruk terhadap proses fermentasi yang mengakibatkan produksi biofuel menjadi terhambat.



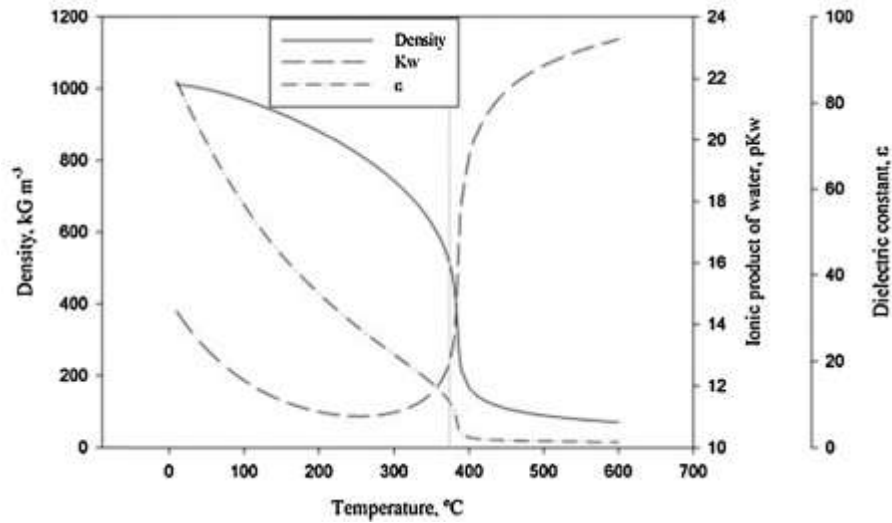
**Gambar 2.5** Struktur (a) furfural dan (b) 5-HMF (Peleteiro et al. 2016)

### 2.3 Pretreatment Lignoselulosa

Pretreatment hidrolisis lignoselulosa memiliki tujuan untuk meningkatkan kemampuan pembentukan selulosa menjadi glukosa. Metode hidrolisis terdiri dari beberapa metode diantaranya metode secara fisika, metode secara kimiawi (asam dan basa) dan metode secara biologi. Masing-masing metode memiliki keunggulan dan kelemahan yang pada dasarnya memberikan faktor yang efisien diantaranya pemakaian energi yang rendah, jumlah biaya yang murah, dan rendahnya polusi yang dihasilkan. Salah satu metode yang menarik banyak perhatian untuk pretreatment hidrolisis lignoselulosa pada penelitian ini adalah pretreatment air subkritis.

### 2.4 Air Subkritis (*Subcritical Water*)

Air subkritis atau dikenal sebagai “*Hot Compressed Water*” merupakan air yang berada pada fase cair pada suhu 100 °C sampai 370 °C. Air subkritis (*Subcritical Water*) dapat digunakan sebagai pelarut yang bebas lingkungan dan dapat mengkonversi biomassa menjadi molekul kecil dengan depolimerasi dan reaksi hidrolisis. Sebagai proses pretreatment sebelum fermentasi, air pada kondisi subkritis menyediakan tingkat reaksi yang cepat dalam meningkatkan hidrolisis (Mayanga-Torres *et al*, 2017). Berikut sifat air pada subkritis yang dapat dilihat pada gambar 2.4.



**Gambar 2.6** Sifat Air Subkritis (Prado *et al*, 2015)

Titik air subkritis mempunyai sifat yang sangat menarik diantaranya viskositasnya rendah, solubilitas tinggi dari bahan organik, dan nilai konstanta dielektrik dan konstanta ionisasi hampir sama dengan air pada kondisi superkritis. Konstanta dielektrik ( $\epsilon$ ) air yang tinggi menyebabkan polaritas air menjadi menurun. Akibatnya, air bersifat nonpolar dan dapat dijadikan sebagai pelarut yang lebih bersih dibandingkan pelarut organik seperti etanol, n-heksana dll. Pada kondisi subkritis konstanta dielektrik air mengalami penurunan sehingga air mampu melarutkan senyawa organik hidrofobik seperti asam lemak bebas (Toor *et al*, 2011).

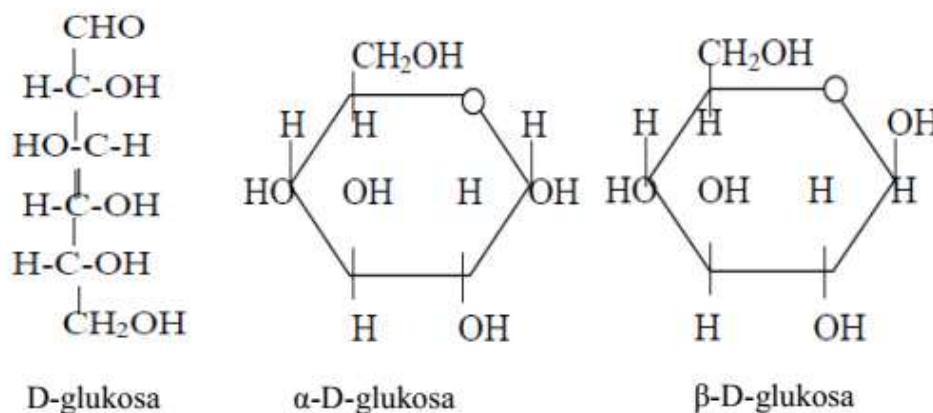
Pada keadaan suhu dan tekanan subkritis, air mudah terionisasi menjadi ion  $H^+$  dan  $OH^-$  dimana dapat menciptakan suatu reaksi katalis asam/basa (Prado *et al*. 2012). Ion  $H^+$  bertindak sebagai pendegradasi lignin sedangkan ion  $OH^-$  bertindak sebagai pendegradasi hemiselulosa pada proses hidrolisis lignoselulosa. Kerapatan air pada subkritis adalah pada jangkauan antara kerapatan normal dan kerapatan superkritis, maka dapat dilakukan proses gasifikasi bahan-bahan biomassa, seperti selulosa dan bahan berbasis organik karena ion  $H^+$  dan  $OH^-$  bereaksi secara radikal menghasilkan gas. Sifat kritis dari air adalah, temperatur kritis 647,3 K, tekanan kritis 22,12 Mpa, dan kerapatan 0,348 g/cc (Toor dkk., 2011).

Subkritis merupakan pretreatment yang sangat menjanjikan dalam mengkonversi biomassa lignoselulosa. Hal ini dikarenakan pretreatment subkritis

memiliki kemampuan memecah struktur lignoselulosa menjadi komponen yang lebih kecil. Salah satu produk utama air subkritis adalah gula reduksi yang dapat difermentasi menjadi biogas (Prado et al. 2014).

## 2.5 Glukosa

Glukosa merupakan aldohexosa dan sering disebut dekstrosa karena mempunyai sifat yang dapat memutar cahaya terpolarisasi ke arah kanan. Pada alam, glukosa dihasilkan dari reaksi antara karbon dioksida dan air dengan bantuan sinar matahari dan klorofil dalam daun. Proses ini disebut fotosintesis dan glukosa yang terbentuk terus digunakan untuk pembentukan amilum atau selulosa.



**Gambar 2.7** Struktur Glukosa (Handayani *et al*, 2015)

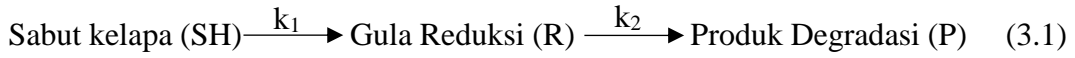
Sebagian besar monosakarida dikenal sebagai heksosa, karena terdiri atas 6-rantai atau cincin karbon. Atom-atom hidrogen dan oksigen terikat pada rantai atau cincin ini secara terpisah atau sebagai gugus hidroksil (OH). Ada tiga jenis heksosa yaitu glukosa, fruktosa, dan galaktosa. Ketiga macam monosakarida ini mengandung jenis dan jumlah atom yang sama yaitu 6 atom karbon, 12 atom hidrogen, dan 6 atom oksigen. Perbedaannya hanya terletak pada struktur penyusunan atom hidrogen dan oksigen di sekitar atom-atom karbon.

## 2.6 Kinetika *Subcritical Water*

Pada pretreatment SCW, biomassa terurai menjadi berbagai produk. Karena rumitnya proses hidrolisis diperlukan model reaksi yang sederhana untuk menentukan kinetika berdasarkan reaksi irreversibel. Model reaksi untuk menentukan kinetika terdiri dari 3 metode antara lain metode alternatif 1, 2 dan 3.

### 2.6.1 Model Kinetika 1

Berikut persamaan reaksi pada model kinetika 1 (Mohan *et al*,2015; Lin *et al*,2015):



dimana  $k_1$  dan  $k_2$  adalah konstanta laju reaksi pembentukan gula reduksi dan produk degradasi. Simbol SH menyatakan gabungan komponen selulosa (S) dan hemiselulosa (H) yang menyusun sabut kelapa dimana kedua komponen ini yang akan terdegradasi menjadi gula reduksi (R). Langkah awal untuk laju reaksi ditunjukkan pada persamaan 3.2 dan 3.3:

$$-\frac{dC_{SH}}{dt} = k_1 \cdot C_{SH} \quad (3.2)$$

$$C_{SH} = C_{SH0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (3.3)$$

Laju reaksi produksi gula reduksi dari lignoselulosa yang diikuti dengan produk degradasi dapat ditunjukkan pada persamaan 3.4:

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_{SH} - k_2 \cdot C_R \quad (3.4)$$

Kemudian, substitusi persamaan 3.3 ke persamaan 3.4 diperoleh persamaan differensial orde satu :

$$-\frac{dC_R}{dt} + k_2 \cdot C_R = k_1 \cdot C_{SH0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (3.5)$$

dimana  $C_{SH}$  adalah konsentrasi sabut kelapa (g/L),  $C_R$  adalah konsentrasi gula reduksi (g/L), dan  $C_{SH0}$  adalah konsentrasi awal sabut kelapa (g/L), yaitu gabungan konsentrasi awal selulosa dan hemiselulosa.

Selanjutnya konsentrasi gula reduksi didapat dengan mengintegrasikan persamaan (3.5):

$$C_R = C_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \frac{k_1 \cdot C_{SH0}}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (3.6)$$

dimana  $C_1$  merupakan konstanta yang diselesaikan dengan menggunakan kondisi batas  $t = 0$ ,  $C_s = 0$  sehingga diperoleh:

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{SH0}}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)) \quad (3.7)$$

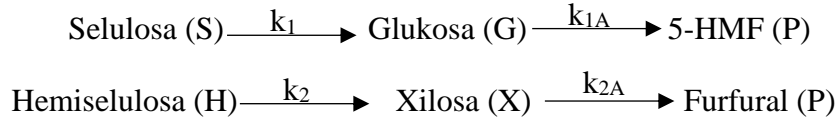
Konsentrasi gula reduksi pada persamaan 3.7 dapat diwakili oleh yield gula reduksi sebagai berikut :

$$R_R = \frac{CR}{CSHO} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1.t) - \exp(-k_2.t)) \quad (3.8)$$

Konstanta laju reaksi  $k_1$  dan  $k_2$  pada kondisi berbeda dapat ditentukan dari fitting data eksperimen yield gula reduksi  $R_R$  terhadap persamaan (3.8) menggunakan solver dari Excel 2017.

