

KINETIKA REAKSI HIDROLISIS GULA DARI TETES TEBU MENJADI ASAM OKSALAT

Ganjar Andaka¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Institut Sains & Teknologi AKPRIND Yogyakarta

Masuk: 4 Desember 2009, revisi masuk: 13 Januari 2010, diterima: 27 Januari 2010

ABSTRACT

The kinetics of the hydrolysis of sucrose from molasses have been studied in basic aqueous solutions in the presence of potassium hydroxide. This chemical reaction is to produce oxalic acid as main product. The experiments were conducted in the flask which was completed with stirrer, heater, condenser, and thermometer, at temperatures from 80 to 100°C and at reaction times from 30 to 60 minutes. The product of hydrolysis of molasses was analyzed by using standard solution of potassium permanganate to determine the amount of oxalic acid. The results of these investigations show that the kinetics reaction of the hydrolysis of molasses was found to be first order reaction with respect to sucrose. The reaction rate constant was found to be $k = 0,2055 \exp(-3367,7663/RT)$ (in minutes⁻¹) or the activation energy and pre-exponential factor was 3367,7663 cal/gmol and 0,2055 minutes⁻¹, respectively.

Keywords: kinetics, hydrolysis, molasses, oxalic acid

INTISARI

Penelitian ini mempelajari kinetika reaksi hidrolisis gula dari tetes tebu dalam larutan dengan keberadaan kalium hidroksida. Reaksi ini menghasilkan asam oksalat sebagai hasil utama. Percobaan dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi pengaduk, pemanas, pendingin balik, dan termometer, pada temperatur antara 80 sampai 100°C serta waktu reaksi antara 30 sampai 60 menit. Hasil hidrolisis tetes tebu dianalisis dengan menggunakan larutan standar kalium permanganat untuk menentukan jumlah asam oksalat hasil. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika reaksi hidrolisis tetes tebu adalah reaksi orde satu terhadap konsentrasi gula. Konstanta kecepatan reaksi didapatkan $k = 0,2055 \exp(-3367,7663/RT)$ (dalam menit⁻¹) atau energi aktivasi dan pra-exponensial faktor adalah masing-masing sebesar 3367,7663 cal/gmol dan 0,2055 menit⁻¹.

Kata kunci: kinetik, hidrolisis, tetes tebu, asam oksalat

PENDAHULUAN

Pabrik gula selain menghasilkan gula sebagai produk utama juga menghasilkan produk samping berupa blotong dan tetes tebu. Produk samping pabrik gula yang berupa tetes ini dapat dimanfaatkan atau diproses kembali menjadi suatu produk baru yang mempunyai nilai ekonomi yang lebih tinggi.

Tetes tebu (*cane molasses*) merupakan limbah pabrik gula pasir atau gula tebu yang tak dapat lagi dikristalkan. Bentuknya berupa cairan, mirip kecap, dengan aroma khas. Sampai saat ini

pemanfaatan tetes tebu bervariasi, mulai dari bahan baku proses pembuatan alkohol, bahan bakar biopremium, gasohol, spritus, mono sodium glutamat (MSG), kecap, ragi, obat batuk, dan lain-lain (Trubus, 2007).

Komposisi tetes tebu terlihat masih banyak mengandung sukrosa dan gula sederhana sekitar 30 – 58% (Soerjadi, 1978). Berdasarkan hal ini dapat diperkirakan bahwa dengan kadar tersebut tetes tebu dapat dimanfaatkan menjadi produk lain, misalnya asam oksalat. Pemilihan bahan dari tetes tebu

¹ganjar_andaka@akprind.ac.id

ini selain harganya yang murah, juga dalam upaya pemanfaatan hasil samping industri gula, serta pengolahan limbah pabrik gula menjadi bahan yang mempunyai nilai ekonomi yang lebih tinggi.

Asam oksalat sangat dibutuhkan untuk berbagai macam industri. Sampai saat ini asam oksalat banyak dimanfaatkan dalam industri detergen yang berfungsi sebagai pelindung warna pada kain, sebagai elektrolit dalam oksidasi anoda dari aluminium, sebagai bahan pada pemurnian gliserol dan stearin, sebagai bahan pada penyamakan kulit, sebagai bahan pada pembuatan zat-zat warna, sebagai bahan *bleaching agent* pada resin dan kayu, sebagai bahan pembersih pada radiator mobil dan untuk keperluan laboratorium lainnya. Karena daya pemucatannya sangat tinggi, asam oksalat ini juga digunakan untuk memucatkan jerami, serat lilin dan lain-lain. Industri logam memakai asam oksalat untuk pengolahan logam, yaitu untuk membuat lapisan pelindung pada logam untuk mencegah korosi. Lapisan logam yang tidak diinginkan dihilangkan oleh asam oksalat pada pembersihan radiator, mesin pembangkit uap dan reaktor.

Pengolahan tetes tebu sebagai hasil samping industri gula menjadi asam oksalat dalam suatu industri pada umumnya dilakukan dengan proses oksidasi dengan asam nitrat. Asam nitrat yang digunakan untuk proses oksidasi ini biasanya memerlukan konsentrasi yang relatif tinggi. Cara lain untuk pengolahan tetes tebu menjadi asam oksalat adalah dengan proses hidrolisis menggunakan larutan kalium hidroksida atau natrium hidroksida. Karena harga untuk kalium hidroksida dan natrium hidroksida relatif lebih murah dibandingkan dengan asam nitrat, maka penelitian menggunakan kedua bahan kimia ini merupakan hal yang menarik untuk dipelajari dan diteliti. Dengan kata lain, penelitian dengan menggunakan tetes tebu untuk dijadikan asam oksalat dengan jalan hidrolisis merupakan suatu hal yang relatif baru karena selama ini proses pembuatan asam oksalat dari tetes tebu (sukrosa) lebih banyak menggunakan proses oksidasi dengan asam nitrat. Hidrolisis

menggunakan kalium hidroksida pada tetes tebu diharapkan akan lebih ekonomis dibandingkan dengan cara oksidasi menggunakan asam nitrat karena asam nitrat harganya lebih mahal dan diperlukan konsentrasi asam nitrat yang relatif tinggi.

