



UNIVERSITAS INDONESIA

**SIMULASI REAKSI SINTESIS DIASILGLISEROL MELALUI
ESTERIFIKASI ASAM LEMAK DAN GLISEROL PADA SISTEM
REAKTOR BATCH**

SKRIPSI

**FAJAR ACHMADI PRIANTO
0405060296**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2009**



UNIVERSITAS INDONESIA

**SIMULASI REAKSI SINTESIS DIASILGLISEROL MELALUI
ESTERIFIKASI ASAM LEMAK DAN GLISEROL PADA SISTEM
REAKTOR BATCH**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**FAJAR ACHMADI PRIANTO
0405060296**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2009**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah karya saya sendiri, dan semua sumber, baik yang dikutip
maupun dirujuk telah saya nyatakan benar**

Nama : Fajar Achmadi Prianto

NPM : 0405060296

Tanda Tangan : 




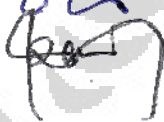
Tanggal : 13 Juli 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Fajar Achmadi Prianto
NPM : 0405060296
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Simulasi Reaksi Sintesis Diasilgliserol Melalui Esterifikasi Asam Lemak Dan Gliserol Pada Sistem Reaktor Batch

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian dari persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Heri Hermansyah, ST, M. Eng. ()
Pembimbing : Ir. Tania Surya Utami, MT. ()
Penguji : Dr. Ir. Anondho Wijanarko, M. Eng. ()
Penguji : Ir. Rita Arbiati, M. Si ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 13 Juli 2009

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji dan syukur kepada Allah SWT atas berkat dan rahmat-Nya skripsi ini dapat diselesaikan tepat pada waktunya. Skripsi ini disusun untuk memenuhi sebagian persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Teknik di Program Studi Teknik Kimia pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan skripsi ini, penulis mendapatkan banyak bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Heri Hermansyah, ST., M.Eng selaku pembimbing I yang banyak memberikan masukan dan informasi yang bermanfaat.
2. Ir. Tania Surya Utami, MT. Selaku pembimbing II untuk segala masukan, saran dan dukungan.
3. Seluruh keluarga atas segala perhatian dan dukungan.
4. Ayu, Inu, Bimo, dan Tomo atas segala dukungannya.
5. Teman-teman Teknik Kimia UI angkatan 2005 atas seluruh masukan, dukungan, dan bantuan yang diberikan pada penulis selama ini.
6. Pak Masturo dan seluruh pegawai yang telah membantu meminjamkan sarana untuk menyelesaikan penelitian ini.

Penulis menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Untuk ini, saran dan kritik sangat diharapkan penulis untuk memperbaiki penulisan di masa mendatang. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Depok, Juli 2009

Penulis

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI

TUGAS AKHIR UNTUK KEPERLUAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Fajar Achmadi Prianto
NPM : 0405060296
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non –exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Simulasi Reaksi Sintesis Diisilgliserol melalui Esterifikasi Asam Lemak dan Gliserol pada Sistem Reaktor Batch

beserta perangkat yang ada. Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 13 Juli 2009
Yang menyatakan



(Fajar Achmadi Prianto)

ABSTRAK

Nama : Fajar Achmadi Prianto
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Simulasi Reaksi Sintesis Diasilgliserol melalui Esterifikasi Asam Lemak dan Gliserol pada Sistem Reaktor Batch

Diasilgliserol telah diperkenalkan sebagai minyak masak yang memiliki fungsi fisiologis yang menguntungkan, terutama sebagai minyak yang memiliki efek antiobesitas. Berbagai studi untuk mensintesis diasilgliserol secara efisien telah dilakukan. Esterifikasi asam lemak dan gliserol menggunakan biokatlis telah digunakan sebagai proses sintesis dalam skala industri. Pada studi kali ini diajukan sebuah model untuk reaksi sintesis diasilgliserol melalui esterifikasi gliserol oleh asam lemak secara bertahap. Metode Runge-Kutta digunakan pada perhitungan konsentrasi substrat secara numerik. Model ini berguna dalam melakukan prediksi terhadap perilaku substrat pada esterifikasi asam lemak dan gliserol pada reaktor batch yang sulit untuk ditentukan secara eksperimen, serta sebagai prediksi dalam perancangan sistem untuk mensintesis diasilgliserol pada skala berbeda.

Kata kunci :
Diasilgliserol, Metode Runge-Kutta, esterifikasi

ABSTRACT

Name : Fajar Achmadi Prianto
Study Program : Chemical Engineering
Title : Simulation for Synthesis of Diacylglycerol by Esterification of Fatty Acid and Glycerol in Batch Reactor

Diacylglycerol has been introduced as cooking oil which has beneficial physiological function, mainly as oil with anti-obesity effect. Several studies for efficiently synthesis of diacylglycerol have been done. Esterification of fatty acid and glycerol using biocatalyst has been used as synthesis process on industrial scale. In this study, a model for synthesis diacylglycerol by stepwise esterification of glycerol by fatty acid is proposed. Runge-Kutta method is used in numerical calculation of substrate concentration. This model is useful for predicting behavior of substrate at esterification of fatty acid and glycerol in batch reactor which is difficult to be measure experimentally, also as prediction in system design for diacylglycerol synthesis at different scale.

