

# BIOREAKSI:

STOIKIOMETRI, TERMODINAMIKA, KINETIKA

Laboratorium Bioindustri

1

## Bioreaksi dalam Bioproses

Inti dari **pemahaman** dan **desain bioproses** adalah kinetika reaksi dari konversi biokimia yang dikatalisis baik oleh enzim tunggal atau oleh sel utuh.



**Deskripsi Kuantitatif Untuk Desain Proses:** kebutuhan bahan baku, utilitas, ukuran reaktor serta biaya investasi dan operasi terkait

2

# BIOREAKSI:

## STOIKIOMETRI DAN TERMODINAMIKA

3

### Stoikiometri: Konsep Dasar

- Stoikiometri → dasar analisis kuantitatif reaksi kimia dan biokimia dalam menilai jumlah relatif reaktan dengan produk yang terbentuk.
- Koefisien stoikiometri menghubungkan rasio paling sederhana dari jumlah mol reaktan dan produk yang terlibat dalam reaksi.
- Koefisien stoikiometri reaksi tunggal untuk reaktan A dan B yang bereaksi untuk membentuk produk C dapat didefinisikan sebagai berikut:

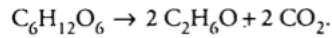


- Dimana:  $\nu_i$  adalah koefisien stoikiometri untuk spesies i dalam reaksi.  
nilai  $\nu$  adalah positif untuk produk dan negatif untuk reaktan.

4

## Contoh Stoikiometri: Fermentasi Alkohol

- Reaksi utama dalam fermentasi alkohol: konversi glukosa menjadi etanol dan karbon dioksida



- Satu molekul glukosa terurai menjadi dua molekul etanol dan dua molekul karbon dioksida. Ditinjau dari berat molekul, persamaan tersebut menunjukkan bahwa reaksi dari 180 g glukosa menghasilkan 92 g etanol dan 88 g karbon dioksida.

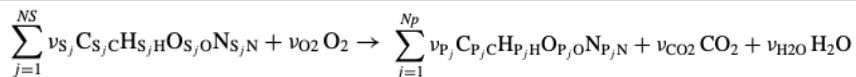
Dalam reaksi kimia atau biokimia

- (i) Massa total, yaitu massa total reaktan = massa total produk; dan
- (ii) Jumlah atom dari setiap elemen, mis. jumlah atom C, H dan O dalam reaktan = jumlah atom C, H dan O masing-masing dalam produk.
- (iii) Mol reaktan  $\neq$  mol produk

5

## Stoikiometri Reaksi Biologi Kompleks

- Untuk banyak **reaksi biologis kompleks**, mis. pembentukan biomassa dan sintesis produk oleh biokatalisis sel, **tidak semua** reaksi elementer dan kontribusinya terhadap stoikiometri reaksi yang diamati secara keseluruhan diketahui
- **Sehingga**, kasus umum fermentasi biasanya didekati dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



- Dimana: substrat atau produk ke-j, seperti metabolit atau biomassa, diberikan dengan rumus umum.  
 $v_{S_j}$  dan  $v_{P_j}$  adalah koefisien stoikiometri.  
 $NS$  dan  $NP$  masing-masing adalah jumlah substrat dan produk.

6

## Aturan dalam Stoikiometri Reaksi Biologi Kompleks

- Penulisan semua rumus molekul dalam reaksi biologi kompleks menggunakan mol C, yaitu setiap rumus molekul organik mengandung satu atom karbon, dan kemudian semua  $S_jC = 1$  (satu) dan  $P_jC = 1$  (satu)

- Contoh

Glukosa =  $CH_2O$

Etanol =  $CH_2O_{0.5}$

Biomassa =  $CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}S_{0.002}P_{0.02}$ , sehingga mol dari sel = 25.3 g/C-mol