Asam oksalat biasanya diperoleh dengan memanaskan sodium format dengan sodium hidroksida untuk membentuk sodium oksalat. Sodium oksalat kemudian akan terkonversi menjadi kalsium oksalat dengan adanya penambahan kalsium klorida. Selanjutnya, kalsium klorida direaksikan dengan asam sulfat untuk mendapatkan asam oksalat.

Dalam laboratorium, asam oksalat dapat dibuat dengan cara oksidasi sukrosa menggunakan asam nitrat dengan keberadaan sedikit vanadium pentoksida (V_2O_5) sebagai katalisator. Untuk skala besar, sodium oksalat sebagai hasil antara asam oksalat dihasilkan dengan absorpsi karbon monoksida pada tekanan rendah dalam sodium hidroksida panas (wikipedia.com).

Untuk penelitian ini pembuatan asam oksalat dilakukan dengan bahan dasar tetes tebu karena tetes tebu mengandung sukrosa yang dapat diubah menjadi asam oksalat dengan jalan hidrolisis menggunakan larutan alkali (baik kalium hidroksida maupun sodium hidroksida).

Tetes tebu (*cane molasses*) sebagai salah satu produk pabrik gula masih memiliki kadar gula yang dapat digunakan sebagai bahan baku industri lain. Komposisi tetes tebu sangat bervariasi, mulai dari pengaruh perbedaan umur tebu, pengaruh musim suatu daerah sampai pengaruh lokasi dimana tebu ditanam (Soerjadi, 1978).

Berdasarkan kadar komponennya, tetes tebu sering kali harus mendapatkan perlakuan pendahuluan terutama untuk menurunkan kadar komponen yang merugikan pertumbuhan mikroorganisme dan pembentukan produk fermentasi, dan perlakuan ini bisa berbeda untuk industri yang berlainan produknya.

Tetes tebu bila dilihat dari komposisinya terlihat masih banyak mengandung sukrosa dan gula sederhana sekitar 30 – 58% (Soerjadi, 1978).

Berdasarkan hal ini dapat diperkirakan bahwa dengan kadar tersebut tetes tebu dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar pembuatan asam oksalat. Komposisi tetes tebu secara lebih lengkap dapat dilihat pada Tabel 1 di bawah ini.

Tabel 1. Komposisi tetes tebu

Komponen	Kisaran (%)	Rata-rata (%)
Air	17 – 25	20
Sukrosa	30 – 40	35
Glukosa	4 – 9	7
Fruktosa	5 – 12	9
Gula reduksi lain	1 – 5	3
Karbohidrat lain	2 – 5	4
Abu	7 – 15	12
Senyawa nitrogen	2 – 6	4 – 5
Senyawa non nitrogen	2 – 8	5
Lemak, sterol dan fosfolida	0.1 – 1	0.4

(Sumber: Soerjadi,1978)

Karbohidrat merupakan produk awal dari proses fotosintesis. Karbohidrat selalu kita jumpai dalam kehidupan sehari-hari. Karbohidrat tersusun sebagai polihidroksialdehid atau polihidroksiketon atau zat yang jika dihidrolisis menghasilkan salah satu senyawa tersebut. Karbohidrat dapat dibagi dalam tiga kelompok yaitu monosakarida, disakarida, oligosakarida, dan polisakarida.

Karbohidrat di alam terdapat dalam jumlah yang besar, terutama dalam tumbuh-tumbuhan, berkisar antara 60 – 90% dari bahan padatnya. Kegunaannya sangat penting dan meliputi beberapa bidang, antara lain sebagai bahan pangan, sandang, bahan untuk kesehatan dan obat-obatan. Pati, rayon serat, kapas, dan bermacam-macam gula, adalah tergolong senyawaan karbohidrat.

Karbohidrat memiliki peranan yang sangat penting, seperti sebagai sumber energi, lemak, dan pasangan protein. Selain itu sumber karbohidrat sangat mudah dan banyak dijumpai di alam, terutama dalam serelia, sayuran (kentang dan kacang-kacangan), buah-buahan susu dan gula murni (sukrosa). Oleh karena itu perlu diketahui reaksi-reaksi yang terjadi oleh karbohidrat. Dibalik keistimewaan tersebut, senyawa-

senyawa tersebut terdiri dari molekul yang memiliki gugus penyusunnya.

Molekul karbohidrat terdiri atas atom-atom karbon, hidrogen dan oksigen. Jumlah atom hidrogen dan oksigen merupakan perbandingan 2 : 1 seperti pada molekul air. Sebagai contoh molekul glukosa mempunyai rumus kimia $C_6H_{12}O_6$, sedangkan rumus sukrosa adalah $C_{12}H_{22}O_{11}$. Pada glukosa tampak bahwa jumlah atom hidrogen berbanding jumlah atom oksigen ialah 12 : 6 atau 2 : 1, sedangkan pada sukrosa 22 : 11 atau 2 : 1. Dengan demikian dahulu orang berkesimpulan adanya air dalam karbohidrat. Karena hal inilah maka dipakai kata karbohidrat, yang berasal dari "karbon" dan "hidrat" atau air. Walaupun pada kenyataannya senyawa karbohidrat tidak mengandung molekul air, namun kata karbohidrat tetap digunakan di samping nama lain yaitu sakarida. Ada beberapa senyawa yang mempunyai rumus empiris seperti karbohidrat, tetapi bukan karbohidrat, misalnya $C_2H_4O_2$ adalah asam asetat atau hidroksi-asetaldehida, sedangkan formaldehida mempunyai rumus CH_2O atau lazim ditulis HCHO. Dengan demikian senyawa yang termasuk karbohidrat tidak hanya ditinjau dari rumus empirisnya saja, tetapi yang penting ialah rumus strukturnya.