### 2.6.2. Model Kinetika 2A dan 2B

Untuk metode kinetika 2A dapat ditunjukkan pada persamaan reaksi dibawah ini:



$k_1$  adalah konstanta laju reaksi degradasi selulosa,  $k_2$  adalah konstanta laju reaksi degradasi hemiselulosa, dan  $k_3$  adalah konstanta laju reaksi degradasi gula reduksi glukosa dan xilosa.

$$-\frac{dC_S}{dt} = k_1.C_S \quad (3.9)$$

$$C_S = C_{S0}.e^{-k_1.t} \quad (3.10)$$

$$-\frac{dC_H}{dt} = k_2.C_H \quad (3.11)$$

$$C_H = C_{H0}.e^{-k_2.t} \quad (3.12)$$

Diasumsikan bahwa laju degradasi glukosa sama dengan laju degradasi xilosa

$$k_{1A}.C_G = k_{2A}.C_X = k_3.C_R$$

dimana  $k_3$  merupakan konstanta kinetika gabungan untuk degradasi total gula reduksi (R) yang terdiri dari glukosa dan xilosa.

Sehingga didapatkan persamaan berikut untuk laju produksi gula reduksi (R).

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_1.C_S + k_2.C_H - k_3.C_R \quad (3.13)$$

Kemudian, substitusi persamaan 3.10 dan 3.12 ke persamaan 3.13 diperoleh persamaan 3.14:

$$-\frac{dC_R}{dt} + k_3.C_R = k_1.C_{S0}.e^{-k_1.t} + k_2.C_{H0}.e^{-k_2.t} \quad (3.14)$$

Selanjutnya diintegrasikan dan kondisi batas  $t=0, C_S=0$  menjadi persamaan (3.15) :

$$C_R = \frac{k_1.C_{S0}}{k_3 - k_1} \cdot \exp(-k_1.t) + \frac{k_2.C_{H0}}{k_3 - k_2} \cdot \exp(-k_2.t) - \frac{k_1.C_{S0}}{k_3 - k_1} - \frac{k_2.C_{H0}}{k_3 - k_2} \cdot \exp(-k_3.t) \quad (3.15)$$

Konstanta laju reaksi  $k_1$  dan  $k_2$  dapat diperoleh dari fitting data konsentrasi selulosa dan konsentrasi hemiselulosa dengan persamaan 3.10 dan 3.12 sedangkan

penentuan  $k_3$  dilakukan dengan fitting dari data yield gula reduksi dengan persamaan 3.15 menggunakan solver dari Excel 2017.

Untuk metode kinetika 2B, menentukan konstanta laju reaksi  $k_1$ ,  $k_2$  dan  $k_3$  dilakukan fitting dari data eksperimen yield gula reduksi dengan persamaan 3.15 menggunakan solver dari Excel 2017.

Energi aktivasi diperoleh dari korelasi antara konstanta laju reaksi dengan suhu yang dapat dijelaskan pada persamaan Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.16)$$

dimana  $E_a$  adalah energi aktivasi ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )  $k$  adalah konstanta laju reaksi ( $\text{min}^{-1}$ ) tiap suhu,  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dan  $A$  adalah faktor eksponensial ( $\text{min}^{-1}$ ). Plot  $-\ln(k)$  vs  $1/T$  sehingga diperoleh slope sebagai energi aktivasi dan intercept sebagai faktor eksponensial.

## 2.7 Analisa Gravimetri oleh Datta (1981)

Metode analisa gravimetri merupakan metode analisa untuk mengetahui komposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin (Datta, 1981). Metode gravimetri dikategorikan sebagai analisa gravimetri pada setiap komponen yang telah dihidrolisis atau dilarutkan. Tahapan pada analisa gravimetri diawali dari menghilangkan kandungan ekstraktif dimana metode ini disebut *Hot Water Soluble* (HWS), kemudian hemiselulosa dihidrolisis dengan menggunakan asam kuat tanpa pemanasan, dilanjutkan dengan hidrolisis menggunakan asam encer pada suhu tinggi. Bagian akhir hidrolisis yang tidak larut merupakan komposisi lignin. Komposisi lignin ditentukan dari kandungan abu pada pemanasan suhu tinggi sekitar  $400^\circ\text{C}$ .

## 2.8 Penelitian Terdahulu

1. Lin *et al* (2015), *Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis*. Penelitian ini menjelaskan kinetika reaksi orde satu dengan substrat jerami padi. Pada suhu  $250^\circ\text{C}$  ke  $280^\circ\text{C}$ , konstanta laju reaksi gula reduksi mengalami kenaikan dari  $0,059 \text{ min}^{-1}$  menjadi  $0,063 \text{ min}^{-1}$  sedangkan pada suhu  $280$  ke  $300^\circ\text{C}$ , konstanta laju reaksi turun dari  $0,063 \text{ min}^{-1}$  menjadi  $0,061 \text{ min}^{-1}$ . Meningkatnya konstanta laju reaksi gula reduksi dikaitkan dengan

meningkatnya konsentrasi  $H^+$  yang dapat memecah ikatan glikosidik pada selulosa menjadi glukosa. Sedangkan penurunan konstanta laju reaksi gula reduksi suhu  $170^{\circ}C$  ke  $190^{\circ}C$  mengindikasikan gula reduksi terdekomposisi menjadi gula terdekomposisi.

2. Liang *et al* (2017), *Subcritical carbon dioxide-water hydrolysis of sugarcane bagasse pith for reducing sugars production*. Penelitian ini menentukan kinetika SCW dengan  $CO_2$  pada rentang suhu  $180^{\circ}C$ - $220^{\circ}C$ , konstanta laju reaksi gula reduksi mengalami kenaikan. Namun pada suhu  $180^{\circ}C$ , nilai konstanta laju reaksi pada degradasi produk menjadi minus ( $-0,000695$ )  $min^{-1}$ . Hal ini menjelaskan bahwa pada  $180^{\circ}C$ , hanya terjadi pembentukan TRS (*Total Reducing Sugars*) tanpa adanya produk degradasi. Energi aktivasi penguraian jumlah gula reduksi ( $71,87$  kJ/mol) lebih kecil dibandingkan pembentukan gula reduksi ( $159,57$  kJ/mol). Hal ini dikarenakan pembentukan gula reduksi sangat penting pada suhu tinggi dimana apabila dilakukan pada suhu rendah, proses hidrolisis lebih mudah terbentuk produk degradasi dibandingkan pembentukan gula reduksi.
3. Mohan *et al* (2015), *Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment*. Tujuan penelitian ini menentukan total gula reduksi dari pretreatment subkritis dengan substrat limbah bambu. Penelitian dilakukan pada reaktor batch dengan rentang suhu  $170$ - $220^{\circ}C$ . Hasil maksimal total gula reduksi terjadi pada suhu  $180^{\circ}C$  pada waktu reaksi 25 menit. Penelitian ini menggunakan kinetika reaksi orde satu untuk menentukan laju konstanta. Energi aktivasi penelitian ini sebesar  $17,97$  KJ/mol dan faktor pre-eksponensial sebesar  $0,154$   $min^{-1}$ .
4. Zhu *et al* (2011), *Production of reducing sugars from bean dregs waste by hydrolysis in subcritical water*. Penelitian ini meneliti tentang produk gula reduksi dari ampas kulit kacang dengan hidrolisis air subkritis. Yield tertinggi dari jumlah gula reduksi yaitu  $65,7\%$  terletak pada kondisi suhu  $360^{\circ}C$  pada rentang waktu 360 detik. Studi kinetika yang dilakukan berkisar pada suhu  $260$ - $300^{\circ}C$ . Dengan meningkatnya suhu menyebabkan konstanta laju reaksi produk gula reduksi ikut meningkat. Konstanta laju reaksi pada suhu 260, 280 dan 300 diperoleh sebesar  $0,00128$   $min^{-1}$ ,  $0,00221$   $min^{-1}$ ,  $0,0045$   $min^{-1}$  secara



berurutan. Untuk energi aktivasi dan faktor pra-eksponensial pada produk gula reduksi diperoleh sebesar 79,1 KJ/mol dan  $7,95 \cdot 10^3$  detik<sup>-1</sup>.

5. Zhao *et al* (2009), *Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology*. Penelitian ini menggunakan pretreatment *supercritical water* dengan rentang suhu 374-386°C dan interval waktu 14-24 detik. Substrat yang digunakan adalah *microcrystalline cellulose*. Yield tertinggi pada produk oligosakarida sebesar 40% sedangkan yield heksosa sebesar 24%. Kondisi yield tertinggi diperoleh pada kondisi suhu 380°C dan waktu reaksi 16 detik. Konstanta laju reaksi pada suhu 378, 380 dan 382 mengalami kenaikan yaitu 1,04 min<sup>-1</sup>, 1,7 min<sup>-1</sup>, dan 1,86 min<sup>-1</sup>.
6. Zhu *et al* (2013), *Reducing sugars production from sugarcane bagasse wastes by hydrolysis in sub-critical water*. Penelitian ini yaitu mempelajari jumlah gula reduksi pada pretreatment hidrolisis dengan substrat ampas tebu. Suhu yang dilakukan pada rentang suhu 200-240°C. Konstanta laju reaksi pada produk gula reduksi mengalami kenaikan dari suhu 200 °C, 220 °C dan 240 °C yaitu 0,0096 min<sup>-1</sup>, 0,0140 min<sup>-1</sup> dan 0,0171 min<sup>-1</sup>. Energi aktivasi dan faktor pra-eksponensial pada penelitian ini diperoleh sebesar 29,2 KJ/mol dan 16,6 min<sup>-1</sup>.
7. Yoon *et al* (2018), *Kinetics of the hydrolysis of xylan based on ether bond cleavage in subcritical water*. Penelitian ini mempelajari persamaan untuk menentukan hidrolisis ikatan eter pada xilan dan xilooligosakarida dari persamaan turunan pada xilan dan xilooligosakarida. Hidrolisis xilan menggunakan pretreatment *subcritical water* pada suhu 180 hingga 220°C dengan rentang waktu 1-240 menit. Konstanta laju reaksi yang diperoleh sebesar 0,00191, 0,0075 dan 0,0244 min<sup>-1</sup> pada suhu 180 °C, 200 °C dan 220°C. Sedangkan faktor pra-eksponensial diperoleh sebesar  $8,55 \cdot 10^{-11}$  min<sup>-1</sup> dan energi aktivasi didapat sebesar 118,4 KJ/mol.

## **^BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Tempat dan Waktu Penelitian**

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Teknologi Biokimia, Teknik Kimia Fakultas Teknik Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya pada bulan Februari 2018 – Desember 2018.

#### **3.2 Bahan dan Alat Peralatan Penelitian**

##### **3.2.1. Bahan Penelitian**

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini antara lain :

1. Sabut kelapa
2. Akuades (kemurnian 99,9%)
3. Asam Sitrat (Merck, Germany)
4. Sodium Sitrat (Merck, Germany)
5. Sodium metilsulfit (Merck, Germany)
6. Sodium potassium tartrate (Sigma,India)
7. DNS (Sigma, India)
8. Gas Nitrogen (Samator, Indonesia)
9. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97%, glukosa (Merck)
10. NaOH (Merck).

