

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biogas

Biogas merupakan bahan bakar gas yang dihasilkan oleh aktivitas anaerobik atau fermentasi. Bahan yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biogas yaitu bahan *biodegradable* seperti biomassa (bahan organik bukan fosil), kotoran, sampah padat hasil aktivitas perkotaan dan lain-lain. Kandungan utama biogas adalah gas metana (CH₄) dengan konsentrasi sebesar 50 – 80 % vol. Gas dalam biogas yang dapat berperan sebagai bahan bakar yaitu gas metana (CH₄), gas hidrogen (H₂) dan gas karbon monoksida (CO) (<http://en.wikipedia.org>, dan <http://www.bioenergy.org.nz>, 2014).

2.2 Karakteristik Biogas

Biogas didefinisikan sebagai gas yang dilepaskan jika bahan-bahan organik (seperti kotoran hewan, kotoran manusia, jerami, sekam, dan sayur-sayuran) difermentasi atau mengalami proses metanisasi. Biogas terdiri dari campuran metana (50-75%) CO₂ (25-45%), serta sejumlah kecil H₂, N₂, dan H₂S. Komposisi biogas dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Biogas

Komponen	% volume
Metana (CH ₄)	55-75
Karbon dioksida (CO ₂)	25-45
Nitrogen (N ₂)	0-0.3
Hidrogen (H ₂)	1-5
Hidrogen sulfida (H ₂ S)	0-3
Oksigen (O ₂)	0.1-0.5

Sumber : Bahrin,dkk.2011

2.3 Sumber Bahan Baku Biogas

Biogas adalah gas yang mudah terbakar yang dihasilkan dari proses fermentasi bahan-bahan organik oleh bakteri-bakteri anaerob (bakteri yang hidup dalam kondisi kedap udara). Pada umumnya semua jenis bahan organik yang diproses untuk menghasilkan biogas, tetapi hanya bahan organik padat dan cair homogen seperti kotoran urin hewan ternak yang cocok untuk sistem biogas sederhana. Diperkirakan ada tiga jenis bahan baku untuk dikembangkan sebagai bahan baku biogas di Indonesia, antara lain kotoran hewan dan manusia, sampah organik, dan limbah cair.

2.3.1 Biomassa Organik

Biomassa adalah bahan organik yang dihasilkan melalui proses fotosintetik, baik berupa produk maupun buangan. Contoh biomassa antara lain adalah, tanaman, pepohonan, rumput, ubi, limbah pertanian, limbah hutan, tinja dan kotoran ternak. Selain digunakan untuk tujuan primer serat, bahan pangan, pakan ternak, minyak nabati, biomassa juga digunakan sebagai sumber energi (bahan bakar). Umumnya digunakan sebagai bahan bakar adalah biomassa yang nilai ekonominya rendah atau merupakan limbah setelah diambil produk primernya.

A. Biomassa Basah

Biomassa basah ini dapat diperoleh dari limbah cair, kotoran sapi, dan sayur-sayuran. Biomassa ini biasanya mudah didapat di pasar dan diperternakan yang dibuang begitu saja tanpa mereka tau bahwa bahan-bahan tersebut dapat dimanfaatkan sebagai biogas yang mempunyai nilai tinggi.



Gambar 1. Kubis sebagai bahan baku biogas

Sumber : www.kubis.com

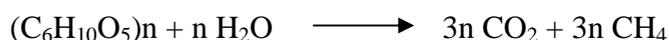
B. Biomassa kering

Biomassa kering ini dapat diperoleh dari bahan tanaman yang berasal dari hutan atau areal pertanian. Dari hutan biasanya hanya kayu yang dianggap memiliki nilai ekonomis tinggi sebagai bahan baku bubur kertas, pertukangan atau kayu bakar. Peluang kayu untuk bioenergi baik selama masih dihutan maupun setelah masuk industri cukup besar. Pemanfaatan kayu yang ditebang untuk bahan baku kertas hanya sekitar 50% saja. Sisanya belum dimanfaatkan bahkan terbuang begitu saja. Bagian yang tersisa ini bisa dimanfaatkan untuk bioenergi.

2.4 Tahap Pembentukan Biogas

Sampah organik sayur-sayuran dan buah-buahan adalah substrat yang digunakan untuk menghasilkan biogas. Proses pembuatan biogas dilakukan secara fermentasi yaitu proses terbentuknya gas metana dalam kondisi anaerob dengan bantuan bakteri anaerob di dalam suatu digester sehingga akan dihasilkan gas metana (CH_4) dan gas karbon dioksida (CO_2) yang Volumnya lebih besar dari gas hidrogen (H_2), gas nitrogen (N_2) dan asam sulfida (H_2S). Proses fermentasi memerlukan waktu 7 sampai 10 hari untuk menghasilkan biogas dengan suhu optimum 35°C dan pH optimum pada *range* 6,4 – 7,9.

Bakteri pembentuk biogas yang digunakan yaitu bakteri anaerob seperti, *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* dan *Methanosarcina* (Price dan Cheremisinoff, 1981). Sebagai contoh, pada pembuatan biogas dari bahan baku kotoran sapi atau kerbau yang banyak mengandung selulosa. Bahan baku dalam bentuk selulosa akan lebih mudah dicerna oleh bakteri anaerob. Reaksi pembentukan CH_4 adalah : (Price dan Cheremisinoff,1981).



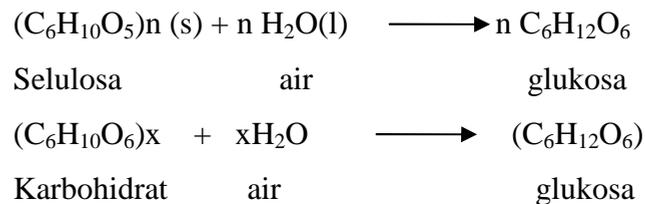
Reaksi kimia pembuatan biogas (gas metana) ada 3 tahap, yaitu :

1. Reaksi Hidrolisa / Tahap pelarutan

Pada tahap hidrolisis terjadi pemecahan enzimatik dari bahan yang tidak mudah larut seperti lemak, polisakarida, protein, asam nukleat dan lain- lain menjadi bahan yang mudah larut. Pada tahap ini bahan yang tidak mudah larut seperti selulosa, polisakarida dan lemak diubah menjadi bahan yang larut dalam

air seperti karbohidrat dan asam lemak. Tahap pelarutan berlangsung pada suhu 25°C di digester (Price dan Cheremisinoff, 1981).

Reaksi:

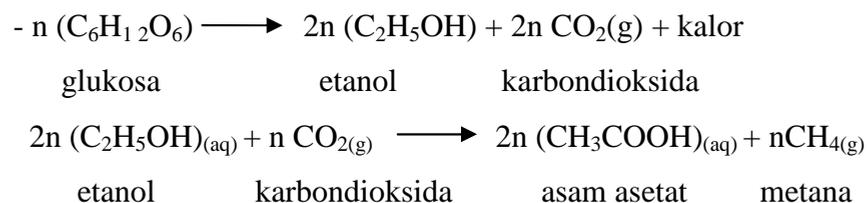


2. Reaksi Asidogenik / Tahap pengasaman

Pada tahap ini Bakteri menghasilkan asam merupakan bakteri anaerobik yang dapat tumbuh dan berkembang pada keadaan asam. Pembentukan asam dalam kondisi anaerob sangat penting untuk membentuk gas metan oleh mikroorganisme pada proses selanjutnya.