Dari rumus struktur akan terlihat bahwa ada gugus fungsi penting yang terdapat pada molekul karbohidrat. Gugus-gugus fungsi itulah yang menentukan sifat senyawa tersebut. Berdasarkan gugus yang ada pada molekul karbohidrat, maka karbohidrat dapat didefinisikan sebagai polihidroksialdehida atau polihidroksiketon serta, senyawa yang menghasilkannya pada proses hidrolisis. Sehubungan dengan itu berikut ini dibahas struktur molekul senyawa yang termasuk karbohidrat.

Berbagai senyawa yang termasuk kelompok karbohidrat mempunyai molekul yang berbeda-beda ukurannya, yaitu dari senyawa yang sederhana yang mempunyai berat molekul 90 hingga senyawa yang mempunyai berat molekul 500.000, bahkan lebih. Berbagai senyawa itu dibagi dalam 3 (tiga) golongan, yaitu golongan mono-

sakarida, golongan oligosakarida, dan golongan polisakarida.

Seperti telah disebutkan di atas, karbohidrat merupakan senyawa yang terdiri dari karbon, hidrogen dan oksigen yang terdapat dalam alam. Karbohidrat biasanya mempunyai rumus empiris CH_2O ; misalnya $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (enam kali CH_2O). Senyawa ini pernah disangka "hidrat dari karbon," sehingga disebut karbohidrat. Pada tahun 1880-an disadari bahwa gagasan "hidrat dari karbon" merupakan gagasan yang salah dan karbohidrat sebenarnya polihidroksi aldehida dan keton atau turunan mereka (Fessenden & Fessenden, 1994). Karbohidrat sangat beraneka ragam sifatnya, misalnya sukrosa (gula pasir) dan kapas, keduanya adalah karbohidrat, salah satu perbedaan utama antara berbagai tipe karbohidrat ialah ukuran molekulnya. Monosakarida (sering disebut gula sederhana) adalah suatu karbohidrat yang tersederhana; mereka tak dapat dihidrolisis menjadi molekul karbohidrat yang lebih kecil.

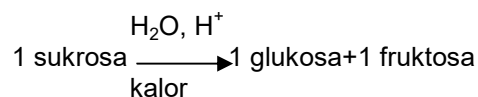
Monosakarida dapat diikat secara bersama-sama untuk membentuk dimer, trimer, dan sebagainya dan akhirnya polimer. Dimer-dimer itu disebut disakarida.

Senyawa yang termasuk oligosakarida (Yunani, *oligo* = beberapa) mempunyai molekul yang terdiri atas beberapa molekul monosakarida. Dua molekul monosakarida yang berikatan satu dengan yang lain membentuk satu molekul disakarida. Oligosakarida yang lain ialah trisakarida, yaitu yang terdiri atas tiga molekul monosakarida, dan tetrasakarida yang terbentuk dari empat molekul monosakarida. Oligosakarida yang paling banyak terdapat dalam alam ialah disakarida.

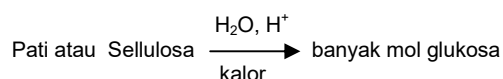
Sukrosa ialah gula yang kita kenal sehari-hari, baik yang berasal dari tebu maupun dari bit. Selain pada tebu dan bit, sukrosa terdapat pula pada tumbuhan lain, misalnya dalam buah nanas dan dalam wortel. Dengan hidrolisis, sukrosa akan terpecah dan menghasilkan glukosa dan fruktosa.

Reaksi hidrolisis dari golongan karbohidrat, yaitu disakarida dan polisakarida, dapat menghasilkan monosakarida. Sukrosa adalah suatu disaka-

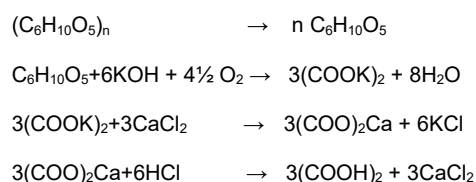
rida yang dapat dihidrolisis menjadi satu satuan glukosa dan satu satuan fruktosa. Monosakarida dan disakarida larut dalam air dan umumnya terasa manis.



Karbohidrat yang tersusun dari dua sampai delapan satuan monosakarida dirujuk sebagai oligosakarida. Jika lebih dari delapan satuan monosakarida diperoleh dari hidrolisis, maka karbohidrat itu disebut polisakarida. Contoh polisakarida adalah pati, yang dijumpai dalam gandum dan tepung jagung, dan selulosa, penyusun yang bersifat serat dari tumbuhan dan komponen utama dari kapas.



Rantai polisakarida dapat dipecahkan menjadi monosakarida-monosakarida. Pemecahan rantai ini merupakan proses hidrolisis. dengan menggunakan larutan alkali kuat, maka hidrolisis ini akan menghasilkan asam oksalat (Kirk and Othmer, 1952). Mekanisme reaksi:



Asam oksalat adalah senyawa kimia yang memiliki rumus $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dengan nama sistematis asam etandioat. Asam dikarboksilat ini biasa digambarkan dengan rumus $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Dianionnya dikenal sebagai oksalat, juga agen pereduksi.

Banyak ion logam yang membentuk endapan tak larut dengan asam oksalat, contoh terbaik adalah kalsium oksalat ($\text{CaOOC}-\text{COOCa}$), penyusun utama jenis batu ginjal yang sering ditemukan.

Asam oksalat relatif mempunyai keasaman yang lebih kuat daripada asam organik yang lain, kira-kira sekitar

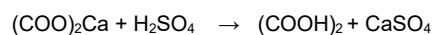
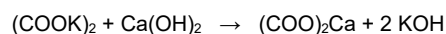
10.000 kali lebih kuat daripada asam asetat (wikipedia.com). Asam oksalat adalah asam dikarboksilat yang hanya terdiri dari dua atom karbon pada masing-masing molekul, sehingga dua gugus karboksilat berada berdampingan. Karena letak gugus karboksilat yang berdekatan, asam oksalat mempunyai konstanta disosiasi yang lebih besar daripada asam-asam organik yang lain. Besarnya konstanta disosiasi asam oksalat $K_1 = 6,24 \times 10^{-2}$ dan $K_2 = 6,1 \times 10^{-5}$. Dengan keadaan yang demikian dapat dikatakan asam oksalat lebih kuat daripada senyawa homolognya yang mempunyai rantai atom karbon lebih panjang. Namun demikian dalam medium asam kuat (pH < 2) proporsi asam oksalat yang terionisasi menurun.