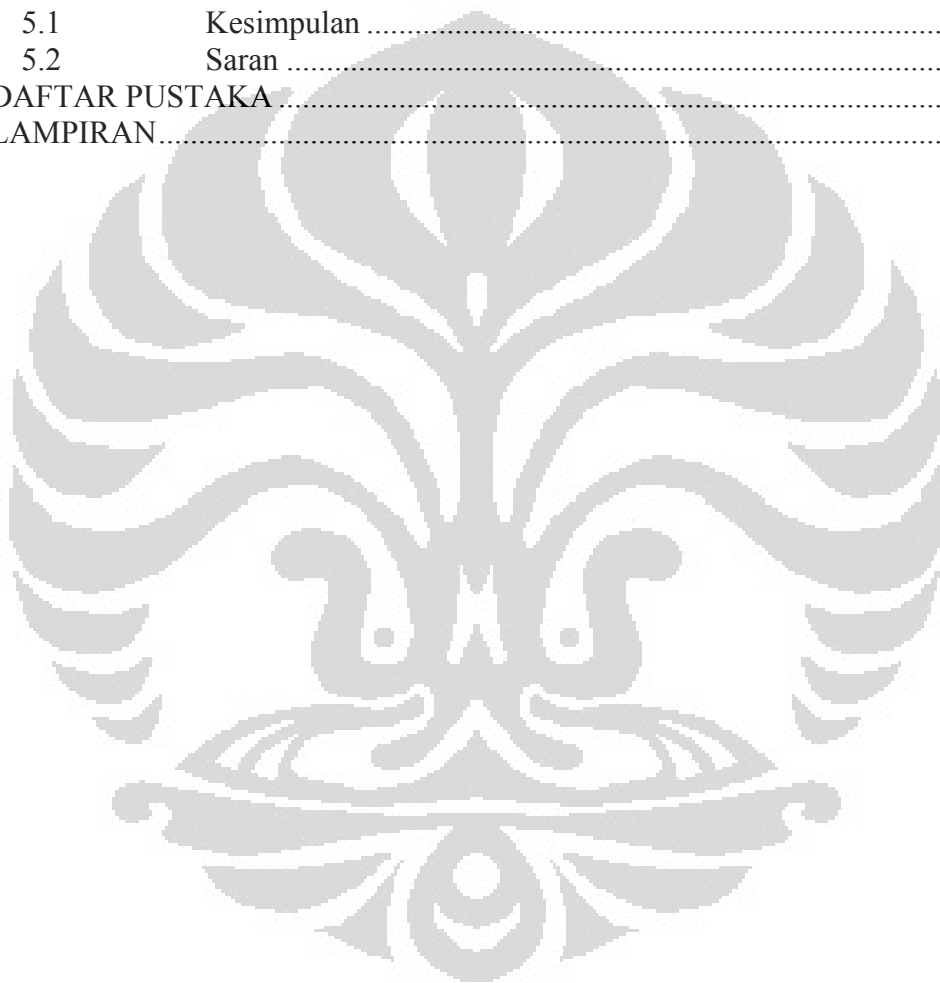
Keywords:

Diacylglycerol, Runge-Kutta Method, esterification

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMA KASIH.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
TUGAS AKHIR UNTUK KEPERLUAN AKADEMIS.....	v
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan.....	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
1.5 Sistematika Penulisan.....	3
BAB II STUDI PUSTAKA.....	5
2.1 Diasilgliserol.....	5
2.1.1 Definisi Minyak Goreng Diasilgliserol.....	5
2.1.2 Keberadaan Diasilgliserol di Alam.....	5
2.1.3 Karakteristik Minyak Diasilgliserol.....	6
2.1.4 Stabilitas Minyak Diasilgliserol.....	8
2.1.4.1 Kestabilan Auto oksidasi.....	8
2.1.4.2 Kestabilan Pemanasan (<i>Deep Frying Test</i>).....	8
2.1.5 Fungsi Menguntungkan Minyak Diasilgliserol.....	9
2.1.5.1 Peningkatan Lemak Postprandial yang Lebih Sedikit Setelah Menelan DAG pada Manusia.....	9
2.1.5.2 Menurunkan Lemak Tubuh pada Manusia.....	10
2.1.5.3 Nilai Energi dan Koefisien Absorpsi DAG.....	12
2.1.5.4 Pencernaan dan Penyerapan DAG Dibandingkan dengan TAG.....	12
2.1.6 Penelitian Terhadap Proses Sintesis DAG.....	14
2.1.7 Model Kinetika Reaksi Sintesis Diasilgliserol [Watanabe, 2003] 15	15
2.2 Metode Runge-Kutta.....	16
2.3 Metode Kuadrat Kesalahan Relatif.....	17
BAB III METODE PENELITIAN.....	18
3.1 Penurunan Model.....	19
3.1.1 Model 1.....	19
3.1.1.1 Asumsi.....	19
3.1.1.2 Mekanisme Reaksi.....	19
3.1.1.3 Penurunan Persamaan Laju Kinetika.....	20
3.1.1.4 Persamaan Model Kinetika.....	22
3.1.2 Model 2.....	23