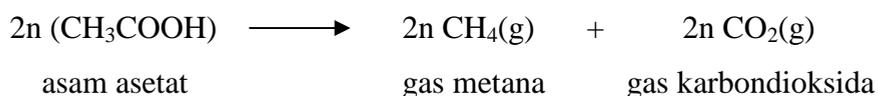
Pada suasana anaerobik produk yang dihasilkan ini akan menjadi substrat pada pembentukan gas metan oleh bakteri metanogenik. Tahap ini berlangsung pada suhu 25°C hingga 30°C di digester (Price dan Cheremisinoff, 1981).

Adapun reaksi asidogenik senyawa glukosa adalah sebagai berikut :



3. Reaksi Metanogenik / Tahap Pembentukan Gas Metana

Pada tahap ini, bakteri metanogenik membentuk gas metana secara perlahan anaerob. Bakteri penghasil asam dan gas metan bekerja secara simbiosis. Bakteri penghasil asam membentuk keadaan atmosfer yang ideal untuk bakteri penghasil metan, sedangkan bakteri pembentuk gas metan menggunakan asam yang dihasilkan bakteri penghasil asam. Proses ini berlangsung selama 14 hari dengan suhu 25°C hingga 35°C di dalam digester. Pada proses ini akan dihasilkan 70% CH₄, 30 % CO₂, sedikit H₂ dan H₂S (Price dan Cheremisinoff, 1981). Secara umum akan ditunjukkan pada reaksi berikut :



Berbagai jenis bakteri dan substrat yang digunakan untuk menghasilkan gas metana pada reaksi pembentukan metana ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Berbagai Macam Bakteri Penghasil Metana dan Substratnya

Bakteri	Substrat	Produk
<i>Methanobacterium formicum</i>	CO H ₂ + CO ₂ Formate	CH ₄
<i>Methanobacterium mobilis</i>	H ₂ + CO ₂ Formate	CH ₄
<i>Methanobacterium propionicum</i>	<i>Propionate</i>	CO ₂ + <i>Acetate</i>
<i>Methanobacterium ruminantium</i>	<i>Formate H₂ + CO₂</i>	CH ₄
<i>Methanobacterium sohngeni</i>	<i>Acetate butyrate</i>	CH ₄ + CO ₂
<i>Methanobacterium suboxydans</i>	<i>Caproate dan butyrate</i>	<i>Propionate dan Acetate</i>
<i>Methanococcus mazei</i>	<i>Acetate dan Butyrate</i>	CH ₄ + CO ₂
<i>Methanobacterium vannielii</i>	H ₂ + CO ₂ Formate	CH ₄
<i>Methanosarcina barkeri</i>	H ₂ + CO ₂ <i>Methanol</i> <i>Acetate</i>	CH ₄ CH ₄ CH ₄ + CO ₂
<i>Methanobacterium methanica</i>	<i>Acetate Butyrate</i>	CH ₄ + CO ₂
<i>Methanococcus mazei</i>	<i>Acetate dan Butyrate</i>	CH ₄ + CO ₂
<i>Methanobacterium vannielii</i>	H ₂ + CO ₂ Formate	CH ₄

Sumber : Kanpur, 2001

2.5 Perbandingan komposisi bahan baku terhadap waktu tinggal fermentasi pada pembuatan biogas

Perbandingan komposisi bahan baku dan bahan campuran biogas sangat mempengaruhi produk biogas yang dihasilkan. Penambahan air sampai kekentalan yang diinginkan bervariasi antara 1:1 sampai 1:2. Jika terlalu pekat, partikel-partikel akan menghambat aliran gas yang terbentuk pada bagian bawah digester. Sebagai akibatnya, produksi gas akan lebih sedikit. Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Triyatno, 2011 didapatkan hasil bahwa kecepatan produksi oleh bakteri untuk melakukan proses pembentukan biogas pada perbandingan 1:1,3 yang menghasilkan 0,033465 Kg/m³ /jam gas metana.

Pembuatan biogas dengan bahan baku sampah organik dan kotoran sapi dengan perbandingan komposisi masukan usus ayam dan kotoran sapi 70:30 dihasilkan gas metana (CH₄) sebesar 54,03% volume biogas. Lamanya waktu

fermentasi yang dibutuhkan untuk menghasilkan komposisi gas metana (CH_4) terbesar terjadi waktu fermentasi selama 21 hari (Bahrin, dkk, 2011).

Dari penelitian yang telah dilakukan oleh Astuti, 2010 hasil terbaik dalam pembuatan biogas didapatkan pada penelitian dengan penambahan EM-4, dimana *yield* biogas rata-rata dihasilkan 0,030. *Yield* biogas tertinggi diperoleh pada hari ke-21 pada berbagai *pretreatment*, kadar metan tertinggi tercapai pada hari ke-28 sebesar 64,78% dihasilkan pada *pretreatment* di serbuk.

Pada penelitian yang akan dilakukan sebagai aktivator yang digunakan adalah *green phosko*®. Dosis dalam aplikasi *green phosko*® adalah untuk 1 kg *Green Phoskko*®/pengurai bahan organik (limbah kota, pertanian, peternakan dan lain-lainnya) dapat digunakan untuk mendaur ulang sampah organik sekitar 3 m³ atau setara berat 1 ton (<http://kencana-online.indonetwork.co.id>).

2.6 Faktor yang mempengaruhi produksi biogas

1. Laju pembebanan (Loading rate).

Laju pembebanan biasanya disebut loading rate adalah besaran yang menyatakan jumlah material organik dalam satu satuan volume yang diumpankan pada reaktor. Substrat cair yang diumpankan dapat didegradasi oleh mikroba, kemudian diubah menjadi metana melalui proses biologis oleh mikroba-mikroba pengurai didalam reaktor. Perubahan laju pembebanan yang mendadak dapat mengakibatkan kenaikan yang setara dalam produksi asam, yang tidak dapat disesuaikan oleh kenaikan yang setara dalam pembentukan metana. Pembentukan produk asam asetat (asam lemak organik) akan mengakibatkan penurunan pH dan penghambatan lebih jauh dari produksi metan akan terjadi. Satuan laju pembebanan adalah kg COD/m³hari.

2. Konsentrasi substrat (COD).

Konsentrasi bahan organik sangat berpengaruh terhadap perencanaan pembuatan dimensi reaktor dan juga bagi kelangsungan proses penguraian zat organik kompleks menjadi senyawa sederhana. Kelemahan perencanaan reaktor dengan kandungan COD yang rendah adalah kebutuhan volume umpan substrat.

3. *Mixed Liquid Volatil Suspended Solid (MLVSS)*

MLVSS dapat digunakan untuk menentukan fase perkembangan bakteri dan komposisi biogas dari limbah sayur dengan proses *anaerobik digester* adalah metana (CH₄) 57,698%. Menurut Bahrin (2011), hubungan MLVSS terhadap waktu fermentasi dapat menggambarkan kurva keaktifan mikroba selama proses fermentasi berlangsung yang ditandai dengan produksi biogas yang tinggi.

4. Kandungan asam lemak organik (Volatile fatty acid).

Asam lemak organik bisa disebut sebagai volatile fatty acid yang mempunyai rumus R – COOH, dimana R/ = CH₃ (CH₂)_n, Asam lemak yang dibentuk dalam hidrolisa polisakarida umumnya adalah jenis rantai pendek seperti asetat, propionate dan butirat. Konsentrasi asam lemak yang tinggi akan menyebabkan turunnya pH reaktor dan akan membuat terbentuknya asam lemak rantai panjang. Batas konsentrasi asam asetat yang dapat ditoleransi adalah dibawah 10 mg/L; diatas batas tersebut menyebabkan rusaknya sistem biologi.