Asam oksalat dalam keadaan murni berupa senyawa kristal, larut dalam air (8% pada 10°C) dan juga larut dalam alkohol. Asam oksalat membentuk garam netral dengan logam alkali (Na dan K) yang larut dalam air (5 – 25%), sedangkan dengan logam alkali tanah, termasuk Mg, atau dengan logam berat, mempunyai kelarutan yang sangat kecil dalam air. Oleh karena itu, kalsium oksalat secara praktis tidak larut dalam air. Berdasarkan sifat tersebut asam oksalat sering digunakan untuk menentukan jumlah kalsium. Asam oksalat terionisasi dalam media asam kuat.

Asam oksalat berbentuk balur (kristal), tidak berbau, dan mempunyai *specific gravity* 1,653. Asam oksalat dengan setiap molekulnya mengikat dua molekul air. Berat molekul untuk $(\text{COOH})_2$ adalah 90,03 dan berat molekul untuk $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adalah 126,07. Balur $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ melebur pada suhu 101,5°C dengan melepas dua molekul airnya. Asam oksalat anhidrid terurai pada suhu antara 185°C – 195°C menjadi air, gas CO_2 dan gas CO (Kirk and Othmer, 1952). Asam oksalat dapat digunakan secara luas sebagai zat penetral atau zat pengasam, karena harganya lebih murah jika dibandingkan dengan asam mineral yang biasa dipakai.

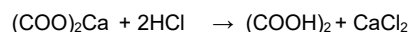
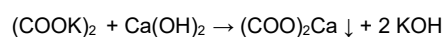
Pembuatan asam oksalat dalam industri dilakukan dengan menggunakan bahan dasar kalium hidroksida dan karbondioksida dengan tekanan tinggi

yang dilanjutkan dengan pemanasan (Kirk and Othmer, 1952). Reaksi yang terjadi:



Pembuatan asam oksalat dari sisa hasil pertanian dapat dibuat dari karbohidrat atau bahan lainnya yang berasal dari tumbuh-tumbuhan dengan beberapa metode (Kirk and Othmer, 1952), yaitu peleburan dengan hidroksil logam alkali, oksidasi dengan asam nitrat, dan fermentasi dengan mikro-organisme tertentu.

Pada peleburan dengan hidroksil logam, bahan yang mengandung selulosa dilebur dengan larutan natrium hidroksida, kalium hidroksida atau campuran keduanya. Suhu peleburan antara 240 – 285°C dan hasil asam oksalat lebih kurang 50% dari bahan mula-mula. Pada proses peleburan selulosa dengan menggunakan larutan kalium hidroksida akan diperoleh kalium oksalat. Untuk memperoleh asam oksalat yang diinginkan, dapat dilakukan pemurnian dengan menggunakan larutan kalsium hidroksida dan asam sulfat atau asam klorida (Kirk and Othmer, 1952). Reaksi yang terjadi :



Bila asam oksalat yang diinginkan dibuat dari bahan berupa tongkol jagung, sekam padi, atau kulit kacang, akan diperoleh hasil samping berupa asam asetat dan asam formiat (Purwanti, 1998). Proses hidrolisis bahan buangan dengan alkali pekat dapat dijalankan dengan dua cara yaitu proses *batch* dan proses sinambung.

Proses sinambung dapat memberikan hasil yang lebih baik dengan waktu relatif singkat daripada proses *batch*. Pada proses sinambung, pemakaian larutan alkali hidroksida pekat lebih sedikit, dan panas yang dipakai lebih efisien dibandingkan dengan proses

batch. Dalam proses sinambung diperoleh hasil optimum berupa asam oksalat 79%, asam asetat 18,9% dan asam formiat 3,86%, atas dasar serbuk gergaji kering. Perbandingan NaOH dengan serbuk gergaji ialah 3:1, waktu peleburan 33 jam dan suhu hidrolisis 200 – 220°C (Kirk and Othmer, 1952).

Pada oksidasi dengan asam nitrat, mekanisme reaksi pembentukan asam oksalat dengan proses oksidasi ini adalah hidrolisa sellulosa menjadi menjadi glukosa dan oksidasi glukosa menjadi asam oksalat yang berurutan. Penggunaan asam nitrat untuk mengoksidasi parsial suatu bahan hasilnya cukup baik (Groggins, 1958), apabila asam nitratnya terlalu pekat dan berlebihan, maka asam oksalat akan teroksidasi menjadi gas CO₂ dan H₂O.

Pada fermentasi dengan mikro-organisme tertentu, pembuatan asam oksalat dengan cara fermentasi belum didapatkan mikrobial yang tepat untuk digunakan, tetapi asam oksalat hanya sebagai asam samping pembuatan asam sitrat dengan cara peragian, karena hasilnya lebih rendah maka pembuatan asam oksalat dengan cara peragian masih belum menguntungkan. Hasil asam oksalat yang diperoleh dari fermentasi kurang lebih 5% dari berat bahan (Purwanti, 1998).