##### **3.2.2. Alat Penelitian**

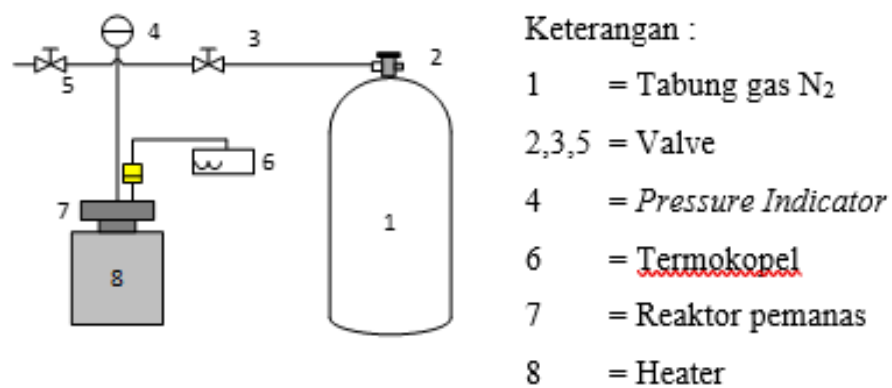
Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini antara lain

1. *Analitical balance* (Ohaus),
2. *Oven* (VWR Scientific),
3. *Spectrophotometer* (Cecil, England),
4. Erlemenyer (Pyrex)
5. Tabung Reaksi (Pyrex)
6. *Incubator* (Incucell),
7. *Vortex* (VM-300),
8. Kuvet,

9. Desikator,
10. Labu Alas Tiga (Pyrex),
11. Refluks (Pyrex).
12. *Hot plate* dan *stirrer* (Cimarec,USA),
13. *Vacuum Pump* (Welch, AS),
14. Kondensor refluks (Schott, Jerman),

### 3.3 Skema Peralatan Pretreatment Air Subkritis

Skema peralatan air subkritis yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.1. Skema peralatan diadaptasi dari laporan yang telah dilakukan pada riset sebelumnya yaitu oleh Muharja *et al* (2018). Alat ini terdiri atas tabung nitrogen bertekanan tinggi, pemanas, pengontrol temperatur (PID), *valve* pengatur tekanan, *valve* otomatis (*safety valve*), batang magnet pengaduk, reaktor subkritis, pengukur tekanan dan termokopel. Pada prinsipnya terdapat tiga bagian dasar pada peralatan ini, yaitu pemanas, dan *device* pengontrol, dan reaktor subkritis yang terbuat dari bahan *stainless steel*. *Thermocouple* dan sensor tekanan dihubungkan dengan reaktor dan terkait dengan alat pengontrol. Proses akan dijalankan secara *batch* dan dialiri dengan gas nitrogen.



**Gambar 3.1** Skema Pretreatment Air Subkritis

### **3.4 Prosedur Penelitian**

#### **3.4.1 Pretreatment dengan metode Air Subkritis (Maktum *et al*, 2017)**

1. Massa 6 gram sampel kering dicampur dengan 120 mL akuades.
2. Gas nitrogen disuplai ke reaktor dengan berbagai suhu yaitu 150°C, 170°C, 190°C dan tekanan 60 bar, 80 bar dan 100 bar pada kondisi subkritis.
3. Waktu reaksi dilakukan dengan beberapa variasi yaitu 20, 40 dan 60 menit dengan gas penekan nitrogen. Data yang akan diperoleh adalah *yield* gula sebagai fungsi temperatur pada kondisi isobar.
4. Setelah selesai, reaktor didinginkan sampai 30°C dan diturunkan tekanannya dengan membuka *valve* otomatis untuk mengeluarkan gas nitrogen.
5. Campuran terdiri dari padatan dan larutan, kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring.

### **3.5 Prosedur Analisa**

#### **3.5.1 Prosedur Analisa pada Pretreatment Air Subkritis**

##### **3.5.1.1 Persiapan dan Pengukuran Konsentrasi Gula Reduksi Liquid Pretreatment Air Subkritis**

Metode persiapan dan pengukuran konsentrasi gula reduksi dengan metode DNS diadaptasi dari penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Muharja (2017).

##### **3.5.5.1.1 Pembuatan Buffer Sitrat 0,1 M pH 5,5 (Widjaja *et al*, 2009)**

1. Asam sitrat sebanyak 5,7 gram dimasukkan pada tabung erlemeyer dan kemudian ditambahkan 20,67gram sodium sitrat.
2. Larutan asam sitrat dan sodium sitrat ditambahkan dengan akuades hingga 1000 mL. pH larutan buffer diatur dengan menambah 0,1 M NaOH atau 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hingga pH larutan buffer menjadi 5,5.

##### **3.3.5.1.2 Pembuatan Larutan DNS (*dinitrosalicylat acid*) (Muharja *et al*, 2017)**

1. NaOH sebanyak 16 gram dilarutkan akuadesl hingga volume 200 mL.
2. Sodium potasium tartrat sebanyak 30 gram dan sodium metabisulfit sebanyak 8 gram dilarutkan dengan akuades sampai 500 mL.

3. 10 gram DNS dilarutkan menggunakan larutan NaOH sebanyak 200 mL.
4. Larutan DNS ditambahkan kedalam larutan sodium potasium tartrat dan sodium metabisulfit, setelah itu dilarutkan sempurna dengan akuades hingga volume 1000 mL.

#### **3.3.5.1.3 Pembuatan Kurva Standar Glukosa (Muharja *et al*, 2017)**

1. Larutan induk glukosa dibuat dengan cara, glukosa 0,367 gram ditambahkan 0,1 M buffer sitrat dengan pH 5,5 hingga 100 mL ke dalam labu ukur.
2. Larutan induk glukosa diencerkan pada berbagai macam konsentrasi (0:5; 1:4; 2:3; 3:2; 4:1; 5:0) dengan larutan induk glukosa berturut-turut 0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL dan 0,1 M buffer sitrat pH 5,5 sebanyak 5 mL, 4 mL, 3 mL, 2 mL, 1 mL, 0 mL.
3. Selanjutnya sebanyak 0,2 mL dari tiap konsentrasi larutan diambil dan dimasukkan ke dalam larutan standar glukosa dan ditambahkan 1,8 mL akuades ke dalam tabung reaksi.
4. Setelah itu diinkubasi pada temperatur 35°C selama 10 menit dan ditambahkan 3 mL DNS ke dalam tabung reaksi.
5. Campuran tersebut dihomogenkan dengan menggunakan vortex kemudian dipanaskan pada air mendidih selama 10 menit dan didinginkan dengan menggunakan air es selama 10 menit dan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm.
6. Kurva kalibrasi larutan standar glukosa dibuat dengan mengeplot konsentrasi glukosa terhadap absorbansi.

#### **3.3.5.1.4 Pembuatan Larutan Blanko (Widjaja *et al*, 2009)**

1. Buffer sitrat 0,1 M dengan pH 5,5 sebanyak 2 ml dimasukkan ke dalam tabung reaksi.
2. Larutan 3 ml DNS ditambahkan (*dinitrosalicylic acid*) ke dalam tabung reaksi.
3. Larutan dipanaskan pada air mendidih selama 10 menit.

4. Larutan didinginkan dengan menggunakan air es selama 10 menit dan diukur absorbansinya dengan panjang gelombang 540 nm.

#### **3.3.5.1.5 Analisa Konsentrasi Glukosa dengan Metode DNS (Maktum *et al*, 2017, Miller *et al*, 1959)**

1. Larutan 0,2 mL *liquid* hasil hidrolisis SCW dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian ditambahkan 1,8 mL akuades ke dalam tabung reaksi.
2. *Liquid* hasil hidrolisis SCW ditambahkan 3 mL larutan DNS dan divortex agar homogen.
3. *Liquid* hasil hidrolisis SCW dipanaskan dengan air mendidih selama 10 menit dan didinginkan dengan air es selama 10 menit.
4. Setelah suhu sampel pada suhu normal, diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer pada OD 540 nm.
5. Larutan standarnya menggunakan larutan blanko yang tertulis pada .

#### **3.5.2 Prosedur analisa kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin dengan analisa gravimetri dari Datta (1981)**

##### **3.5.2.1 Prosedur Pembuatan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N**

1. Menimbang sedikit aquades di dalam labu ukur 10 ml.
2. Menambahkan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% sebanyak 27,2 ml ke dalam labu ukur 1000 ml.
3. Menambahkan aquades hingga batas.

##### **3.5.2.2 Prosedur Pembuatan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%**

1. Menimbang sedikit aquades di dalam labu ukur 10 ml.
2. Menambahkan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% sebanyak 3,7 ml ke dalam beaker gelas.
3. Menambahkan aquades hingga batas.

##### **3.5.2.3 Prosedur analisa kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin dengan metode gravimetri**

1. Menimbang 1 gram sampel kering (berat a) ditambahkan 150 ml H<sub>2</sub>O dan direflux pada suhu 100°C dengan oilbath selama 2 jam.
2. Menyaring hasilnya dan mencuci residu dengan air panas hingga filtratnya jernih ( $\pm$  300 ml air yang ditambahkan).

3. Mengeringkan residu dengan oven pada suhu 60°C sampai beratnya konstan dan kemudian ditimbang (berat b).
4. Menambahkan 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N ke residu, kemudian direflux dengan *oilbath* selama 2 jam pada suhu 100°C.
5. Menyaring hasilnya dan mencuci residu dengan air panas hingga pHnya netral ( $\pm$  300 ml) dan mengeringnya residu hingga beratnya konstan. Berat ditimbang (berat c).
6. Menambahkan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% sebanyak 10 ml ke dalam residu kering dan direndam pada suhu kamar selama 4 jam.
7. Menambahkan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N sebanyak 150 ml dan direflux pada suhu 100°C dengan *oilbath* selama 2 jam.
8. Menyaring residu dan mencuci residu dengan H<sub>2</sub>O sampai netral ( $\pm$  400 ml).
9. Menyaring residu dengan oven pada suhu 60°C sampai beratnya konstan dan ditimbang (berat d).
10. Mengabukan residu dengan furnace pada suhu 600°C selama 4 jam dan ditimbang (berat e).

**Perhitungan kadar selulosa, hemiselulosa, dan lignin menggunakan rumus berikut ini :**

Kadar Hemiselulosa :  $(b-c)/a \times 100\%$

Kadar Selulosa :  $(c-d)/a \times 100\%$

Kadar Lignin :  $(d-e)/a \times 100\%$

### **3.6 Menentukan Kinetika *Subcritical Water***

Untuk menentukan parameter kinetika yaitu konstanta laju reaksi dilakukan dengan cara memfitting data eksperimen yield gula reduksi menggunakan regresi non linier Solver pada Microsoft Excel 2017 untuk model kinetika 1 dan 2B. Sedangkan model kinetika 2A diperoleh  $k_1$  dan  $k_2$  dari memfitting data eksperimen degradasi selulosa dan hemiselulosa dan untuk  $k_3$  dari data eksperimen yield gula reduksi. Penentuan energi aktivasi dan faktor eksponensial dilakukan dengan plot

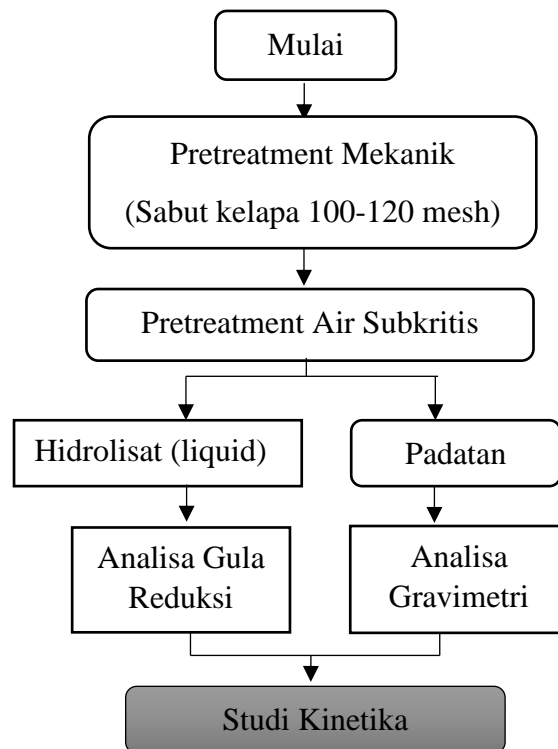
data  $\ln k$  vs  $1/T$  sehingga diperoleh garis lurus dimana slope adalah energi aktivasi ( $E_a$ ) dan intercept adalah faktor eksponensial ( $A$ ).