5. Alkalinitas.

Alkalinitas pada proses fermentasi anaerobik adalah kemampuan lumpur didalam reaktor untuk menetralkan asam. Hal ini diperlukan untuk mengimbangi fluktuasi konsentrasi asam didalam reaktor, sehingga fluktuasi pH tidak terlalu besar dan tidak sampai mengakibatkan gangguan pada stabilitas reaktor.

6. pH.

pH adalah besaran yang menyatakan banyaknya ion H⁺. Nilai pH ini dirumuskan sebagai $pH = -\log (H)$. Stabilitas proses fermentasi anaerobik sangat tergantung pada nilai pH didalam reaktor. Pengaturan pH sangat penting untuk menjaga pertumbuhan mikroba yang terbaik dari proses perubahan sistem mikroba anerobik. Pada awal operasi atau pada saat inokulasi pH dalam bioreaktor dapat turun menjadi 6 atau lebih rendah. pH yang rendah menyatakan adanya kelebihan proton (H) didalam reaktor sebab proton akan berubah menjadi H₂ yang merupakan senyawa dalam reaktor, pH yang baik untuk operasi adalah 6,0

– 7,5 Bakteri pada umumnya tumbuh dalam suatu rentang pH tiga unit dan mikroba juga menunjukkan nilai pertumbuhannya maksimum antara pH 6,0 – 7,5. Pada pH lebih rendah dari 5,0 dan lebih tinggi dari 8,5 pertumbuhannya sering terhambat meskipun untuk beberapa mikroba ada pengecualian, seperti sejumlah kecil *Acetobacter* spp. Pengaturan pH sangat penting untuk menjaga pertumbuhan mikroba yang terbaik dari proses pengubahan sistem mikroba anerobik. Pada awal operasi atau pada saat inokulasi pH dalam bioreaktor dapat turun menjadi 6 atau lebih rendah. Hal ini disebabkan terbentuknya asam-asam lemak organik. Setelah beberapa saat pH akan naik kembali yang disebabkan karena terbentuknya gas metan dari asam-asam lemak tersebut.

7. Rasio perbandingan Karbon dan Nitrogen.

Rasio C/N adalah besaran yang menyatakan perbandingan jumlah atom karbon dibagi dengan atom nitrogen. Di dalam reaktor terdapat populasi mikroba yang memerlukan karbon dan nitrogen. Apabila nitrogen tidak tersedia dengan cukup, maka mikroba tidak dapat memproduksi enzim yang berguna untuk mencerna karbon. Apabila nitrogen terlalu banyak maka pertumbuhan mikroba akan terganggu, hal ini khususnya terjadi apabila kandungan ammonia didalam substrat terlalu tinggi. Kebutuhan atom atom karbon selama respirasi pembentukan gas untuk setiap 1 atom nitrogen adalah sebanyak 30 atom karbon. Oleh karena itu nilai C/N yang baik adalah sekitar 30.

8. Temperatur.

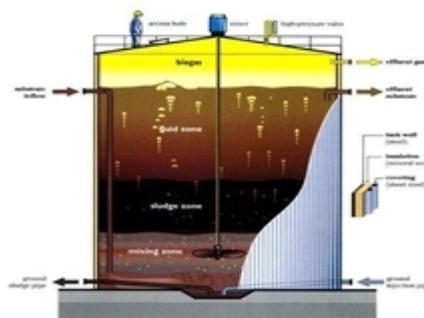
Proses pengubahan zat organik polimer menjadi senyawa yang lebih sederhana didalam reaktor dipengaruhi oleh temperatur. Berdasarkan temperatur yang biasa pada pengoperasian reaktor, maka bakteri yang terdapat didalam reaktor dapat dibedakan atas dua golongan, yaitu: Termofilik yang hidup pada suhu antara 40 – 60 °C, dan Mesofilik yang hidup pada suhu antara 25 – 40 °C. Temperatur yang terbaik untuk pertumbuhan mikroba mesofilik adalah 30 °C atau lebih tinggi sedikit. Bila reaktor anaerobik dioperasikan pada suhu yang lebih rendah, misalnya 20 °C, pertumbuhan mikroba pada kondisi ini sangat lambat dan sulit pada awal operasi untuk beberapa bioreaktor. Inokulasi akan lebih baik jika dimulai pada suhu 30 °C.

9. Senyawa racun dan penghambat.

Senyawa penghambat atau inhibitor pada proses fermentasi anaerob dapat dibedakan atas 2 jenis yaitu penghambat fisik dan penghambat kimia. Penghambat fisik adalah temperatur dan penghambat kimia biasa disebut juga dengan racun diantaranya adalah logam berat, anti biotik dan Volatile Fatty Acid (VFA). Proses pengolahan yang dilakukan tidak hanya secara anaerobik akan tetapi dilakukan pula secara aerobik. Proses aerobik menurut Stefan S, 1986, adalah pengolahan biologi yang memanfaatkan mikroorganisme dalam mendegradasi bahan organik dalam kondisi memberikan oksigen dengan cara aerasi.

2.7 Reaktor Biogas

Reaktor biogas adalah suatu alat pengolah bahan buangan/ limbah organik menjadi biogas. Ada beberapa jenis reactor biogas yang dikembangkan diantaranya adalah reaktor jenis kubah tetap (*Fixed-dome*), reaktor terapung (*Floating drum*), reaktor jenis balon, jenis horizontal, jenis lubang tanah, jenis *ferrocement*. Dari keenam jenis digester biogas yang sering digunakan adalah jenis kubah tetap (*Fixed-dome*) dan jenis Drum mengambang (*Floating drum*).



Gambar 2. Reaktor biogas

(sumber : Indah,2013)

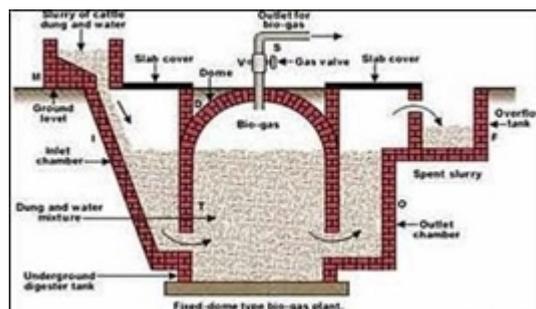
Beberapa tahun terakhir ini dikembangkan jenis reaktor balon yang banyak digunakan sebagai reaktor sederhana dalam skala kecil (Indah, 2013) :

1. Reaktor kubah tetap (*Fixed-dome*)

Reaktor ini disebut juga reaktor china. Dinamakan demikian karena reaktor ini dibuat pertama kali di China sekitar tahun 1930 an, kemudian

sejak saat itu reaktor ini berkembang dengan berbagai model. Pada reaktor ini memiliki dua bagian yaitu digester sebagai tempat pencernaan material biogas dan sebagai rumah bagi bakteri, baik bakteri pembentuk asam ataupun bakteri pembentuk gas metana. bagian ini dapat dibuat dengan kedalaman tertentu menggunakan batu, batu bata atau beton. Strukturnya harus kuat karena menahan gas agar tidak terjadi kebocoran. Bagian yang kedua adalah kubah tetap (*fixed-dome*). Dinamakan kubah tetap karena bentuknya menyerupai kubah dan bagian ini merupakan pengumpul gas yang tidak bergerak (*fixed*). Gas yang dihasilkan dari material organik pada digester akan mengalir dan disimpan di bagian kubah.