Beberapa faktor penting yang berpengaruh terhadap pembuatan asam oksalat dari tetes tebu antara lain : Konsentrasi. Larutan alkali yang digunakan untuk hidrolisis dapat berupa KOH atau NaOH. Dalam beberapa hal, konsentrasi larutan alkali berpengaruh terhadap hasil. Daya penguraian larutan KOH akan lebih besar dengan penambahan kepekannya. Hal ini akan mengakibatkan jumlah hasil hidrolisis bertambah. Tetapi penggunaan larutan KOH yang terlalu pekat akan menyebabkan reaksi lanjut yaitu terbentuk asam formiat, asam asetat, CO₂ dan H₂O (Kirk and Othmer, 1952). Suhu reaksi. Ditinjau dari segi termodinamikanya, kenaikan suhu akan menurunkan hasil, hal ini dapat dilihat dari persamaan van't Hoff (Missen et al., 1999):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (1)$$

Karena reaksi hidrolisis merupakan reaksi eksotermis (ΔH negatif), maka dengan kenaikan suhu akan dapat memperkecil K (konstanta keseimbangan), tetapi jika ditinjau dari segi kinetika, kenaikan suhu akan menaikkan kecepatan reaksi. Hal ini dapat dilihat dari persamaan Arrhenius berikut ini (Levenspiel, 1999):

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (2)$$

dengan k adalah konstanta kecepatan reaksi (1/menit), A adalah faktor pra-eksponensial (1/menit), E adalah tenaga aktivasi (cal/gmol), R adalah konstanta gas umum (= 1,987 cal/gmol. K), dan T adalah temperatur absolut (K).

Jika suhu tinggi, konstante kecepatan reaksi akan semakin besar sehingga reaksi dapat semakin cepat. Tetapi suhu yang terlalu tinggi akan menguraikan asam oksalat sehingga mengurangi hasil yang diinginkan. Oleh karena itu suhu reaksi harus dibatasi. Asam oksalat terurai pada suhu 185 – 190°C, maka reaksi harus dijalankan di bawah suhu tersebut (Wertheim, 1951). Waktu reaksi. Waktu reaksi yang lama akan memperbesar kesempatan zat-zat pereaksi bersentuhan dan akibatnya hasil asam oksalat yang diperoleh relatif banyak. Tetapi waktu reaksi yang terlalu lama akan menyebabkan reaksi lanjut terhadap asam oksalat, sehingga akan mengurangi hasil yang diinginkan. Hidrolisis dengan KOH untuk memperoleh asam oksalat diperlukan waktu 1 sampai dengan 2 jam. Dalam operasi secara *batch*, diperlukan waktu yang relatif singkat yaitu kurang dari 1,5 jam (Kirk and Othmer, 1952). Jumlah reaktan penghidrolisis. Jumlah reaktan penghidrolisis (misalnya KOH) yang semakin besar akan memperluas gerakan-gerakan molekul yang ada sehingga hasil yang diharapkan akan semakin banyak. Jumlah reaktan penghidrolisis yang terlalu banyak akan mengurangi hasil asam oksalat karena akan terbentuk reaksi lanjut yaitu asam asetat dan asam formiat (Agra dkk., 1970). Ukuran bahan. Semakin halus

ukuran bahan, permukaan bidang kontak akan semakin luas sehingga kecepatan reaksi akan bertambah cepat dan akan menaikkan konversi reaksi. Dalam industri, kehalusan bahan yang dipakai disesuaikan dengan pertimbangan ekonomi dan teknisnya, misalnya biaya kehalusan, waktu tinggal dalam reaktor, bentuk reaktor, dan lain-lain (Griffin, 1957).

Kecepatan pengadukan. Pengadukan menyebabkan kontak antara partikel-partikel menjadi lebih sering. Jika kecepatan pengadukan semakin besar sampai pada batas tertentu, maka kecepatan reaksi menjadi besar. Ini dapat ditinjau dari persamaan Arrhenius seperti tersebut di atas. Disamping itu pengadukan juga meratakan suhu pemanasan sehingga reaksi berjalan sempurna (Levenspiel, 1999).

Katalisator digunakan untuk mempercepat suatu reaksi kimia. Sesuai dengan persamaan Arrhenius, katalisator akan memperkecil tenaga aktivasi suatu reaksi kimia, sehingga konstanta kecepatan reaksi akan menjadi besar. Reaksi hidrolisis secara fundamental adalah suatu reaksi peruraian suatu senyawa oleh air (H₂O). Dalam beberapa jenis reaksi hidrolisis, peruraian suatu senyawa oleh air dipercepat dengan adanya katalisator. Dalam hidrolisis dengan larutan alkali (KOH dan NaOH), selain sebagai pereaksi, alkali juga berperan sebagai katalisator. Untuk reaksi hidrolisis minyak kelapa sawit dan minyak biji kelapa sawit, Anozie dan Dzobo (2006) menggunakan linear alkil benzena sulfonat dan asam sulfat sebagai katalisator.

Reaksi hidrolisis gula dari tetes tebu menggunakan larutan kalium hidroksida (KOH) untuk pembuatan asam oksalat dapat disederhanakan sebagai berikut:



Kecepatan reaksi hidrolisis gula dalam tetes tebu dengan larutan KOH menjadi asam oksalat dapat dituliskan dalam suatu persamaan matematis berupa persamaan diferensial sebagai berikut:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^m C_B^n \quad \dots (4)$$

dengan $-r_A$ adalah kecepatan reaksi hidrolisis gula dalam tetes tebu, C_A adalah konsentrasi gula dalam tetes tebu, C_B adalah konsentrasi larutan KOH, m dan n adalah orde reaksi, dan t adalah waktu reaksi. Dalam proses hidrolisis ini konsentrasi KOH dibuat berlebihan, sehingga dari tinjauan kinetika reaksi maka konsentrasi KOH dapat dianggap tetap, dan persamaan kecepatan reaksinya dapat ditulis sebagai berikut:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^m \quad \dots (5)$$

Bila reaksi orde 1 ($m = 1$), maka:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad \dots (6)$$

Konversi gula dalam tetes tebu (X_A) yang bereaksi menjadi asam oksalat didefinisikan sebagai banyaknya gula yang bereaksi menjadi asam oksalat dibagi dengan gula dalam tetes tebu mula-mula, dan dapat dituliskan sebagai berikut:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \dots (7)$$

dengan C_{A0} adalah konsentrasi gula dalam tetes tebu mula-mula. Sehingga konsentrasi gula dalam tetes tebu dapat dituliskan menjadi,