3.1.2.1	Asumsi	23
3.1.2.1	Mekanisme	23
3.1.2.3	Persamaan Model Kinetika	24
3.2	Metode Estimasi Parameter Kinetika.....	25
3.2.1	Prosedur Perhitungan dengan Metode Runge-Kutta.....	26
3.3	Pengumpulan Data	27
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		29
4.1	Validasi	29
4.2	Analisis Sensitivitas	35
4.3	Simulasi.....	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		43
5.1	Kesimpulan	43
5.2	Saran	43
DAFTAR PUSTAKA		44
LAMPIRAN.....		47

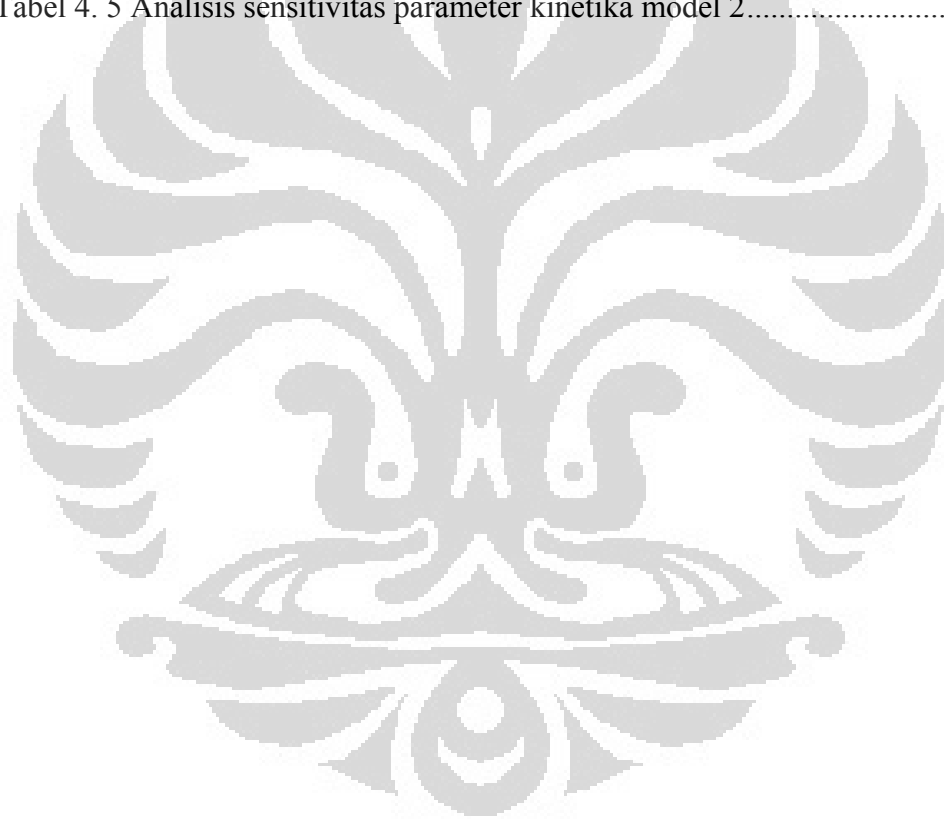


DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. 1 Reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol menggunakan enzim lipase 1,3-regioselektif.....	2
Gambar 2. 1 Struktur diasilgliserol dan triasilgliserol.....	7
Gambar 2. 2 Perbedaan efek diasilgliserol (DAG) dan triasilgliserol (TAG) pada konsentrasi TAG dalam serum darah setelah makan.....	10
Gambar 2. 3 Persen perubahan rata-rata \pm SEM pada berat badan dari basis diantara subjek yang ditandai untuk kelompok minyak DAG dan minyak TAG..	11
Gambar 2. 4 Analisis produk pencernaan.....	13
Gambar 2. 5 Karakteristik metabolisme diasilgliserol (DAG) pada perbandingan dengan triasilgliserol (TAG).....	13
Gambar 2. 6 <i>Road map</i> penelitian sintesis DAG.....	14
Gambar 2. 7 Mekanisme reaksi sintesis diasilgliserol melalui esterifikasi enzimatik yang diajukan oleh Watanabe dkk.....	16
Gambar 2. 8 Bentuk kanonis persamaan diferensial biasa.....	16
Gambar 3. 1 Diagram alir penelitian studi kinetika sintesis diasilgliserol.....	18
Gambar 3. 2 Skema mekanisme reaksi untuk model 1.....	20
Gambar 3. 3 Skema mekanisme reaksi untuk model 2 (simplifikasi model 1).	24
Gambar 3. 4 Diagram alir validasi model.....	26
Gambar 4. 1 Hasil fitting perhitungan model 1 dengan data eksperimen Watanabe dkk.....	32
Gambar 4. 2 Hasil fitting perhitungan model 2 dengan data eksperimen Watanabe dkk.....	34
Gambar 4. 3 Profil reaksi simulasi sintesis menggunakan model 1 dengan rasio asam lemak : gliserol = 3:1.....	38
Gambar 4. 4 Profil reaksi simulasi sintesis menggunakan model 1 dengan konsentrasi asam lemak : gliserol = 3:2.....	39
Gambar 4. 5 Profil reaksi simulasi sintesis menggunakan model 1 dengan konsentrasi asam lemak : gliserol = 2:1.....	39
Gambar 4. 6 Profil konsentrasi 1,3-DAG menggunakan model 1 dengan berbagai rasio asam lemak dan gliserol.....	40
Gambar 4. 7 Pengaruh rasio molar reaktan terhadap yield DAG berdasarkan simulasi menggunakan model 1.....	41
Gambar 4. 7 Pengaruh rasio molar reaktan terhadap yield DAG berdasarkan simulasi menggunakan model 1.....	41