### 3.7 Analisa Sampel

1. Analisa Gravimetri :

- Waktu Analisa : 2 jam
- Volume Akuades : 150 ml
- Volume  $H_2SO_4$  : 150 ml

### 3.8 Diagram Alir Penelitian



**Gambar 3.2 Diagram Alir Penelitian**

### 3.9 Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

#### 3.9.1 Kondisi Operasi

- a. Jenis Substrat : Sabut kelapa
- b. Berat sampel untuk analisa gravimetri : 1 gram
- c. Volume SCW : 120 mL
- d. Volume  $H_2SO_4$  pada analisa gravimetri : 150 mL



### **3.9.2 Variabel Penelitian**

a. Suhu Operasi

- Pretreatment SCW : 150, 170, 190 °C

b. Tekanan Operasi

- Pretreatment SCW : 60, 80, 100 bar

c. Waktu Operasi

- Pretreatment SCW : 5, 20, 40, 60 menit

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan studi kinetika pada proses pretreatment sabut kelapa dengan proses air subkritis (SCW). Kinetika reaksi diasumsikan berlangsung mengikuti persamaan orde satu irreversibel. Pada penelitian dilakukan beberapa tahapan sebagai berikut:

**Tahap I** : Tahap pretreatment sabut kelapa. Pada tahap 1, penelitian dibagi menjadi dua tahapan yaitu tahap pretreatment mekanik dan tahap pretreatment sabut kelapa dengan air subkritis

**Tahap II** : Tahap pengujian konsentrasi gula reduksi menggunakan metode DNS (*dinitrosalicylic acid*). Tahap pengujian kadar lignin, selulosa dan hemiselulosa menggunakan metode gravimetri oleh Datta (1981).

**Tahap III** : Tahap studi kinetika untuk menentukan konstanta laju reaksi dan energi aktivasi dengan menggunakan software Microsoft Excel 2017.

#### **4.1 Pretreatment Sabut Kelapa**

##### **4.1.1 Pretreatment Fisika**

Pretreatment sabut kelapa diawali dengan cara mengeringkan sabut kelapa dibawah sinar matahari selama 3 hari. Hal ini bertujuan untuk mengurangi kadar air pada sabut kelapa dan menghindari pembusukan sehingga tahan dalam jangka waktu yang lama. Kemudian sampel dipotong potong dengan dihancurkan dan diayak dengan ukuran 100-120 mesh untuk memperbesar luas permukaan sehingga memudahkan terdegradasinya selulosa dan hemiselulosa menjadi glukosa dan xilosa. Pada penelitian sebelumnya, Anwar *et al* (2011) melaporkan ukuran pretreatment untuk proses degradasi jerami padi yang terbaik pada ukuran 100-120 mesh dan diakomodasi pada penelitian ini. Sampel yang telah diayak menjadi serbuk dilanjutkan dengan pretreatment sabut kelapa dengan reaktor subkritis.

##### **4.1.2 Pretreatment dengan Metode Air Subkritis (SCW)**

Pretreatment air subkritis atau *Subcritical Water* (SCW) bertujuan untuk merusak struktur lignin pada sabut kelapa agar selulosa dan hemiselulosa mudah terdegradasi menjadi monosakarida. Hal ini dijelaskan oleh Ju *et al* (2011) bahwa pada pretreatment SCW pada tekanan dan suhu yang tinggi, air dapat berperan

sebagai pelarut yang dapat menguraikan substrat menjadi komponen penyusunnya, yaitu: glukosa, xilosa, galaktosa. Lu *et al* (2010) menjelaskan air pada kondisi subkritis dapat menyerang ikatan eter pada hemiselulosa, selulosa dan lignin sehingga menyebabkan berkurangnya lignoselulosa terutama hemiselulosa yang diakibatkan pembelahan substitusi O-asetil dan asam uronat.

Komposisi kimia dari sabut kelapa sebelum dan sesudah pretreatment dilakukan dengan metode gravimetri oleh Datta (1981). Hasil komposisi kimia sabut kelapa ditunjukkan pada Tabel 4.1.

**Tabel 4.1** Komposisi Kimia Sabut Kelapa Setelah Pretreatment SCW

P bar	T °C	t menit	Residu Padat (g)	Komponen					
				Hemiselulosa		Selulosa		Lignin	
				(%)	g/L*	(%)	g/L*	(%)	g/L*
<b>Kontrol</b>	-	-	<b>6</b>	<b>12,877</b>	<b>6.441</b>	<b>20,641</b>	<b>10.322</b>	<b>62,272</b>	<b>31,142</b>
60	150	5	4,611	9,833	3.778	18,349	7,051	59,369	22,812
		20	4,228	9,010	3,174	17,901	6,307	59,155	20,841
		40	4,165	8,316	2,886	17,607	6,111	57,247	19,869
		60	3,302	7,124	1,960	16,017	4,407	56,635	15,584
80	150	5	4,225	11,771	4,144	18,938	6,667	57,909	20,388
		20	3,977	10,193	3,378	18,934	6,275	57,607	19,093
		40	3,799	10,061	3,185	18,777	5,945	56,739	17,963
		60	3,421	9,387	2,676	16,696	4,760	56,464	16,097
100	150	5	4,496	11,076	4,149	14,884	5,576	56,814	21,285
		20	4,119	10,976	3,768	14,698	5,046	56,446	19,384
		40	3,792	10,597	3,349	14,792	4,674	54,495	17,219
		60	3,611	10,226	3,077	13,230	3,171	53,138	15,990
60	170	5	4,326	10,787	3,889	19,739	7,117	58,098	20,946
		20	3,998	10,388	3,461	18,980	6,130	57,918	18,706
		40	3,802	9,671	3,064	18,663	5,913	56,148	17,788
		60	3,626	9,062	2,738	17,030	5,146	55,207	16,682
80	170	5	4,464	7,934	2,951	19,964	7,427	56,455	21,001
		20	3,889	7,714	2,5	18,055	5,851	55,121	17,864
		40	3,785	6,175	1,948	16,637	5,248	52,098	16,434
		60	3,349	5,787	1,615	13,149	3,670	51,270	14,309
100	170	5	4,369	9,896	3,603	18,624	4,369	57,819	21,053
		20	3,849	9,464	3,036	20,181	3,849	56,623	18,163
		40	3,920	8,926	2,916	18,879	3,920	55,630	18,173
		60	3,582	8,559	1,962	18,842	3,582	54,872	16,381

<b>60</b>	190	5	4,312	8,339	2,996	19,292	6,932	58.803	21.128
		20	3,628	8,676	2,623	19,529	5,904	57.907	17,505
		40	3,289	8,454	2,556	17,806	4,881	53.608	14,695
		60	3,296	7,376	2,026	16,882	4,637	53.390	14,661
<b>80</b>	190	5	3,945	8,494	2,789	19,360	6,365	55.548	18,262
		20	3,589	9,029	2,403	18,951	5,668	53.725	16,068
		40	2,982	8,202	2,038	18,222	4,527	53.325	13,249
		60	2,977	7,314	1,815	17,907	4,443	52.905	13,126
<b>100</b>	190	5	4,323	9,062	3,265	21,227	7,647	56.969	20,524
		20	3,813	10,193	3,239	20,097	6,386	55.368	17,679
		40	3,702	7,087	2,186	20,553	6,341	52.075	16,065
		60	3,411	7,643	2,172	22,012	6,257	51.567	14,658

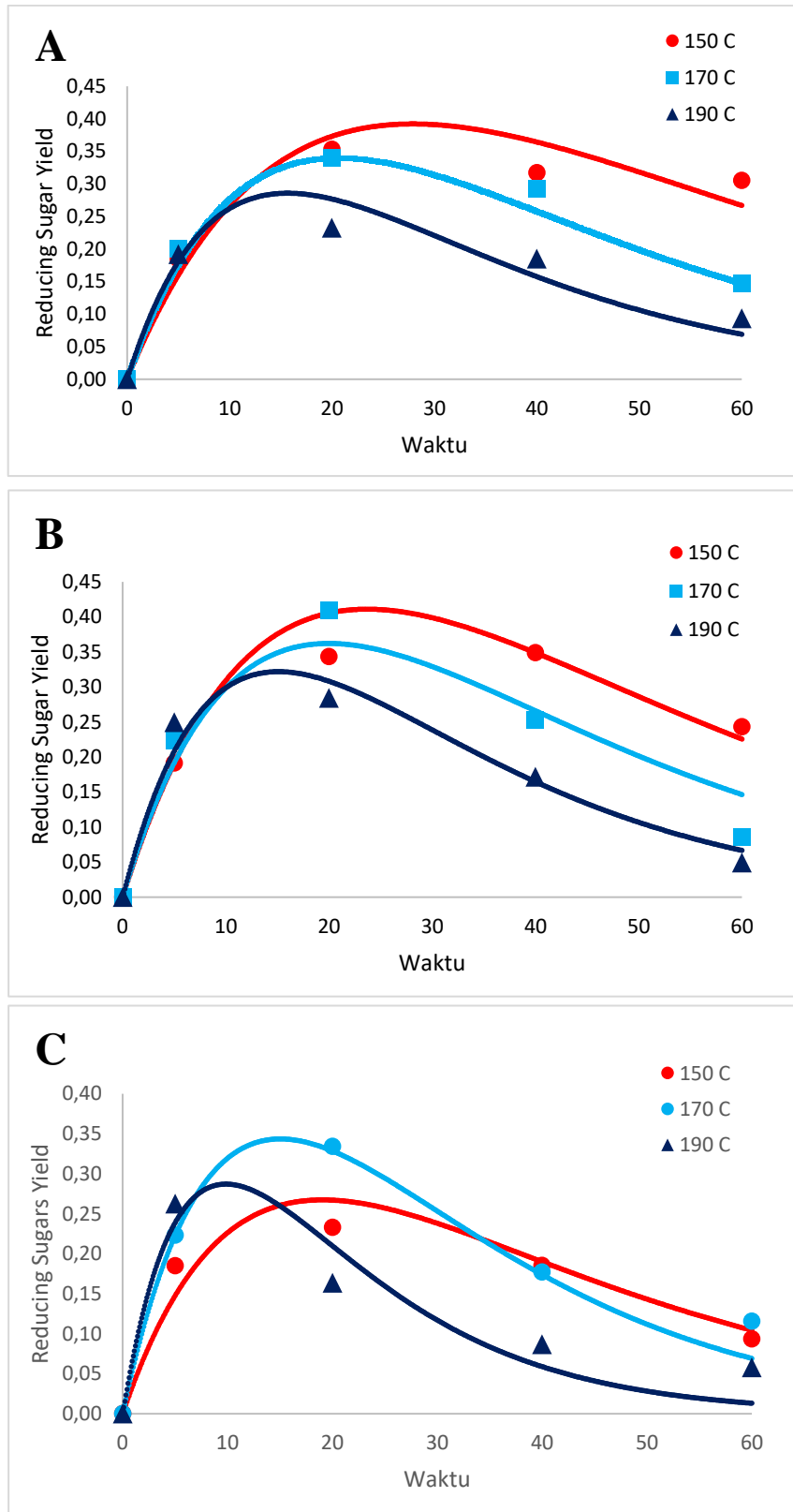
\*) Konversi dari % ke konsentrasi (g/L) berdasarkan masa residu padat dalam 120 mL volume liquid dalam reaktor

Tabel 4.1 menunjukkan komposisi kimia sabut kelapa dengan pretreatment SCW dengan variasi suhu, tekanan dan waktu. Pada tabel 4.1, komposisi kimia sabut kelapa dari kontrol diperoleh selulosa, hemiselulosa dan lignin sebesar 6,441, 10,332 dan 31,142 g/L. Dengan adanya pretreatment SCW, konsentrasi lignin menurun dibandingkan dengan konsentrasi awal. Hal ini dikarenakan lignin dapat terdegradasi secara efektif sehingga lignin dapat terlarut dalam air pada tekanan dan suhu yang tinggi (Sangian *et al*, 2015). Menurunnya konsentrasi lignin sangat penting untuk membuka akses bagi enzim dalam mendegradasi selulosa dan hemiselulosa untuk memproduksi gula reduksi. Konsentrasi lignin terendah diperoleh sebesar 13,126 g/L pada suhu 170°C tekanan 80 bar dengan waktu reaksi 60 menit.