Keuntungan dari reaktor ini adalah biaya konstruksi lebih murah daripada menggunakan reaktor terapung, karena tidak memiliki bagian yang bergerak menggunakan besi yang tentunya harganya relatif lebih mahal dan perawatannya lebih mudah. Sedangkan kerugian dari reaktor ini adalah seringnya terjadi kehilangan gas pada bagian kubah karena konstruksi tetapnya.



Gambar 3. Reaktor Fixed dome

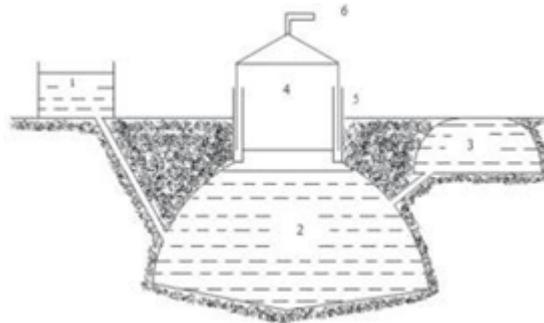
(Sumber : Indah, 2013)

2. Reaktor *floating Drum*

Reaktor jenis terapung pertama kali dikembangkan di India pada tahun 1937 sehingga dinamakan dengan reaktor India. Memiliki bagian digester yang sama dengan reaktor kubah, perbedaannya terletak pada bagian penampung gas menggunakan peralatan bergerak menggunakan drum. Drum ini dapat bergerak naik turun yang berfungsi untuk menyimpan gas hasil fermentasi dalam digester.

Pergerakan drum mengapung pada cairan dan tergantung dari jumlah gas yang dihasilkan.

Keuntungan dari reaktor ini adalah dapat melihat secara langsung volume gas yang tersimpan pada drum karena pergerakannya. Karena tempat penyimpanan yang terapung sehingga tekanan gas konstan. Sedangkan kerugiannya adalah biaya material konstruksi dari drum lebih mahal. faktor korosi pada drum juga menjadi masalah sehingga bagian pengumpul gas pada reaktor ini memiliki umur yang lebih pendek dibandingkan menggunakan tipe kubah tetap.



Gambar 4. Floating drum

(Sumber : Indah,2013)

Keterangan :

- 1 : pipa tempat pencampur bahan baku dan air
- 2 : tempat fermentasi
- 3 : tempat pembuangan limbah
- 4 : penampung gas
- 5 : rangkai pengarah
- 6 : pipa gas

3. Reaktor Balon

Reaktor balon merupakan jenis reaktor yang banyak digunakan pada skala rumah tangga yang menggunakan bahan plastik sehingga lebih efisien dalam penanganan dan perubahan tempat biogas. reaktor ini terdiri dari satu bagian yang berfungsi sebagai digester dan penyimpan gas masing masing bercampur dalam

satu ruangan tanpa sekat. Material organik terletak dibagian bawah karena memiliki berat yang lebih besar dibandingkan gas yang akan mengisi pada rongga atas.



Gambar 5. Reaktor balon

(Sumber : Indah,2013)

4. Reaktor dari bahan Fiber glass

Reaktor dari bahan fiber glass merupakan jenis reaktor yang paling banyak digunakan pada skala rumah tangga yang menggunakan fiber glass sehingga lebih efisien dan penanganan dalam biogas. Reaktor ini terdiri dari satu bagian dari digester dan penyimpanan gas masing-masing bercampur dalam satu ruang tanpa sekat. Reaktor dari fiber glass sangat efisien, sangat kedap udara, ringan dan kuat. Jika terjadi kebocoran akan mudah diperbaiki atau dibentuk kembali seperti semula dan lebih efisiennya reaktor dapat dipindahkan-pindahkan jika sewaktu-waktu tidak digunakan lagi.



Gambar 6. Reaktor bahan fiber glass

(Sumber : Indah,2013)

2.8 Green Phoskko® (GP-7)

Pupuk organik alami *Green Phosko®* dibuat dari sampah organik kompos kota yang telah diseleksi atau dipilah dari ketercampurannya dengan sampah an-

organik atau sampah undegradable (plastik, logam, hasil industri) sejak di sumber. Kompos *Green Phoskko*® telah memenuhi standar mutu yang diperlukan bagi kesehatan dan pertumbuhan tanaman antara lain kandungan hara atau nutrisi N, P205 dan K20 (5-1-1), kadar air maksimum 20 % dan kandungan logam berat (Cd, Ar, Pb) dibawah ambang batas toleransi. Kandungan utama Pupuk Organik *Green Phoskko*® adalah N, P, K dalam jumlah tertentu (relatif kecil) serta hara makro sekunder dan mikro seperti Calcium (Ca) , Magnesium (Mg) serta Zn dan Fe. (<http://kypo.indonetwork.co.id>)

Bakteri anaerob dalam aktivator GP-7 diatas hidup secara *saprophyt* dan bernapas secara anaerob dimanfaatkan dalam proses pembuatan biogas. Bakteri *saprophyt* yang ada di dalamnya hidup dan berkembang biak. Bakteri tersebut memecah persenyawaan organik dan menghasilkan gas metana (CH₄) , H₂S, N₂, H₂ dan CO₂. Dalam lingkungan mikro dalam reaktor atau digester biogas yang sesuai dengan kebutuhan bakteri ini (kedap udara, material memiliki pH > 6, kelembaban 60%, dan temperatur >30⁰C dan C/N ratio tertentu) akan mengurai atau mendekomposisi semua biomassa termasuk jenis sampah dan bahan organik (limbah kota, pertanian, peternakan, *feces* tinja, kotoran hewan dan lain-lainnya) dengan cepat hanya 5 sampai 20 hari. Biomassa dalam ukuran halus yang terkumpul dengan campuran air secara homogen (*slurry*) pada digester akan diuraikan dalam dua tahap dengan bantuan dua jenis bakteri. Tahap pertama, material organik akan didegradasi menjadi asam-asam lemah dengan bantuan bakteri pembentuk asam. Bakteri ini akan menguraikan sampah pada tingkat hidrolisis dan asidifikasi. Hidrolisis yaitu penguraian senyawa kompleks atau senyawa rantai panjang seperti lemak, protein, karbohidrat menjadi senyawa yang sederhana. Sedangkan asidifikasi yaitu pembentukan asam dari senyawa sederhana. Setelah material organik berubah menjadi asam, maka tahap kedua dari proses anaerob adalah pembentukan gas metana dengan bantuan *Arkhaeobacteria* pembentuk metana seperti *Methanococcus* *Methanosarcina* and *Methanobacterium*. Kemampuan mikroba *Green Phoskko* sebagaimana diatas adalah menurunkan rasio C/N dalam bahan sampah, yang awalnya tinggi (>50) menjadi setara dengan angka C/N tanah. Dengan rasio antara karbohidrat dengan

nitrogen rendah sebagaimana C/N tanah (<20) maka bahan sampah dapat diserap tanaman. Dalam dekomposisi menggunakan mikroba, bakteri, fungi dan jamur yang terdapat dalam aktivator *Green Phoskko*, dalam bahan sampah organik terjadi antara lain: 1) karbohidrat, selulosa, lemak, dan lilin menjadi CO² dan air; 2) zat putih telur menjadi amonia, CO₂ dan air; 3) peruraian senyawa organik menjadi senyawa yang dapat diserap tanaman. Dosis dalam aplikasi *green phosko*® adalah untuk 1 kg *Green Phoskko*®/pengurai bahan organik (limbah kota, pertanian, peternakan dan lain-lainnya) dapat digunakan untuk mendaur ulang sampah organik sekitar 3 m³ atau setara berat 1 ton (<http://kencana-online.indonetwork.co.id>).