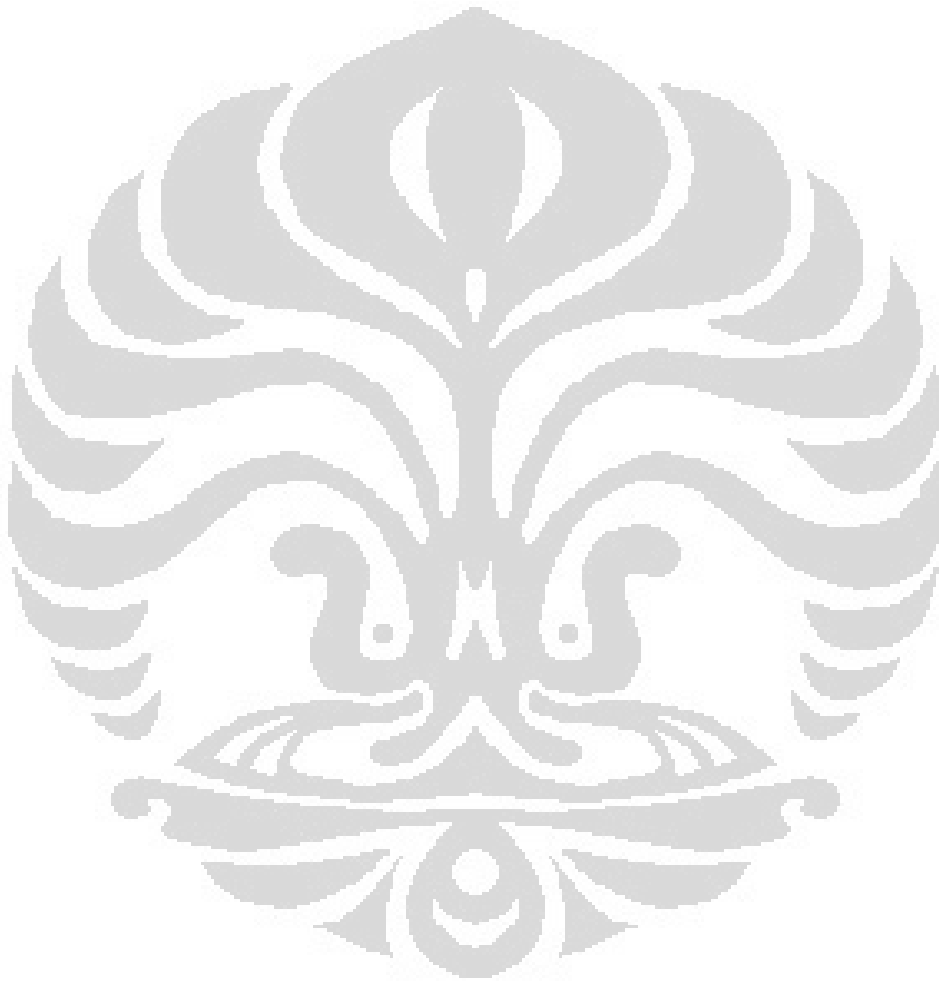
DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Formulasi minyak goreng diasilgliserol.	5
Tabel 2. 2 Kandungan Asilgliserol (dalam % berat) pada Minyak Makan dari Berbagai Sumber.....	6
Tabel 2. 3 Tabel sifat fisika-kimia minyak DAG dan minyak TAG.....	7
Tabel 3. 1 Data time course sintesis minyak DAG.....	28
Tabel 4. 1 Konstanta kinetika reaksi esterifikasi berdasarkan model 1.....	30
Tabel 4. 2 Konstanta kesetimbangan reaksi berdasarkan mekanisme model 1.....	31
Tabel 4. 3 Konstanta kinetika reaksi esterifikasi berdasarkan model 2.....	33
Tabel 4. 4 Analisis sensitivitas parameter kinetika model 1.....	35
Tabel 4. 5 Analisis sensitivitas parameter kinetika model 2.....	37