Tabel 4.1. juga menunjukkan terjadinya penurunan selulosa dan hemiselulosa pada proses SCW. Penurunan selulosa dan hemiselulosa ini menunjukkan terjadinya proses degradasi selulosa dan hemiselulosa masing-masing menjadi glukosa dan xilosa yang merupakan gula reduksi dan dapat difermentasi menjadi biofuel. Pembahasan mengenai degradasi selulosa dan hemiselulosa akan diberikan secara detail pada pembahasan di bawah ini.

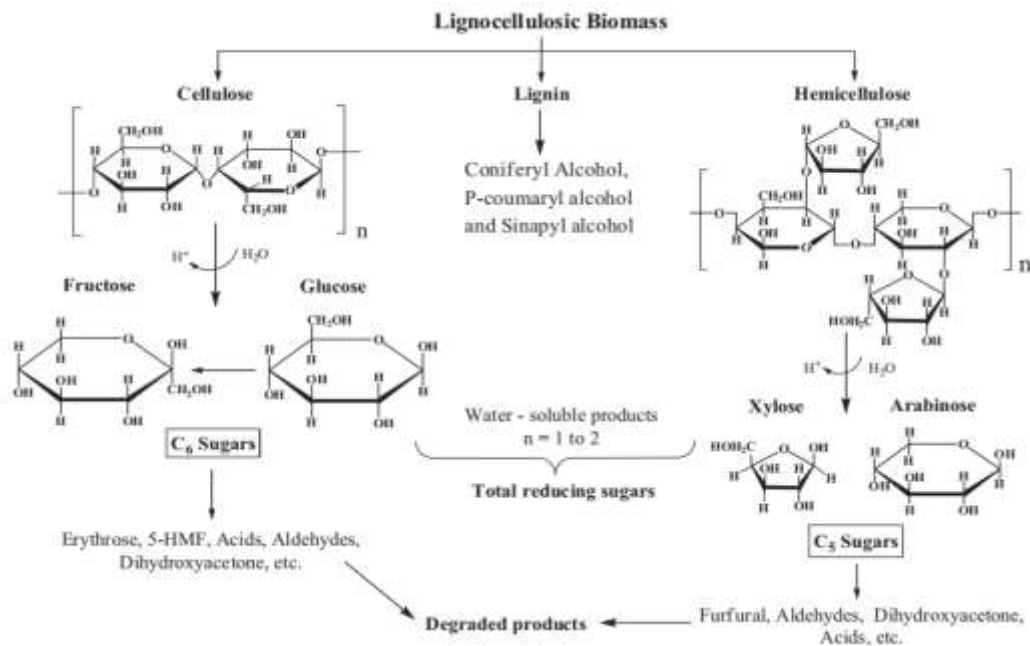
#### **4.2 Pengaruh Waktu pada Pretreatment Air Subkritis**

Waktu merupakan faktor yang dapat mempengaruhi jumlah hasil gula reduksi pada proses pretreatment SCW. Hasil gula reduksi ditentukan dengan menggunakan metode DNS (*Dinitrosalicylic acid*).



**Gambar 4.1** Yield gula reduksi dari pretreatment SCW sebagai fungsi waktu pada tekanan: (A) 60 bar, (B) 80 bar, dan (C) 100 bar.

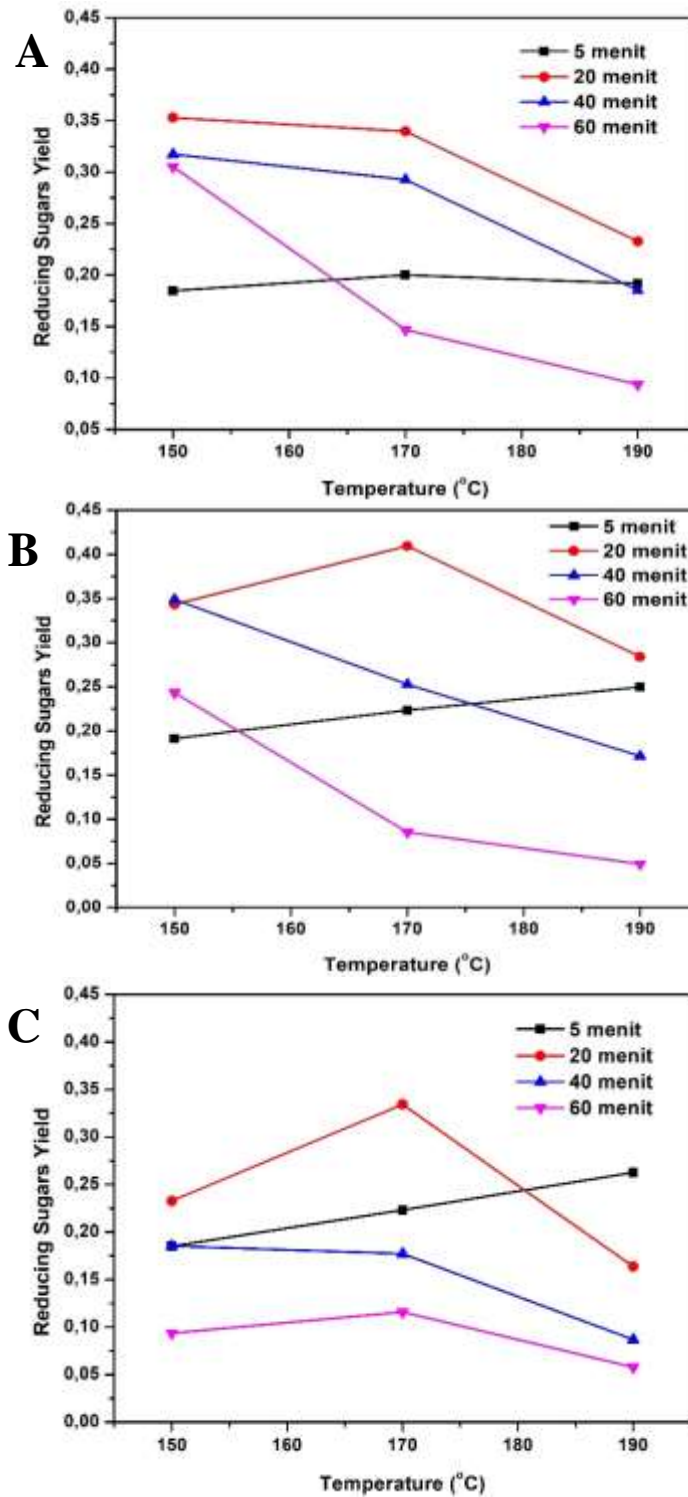
Hidrolisis SCW sabut kelapa mulai dilakukan dari waktu reaksi 5, 20, 40 dan 60 menit. Pada gambar 4.1 ditunjukkan bahwa yield gula reduksi meningkat dari waktu 0 ke 20 menit yang kemudian mengalami penurunan dari waktu 20 menit ke 60 menit. Peningkatan gula reduksi disebabkan degradasi selulosa dan hemiselulosa menjadi gula monomer seperti glukosa, xilosa arabinosa dll. Hal ini berkaitan dengan data degradasi selulosa dan hemiselulosa pada Tabel 1. Penurunan yield gula reduksi yang terjadi dari waktu 20 ke 60 menit disebabkan terdekomposisinya gula reduksi menjadi produk degradasi lanjut seperti furfural. Pada hasil analisa pada GC, kandungan furfural setelah pretreatment SCW diperoleh 21,7 mmol/ml pada 170°C dan 60 bar. Pathway dari produk terdegradasi seperti 5-HMF (5-hidroksimetil-furfural), furfural, dihidroksiaseton, aldehyd, glikol dll dapat dilihat dari gambar 4.2 (Mohan *et al*, 2015). Hal ini sama dengan penelitian dari Mohan *et al* (2015) bahwa yield gula reduksi mengalami penurunan pada suhu 180 °C dan 190 °C dari waktu hidrolisis 20 ke 40 menit. Berikut pathway reaksi hidrolisis lignoselulosa pada pretreatment SCW yang dapat ditunjukkan pada gambar 4.2



**Gambar 4.2** Pathway reaksi hidrolisis lignoselulosa pada kondisi SCW (Aida *et al*, 2010; Mohan *et al*, 2015).

### 4.3 Pengaruh Suhu pada Jumlah Gula Reduksi

Pengaruh suhu terhadap yield gula reduksi dari sabut kelapa dengan pretreatment SCW dapat dilihat pada gambar 4.3.



**Gambar 4.3** Yield gula reduksi dari sabut kelapa sebagai fungsi suhu pada tekanan: (A) 60 bar, (B) 80 bar, dan (C) 100 bar.

Yield gula reduksi dari sabut kelapa dengan pretreatment SCW dipelajari dari rentang suhu 150°C sampai 190°C yang dapat ditunjukkan pada gambar 4.3. Pada gambar 4.3 dapat dilihat bahwa kebanyakan data menunjukkan yield gula reduksi menurun seiring meningkatnya suhu. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pada pretreatment SCW memiliki *severity condition* yang tinggi dimana gula reduksi yang semula diproduksi dari degradasi selulosa dan hemiselulosa yang selanjutnya mengalami degradasi menjadi produk degradasi seperti furfural dan 5-HMF (Muharja *et al*, 2018). Pada *severity condition* yang rendah, konsentrasi gula reduksi meningkat ketika suhu pretreatment SCW meningkat. Hal ini diperoleh pada waktu reaksi 5 menit. Fenomena ini dikaitkan dengan adanya peningkatan konstanta ionisasi ( $K_w$ ) pada suhu tinggi dimana konsentrasi ion hidroksida dan ion hidronium mengalami peningkatan. Selanjutnya ion hidronium dan ion hidroksida memecah ikatan glikosidik pada selulosa menjadi glukosa dengan serangan dari atom hidrogen elektrofilik (Zhu *et al*, 2013). Akan tetapi pada *severity condition* yang tinggi terjadi degradasi lanjut dari gula reduksi dimana kecepatan degradasinya lebih tinggi dari kecepatan pembentukannya.