- Besaran relatif dari koefisien stoikiometri dapat diperoleh dari penyeimbangan unsur. Keseimbangan unsur dari reaksi umum yaitu:

$$C: \sum_{j=1}^{NS} v_{S_j} S_j C - \sum_{j=1}^{NP} v_{P_j} P_j C - v_{CO_2} = 0$$

$$H: \sum_{j=1}^{NS} v_{S_j} S_j H - \sum_{j=1}^{NP} v_{P_j} P_j C - 2v_{H_2O} = 0$$

$$O: \sum_{j=1}^{NS} v_{S_j} S_j O + 2v_{O_2} - \sum_{j=1}^{NP} v_{P_j} P_j O - 2v_{CO_2} - v_{H_2O} = 0$$

$$N: \sum_{j=1}^{NS} v_{S_j} S_j N - \sum_{j=1}^{NP} v_{P_j} P_j N = 0$$

7

## Contoh komposisi elemen *S. cerevisiae* dalam g/C-mol

Macromolecule	Elemental composition	Percent by weight	(g/C-mol)
Proteins	$CH_{1.58}O_{0.31}N_{0.27}S_{0.004}$	57	22.5
RNA	$CH_{1.25}O_{0.25}N_{0.38}P_{0.11}$	16	34.0
DNA	$CH_{1.15}O_{0.62}N_{0.39}P_{0.10}$	3	31.6
Carbohydrates	$CH_{1.67}O_{0.83}$	10	27.0
Phospholipids	$CH_{1.91}O_{0.23}N_{0.02}P_{0.02}$	10.8	18.5
Neutral fats	$CH_{1.84}O_{0.12}$	2.5	15.8
Pool of cellular metabolites	$CH_{1.8}O_{0.8}N_{0.2}S_{0.01}$	0.7	29.7

8

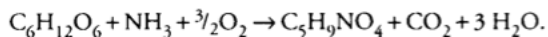
## Stoikiometri Pada Industri: Stoikiometri Reaktan

Untuk memanipulasi reaksi agar menguntungkan, reaktan biasanya tidak disuplai dalam proporsi yang **'tidak tepat'** yang ditunjukkan oleh persamaan reaksi. Reaktan biasa diberikan dalam kondisi **'dibatasi(limiting)'** atau **'berlebih(excess)'**.

### Reaktan Pembatas

Reaktan pembatas: reaktan yang ada dalam jumlah stoikiometri terkecil. Pada saat molekul terakhir dari reaktan pembatas dikonsumsi, jumlah sisa dari semua reaktan **kecuali reaktan pembatas** akan ada dalam campuran reaksi.

Contoh : Reaksi sintesis asam amino glutamat dari glukosa



Untuk reaksi asam glutamate diatas, jika 100 g glukosa, 17 g  $\text{NH}_3$  dan 48 g  $\text{O}_2$  disediakan untuk konversi, glukosa akan menjadi reaktan pembatas meskipun massa yang tersedia lebih besar dibandingkan dengan substrat lainnya.

9

## Stoikiometri Pada Industri: Stoikiometri Reaktan

Untuk memanipulasi reaksi agar menguntungkan, reaktan biasanya tidak disuplai dalam proporsi yang **'tidak tepat'** yang ditunjukkan oleh persamaan reaksi. Reaktan biasa diberikan dalam kondisi **'dibatasi(limiting)'** atau **'berlebih(excess)'**.

### Reaktan Berlebih

Reaktan berlebih: reaktan yang ada dalam jumlah lebih dari yang dibutuhkan untuk digabungkan dengan semua reaktan pembatas. Reaktan berlebih adalah **satu yang tersisa** dalam campuran reaksi setelah semua reaktan pembatas dikonsumsi.