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Script M-File untuk laju reaksi 1-MAG	47
Lampiran 2 Script M-File untuk laju reaksi 2-MAG	47
Lampiran 3 Script M-File untuk laju reaksi 1,2-DAG	47
Lampiran 4 Script M-File untuk laju reaksi 1,3-DAG	47
Lampiran 5 Script M-File untuk laju reaksi TAG	47
Lampiran 6 Script M-File untuk program utama	48



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Lemak dan minyak merupakan nutrisi esensial yang diperlukan tubuh. Lebih dari itu, minyak turut berperan dalam memberikan aroma dan rasa pada makanan. Namun demikian, konsumsi minyak yang berlebihan memberikan efek buruk berupa peningkatan kadar lemak dalam darah secara berlebihan. Hal ini dapat memicu munculnya penyakit-penyakit yang berkaitan dengan kardiovaskular, penyumbatan arteri (arteriosklerosis), serta menimbulkan masalah obesitas. Berbagai penelitian untuk memperoleh minyak sehat yang dapat diserap dengan baik oleh tubuh telah dilakukan. Ketika penelitian terhadap efek struktur asam lemak jenuh dan tak jenuh dalam struktur triasilgliserol (TAG) terhadap kesehatan telah mencapai hasil yang memuaskan, studi selanjutnya dikembangkan pada struktur asilgliserol lain.

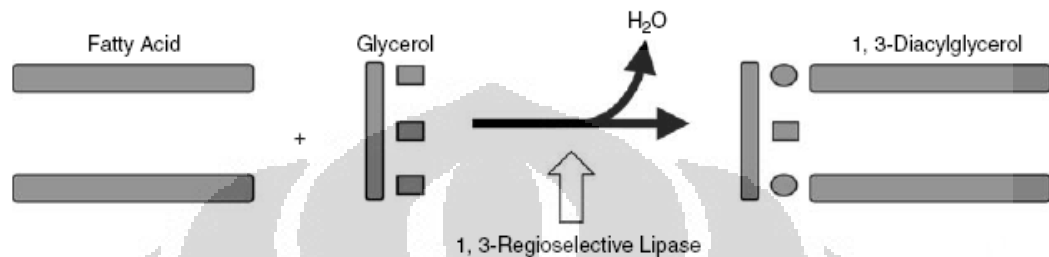
Diasilgliserol (DAG), sebuah komponen yang terdapat dalam minyak nabati, telah diperkenalkan sebagai minyak yang memiliki efek fisiologis yang menguntungkan terhadap kesehatan. Studi klinis yang dilakukan para peneliti di Jepang menunjukkan bahwa DAG, khususnya pada isomer 1,3-, memiliki efek antiobesitas.

Fungsi utama dari minyak DAG dibandingkan dengan minyak TAG adalah [Katsuragi, 2004]:

1. Menekan efek pada peningkatan serum triasilgliserol postprandial.
2. Menekan efek peningkatan lemak tubuh.

Sintesis diasilgliserol dapat dilakukan melalui gliserolisis trigliserida, hidrolisis trigliserida, maupun melalui esterifikasi asam lemak dengan gliserol. Namun demikian, hingga saat ini proses sintesis DAG dalam skala industri menggunakan proses esterifikasi dikarenakan esterifikasi menggunakan enzim lipase sebagai biokatalis dapat menghasilkan DAG dengan yield dan kemurnian yang tinggi.

Hirota dkk. mematenkan metode pengolahan minyak yang mengandung DAG murni dengan kadar tinggi melalui esterifikasi asam lemak, menggunakan 1,3-regioselektif lipase, yang dikombinasikan dengan penghilangan air secara simultan [Hirota, 1988]. Yakni, 1,3-DAG disintesis dari esterifikasi asam lemak dengan gliserol menggunakan 1,3-regioselektif lipase yang diimmobilisasi (Gambar 1.1).



Gambar 1. 1 Reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol menggunakan enzim lipase 1,3-regioselektif (sumber: Yamada, 2005).

Dengan cara yang sama Rosu dkk. menggunakan reaksi esterifikasi dari beberapa asam lemak dan gliserol pada sistem tanpa pelarut dengan pembuangan air menggunakan *Lypozime IM* dan mendapatkan 85% yield 1,3-DAG [Rosu, 1999].

Simulasi mengenai sintesis DAG merupakan salah satu upaya untuk mempelajari perilaku dalam proses produksi minyak goreng sehat diasilgliserol. Simulasi digunakan pada perancangan sistem proses dalam sintesis DAG sebagai pertimbangan dalam melakukan perancangan berkaitan dengan parameter-parameter yang terdapat dalam sistem yang sesuai dengan model yang ditetapkan.

Dalam penelitian ini, sebuah model diajukan dan validasi dilakukan menggunakan data reaksi sintesis yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Simulasi sintesis DAG dilakukan untuk mengetahui efek dari kondisi operasi terhadap yield DAG yang dihasilkan.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan permasalahan dalam penelitian ini adalah bagaimana mendapatkan model beserta parameter kinetika untuk mensimulasikan perilaku substrat yang terlibat dalam sintesis diasilgliserol pada reaktor batch.