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad \dots (8)$$

Dengan demikian persamaan kecepatan reaksi hidrolisis gula dalam tetes tebu dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-\frac{dC_{A0}(1 - X_A)}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A) \quad \dots (9)$$

$$-\frac{C_{A0}d(1 - X_A)}{dt} = k C_{A0}(1 - X_A) \quad \dots (10)$$

$$-\int \frac{d(1 - X_A)}{(1 - X_A)} = \int k dt \quad \dots (11)$$

Hasil integrasi dari persamaan tersebut menghasilkan:

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad \dots (12)$$

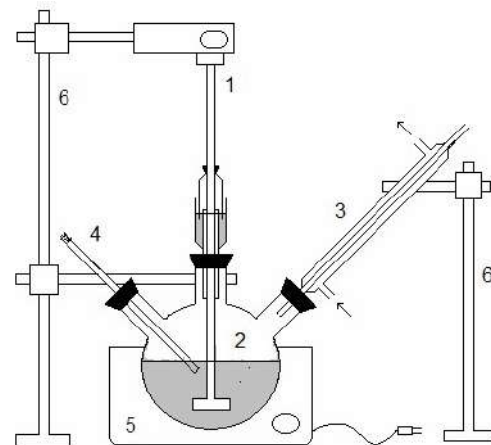
Jika grafik $-\ln(1 - X_A)$ versus t adalah garis linier, maka reaksi tersebut adalah reaksi orde satu semu dengan konstanta kecepatan reaksi k merupakan tangen arah dari garis linier tersebut.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mencari persamaan konstanta kecepatan reaksi hidrolisis tetes tebu menjadi asam oksalat dengan menggunakan kalium hidroksida sebagai reaktan penghidrolisis. Penelitian dengan menggunakan tetes tebu untuk dijadikan asam oksalat dengan jalan hidrolisis selain untuk pemanfaatan hasil samping atau limbah suatu industri juga merupakan suatu hal yang relatif baru karena selama ini proses pembuatan asam oksalat dari tetes tebu (sukrosa) lebih banyak menggunakan proses oksidasi dengan asam nitrat. Selain itu, hidrolisis menggunakan kalium hidroksida pada tetes tebu diharapkan akan lebih ekonomis dibandingkan dengan cara oksidasi menggunakan asam nitrat karena asam nitrat harganya lebih mahal dan diperlukan konsentrasi asam nitrat yang relatif tinggi.

Penelitian ini dilakukan dengan mempersiapkan tetes tebu 50 gram dan ditambahkan KOH dengan kadar 40% dengan volume KOH 250 mL kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Rangkaian alat dipasang seperti terlihat pada Gambar 1. Selanjutnya pendingin balik dialirkan, pemanas listrik dihidupkan dan pengaduk dijalankan dengan kecepatan pengaduk 250 putaran per menit (rpm). Waktu pemanasan divariasikan (30, 40, 50, 60 menit) dihitung sejak tercapai suhu yang diinginkan. Hasil dari pemanasan didinginkan, kemudian ditambahkan aquadest sampai menjadi 500 mL sebagai larutan induk untuk perhitungan analisis. Larutan induk diambil sebanyak 10 mL kemudian ditambahkan larutan CaCl_2 jenuh sampai terbentuk endapan. Endapan kalsium oksalat yang terjadi disaring dan dicuci dengan air panas sampai air bekas cucian bebas ion Cl^- . Kemudian endapan tersebut dilarutkan kembali dengan menggunakan HCl yang berfungsi untuk

membentuk asam oksalat sehingga endapan akan menjadi asam oksalat dan kalsium klorida. Hasil pencampuran tersebut dipanaskan sampai suhu sekitar 70°C , kemudian dititrasi dengan larutan KMnO_4 0.1 N yang sudah distandardisasi. Titik ekuivalen terjadi saat perubahan warna dari jernih menjadi violet muda. Dalam analisis ini 1 g mol asam oksalat = 2 g asam oksalat.

Analisis bahan baku dan sampel untuk menentukan gula reduksi serta penentuan gula total dilakukan dengan cara spektrofotometri menggunakan metoda Nelson-Somogyi (Apriyantono dkk., 1989).



Keterangan gambar:

- | | |
|--------------------|------------------|
| 1. Pengaduk | 4. Termometer |
| 2. Labu leher tiga | 5. Pemanas |
| 3. Pendingin balik | 6. Statif - klem |

Gambar 1. Rangkaian alat proses hidrolisis tetes tebu.

Konversi gula dari tetes tebu (X_A) yang terhidrolisis menjadi asam oksalat dapat dihitung dengan persamaan:

$$X_A = \frac{w_0 - w_t}{w_0}$$

dengan w_0 adalah jumlah gula mula-mula, dan w_t adalah jumlah gula setelah waktu t menit.

PEMBAHASAN

Hasil analisis bahan baku (tetes tebu) didapatkan bahwa kadar gula rata-rata sebesar 40,36%. Kadar gula dalam tetes tebu ini sebagai dasar untuk perhitungan jumlah gula mula-mula yang akan dihidrolisis menjadi asam oksalat.

Pengurangan jumlah gula untuk setiap variabel waktu (t) dari gula mula-mula merupakan jumlah gula yang bereaksi (terhidrolisis) menjadi asam oksalat.

Percobaan dilakukan dengan menggunakan tetes tebu 50 gram, 250 mL KOH 40%, dan kecepatan pengadukan 250 rpm, masing-masing dibuat tetap, sedangkan waktu reaksi divariasi dari 30 sampai 60 menit, serta suhu reaksi divariasi dari 80 sampai 100°C. Dari percobaan didapatkan data hubungan suhu reaksi terhadap konversi gula dari tetes tebu yang terhidrolisis menjadi asam oksalat. Data tersebut dapat dilihat pada Tabel 2 berikut ini.