Rumus persentase kelebihan

$$\% \text{ excess} = \frac{(\text{mol yang ada} - \text{mol diperlukan untuk bereaksi sepenuhnya dengan reaktan pembatas})}{(\text{mol diperlukan untuk bereaksi sepenuhnya dengan reaktan pembatas})} \times 100\%$$

Atau

$$\% \text{ excess} = \frac{(\text{massa yang ada} - \text{massa diperlukan untuk bereaksi sepenuhnya dengan reaktan pembatas})}{(\text{massa diperlukan untuk bereaksi sepenuhnya dengan reaktan pembatas})} \times 100\%$$

10

## Reaksi dengan media kompleks: Yield Coefficient

- Pada kasus ketika media kompleks digunakan, sangat sulit untuk membuat persamaan reaksi yang spesifik untuk setiap reaktan dan produk. Dalam kasus media kompleks, koefisien hasil diturunkan dari data eksperimen.
- Hasil adalah variabel, dan digunakan untuk menghubungkan rasio antara berbagai tingkat konsumsi dan produksi massa dan energi. Nilainya dapat bervariasi tergantung pada kondisi lingkungan dan operasi.
- Koefisien hasil biomassa pada substrat ( $Y_{X/S}$ ) didefinisikan sebagai:

$$Y_{X/S} = \frac{\text{jumlah biomassa}}{\text{jumlah total substrat yang dikonsumsi}} = \frac{\Delta X}{\Delta S}$$

Type of yield coefficient	Dimension	Value
$Y_{X/S}$ , aerobic	C-mol/C-mol	0.4–0.7
$Y_{X/S}$ , anaerobic	C-mol/C-mol	0.1–0.2
$Y_{X/O_2}$ (Glucose)	C-mol/mol	1–2
$Y_{X/ATP}$	C-mol/mol	0.35
$Y_{Q/CO_2}$	kJ/mol	380–490
$Y_{Q/CO_2}$	kJ/mol	460
$Y_{Q/X}$ , aerobic (Glucose)	kJ/C-mol	325–500
$Y_{Q/X}$ , anaerobic	kJ/C-mol	120–190

Beberapa koefisien hasil yang umum

11

## Reaksi dengan media kompleks: Yield Coefficient

- Koefisien hasil energi dapat didefinisikan serupa dengan koefisien hasil massa berdasarkan konsumsi oksigen dan substrat, dengan rumus sebagai berikut.
- Dalam hal konsumsi oksigen, koefisien hasil energi dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$Y_{Q/O_2} = \frac{\text{jumlah panas yang dilepaskan}}{\text{jumlah oksigen yang dikonsumsi}}$$

- Dalam hal konsumsi karbon sebagai substrat, koefisien hasil energi dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$Y_{Q/O_2} = \frac{\text{jumlah panas yang dilepaskan}}{\text{jumlah substrat yang dikonsumsi}}$$

12

## Termodinamika Pada Reaksi Biokimia

- Dua karakteristik penting dalam kajian termodinamika untuk reaksi biokimia adalah **panas reaksi** dan **kesetimbangan kimia**.
- **PANAS REAKSI** → jumlah panas yang akan dihilangkan dengan pendinginan yang tepat karena sebagian besar reaksi biologis dijalankan secara isothermal, disimbolkan dengan entalpi reaksi  $\Delta H$ .

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_{Fi} = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_{Ci}$$

- Dimana:  $\Delta H_{Fi}$  adalah kalor pembentukan komponen i  
 $\Delta H_{Ci}$  adalah kalor hasil pembakaran komponen i yang memiliki koefisien stoikiometri  $v_i$

13

## Termodinamika Pada Reaksi Biokimia

- Dua karakteristik penting dalam kajian termodinamika untuk reaksi biokimia adalah **panas reaksi** dan **kesetimbangan kimia**.
- **KESETIMBANGAN KIMIA** → ditentukan oleh konstanta kesetimbangan dan diturunkan dari stoikiometri reaksinya
- Untuk reaksi antara substrat A dan B membentuk produk C, maka:

Reaksi



→ Konstanta kesetimbangan

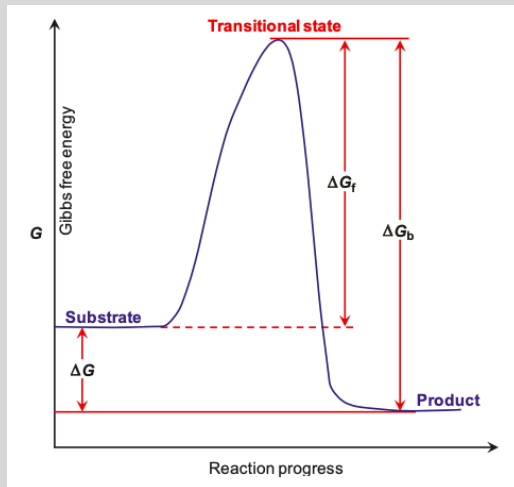
$$K = \frac{C^{v_C}}{A^{v_A} B^{v_B}}$$

- Nilai K tergantung dari temperatur, berdasarkan persamaan:  $\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$ ,

dimana  $\Delta G^\circ$  adalah perubahan energi Bebas Gibbs, R adalah konstanta gas ideal dan T adalah temperature absolut.

14

## Perubahan energi bebas dan energi internal G selama reaksi

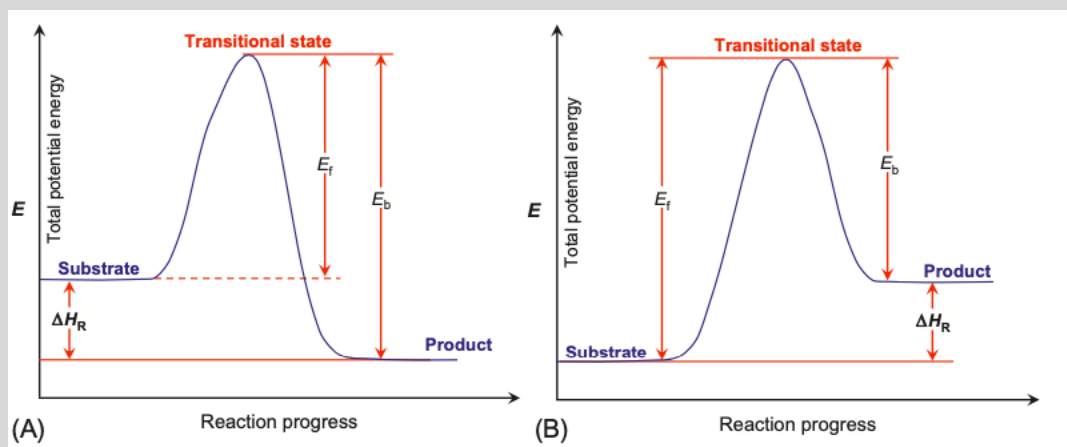


- Dalam reaksi kimia, ketika reaktan mulai mengalami perubahan struktural pada permulaan reaksi, energi bebas dan energi internalnya meningkat karena pergerakan menjauh dari equilibrium.
- Keadaan reaktan G saat kondisi maksimum (substrat) → keadaan transisi.
- Energi Bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) dari sebuah reaksi berhubungan dengan entalpi reaksi ( $\Delta H$ ) dan entropi reaksi ( $\Delta S$ ).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

15

## Reaksi kimia digambarkan sebagai proses melintasi permukaan energi potensial antara reaktan dan produk.



Grafik energi potensial reaktan dan produk dalam reaksi kimia versus koordinat reaksi  
Dimana:  $E_f$  dan  $E_b$  adalah hambatan energi untuk reaksi dan  $\Delta H_R$  adalah kalor reaksi

16



## Referensi

- Heinzle E. et al., 2007. Development of Sustainable Bioprocess (modeling and assessment). John Wiley and Son.
- Doran, P.M. 1995. Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. New York.
- Liu, S. 2017. Bioprocess engineering: Kinetics, Sustainability, and Reactor Design. Department of Paper and Bioprocess Engineering, Syracuse, NY, USA

17



# THANK YOU

ANY QUESTION ???

18