1.3 Tujuan

Tujuan dilaksanakannya penelitian ini adalah:

- Membuat model kinetika reaksi sintesis diasilgliserol.
- Menentukan parameter kinetika reaksi sintesis diasilgliserol.
- Menentukan sensitivitas parameter konstanta kinetika pada reaksi sintesis DAG.
- Melakukan simulasi perilaku substrat dalam reaksi sintesis DAG melalui reaksi esterifikasi.

1.4 Batasan Masalah

- Perhitungan konsentrasi substrat menggunakan metode Runge-Kutta orde 4.
- Software yang digunakan dalam melakukan simulasi adalah Matlab Versi 7.1 dan MS. Office Excel 2003.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang digunakan dalam skripsi ini adalah:

BAB I : PENDAHULUAN

Bab ini terdiri atas latar belakang dilakukannya penelitian, rumusan masalah, tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian, pembatasan masalah, dan sistematika penulisan laporan.

BAB II : TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini menjelaskan state of the art penelitian mengenai diasilgliserol, model kinetika untuk reaksi sintesis diasilgliserol, fungsi fisiologis yang menguntungkan dari diasilgliserol, serta teori numerik yang berkaitan dengan penelitian ini.

BAB III : METODE PENELITIAN

Bab ini terdiri atas mekanisme dan prosedur penelitian. Membahas asumsi – asumsi yang digunakan, skema reaksi model yang diajukan, penurunan persamaan kinetika, serta pengumpulan data time course sintesis diasilgliserol yang akan digunakan dalam validasi.

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

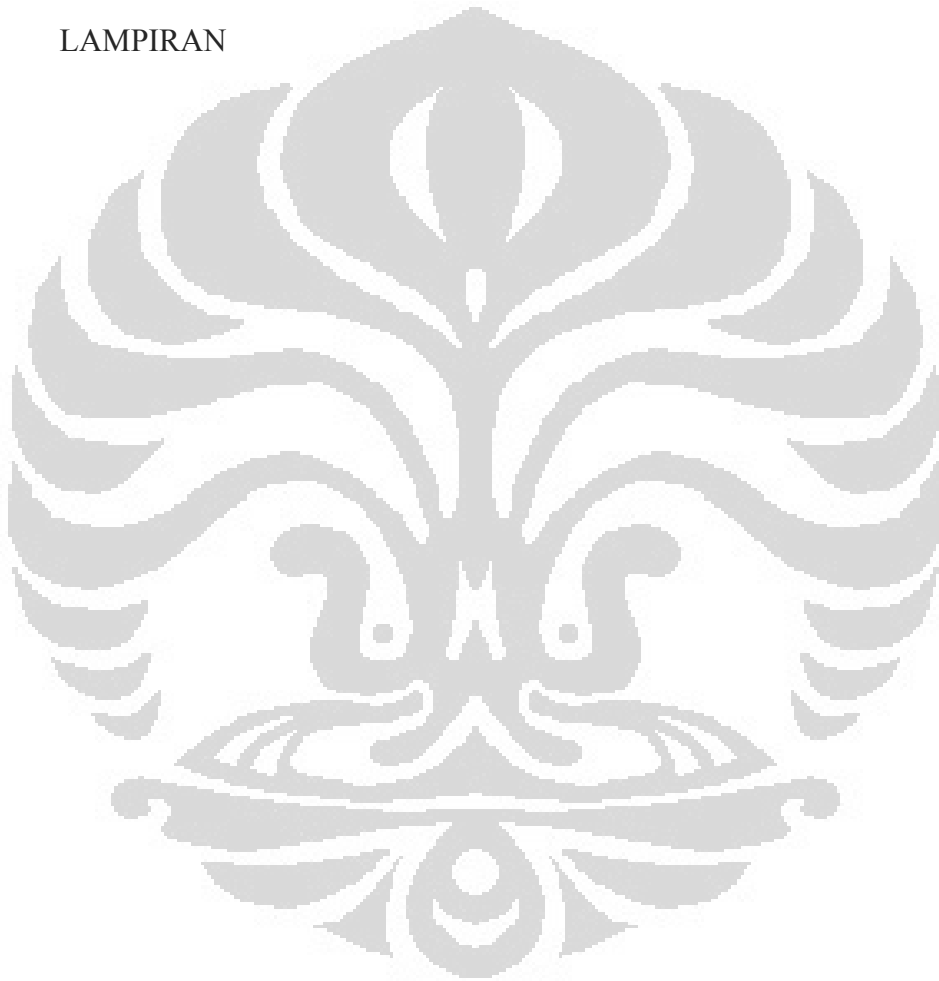
Bab ini terdiri atas pembahasan terhadap model yang dibuat, hasil validasi, analisis sensitivitas serta simulasi yang dilakukan.

BAB V : KESIMPULAN DAN SARAN

Bab ini terdiri atas kesimpulan terhadap penelitian ini serta saran untuk penelitian yang akan dilakukan selanjutnya.