Tabel 2. Hubungan suhu reaksi terhadap konversi gula terhidrolisis

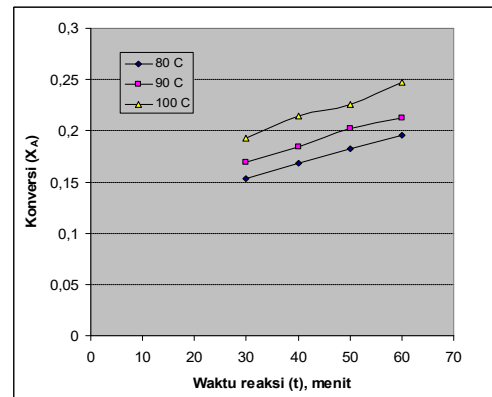
Waktu (menit)	Konversi (X_A)		
	80°C	90°C	100°C
30	0,153	0,169	0,193
40	0,168	0,184	0,214
50	0,182	0,202	0,226
60	0,196	0,213	0,247

Kemudian, dari tabel di atas dapat dibuat grafik hubungan antara waktu reaksi hidrolisis tetes tebu (t) dengan konversi gula dari tetes tebu (X_A) yang dapat dilihat pada Gambar 2.

Dari Tabel 2 dan Gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reaksi maka hasil asam oksalat semakin besar. Waktu reaksi yang lama akan memperbesar kesempatan zat-zat pereaksi bersentuhan dan akibatnya hasil asam oksalat yang diperoleh relatif banyak. Tetapi waktu reaksi yang terlalu lama juga dapat menyebabkan reaksi lanjut terhadap asam oksalat menjadi asam formiat, asam asetat, CO₂ dan H₂O (Kirk and Othmer, 1952), sehingga akan mengurangi hasil yang diinginkan.

Reaksi hidrolisis gula dari tetes tebu dilakukan dengan melebihi jumlah kalium hidroksida (KOH), sehingga pada reaksi hidrolisis ini dapat dianggap bahwa kecepatan reaksi hanya tergantung pada jumlah gula dalam tetes tebu saja, karena konsentrasi kalium hidroksida dianggap konstan (jumlah kalium hidroksida yang bereaksi sangat

kecil dibandingkan kalium hidroksida mula-mula).



Gambar 2. Hubungan waktu reaksi (t) terhadap konversi (X_A).

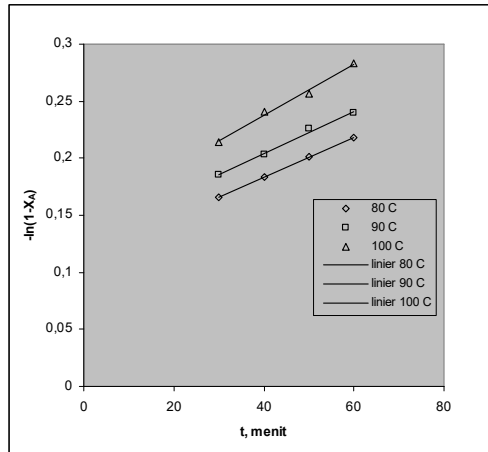
Untuk mengetahui orde reaksi, dicoba reaksi orde satu terhadap gula dalam tetes tebu dengan membuat grafik hubungan $-\ln(1 - X_A)$ versus waktu (t). Nilai $-\ln(1 - X_A)$ pada berbagai waktu dan suhu reaksi dapat dilihat dalam Tabel 3.

Tabel 3. Hubungan $-\ln(1 - X_A)$ terhadap waktu (t) pada berbagai suhu reaksi.

Waktu (menit)	$-\ln(1 - X_A)$		
	80°C	90°C	100°C
30	0,166	0,185	0,214
40	0,184	0,203	0,241
50	0,201	0,226	0,256
60	0,218	0,240	0,284

Dari data pada Tabel 3 dibuat suatu grafik yang menunjukkan hubungan antara nilai $-\ln(1 - X_A)$ versus waktu reaksi (t) untuk setiap variabel suhu reaksi guna menentukan nilai konstanta kecepatan reaksinya. Grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa hubungan antara $-\ln(1 - X_A)$ dengan waktu reaksi hidrolisis (t) pada setiap variabel suhu reaksi menghasilkan garis linier (lurus). Dengan demikian berarti bahwa reaksi hidrolisis gula dari tetes tebu menjadi asam oksalat dengan menggunakan larutan kalium hidroksida (KOH) berlebihan mengikuti reaksi orde satu semu.



Gambar 3. Grafik hubungan $-\ln(1 - X_A)$ dengan waktu reaksi (t).

Nilai konstanta kecepatan reaksi (k) untuk masing-masing variabel suhu reaksi adalah merupakan tangen arah dari masing-masing kurva.

Nilai konstanta kecepatan reaksi (k) untuk masing-masing variabel suhu reaksi dapat ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Konstanta kecepatan reaksi (k) pada variabel suhu reaksi.

T, °C	k, (menit) ⁻¹
80	0,0017
90	0,0019
100	0,0022

Dari Tabel 4 dapat dilihat bahwa konstanta kecepatan reaksi sangat dipengaruhi oleh suhu reaksi; semakin tinggi suhu reaksi maka konstanta kecepatan reaksi (k) juga akan semakin bertambah. Hal ini karena pada suhu reaksi yang tinggi maka partikel-partikel reaktan bergerak lebih cepat sehingga kemungkinan terjadi tumbukan antar partikel akan lebih besar. Dari tabel di atas juga dapat dilihat bahwa konstanta kecepatan reaksi terbesar diperoleh pada suhu 100°C yaitu sebesar 0,0022 menit⁻¹.