2.9 Kinetika Reaksi

Kecepatan reaksi ialah kecepatan perubahan konsentrasi pereaksi terhadap waktu. Menurut hukum kegiatan massa, kecepatan reaksi pada temperatur tetap, berbanding lurus dengan konsentrasi pengikut-pengikutnya dan masing-masing berpangkat sebanyak molekul dalam persamaan reaksi. Molekularitas dan tingkat reaksi tidak selalu sama, sebab tingkat reaksi tergantung dari mekanisme reaksinya. Disamping itu perlu diketahui bahwa molekularitas selalu merupakan bilangan bulat, sedangkan tingkat reaksi dapat pecahan bahkan nol (Sukardjo, 1997).

Untuk mengukur laju reaksi kimia, perlulah menganalisis secara langsung maupun tak langsung banyaknya produk yang terbentuk atau banyaknya pereaksi yang tersisa setelah penggal – penggal waktu yang sesuai. Karena laju reaksi dipengaruhi oleh perubahan temperatur, perlulah dijaga agar campuran reaksi itu temperaturnya konstan. Metode untuk menentukan konsentrasi pereaksi ataupun produk bermacam – macam menurut jenis reaksi yang diselidiki dan keadaan fisika dari komponen reaksi (Keenan, dkk., 1999).

Kinetika Kimia (Chemical Kinetics) adalah salah satu cabang ilmu kimia yang mengkaji mengenai seberapa cepat suatu reaksi kimia berlangsung. Dari berbagai jenis reaksi kimia yang telah dipelajari para ilmuwan, ada yang berlangsung dalam waktu yang sangat singkat (reaksi berlangsung cepat), seperti

reaksi pembakaran gas metana. Di sisi lain, ada pula reaksi yang berlangsung dalam waktu yang lama (reaksi berlangsung lambat), seperti reaksi perkaratan (korosi) besi. Cepat lambatnya suatu reaksi kimia dapat dinyatakan dalam besaran laju reaksi.

Laju reaksi didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi reaktan atau produk per satuan waktu. Satuan laju reaksi adalah M/s (Molar per detik). Sebagaimana yang kita ketahui, reaksi kimia berlangsung dari arah reaktan menuju produk. Ini berarti, selama reaksi kimia berlangsung, reaktan digunakan (dikonsumsi) bersamaan dengan pembentukan sejumlah produk. Dengan demikian, laju reaksi dapat dikaji dari sisi pengurangan konsentrasi reaktan maupun peningkatan konsentrasi produk.

Secara umum, laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan sederhana berikut :



$$\text{laju reaksi (r)} = - \frac{[A]}{t} \quad \text{atau}$$

$$\text{laju reaksi (r)} = + \frac{[B]}{t}$$

Tanda – (negatif) menunjukkan pengurangan konsentrasi reaktan

Tanda + (positif) menunjukkan peningkatan konsentrasi produk

Laju reaksi berhubungan erat dengan koefisien reaksi. Untuk reaksi kimia dengan koefisien reaksi yang bervariasi, laju reaksi harus disesuaikan dengan koefisien reaksi masing-masing spesi. Sebagai contoh, dalam reaksi $2A \longrightarrow B$, terlihat bahwa dua mol A dikonsumsi untuk menghasilkan satu mol B. Hal ini menandakan bahwa laju konsumsi spesi A adalah dua kali laju pembentukan spesi B. Dengan demikian, laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan berikut :

$$\text{laju reaksi (r)} = - \frac{1}{2} \frac{[A]}{t} \quad \text{atau}$$

$$\text{laju reaksi (r)} = + \frac{[B]}{t}$$

Secara umum, untuk reaksi kimia dengan persamaan reaksi di bawah ini,



laju reaksi masing-masing spesi adalah sebagai berikut :

$$\text{laju reaksi (r)} = - \frac{1}{a} \frac{[A]}{t} = - \frac{1}{b} \frac{[B]}{t} = + \frac{1}{c} \frac{[C]}{t} = + \frac{1}{d} \frac{[D]}{t}$$

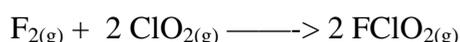
Laju suatu reaksi kimia sangat dipengaruhi oleh besarnya konsentrasi reaktan yang digunakan dalam reaksi. Semakin besar konsentrasi reaktan yang digunakan, laju reaksi akan meningkat. Di samping itu, laju reaksi juga dipengaruhi oleh nilai konstanta laju reaksi (k). Konstanta laju reaksi (k) adalah perbandingan antara laju reaksi dengan konsentrasi reaktan. Nilai k akan semakin besar jika reaksi berlangsung cepat, walaupun dengan konsentrasi reaktan dalam jumlah kecil. Nilai k hanya dapat diperoleh melalui analisis data eksperimen, tidak berdasarkan stoikiometri maupun koefisien reaksi.

Hukum laju reaksi (The Rate Law) menunjukkan korelasi antara laju reaksi (v) terhadap konstanta laju reaksi (k) dan konsentrasi reaktan yang dipangkatkan dengan bilangan tertentu (orde reaksi). Hukum laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan berikut :



$$r = k [A]^x [B]^y$$

x dan y adalah bilangan perpangkatan (orde reaksi) yang hanya dapat ditentukan melalui eksperimen. Nilai x maupun y tidak sama dengan koefisien reaksi a dan b . Bilangan perpangkatan x dan y memperlihatkan pengaruh konsentrasi reaktan A dan B terhadap laju reaksi. Orde total (orde keseluruhan) atau tingkat reaksi adalah jumlah orde reaksi reaktan secara keseluruhan. Dalam hal ini, orde total adalah $x + y$. Untuk menentukan orde reaksi masing-masing reaktan, berikut ini diberikan data hasil eksperimen reaksi antara F_2 dan ClO_2 .



Persamaan laju reaksi dapat dinyatakan dalam bentuk berikut :

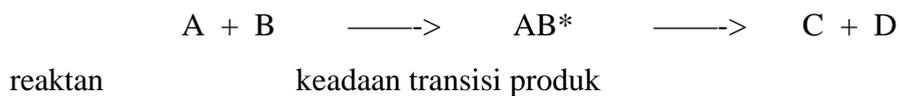
$$r = k [F_2] [ClO_2]$$

Agar reaksi kimia dapat terjadi, reaktan harus bertumbukan. Tumbukan ini memindahkan energi kinetik (energi gerak) dari satu molekul ke molekul lainnya, sehingga masing-masing molekul teraktifkan. Tumbukan antarmolekul memberikan energi yang diperlukan untuk memutuskan ikatan sehingga ikatan baru dapat terbentuk.

Kadang-kadang, walaupun terjadi tumbukan, energi kinetik yang tersedia tidak cukup untuk dipindahkan sehingga molekul tidak dapat bergerak dengan

cukup cepat. Kita dapat mengatasi hal ini dengan memanaskan campuran reaktan. Suhu adalah ukuran energi kinetik rata-rata dari molekul tersebut; menaikkan suhu akan meningkatkan energi kinetik yang ada untuk memutuskan ikatan-ikatan ketika tumbukan.