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN



BAB II

STUDI PUSTAKA

2.1 Diasilgliserol

2.1.1 Definisi Minyak Goreng Diasilgliserol

Minyak goreng adalah minyak medium pemanas yang juga berperan dalam memberikan rasa, aroma dan tekstur pada makanan. Minyak diasilgliserol didefinisikan sebagai minyak dengan komponen utama berupa diasilgliserol dengan kandungan 80% atau lebih, tanpa aditif di dalamnya [Nishide, 2004]. Triasilgliserol dengan kandungan asam lemak dan *tocopherol* yang hampir sama dengan yang ada pada minyak diasilgliserol didefinisikan sebagai minyak triasilgliserol. Minyak goreng diasilgliserol adalah minyak diasilgliserol yang mengandung sedikit aditif. Formulasi minyak goreng diasilgliserol ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Formulasi minyak goreng diasilgliserol (sumber: Nishide, 2004).

Minyak diasilgliserol (80% diasilgliserol)	99,42– 99,83%
Emulsifier	0,07– 0,35%
Antioxidan Tocopherols L-Ascorbyl palmitate	0,1– 0,23%

2.1.2 Keberadaan Diasilgliserol di Alam

TAG adalah unsur pokok paling banyak dari minyak yang dapat dimakan. Namun demikian, minyak yang dapat dimakan umumnya mengandung sekitar 10% DAG, dengan jumlah yang relatif, tergantung dari bahan baku minyak tersebut. Kandungan DAG dari berbagai minyak makan telah dilaporkan [Katsuragi, 2004]. Tabel 2.2 memperlihatkan kandungan DAG dan asilgliserol lainnya pada minyak makan dari berbagai macam sumber. Nilai tersebut mungkin tergantung pada kondisi penyimpanan dan jenis minyak pada tanaman.

Tabel 2. 2 Kandungan Asilgliserol (dalam % berat) pada Minyak Makan dari Berbagai Sumber (sumber: Katsuragi, 2004).

	DAG					
	TAG	Total DAG	1,2-DAG	1,3-DAG	MAG	Lain-lain
	(g/100 g)					
Kacang kedelai	97,9	1,0	TD	TD	0,0	1,1
Sawit	93,1	5,8	TD	TD	<DL	1,1
Biji kapas	87,0	9,5	TD	TD	0,2	3,3
Jagung	95,8	2,8	1,5	2,9	<DL	1,4
<i>Safflower</i>	96,0	2,1	1,2	2,7	<DL	1,9
Zaitun	93,3	5,5	TD	TD	0,2	2,3
Zaitun (%mol)	18-41					
<i>Rapeseed</i>	96,8	0,8	TD	TD	0,1	2,3
Minyak sayur (Kedelai + Canola)	98,3	1,7	0,6	1,1	<DL	TD
Canola	97,1	2,9	1,0	1,9	<DL	TD
Wijen	95,2	4,1	1,2	2,9	0,8	TD
Beras	92,4	7,6	2,4	5,2	<DL	TD
Minyak DAG	17,3	81,4	28,4	53,0	1,2	TD

^aSingkatan: TD, tidak ditentukan; <DL, di bawah limit deteksi (<0,1 g/100g).

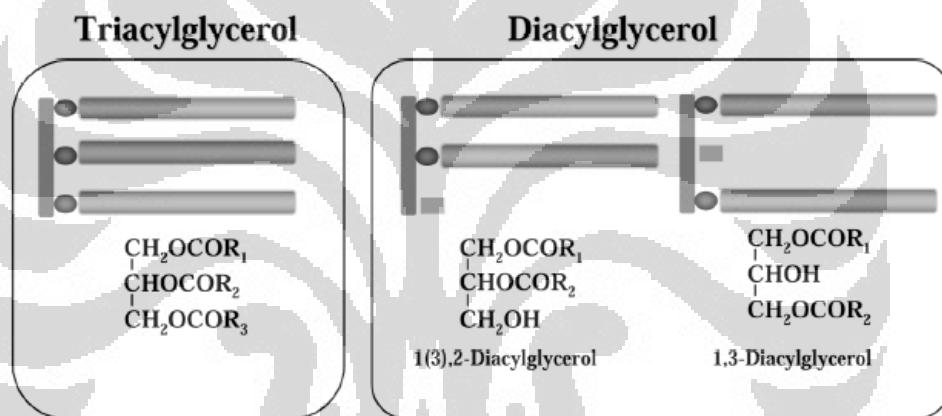
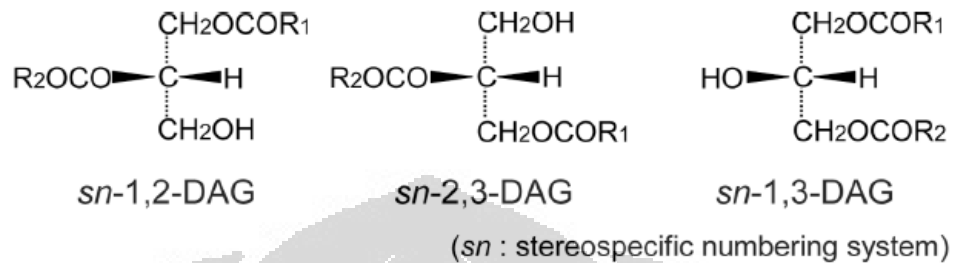
Diperkirakan 70% DAG pada minyak masak diubah menjadi 1,3-diasilgliserol (1,3-DAG) sebagai hasil migrasi gugus asil selama proses fabrikasi yang melibatkan pemanasan minyak [Yamada, 2005].