Peningkatan yield gula reduksi pada suhu 150°C ke 170°C dan penurunan pada suhu 170°C ke 190°C juga dialami oleh beberapa peneliti lainnya. Weiqi *et al* (2013) melaporkan bahwa yield total xilosa meningkat dari 30,8% menjadi 85,0% ketika suhu dinaikkan dari 160 menjadi 180°C. Kemudian yield total xilosa menurun secara cepat dengan meningkatnya suhu dimana kandungan furfural pada suhu 160°C ke 200°C mengalami kenaikan dari 0,24 menjadi 3,29 g/L. Yu *et al* (2013) melaporkan bahwa total konsentrasi xilosa pada pretreatment SCW dari ampas tebu meningkat dari suhu 140°C ke 160°C dan kemudian menurun tajam di atas suhu 180°C. Begitupun juga dengan hasil penelitian dari Hongdan *et al* (2013) bahwa dengan meningkatnya suhu di atas 180°C pada batch reaktor dengan rasio padat ke cair 1/20 (w/v) dan waktu reaksi 40 menit, arabinosa dan xilosa terdegradasi menjadi furfural, sedangkan galaktosa menjadi 5-HMF. Peningkatan yield furan seiring dengan meningkatnya suhu dan waktu hidrolisis.

#### **4.4 Menentukan Kinetika Hidrolisis Sabut Kelapa**

Langkah berikutnya adalah mempelajari kinetika hidrolisis sabut kelapa dalam proses pretreatment SCW pada suhu dan tekanan yang berbeda. Variabel



suhu 150°C, 170°C, dan 190°C sedangkan tekanan 60 bar, 80 bar dan 100 bar. Kinetika reaksi degradasi dari selulosa dan hemiselulosa menjadi gula reduksi serta kinetika reaksi degradasi gula reduksi menjadi produk degradasi lanjutnya diasumsikan mengikuti kinetika reaksi orde satu irreversibel. Pada penelitian ini, konstanta laju reaksi diperoleh dengan mefitting data eksperimen menggunakan regresi non linier Solver pada Excel 2017. Konstanta laju reaksi dihitung dengan beberapa model antara lain model kinetika 1, model kinetika 2A, dan model kinetika 2B yang hasilnya dapat ditunjukkan pada tabel 4.2, 4.3 dan 4.4.

**Tabel 4.2** Konstanta laju reaksi  $k_1$  dan  $k_2$  menggunakan model kinetika 1 pada suhu dan tekanan yang berbeda.

<b>P = 60 bar</b>			
T (°C)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,03828	0,03356	0,94328
170	0,04483	0,05232	0,97455
190	0,05008	0,07996	0,90258
<b>P = 80 bar</b>			
T (°C)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0473	0,03756	0,94870
170	0,04931	0,05089	0,92862
190	0,05818	0,07519	0,96291
<b>P = 100 bar</b>			
T (°C)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0387	0,06923	0,92178
170	0,06223	0,07110	0,96405
190	0,04568	0,14001	0,8689

**Tabel 4.3** Konstanta laju reaksi  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  menggunakan model kinetika 2A pada suhu dan tekanan yang berbeda.

<b>P = 60 bar</b>						
T (°C)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_3$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0131	0,496	0,0229	0,5753	0,6525	0,0862
170	0,0117	6,6464	0,0112	0,6227	0,464	0,5592
190	0,1033	3,1916	0,0250	4,4358	1,0116	0,7749
<b>P = 80 bar</b>						
T (°C)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_3$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0138	7,312	0,0147	4,237	0,5345	0,3714
170	0,0104	8,4715	0,0169	0,6974	0,5126	0,6001
190	0,0126	4,6534	0,0242	4,3787	1,0127	0,8213

<b>P = 100 bar</b>						
T (°C)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0197	7,9646	0,0163	3,8015	1,1055	0,7361
170	0,0099	1,0985	0,0198	3,8874	0,7284	0,772
190	0,0148	3,2035	0,0317	6,6358	1,3782	0,9682

**Tabel 4.4** Konstanta laju reaksi k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> menggunakan model kinetika 2B pada suhu dan tekanan yang berbeda.

<b>P = 60 bar</b>				
T (°C)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0015	0,0056	0,1352	0,9941
170	0,0011	0,0076	0,1651	0,8145
190	0,0015	0,0097	0,3369	0,8798

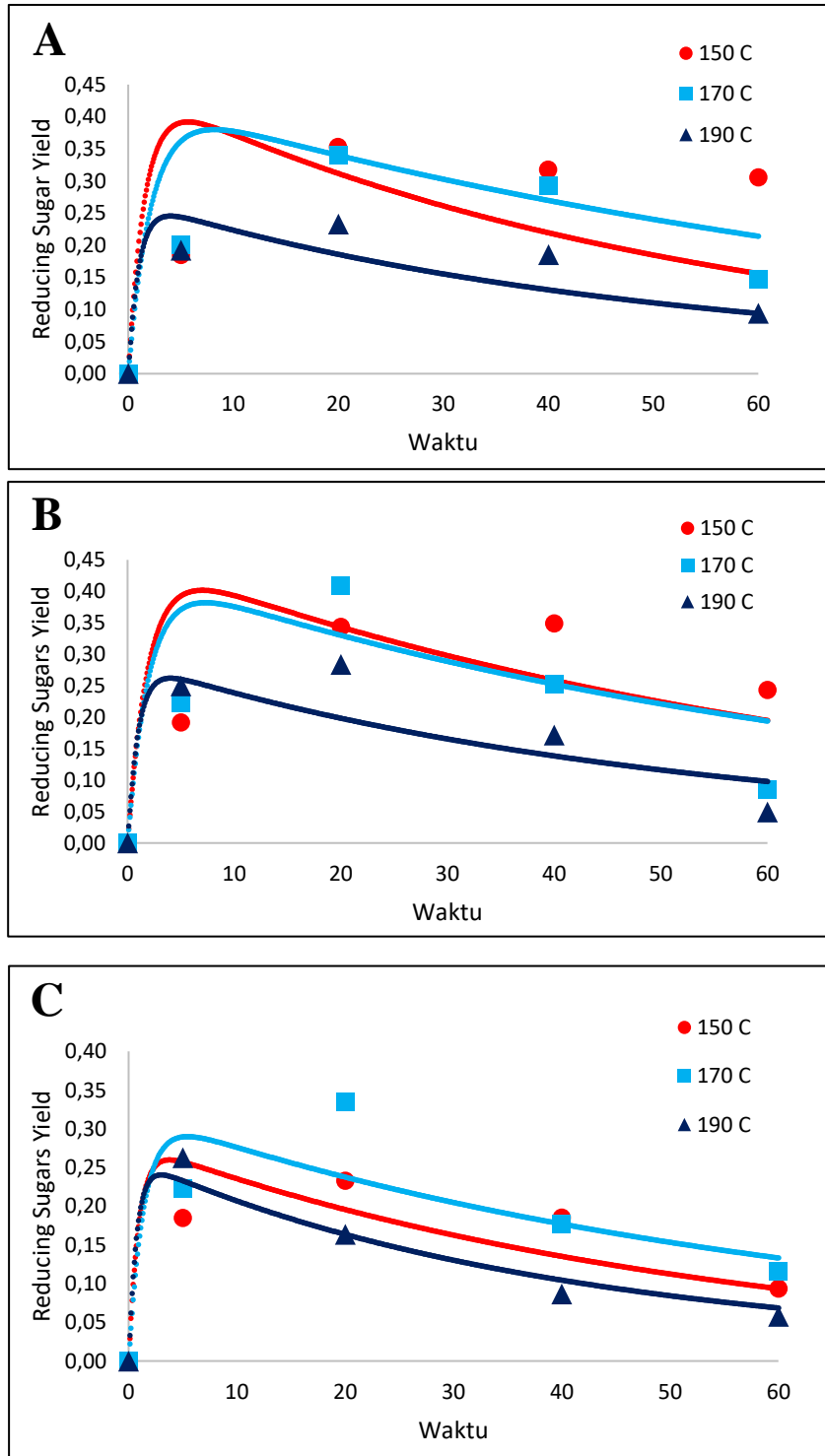
<b>P = 80 bar</b>				
T (°C)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,00005	0,0084	0,1319	0,9780
170	0,00013	0,0161	0,2480	0,8078
190	0,0053	0,0187	0,3648	0,8740

<b>P = 100 bar</b>				
T (°C)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
150	0,0027	0,0010	0,1724	0,9090
170	0,0008	0,0142	0,3061	0,9642
190	0,0009	0,0351	0,7708	0,9993

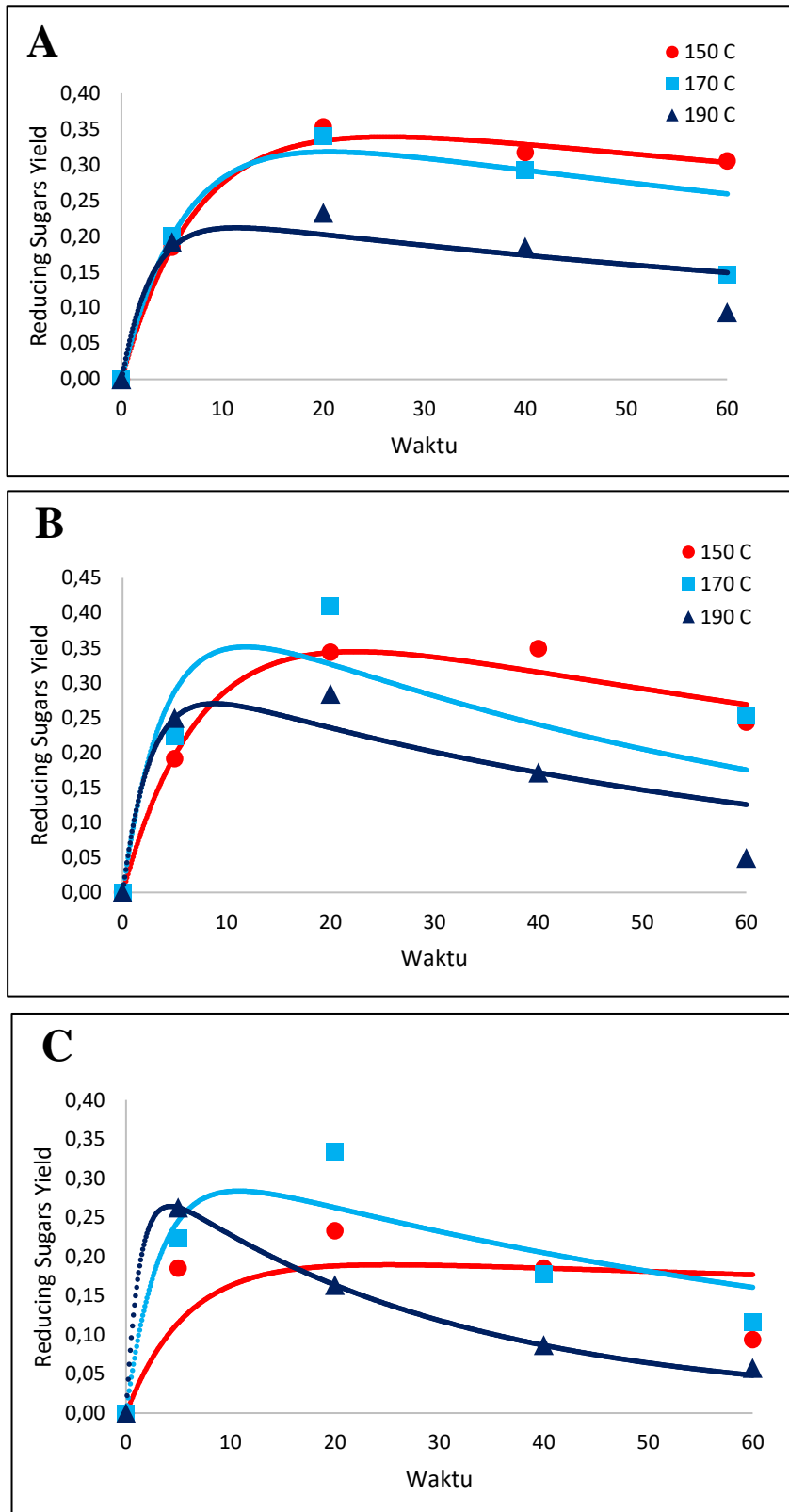
Model kinetika 2A memberikan nilai R<sup>2</sup> yang paling jelek. Hal ini kemungkinan disebabkan karena kurang akuratnya data konsentrasi selulosa dan hemiselulosa yang diukur dengan metode gravimetri. Metode ini cukup panjang yang membutuhkan tingkat ketrampilan dan ketelitian yang sangat tinggi sehingga memberikan kemungkinan tingkat kesalahan yang tinggi. Alternatif penggunaan metode lain yang lebih akurat seperti pengukuran dengan metode *thermo gravimetric* dengan alat TG/DTA analysis mungkin bisa dicoba pada penelitian yang akan datang.