Saat tumbukan antarmolekul terjadi, sejumlah energi kinetik akan digunakan untuk memutuskan ikatan. Jika energi kinetik molekul besar, tumbukan yang terjadi mampu memutuskan sejumlah ikatan. Selanjutnya, akan terjadi pembentukan kembali ikatan baru. Sebaliknya, jika energi kinetik molekul kecil, tidak akan terjadi tumbukan dan pemutusan ikatan. Dengan kata lain, untuk memulai suatu reaksi kimia, tumbukan antarmolekul harus memiliki total energi kinetik minimum sama dengan atau lebih dari energi aktivasi (E_a), yaitu jumlah energi minimum yang diperlukan untuk memulai suatu reaksi kimia. Saat molekul bertumbukan, terbentuk spesi kompleks teraktifkan (keadaan transisi), yaitu spesi yang terbentuk sementara sebagai hasil tumbukan antarmolekul sebelum pembentukan produk.



Konstanta laju reaksi (k) bergantung pada temperatur (T) reaksi dan besarnya energi aktivasi (E_a). Hubungan k , T , dan E_a dapat dinyatakan dalam persamaan Arrhenius sebagai berikut :

$$k = A e^{-E_a/RT} \text{ atau } \ln k = \ln A - E_a/R.T$$

k = konstanta laju reaksi

E_a = energi aktivasi (kJ/mol)

T = temperatur mutlak (K)

R = konstanta gas ideal (8,314 J/mol.K)

e = bilangan pokok logaritma natural (ln)

A = konstanta frekuensi tumbukan (faktor frekuensi)

Dari persamaan Arrhenius terlihat bahwa laju reaksi (dalam hal ini diwakili konstanta laju reaksi) semakin besar saat reaksi terjadi pada temperatur tinggi yang disertai dengan energi aktivasi rendah. Kadang-kadang, walaupun telah terjadi tumbukan dengan energi kinetik yang cukup, reaksi tetap tidak

menghasilkan produk. Hal ini disebabkan oleh molekul yang tidak mengalami tumbukan pada titik yang tepat. Tumbukan yang efektif untuk menghasilkan produk berkaitan erat dengan faktor orientasi dan sisi aktif molekul bersangkutan. Dengan demikian, molekul harus bertumbukan pada arah yang tepat atau dipukul pada titik yang tepat agar reaksi dapat terjadi. Sebagai contoh, reaksi antara molekul A-B dengan C membentuk molekul C-A dan B.



Terlihat bahwa untuk menghasilkan produk molekul C-A, zat C harus bertumbukan dengan molekul A-B pada ujung A. Jika zat C menumbuk molekul A-B pada ujung B, tidak akan ada produk yang dihasilkan. Ujung A dari molekul A-B dikenal dengan istilah sisi aktif, yaitu tempat pada molekul dimana tumbukan harus terjadi agar reaksi dapat menghasilkan produk. Saat zat C menumbuk ujung A pada molekul A-B, akan ada kesempatan untuk memindahkan cukup energi untuk memutuskan ikatan A-B. Setelah ikatan A-B putus, ikatan C-A dapat terbentuk. Persamaan untuk proses tersebut dapat digambarkan dengan cara berikut :



Jadi, agar reaksi ini dapat terjadi, harus terdapat tumbukan antara zat C dengan molekul A-B pada sisi aktifnya. Tumbukan antara zat C dengan molekul A-B harus memindahkan cukup energi untuk memutuskan ikatan A-B (pemutusan ikatan memerlukan energi) sehingga memungkinkan ikatan C-A terbentuk (pembentukan ikatan melepaskan energi).

Laju reaksi berkaitan dengan frekuensi tumbukan efektif yang terjadi antarmolekul. Apabila frekuensi tumbukan efektif semakin besar, tumbukan antarmolekul semakin sering terjadi, mengakibatkan produk terbentuk dalam waktu yang singkat. Dengan meningkatkan frekuensi tumbukan efektif antarmolekul, produk dalam jumlah besar dapat dihasilkan dalam waktu yang singkat. Beberapa faktor yang dapat mengubah jumlah frekuensi tumbukan efektif antarmolekul, antara lain :

1. Sifat reaktan dan ukuran partikel reaktan

Agar reaksi dapat terjadi, harus terdapat tumbukan antarmolekul pada sisi aktif molekul. Semakin besar dan kompleks molekul reaktan, semakin kecil pula

kesempatan terjadinya tumbukan di sisi aktif. Kadang-kadang, pada molekul yang sangat kompleks, sisi aktifnya seluruhnya tertutup oleh bagian lain dari molekul, sehingga tidak terjadi reaksi. Secara umum, laju reaksi akan lebih lambat bila reaktannya berupa molekul yang besar dan kompleks (bongkahan maupun lempengan). Laju reaksi akan lebih cepat bila reaktan berupa serbuk dengan luas permukaan kontak yang besar. Semakin luas permukaan untuk dapat terjadi tumbukan, semakin cepat reaksinya.

2. Konsentrasi reaktan

Menaikkan jumlah tumbukan akan mempercepat laju reaksi. Semakin banyak molekul reaktan yang bertumbukan, semakin cepat reaksi tersebut. Sepotong kayu dapat terbakar di udara (yang mengandung gas oksigen 20%), tetapi kayu tersebut akan terbakar dengan jauh lebih cepat di dalam oksigen murni. Dengan mempelajari efek konsentrasi terhadap laju reaksi, kita dapat menentukan reaktan mana yang lebih mempengaruhi laju reaksi (ingat tentang orde reaksi).

3. Tekanan pada reaktan yang berupa gas

Tekanan pada reaktan yang berupa gas pada dasarnya mempunyai pengaruh yang sama dengan konsentrasi. Semakin tinggi tekanan reaktan, semakin cepat laju reaksinya. Hal ini disebabkan adanya kenaikan jumlah tumbukan. Peningkatan tekanan dapat memperkecil volume ruang sehingga molekul semakin mudah bertumbukan satu sama lainnya.

4. Suhu

Secara umum, menaikkan suhu menyebabkan laju reaksi meningkat. Pada kimia organik, ada aturan umum yang mengatakan bahwa menaikkan suhu 10°C akan menyebabkan kelajuan reaksi menjadi dua kali lipat. Kenaikan suhu dapat meningkatkan jumlah tumbukan antarmolekul. Menaikkan suhu menyebabkan molekul bergerak dengan lebih cepat, sehingga terdapat peningkatan kesempatan bagi molekul untuk saling bertumbukan dan bereaksi. Menaikkan suhu juga menaikkan energi kinetik rata-rata molekul. Energi kinetik minimum yang dimiliki molekul harus sama atau lebih besar dari energi aktivasi agar reaksi dapat berlangsung. Reaktan juga harus bertumbukan pada sisi aktifnya. Kedua faktor inilah yang menentukan apakah suatu reaksi berlangsung atau tidak.

5. Katalis (Katalisator)

Katalis adalah zat yang menaikkan laju reaksi tanpa dirinya sendiri berubah di akhir reaksi. Hal ini berarti katalis terbentuk kembali setelah reaksi berakhir. Katalis dapat menaikkan laju reaksi dengan memilih mekanisme reaksi lain yang energi aktivasinya lebih rendah dari mekanisme semula.