Untuk menyatakan hubungan konstanta kecepatan reaksi (k) sebagai suatu fungsi dari temperatur reaksi, maka konstanta kecepatan reaksi (k) tersebut perlu didekati dengan persamaan Arrhenius (persamaan 2).

$$k = A \exp(-E/RT)$$

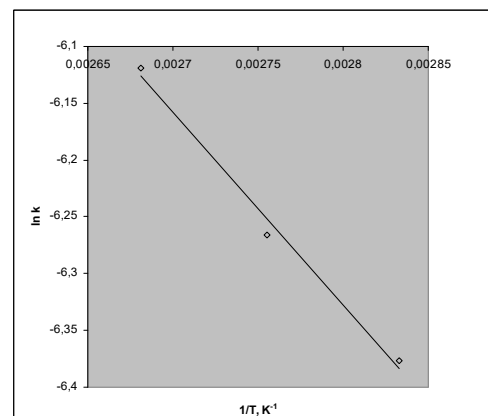
atau

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \dots (13)$$

Untuk itu Tabel 4 di atas perlu diubah dengan membuat tabel baru yang menyatakan hubungan antara $\ln k$ dengan T^{-1} (1/suhu reaksi absolut) seperti yang terlihat pada Tabel 5. Dari Tabel 5 kemudian dibuat suatu grafik yang menyatakan hubungan antara $\ln k$ dengan T^{-1} seperti yang terlihat pada Gambar 4.

Tabel 5. Hubungan $\ln k$ versus T^{-1}

$\frac{1}{T}, K^{-1}$	$\ln k$
$2,833 \times 10^{-3}$	-6,377
$2,755 \times 10^{-3}$	-6,266
$2,681 \times 10^{-3}$	-6,119



Gambar 4. Grafik hubungan $\ln k$ versus $1/T$ untuk menentukan persamaan Arrhenius

Linierisasi persamaan Arrhenius tersebut menghasilkan grafik yang berupa garis lurus seperti terlihat pada gambar di atas. Hal ini berarti bahwa pendekatan ke dalam persamaan Arrhenius tersebut sesuai atau dapat digunakan. Dari grafik pada Gambar 4 di atas di dapatkan persamaan:

$$\ln k = -1,5823 - 1694,9 \left(\frac{1}{T} \right)$$

Sehingga tenaga aktivasi (E) dan nilai faktor pra-eksponensial (A) dapat diperoleh dari perhitungan berikut ini:

$$-\left(\frac{E}{R}\right) = -1694,9$$

$$\text{atau } E = (1694,9 \text{ K})(1,987 \text{ cal/gmol.K})$$
$$E = 3367,7663 \text{ cal/gmol}$$

Sedangkan,

$$\ln A = -1,5823$$

atau

$$A = 0,2055 \text{ (dalam menit}^{-1}\text{)}$$

Dengan demikian konstanta kecepatan reaksi (k) pembuatan asam oksalat dengan cara hidrolisis gula dari tetes tebu dengan larutan KOH dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$k = 0,2055 \exp(-3367,7663/RT)$$

dengan k adalah konstanta kecepatan reaksi (menit^{-1}), R adalah konstanta gas umum ($1,987 \text{ cal/gmol.K}$), dan T adalah temperatur reaksi absolut (K). Ralat rata-rata dari persamaan ini sebesar 0,91%.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini, yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

Pembuatan asam oksalat dapat dilakukan dengan cara hidrolisis gula menggunakan bahan baku tetes tebu yang direaksikan dengan kalium hidroksida berlebih.

Reaksi hidrolisis tetes tebu menjadi asam oksalat dengan menggunakan larutan kalium hidroksida berlebihan merupakan reaksi orde satu semu.

Semakin lama waktu reaksi maka kesempatan zat pereaksi saling bersentuhan semakin besar, sehingga konversi akan bertambah besar pula dan asam oksalat yang terbentuk semakin banyak.

Suhu reaksi sangat berpengaruh terhadap konstanta kecepatan reaksi. Semakin tinggi suhu reaksi maka konstanta kecepatan reaksi juga akan semakin besar. Hubungan antara suhu reaksi dengan konstanta kecepatan

reaksi mengikuti persamaan Arrhenius, $k = 0,2055 \exp(-3367,7663/RT)$ dalam satuan (menit^{-1}) dan tenaga aktivasi (E) sebesar $3367,7663 \text{ cal/gmol}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Agra, I. B., Wanijati, S., dan Suhendro, B., 1970, Pembuatan Asam Oksalat dan Asam Formiat dari Zat-Zat Buangan, *Forum Teknik*, Vol. 1, pp. 13 – 17.
- Anozie, A. N. and Dzobo, J. M., 2006, Kinetics of the Hydrolysis of Palm Oil and Palm Kernel Oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, No. 5, pp. 1604 – 1612.
- Apriyantono, A., Fardiaz, D., Puspitasri, N. L., Sedarnawati, dan Budiyanto, S., 1989, *Petunjuk Laboratorium Analisis Pangan*, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan, Direktorat Pendidikan Tinggi, Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, Institut Pertanian Bogor.
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1994, *Kimia Organik*, 3 ed., Erlangga, Jakarta.
- Fieser, L.S. and Fieser, M., *Organic Chemistry*, 3rd ed., pp.764 – 766, McGraw-Hill Book, New York.
- Griffin, R.C., 1957, *Technical Methods of Analysis*, 2nd ed., pp. 309 – 311, McGraw-Hill Book, New York.
- Groggins, P.H., 1958, *Unit Process in Organic Synthesis*, pp. 22 – 30, McGraw-Hill Book, New York.
- Kirk, R.E., & Othmer, D. R., 1952, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 16, pp. 618 – 634, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.
- Levenspiel, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Missen, R. W., Mims, C. A., and Saville, B. A., 1999, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley & Sons, New York.
- Purwanti, A., 1998, Hasil Sampung Tanaman Pertanian, *Forum Teknik*, Vol. 1, pp. 33 – 41, Bandung.

Soerjadi, M., 1978, *Kadar Gula dalam Budidaya Tebu*, Erlangga, Vol. 1, pp. 15 – 19, Surabaya.

Trubus, 2007, *Metamorfosis Limbah Tetes Tebu*, www.trubus.com., tanggal tayang: 28 Mei 2007.

Wertheim, E., 1951, *Text Book of Organic Chemistry*, 3rd ed., pp. 392 – 440, The Blackinton Company, Inc., New York.

Wikipedia, 2007, *Oxalic Acid*, www.wikipedia.com., the Wikipedia Foundation, Inc., USA.