Pada tabel 4.2 dan 4.4 ditunjukkan bahwa model kinetika 1 dan 2B memberikan hasil yang cukup baik. Kedua model kinetika ini menggunakan data eksperimen konsentrasi gula yang diukur dengan metode DNS yang dikenal cukup sederhana dan akurat. Model kinetika 1 merupakan metode yang terbaik dalam menentukan konstanta laju reaksi. Ini dilihat dari nilai R<sup>2</sup> pada model kinetika 1 yang lebih baik dibandingkan pada model kinetika 2A dan model kinetika 2B.

Kurva prediksi yang dibuat berdasarkan nilai parameter  $k_1$ ,  $k_2$  dan  $k_3$  diplot pada Gambar 4.1 untuk model kinetika 1, gambar 4.4 untuk model kinetika 2A dan gambar 4.5 untuk model kinetika 2B.



**Gambar 4.4** Kurva prediksi model kinetika 2A pada suhu dan tekanan: (A) 60 bar, (B) 80 bar, dan (C) 100 bar.



**Gambar 4.5** Kurva prediksi model kinetika 2B pada suhu dan tekanan: (A) 60 bar, (B) 80 bar, dan (C) 100 bar.

Konstanta laju reaksi pembentukan gula reduksi ( $k_1$ ) dan produk degradasi ( $k_2$ ) pada alternatif 1 diperoleh berdasarkan persamaan 3.8. Pada tabel 4.2 ditunjukkan bahwa  $k_1$  meningkat seiring bertambahnya suhu. Peningkatan  $k_1$  dikaitkan dengan peningkatan konsentrasi  $H^+$ . Konsentrasi  $H^+$  memecah ikatan glikosidik pada selulosa menjadi glukosa dengan serangan atom hidrogen elektrofilik (Lin *et al*, 2015; Zhu *et al*, 2011). Akan tetapi  $k_1$  pada 100 bar mengalami penurunan dari 0,06223 ke 0,04568  $\text{min}^{-1}$ . Hal ini sesuai dengan data eksperimen pada 100 bar bahwa yield gula reduksi mengalami penurunan disaat berada pada suhu diatas 170°C. Penurunan konstanta laju reaksi dikaitkan dengan degradasinya gula reduksi menjadi produk degradasi. Ini dapat dilihat dari meningkatnya  $k_2$  seiring bertambahnya suhu.

**Tabel 4.5** Energi aktivasi ( $E_a$ ) dan faktor eksponensial ( $A$ ) pada hidrolisis sabut kelapa dengan pretreatment SCW

P (bar)	Gula Reduksi		Produk Degradasi	
	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
60	15,95	1,981	51,24	0,702
80	11,92	2,117	40,73	0,041
100	11,59	2,21	40,02	0,431

Tabel 4.5 menunjukkan energi aktivasi ( $E_a$ ) dan faktor pra-eksponensial ( $A$ ) untuk pembentukan gula pereduksi dan produk degradasi dalam SCW. Konstanta kinetika yang dipakai pada perhitungan energi aktivasi ini berdasarkan konstanta kinetika pada model kinetika 1 yang merupakan model kinetika terbaik. Parameter didapat dari plot antara  $\ln k$  vs  $1/T$  berdasarkan persamaan 3.16. Slope menunjukkan energi aktivasi dan intersep menunjukkan faktor pra-eksponensial. Pada Tabel 4.5, energi aktivasi menurun seiring meningkatnya tekanan. Hal ini menunjukkan bahwa dengan pretreatment SCW pada tekanan tinggi lebih mudah membentuk gula reduksi dibandingkan produk degradasi. Secara umum, energi aktivasi yang kecil menyebabkan proses katalitik dalam hidrolisis menjadi lebih baik. Dari tabel 4.5, energi aktivasi pembentukan gula reduksi lebih kecil dibandingkan dekomposisi gula reduksi. Liang *et al* (2017) menjelaskan bahwa energi aktivasi pembentukan gula reduksi lebih besar dibandingkan dekomposisi gula reduksi sehingga untuk meningkatkan kinerja SCW perlu dilakukan pada suhu yang tinggi. Dari hasil penelitian, energi aktivasi pembentukan gula reduksi lebih kecil dibandingkan

dekomposisi gula reduksi sehingga tidak diperlukan proses pada suhu yang tinggi. Hal ini baik dari segi kebutuhan energi yang lebih ekonomis dan mengurangi adanya inhibitor.

Halaman ini sengaja dikosongkan

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan analisa yang telah dilakukan, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Metode pretreatment SCW dengan substrat sabut kelapa mampu menurunkan kadar lignin dan mendegradasi selulosa dan hemiselulosa. Hal ini dapat dilihat pada menurunnya konsentrasi lignin sebelum pretreatment SCW dari 31,142 g/L menjadi 13,126 g/L setelah dipretreatment SCW pada 190°C, 80 bar dan 60 menit. Begitupula dengan konsentrasi selulosa yang awalnya 10,332 menurun menjadi 4,443 g/L dan untuk konsentrasi hemiselulosa 6,441 g/L menjadi 1,815 g/L setelah dipretreatment SCW pada 190°C, 80 bar dan 60 menit.
2. Yield gula reduksi pada 170°C dengan tekanan 70 bar mengalami kenaikan sampai dengan 20 menit pertama yaitu sebesar 0,2001% menjadi 0,3397% dan kemudian mengalami penurunan dari 0,3397% menjadi 0,2579%. Penurunan yield gula reduksi mengindikasikan bahwa gula reduksi terdegradasi menjadi produk degradasi.
3. Kinetika pada proses SCW dapat diwakili dengan cukup baik dengan kinetika reaksi orde satu irreversible. Kinetika alternatif 1 yang hanya terdiri dari dua konstanta kinetika merupakan alternatif yang terbaik dibandingkan alternatif 2A dan 2B.
4. Konstanta laju reaksi pembentukan gula reduksi ( $k_1$ ) pada 60 bar dengan suhu 150, 170 dan 190°C masing-masing diperoleh sebesar 0,03828, 0,04483 dan 0,05008  $\text{min}^{-1}$ . Konstanta laju reaksi pembentukan gula reduksi ( $k_1$ ) pada 80 bar dengan suhu 150, 170 dan 190°C masing-masing diperoleh sebesar 0,0473, 0,04931 dan 0,05818  $\text{min}^{-1}$ . Konstanta laju reaksi pembentukan gula reduksi ( $k_1$ ) pada 100 bar dengan suhu 150, 170 dan 190°C masing-masing diperoleh sebesar 0,0387, 0,06223 dan 0,04568  $\text{min}^{-1}$ .
5. Konstanta laju reaksi produk degradasi ( $k_2$ ) pada 60 bar dengan suhu 150, 170 dan 190°C masing-masing diperoleh sebesar 0,03356, 0,05232 dan 0,07996  $\text{min}^{-1}$ . Konstanta laju reaksi produk degradasi ( $k_2$ ) pada 80 bar



dengan suhu 150, 170 dan 190°C masing-masing diperoleh sebesar 0,03756, 0,05089, 0,07519 min<sup>-1</sup>. Konstanta laju reaksi produk degradasi ( $k_2$ ) pada 100 bar dengan suhu 150, 170 dan 190°C masing-masing diperoleh sebesar 0,06923, 0,0711 dan 0,14001 min<sup>-1</sup>.

6. Energi aktivasi untuk pembentukan gula reduksi pada 60, 80 dan 100 bar diperoleh masing-masing sebesar 15,95, 11,92, 11,59 kJ.mol<sup>-1</sup>. Sedangkan energi aktivasi produk degradasi pada 60,80 dan 100 bar diperoleh sebesar 51,24, 40,73 dan 40,02 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## **5.2 SARAN**

1. Perlu dilakukan analisa TGA untuk mengetahui konsentrasi lignin dan degradasi konsentrasi selulosa dan hemiselulosa.
2. Dilakukan analisa DNS untuk mengetahui yield gula reduksi pada waktu 0 menit.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aida, T. M., Shiraishi, N., Kubo, M., Watanabe, M., & Smith, R. L. (2010). Reaction kinetics of d-xylose in sub- and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.013>
- Anwar Nadiem dan Sugeng Winardi. (2010). Peningkatan Unjuk Kerja Hidrolisis Enzimatik Jerami Padi Menggunakan Campuran Selulase Kasar dari *Trichoderma reesei* dan *Aspergillus niger*. *Makara, Sains*, 14(2), 113–116.
- Bobleter, O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science*, 19(5), 797–841. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90033-7)
- Ciftci, D., & Saldaña, M. D. A. (2015). Hydrolysis of sweet blue lupin hull using subcritical water technology. *Bioresource Technology*, 194, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.146>
- Datta, R. (1981). Acidogenic Digestion of Lignoselulose-Acid Yield and Conversion of Components. *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 2167–2170. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/bit.260230921>
- Galbe, M., & Zacchi, G. (2012). Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 46, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.03.026>
- Gray, M., Converse, A., & Wyman, C. (2003). Sugar monomer and oligomer solubility. *Biochemical Engineering Journal*, 105(3), 105–108. Retrieved from <http://www.springerlink.com/index/H0712Q1327113202.pdf>
- Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>
- Hongdan, Z., Shaohua, X., & Shubin, W. (2013). Enhancement of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse by liquid hot water pretreatment. *Bioresource Technology*, 143, 391–396. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.103>

- Lachos-Perez, D., Martinez-Jimenez, F., Rezende, C. A., Tompsett, G., Timko, M., & Forster-Carneiro, T. (2016). Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization. *Journal of Supercritical Fluids*, *108*, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.10.019>
- Liang, J., Chen, X., Wang, L., Wei, X., Wang, H., Lu, S., & Li, Y. (2017). Subcritical carbon dioxide-water hydrolysis of sugarcane bagasse pith for reducing sugars production. *Bioresource Technology*, *228*, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.080>
- Lima, E. B. C., Sousa, C. N. S., Meneses, L. N., Ximenes, N. C., Santos Júnior, M. A., Vasconcelos, G. S., ... Vasconcelos, S. M. M. (2015). Cocos nucifera (L.) (arecaceae): A phytochemical and pharmacological review. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, *48*(11), 953–964. <https://doi.org/10.1590/1414-431X20154773>
- Lin, R., Cheng, J., Ding, L., Song, W., Qi, F., Zhou, J., & Cen, K. (2015). Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.047>
- Mayanga-Torres, P. C., Lachos-Perez, D., Rezende, C. A., Prado, J. M., Ma, Z., Tompsett, G. T., ... Forster-Carneiro, T. (2017). Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: Recovery of sugars and phenolic compounds. *Journal of Supercritical Fluids*, *120*, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.10.015>
- Mohan, M., Banerjee, T., & Goud, V. V. (2015). Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. *Bioresource Technology*, *191*, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.010>
- Muharja, M., Junianti, F., Ranggina, D., Nurtono, T., & Widjaja, A. (2018). An integrated green process: Subcritical water, enzymatic hydrolysis, and fermentation, for biohydrogen production from coconut husk. *Bioresource Technology*, *249* (October 2017), 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.024>
- Nadia, A., Fauziah, A., & Mayori, E. (2017). Potential of Lignocellulosic Oil Palm Waste in South Kalimantan for Bioethanol and Xylitol Production. *Jurnal*

*Inovasi Pendidikan Sains*, 8(2), 41–51.

- Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., & Dalai, A. K. (2013). Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels. *Bioenergy Research*, 6(2), 663–677. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9281-4>
- Nanda, S., Reddy, S. N., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2016). Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9), 4907–4921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.060>
- Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J. L., Santos, V., & Parajó, J. C. (2016). Bioresource Technology Furfural production using ionic liquids: A review. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 202, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.017>
- Prado, J. M., Dalmolin, I., Carareto, N. D. D., Basso, R. C., Meirelles, A. J. A., Oliveira, J. V., Meireles, M. A. A. (2012). Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. *Journal of Food Engineering*, 109(2), 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.007>
- Prado, J. M., Forster-Carneiro, T., Rostagno, M. A., Follegatti-Romero, L. A., Mauger Filho, F., & Meireles, M. A. A. (2014). Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 89, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.017>
- Reddy, S. N., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2014). Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(13), 6912–6926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>
- Sangian, H. F., Gunawan, S., & Widjaja, A. (2015). High Lignin Lignocellulose Applying Subcritical Water and Enzymatic Hydrolysis. *Energy & Environmental Science*, 16, 13–27.

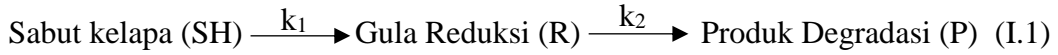
- Sangian, H. F., Ranggina, D., Ginting, G. M., Ageng, A., Gunawan, S., & Widjaja, A. (2014). Study of the preparation of sugar from high-lignin lignocellulose applying subcritical water and enzymatic hydrolysis: Synthesis and consumable cost evaluation Sepuluh Nopember Institute of Technology , Department of Chemical, *14*(x), 1–15.
- Takada, M., Minami, E., & Saka, S. (2018). Decomposition behaviors of the lignocellulosics as treated by semi-flow hot-compressed water. *Journal of Supercritical Fluids*. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.007>
- Thomas, T., Krishnakumar, K., Dineshkumar, B., & John, A. (2017). Coconut Products and Its Pharmaceutical Applications : A Review, *7*(1), 1–4.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, *36*(5), 2328–2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
- Trisanti, A. (2010). Potensi Selulase Dalam Mendegradasi Lignoselulosa. *Berita Selulosa*, *45*(2), 70–77. <https://doi.org/10.25269/JSEL.V45I02.107>
- Weiqi, W., Shubin, W., & Ligu, L. (2013). Combination of liquid hot water pretreatment and wet disk milling to improve the efficiency of the enzymatic hydrolysis of eucalyptus. *Bioresource Technology*, *128*, 725–730. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.130>
- Yoon, J., Sim, S., Myint, A. A., & Lee, Y. W. (2018). Kinetics of the hydrolysis of xylan based on ether bond cleavage in subcritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, *135*(January), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.01.013>
- Yu, Q., Zhuang, X., Yuan, Z., Qi, W., Wang, W., Wang, Q., & Tan, X. (2013). Pretreatment of sugarcane bagasse with liquid hot water and aqueous ammonia. *Bioresource Technology*, *144*, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.078>
- Zhao, Y., Lu, W. J., & Wang, H. T. (2009). Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. *Chemical Engineering Journal*, *150*(2–3), 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.026>
- Zhu, G., Xiao, Z., Zhu, X., Yi, F., & Wan, X. (2013). Reducing sugars production from sugarcane bagasse wastes by hydrolysis in sub-critical water. *Clean*

*Technologies and Environmental Policy*, 15(1), 55–61.  
<https://doi.org/10.1007/s10098-012-0476-3>

Zhu, G., Zhu, X., Fan, Q., & Wan, X. (2011). Production of reducing sugars from bean dregs waste by hydrolysis in subcritical water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(2), 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.006>

## APPENDIKS

Bukti penurunan persamaan 3.6 :



$$-\frac{dC_{SH}}{dt} = k_1 \cdot C_{SH} \quad (\text{I.2})$$

$$C_{SH} = C_{SH0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{I.3})$$

Laju reaksi produksi gula reduksi dari lignoselulosa yang diikuti dengan produk degradasi dapat ditunjukkan pada persamaan I.4:

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_{SH} - k_2 \cdot C_R \quad (\text{I.4})$$

Kemudian, substitusi persamaan I.3 ke persamaan I.4 diperoleh persamaan :

$$-\frac{dC_R}{dt} + k_2 \cdot C_R = k_1 \cdot C_{SH0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{I.5})$$

Memakai faktor integrasi, persamaan differensial linier orde 1 yaitu:

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q$$

$$\text{Faktor integrasi } R = e^{\int P dx} = e^{\int k_2 \cdot dt} = e^{k_2 \cdot t}$$

$$\text{Penyelesaian : } y e^{\int P dx} = \int Q \cdot e^{\int P dx} dx + C$$

$$e^{k_2 \cdot t} \frac{dC_R}{dt} + k_2 \cdot C_R \cdot e^{k_2 \cdot t} = k_1 \cdot C_{SH0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} dt + C$$

$$C_R \cdot e^{k_2 \cdot t} = k_1 \cdot C_{SH0} \cdot \int e^{-k_1 \cdot t} \cdot e^{k_2 \cdot t} dt + C$$

$$C_R \cdot e^{k_2 \cdot t} = k_1 \cdot C_{SH0} \cdot \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + C$$

$$C_R \cdot e^{k_2 \cdot t} = \frac{k_1 \cdot C_{SH0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{t(k_2 - k_1)} + C \quad (\text{I.6})$$

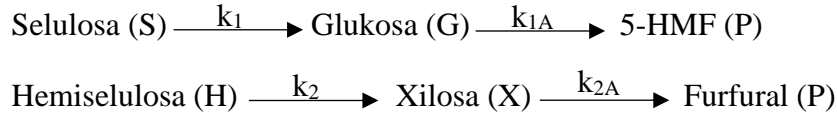
Kondisi batas pada  $t=0$  maka  $C_R=0$  diperoleh :

$$C = -\frac{k_1 \cdot C_{SH0}}{k_2 - k_1} \quad (\text{I.7})$$

Substitusi persamaan I.7 ke I.6 diperoleh persamaan 3.6 :

$$C_R = C_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \frac{k_1 \cdot C_{SH0}}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (\text{3.6})$$

Bukti penurunan persamaan 3.15 :



$$-\frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_S \quad (\text{I.7})$$

$$C_S = C_{S0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{I.8})$$

$$-\frac{dC_H}{dt} = k_2 \cdot C_H \quad (\text{I.9})$$

$$C_H = C_{H0} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \quad (\text{I.10})$$

Diasumsikan bahwa laju degradasi glukosa sama dengan laju degradasi xilosa

$$k_{1A} \cdot C_G = k_{2A} \cdot C_X = k_3 \cdot C_R$$

dimana  $k_3$  merupakan konstanta kinetika gabungan untuk degradasi total gula reduksi (R) yang terdiri dari glukosa dan xilosa.

$$-\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_S + k_2 \cdot C_H - k_3 \cdot C_R \quad (\text{I.11})$$

Kemudian, substitusi persamaan I.8 dan I.10 ke persamaan I.11 diperoleh persamaan I.12:

$$-\frac{dC_R}{dt} + k_3 \cdot C_R = k_1 \cdot C_{S0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot C_{H0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{I.12})$$

Memakai faktor integrasi, persamaan differensial linier orde 1 yaitu:

$$\frac{dy}{dt} + Py = a(t) + b(t)$$

$$e^{\int P \cdot dt} \left[ \frac{dy}{dt} + Py \right] = e^{\int P \cdot dt} [a(t) + b(t)]$$

$$\frac{d}{dt} (e^{\int P \cdot dt} y) = e^{\int P \cdot dt} \frac{dy}{dt} + y \cdot P e^{\int P \cdot dt} = e^{\int P \cdot dt} \left( \frac{dy}{dt} + Py \right)$$

$$y = e^{-\int P \cdot dt} \left\{ \int e^{\int P \cdot dt} [a(t) + b(t)] dt + C \right\}$$

Jika  $-\frac{dC_R}{dt} + k_3 \cdot C_R = k_1 \cdot C_{S0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot C_{H0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

$$C_R = e^{-\int k_3 \cdot dt} \left\{ \int e^{\int k_3 \cdot dt} [k_1 \cdot C_{S0} e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot C_{H0} e^{-k_2 \cdot t}] dt + C \right\}$$

$$C_R = e^{-k_3 \cdot t} \left\{ \int e^{\int k_3 \cdot t} [k_1 \cdot C_{S0} e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot C_{H0} e^{-k_2 \cdot t}] dt + C \cdot e^{-k_3 \cdot t} \right\}$$

$$C_R = e^{-k_3 \cdot t} \left\{ \int k_1 \cdot C_{S0} e^{(k_3 - k_1)t} + \int k_2 \cdot C_{H0} e^{(k_3 - k_2)t} dt + C \cdot e^{-k_3 \cdot t} \right\}$$

$$C_R = e^{-k_3 \cdot t} \left\{ \frac{k_1 \cdot C_{S0}}{k_3 - k_1} e^{(k_3 - k_1)t} + \frac{k_2 \cdot C_{H0}}{k_3 - k_2} e^{(k_3 - k_2)t} \right\} + C \cdot e^{-k_3 \cdot t}$$

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{S0}}{k_3 - k_1} e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_2 \cdot C_{H0}}{k_3 - k_2} e^{-k_2 \cdot t} + C \cdot e^{-k_3 \cdot t} \quad (\text{I.13})$$

Kondisi batas  $t=0, C_R=0$  :



$$C = - \frac{k_1.C_{so}}{k_3-k_1} - \frac{k_2.CHO}{k_3-k_2} \quad (I.14)$$

Substitusi persamaan I.14 ke I.13 menjadi persamaan 3.15 :

$$C_R = \frac{k_1.C_{so}}{k_3-k_1} e^{-k_1.t} + \frac{k_2.CHO}{k_3-k_2} e^{-k_2)t} - \frac{k_1.C_{so}}{k_3-k_1} - \frac{k_2.CHO}{k_3-k_2} \cdot e^{-k_3.t} \quad (3.15)$$