$k_{\text{dengan katalis}} > k_{\text{tanpa katalis}}$ sehingga $v_{\text{dengan katalis}} > v_{\text{tanpa katalis}}$

Laju reaksi akan lebih cepat jika puncak energi aktivasinya lebih rendah. Hal ini berarti reaksi akan lebih mudah terjadi. Total energi reaktan dan produk tidak dipengaruhi oleh katalis. Hal ini berarti entalpi (ΔH) reaksi tidak dipengaruhi oleh katalis. Katalis dapat menurunkan energi aktivasi reaksi dengan satu dari dua cara berikut :

1. Memberikan permukaan dan orientasi

Terjadi pada katalis heterogen. Katalis ini hanya mengikat satu molekul pada permukaan sambil memberikan orientasi yang sesuai untuk memudahkan jalannya reaksi. Katalis heterogen adalah katalis yang berada pada fasa yang berbeda dengan reaktan. Katalis ini umumnya merupakan logam padat yang terbagi dengan halus atau oksida logam, sedangkan reaktannya adalah gas atau cairan. Katalis heterogen cenderung menarik satu bagian dari molekul reaktan karena adanya interaksi yang cukup kompleks yang belum sepenuhnya dipahami. Setelah reaksi terjadi, gaya yang mengikat molekul ke permukaan katalis tidak ada lagi, sehingga produk terlepas dari permukaan katalis. Katalis dapat siap melakukannya lagi.

2. Mekanisme alternatif

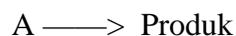
Terjadi pada katalis homogen, yaitu katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktannya. Katalis ini memberikan mekanisme alternatif atau jalur reaksi yang memiliki energi aktivasi yang lebih rendah dari reaksi aslinya. Dengan demikian, reaksi dapat berlangsung dalam waktu yang lebih singkat.

2.9.1 Orde Suatu Reaksi Kimia

Konstanta laju reaksi (k) dapat diperoleh dengan mensubstitusikan salah satu data percobaan ke dalam persamaan laju reaksi. Hukum laju reaksi dapat digunakan untuk menghitung laju suatu reaksi melalui data konstanta laju reaksi dan konsentrasi reaktan. Hukum laju reaksi juga dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi reaktan setiap saat selama reaksi kimia berlangsung. Kita akan mempelajari laju reaksi dengan orde reaksi satu, dua, dan nol.

a. Reaksi Orde Satu

Reaksi dengan orde satu adalah reaksi dimana laju bergantung pada konsentrasi reaktan yang dipangkatkan dengan bilangan satu. Secara umum, reaksi dengan orde satu dapat diwakili oleh persamaan reaksi berikut :



Laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan : $r = -d[A]/dt$

Laju reaksi juga dapat dinyatakan dalam persamaan : $r = k[A]$

Satuan k dapat diperoleh dari persamaan : $k = r/[A] = M \cdot s^{-1}/M = s^{-1}$ atau $1/s$

Dengan menggabungkan kedua persamaan laju reaksi : $-d[A]/dt = k[A]$

Penyelesaian dengan kalkulus, akan diperoleh persamaan berikut :

$$\ln \{ [A]_t / [A]_0 \} = -kt \quad \text{atau}$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

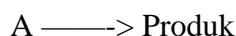
\ln = logaritma natural (logaritma dengan bilangan pokok e)

$[A]_0$ = konsentrasi saat $t = 0$ (konsentrasi awal sebelum reaksi)

$[A]_t$ = konsentrasi saat $t = t$ (konsentrasi setelah reaksi berlangsung selama t detik)

b. Reaksi Orde Dua

Reaksi dengan orde dua adalah reaksi dimana laju bergantung pada konsentrasi satu reaktan yang dipangkatkan dengan bilangan dua atau konsentrasi dua reaktan berbeda yang masing-masing dipangkatkan dengan bilangan satu. Kita hanya akan membahas tipe satu reaktan yang dipangkatkan dengan bilangan dua. Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan : $r = -d[A]/dt$

Laju reaksi juga dapat dinyatakan dalam persamaan : $r = k [A]^2$

Satuan k dapat diperoleh dari persamaan : $k = r / [A]^2 = M.s^{-1}/M^2 = s^{-1}/M$ atau $1/M.s$

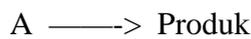
Dengan menggabungkan kedua persamaan laju reaksi : $-d[A]/d t = k [A]^2$

Penyelesaian dengan kalkulus, akan diperoleh persamaan berikut :

$$1 / [A]_t - 1 / [A]_0 = kt$$

Reaksi Orde Nol

Reaksi dengan orde nol adalah reaksi dimana laju tidak bergantung pada konsentrasi reaktan. Penambahan maupun mengurangi konsentrasi reaktan tidak mengubah laju reaksi. Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan : $r = -d [A]/d t$

Laju reaksi juga dapat dinyatakan dalam persamaan : $r = k [A]^0$ atau $r = k$

Satuan k dapat diperoleh dari persamaan : $k = r / [A]^0 = r = M.s^{-1}$ atau M / s

Dengan menggabungkan kedua persamaan laju reaksi : $-d[A]/d t = k [A]^0$

Dengan menggabungkan kedua persamaan laju reaksi : $-d[A]/d t = k$

Penyelesaian dengan kalkulus, akan diperoleh persamaan berikut :

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

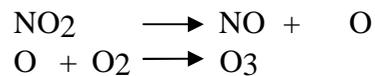
Selama reaksi kimia berlangsung, konsentrasi reaktan berkurang seiring peningkatan waktu reaksi. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk membedakan reaksi orde nol, orde satu, dan orde dua adalah melalui waktu paruh. Waktu paruh ($t_{1/2}$) adalah waktu yang dibutuhkan agar konsentrasi reaktan menjadi setengah dari konsentrasi semula. Persamaan waktu paruh untuk masing-masing orde reaksi adalah sebagai berikut :

Orde Satu : $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / k$ (waktu paruh tidak bergantung pada konsentrasi awal reaktan)

Orde Dua : $t_{1/2} = 1 / k.[A]_0$ (waktu paruh berbanding terbalik dengan konsentrasi awal reaktan)

Orde Nol : $t_{1/2} = [A]_0 / 2k$ (waktu paruh berbanding lurus dengan konsentrasi awal reaktan)

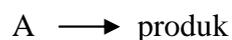
Di atmosfer pada lapisan bagian bawah, banyak reaksi yang dikatalisis oleh cahaya matahari (fotokatalitik), salah satunya adalah penguraian NO_2 . Adanya foton (cahaya matahari) menyebabkan NO_2 memperoleh energi yang cukup sehingga 1 oksigennya lepas menjadi oksigen bebas yang bersifat radikal.



Radikal oksigen yang dihasilkan pada reaksi pertama. Reaksi pertama disebut juga reaksi inisiasi (awal pembentukan radikal bebas), akan mempropagasi gas-gas oksigen disekitarnya membentuk ozon. Reaksi ini berlangsung cepat. Setiap radikal oksigen terbentuk maka dengan cepat akan bergabung dengan O_2 membentuk ozon. Sehingga keseluruhan kecepatan reaksi ini sebenarnya hanya tergantung reaksi penguraian NO_2 . Laju reaksi dikendalikan oleh seberapa cepat NO_2 terurai menjadi radikal O dan NO. Dalam kinetika reaksi, disebutkan bahwa untuk reaksi yang berkesinambungan lebih dari 1 tahap, maka tahap reaksi yang paling lambat akan menjadi penentu laju keseluruhan tahap reaksi tersebut.

Secara umum reaksi di atas, reaksi penguraian dari 1 molekul, dinamakan reaksi orde satu (hanya melibatkan 1 molekul, melalui mekanisme penguraian). Reaksi-reaksi lain banyak terjadi baik alamiah maupun dengan rekayasa. Namun demikian setelah dikelompokkan mungkin reaksi-reaksi yang terjadi, adalah melalui salah satu dari mekanisme reaksi berikut:

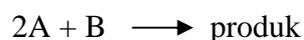
1. Reaksi orde pertama, *irreversible* (tidak berbalik)



2. Reaksi orde kedua, *irreversible*



3. Reaksi orde ketiga, *irreversible*



4. Reaksi orde ke-n, *irreversible*



5. Reaksi orde pertama, *reversible*



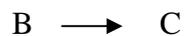
6. Reaksi orde pertama-/kedua-, *reversible*



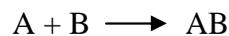
7. Reaksi simultan *irreversible*



8. Reaksi bersambung (*consecutive*), *irreversible*



Nampak bahwa orde reaksi menyatakan banyaknya molekul reaktan yang terlibat dalam setiap satu reaksi. Mekanisme ini dinyatakan sebagai banyak molekul yang terlibat dalam tumbukan sehingga terjadi pertukaran komposisi atom dalam molekul-molekul reaktan menjadi produk (Levenspiel,1999). Sebagai contoh reaksi sederhana orde kedua *irreversible*,



Setiap 1 molekul A bertumbukan dengan 1 molekul B menghasilkan produk. Jika A dan B melakukan tumbukan efektif menghasilkan produk (AB) maka laju reaksi bisa dihitung berdasar pada laju berkurangnya A yang sekaligus sama dengan laju berkurangnya B dan sama pula dengan laju pembentukan AB.

$$r = -r_A = -r_B = +r_{AB},$$

Dimana r adalah lambang untuk laju reaksi. Tanda (-) pada r menyatakan laju pengurangan komponen dalam indek dan tanda (+) menyatakan bahwa komponen dalam indek bertambah.

Proses tumbukan molekul dalam reaksi ini, sangat dipengaruhi oleh kuantitas molekul atau tekanan parsial, dinamakan probabilitas tumbukan. Dalam volume reaktor yang sama, penambahan salah satu komponen (misal dengan

penambahan A, B tetap) akan meningkatkan probabilitas tumbukan karena makin kecil jarak antar molekul (berdesakan). Sehingga laju reaksi dipengaruhi konsentrasi. Namun tidak semua tumbukan molekul menghasilkan reaksi, yang menghasilkan reaksi hanyalah tumbukan yang disebut tumbukan efektif. Rasio tumbukan efektif terhadap tumbukan total adalah konstan pada temperatur yang dijaga tetap. Peningkatan temperatur akan menaikkan energi kinetik molekul-molekul, sehingga pada reaksi endotermis akan meningkatkan tumbukan efektif dan mempercepat reaksi. Dengan demikian laju reaksi akan sebanding dengan laju tumbukan efektif (dalam formula dinyatakan dengan k, konstanta laju) dan berbanding lurus dengan total probabilitas tumbukan (dinyatakan dengan jumlah molekul yang terlibat reaksi, konsentrasi), diformulasikan sebagai berikut (untuk reaksi di atas):

$$r = -r_A = -r_B = +r_{AB} = -k [A] [B]$$

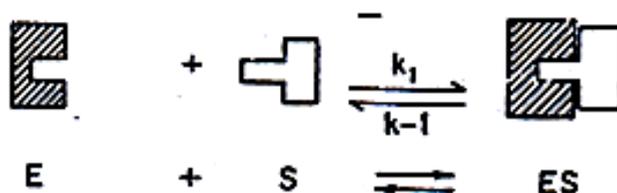
Beberapa hal penting berkaitan dengan tumbukan efektif molekul dalam reaksi kimia adalah sebagai berikut:

1. Tumbukan efektif akan makin besar jika probabilitas tumbukan makin besar, konsentrasi yang lebih besar mengindikasikan jumlah molekul yang lebih banyak dalam volume tertentu akan memberikan probabilitas tumbukan lebih besar.
2. Energi kinetik molekul yang lebih besar akan menaikkan jumlah tumbukan efektif. Energi kinetik akan mempercepat laju molekul dan memperbanyak frekuensi bertumbukan. Beberapa reaksi dipercepat dengan pemanasan.
3. Orientasi tumbukan yang tepat akan meningkatkan jumlah tumbukan efektif. Bagian molekul yang berkutub positif akan efektif jika bertemu dengan bagian molekul lain yang berkutub negatif.
4. Energi tambahan yang cukup untuk melakukan tumbukan efektif, dinamakan energi aktivasi. Suatu tumbukan akan efektif jika energi total dalam tumbukan mampu digunakan untuk melampaui energi aktivasi reaksi. Jika tidak maka reaksi tidak terjadi dan kembali ke keadaan semula. Faktor energi aktivasi ini merupakan penentu apakah suatu reaksi dapat berlangsung atau tidak.

2.9.2 Kinetika Reaksi Ditinjau dari Reaksi Enzimatis

Enzim adalah protein yang dihasilkan sel organisme dalam upaya untuk mempercepat proses reaksi biokimia yang sedang dijalaninya. Seperti halnya katalis pada umumnya, enzim dapat mempercepat reaksi dengan cara bereaksi aktif dengan substrat sedemikian sehingga reaksi tersebut berlangsung dengan mekanisme yang memberikan energi pengaktifan yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan energi pengaktifan reaksi tanpa katalis enzim. Meskipun demikian, enzim tidak mengalami perubahan yang tetap sehingga pada akhir reaksi dapat diperoleh kembali seperti semula. Enzim mempercepat pencapaian keadaan kesetimbangan tetapi tidak mempengaruhi letak kesetimbangan. Konsentrasi kesetimbangan tetap ditentukan oleh sifat-sifat termodinamika substrat dan produk reaksi. Substrat adalah ungkapan dalam bidang biokimia untuk reaktan, yaitu zat yang mengalami konversi biokimia.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa mekanisme reaksi enzimatik umumnya sangat kompleks dengan melibatkan serangkaian tahap reaksi dasar antara enzim dan substratnya. Kompleks enzim-substrat ini terjadi dengan terikatnya substrat di daerah tertentu pada badan enzim yang disebut dengan pusat aktif (*active centre*), yaitu tempat reaksi berlangsung dan dihasilkan produk. Keaktifan enzim bergantung pada banyaknya pusat aktif yang terdapat padanya. Keberadaan pusat aktif merupakan hasil proses konformasi tiga dimensi enzim yang sangat teratur. Reaksi antara enzim dan substratnya dalam membentuk produk diperkirakan terjadi sesuai ilustrasi pada Gambar 7.



Gambar 7. Reaksi antara Enzim dan Substrat

(Sumber : Setiawan, 2009)

Mekanisme ini menjelaskan bahwa enzim (E) dan substrat (S) bereaksi timbal balik membentuk kompleks enzim-substrat (ES), dan akhirnya sebagian dari kompleks ini berdisosiasi membentuk produk P dan enzim bebas. Jumlah enzim bebas E dan enzim terikat ES selalu sama dengan enzim mula-mula. Bila volume medium reaksi tetap, maka berlaku

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad \dots (1)$$

Hubungan berikut berlaku pula bila pada saat mulai reaksi hanya terdapat substrat dan enzim,

$$[S]_0 = [S] + [ES] \quad \dots (2)$$

dan

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k [ES] \quad \dots (3)$$

Berdasarkan mekanisme reaksi enzim dan substrat dapat ditulis persamaan kinetika berikut:

$$r = \frac{d[S]}{dt} = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - k_2 \cdot [ES] \quad \dots (4)$$

dan

$$r = \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E] \cdot [S] - (k_1 + k_2) \cdot [ES] \quad \dots (5)$$