2.1.3 Karakteristik Minyak Diasilgliserol

Diasilgliserol memiliki dua struktur isomer, yaitu *sn*-1,2(2,3)-DAG dan *sn*-1,3-DAG sebagaimana terlihat pada Gambar 2.1. Isomer 1,2-DAG diketahui sebagai metabolis intermediet yang dibentuk dalam tubuh setelah menelan triasilgliserol.

Struktur diasilgliserol yang terdapat secara alami pada fosfolipid adalah *sn*-1,2-diasilgliserol. *Monoacylglycerol acyltransferase* (MGAT) yang berperan sebagai 2-monoasilgliserol selama proses re-sintesis triasilgliserol setelah konsumsi dan absorpsi lemak dan minyak lebih sering membentuk *sn*-1,2-diasilgliserol dibandingkan *sn*-2,3-diasilgliserol [Lehner, 1993]. Karena migrasi terjadi di dalam minyak goreng selama penyimpanan dan pemanasan pada proses

produksi untuk menghilangkan bau, rasio sn-1,2-DAG dan sn-2,3-DAG dapat mencapai 1:1 pada sejumlah DAG yang terkandung dalam minyak goreng alami dan pada minyak goreng diasilgliserol. Sifat fisika-kimia minyak diasilgliserol dapat dilihat pada Tabel 2.3 dengan perbandingan terhadap minyak triasilgliserol.



Gambar 2. 1 Struktur diasilgliserol dan triasilgliserol. (sumber: Katsuragi, 2004)

Tabel 2. 3 Tabel sifat fisika-kimia minyak DAG dan minyak TAG (sumber: Nakajima, 2004.)

		Minyak DAG	Minyak TAG
Specific gravity (g/mL)	8,8 °C	0,923	0,922
	20,0 °C	0,926	0,914
	30,0 °C	0,920	0,908
Viskositas (mPa.s)	8,8 °C	84,8	74,5
	20,0 °C	55,3	50,1
	30,0 °C	37,9	35,3
Melting point (°C)		-2,0	-24,0
Smoke point (°C)		220	250

Tabel 2.3 Tabel sifat fisika-kimia minyak DAG dan minyak TAG (lanjutan)

Flash point (°C)	298	344
Fire point (°C)	320	354
Auto-ignition point (°C)	416	435
Tegangan permukaan (mN/m pada °C)	33,8 [33,9 ^b]	33,7
Tegangan interfacial (mN/m pada °C)	11,9 [14,6 ^b]	23,8

^b pengukuran pada DAG tanpa aditif.

2.1.4 Stabilitas Minyak Diasilgliserol

2.1.4.1 Kestabilan Auto oksidasi

Auto oksidasi lemak dan minyak ditingkatkan oleh panas, cahaya, dan sisa logam prooksidan serta peningkatan level ketakjenuhan dari asam lemak yang terdapat dalam minyak. Pengaruh perbedaan dalam struktur glyceride terhadap auto oksidasi telah dievaluasi menggunakan indeks stabilitas minyak (OSI). Nilai OSI yang diukur pada 120 °C dengan tes Rancimat (Model 679, Metrohm AG, Herisau, Swiss), dan nilai untuk minyak DAG dan minyak TAG (3,2 dan 2,9 jam, berturut-turut) tidak berbeda.

Nakatsugawa dan rekan kerja mengevaluasi stabilitas minyak diasilgliserol dengan mengacu pada auto oksidasi dengan kehadiran sinar ultra violet pada 40°C, dan menemukan bahwa minyak DAG lebih stabil daripada minyak TAG terhadap auto oksidasi terlepas dari ada atau tidak adanya cahaya ultra violet [Nakatsugawa, 2001]. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan gugus hidroksil bebas dalam struktur DAG merupakan faktor yang menyebabkan kestabilannya. Kesimpulannya, kestabilan auto oksidasi minyak DAG lebih besar atau sama dengan minyak TAG.

2.1.4.2 Kestabilan Pemanasan (*Deep Frying Test*)

Deep frying test dilakukan dalam rentang suhu 160-180 ° C. Kerusakan minyak goreng pada suhu tinggi terutama disebabkan oleh hidrolisis dan oksidasi thermal, yang mengarah pada dekomposisi dan polimerisasi [Fritsch, 1981].

Stabilitas oksidasi thermal. Deep frying test dilakukan pada kondisi ekstrem sebagai model penggunaan minyak goreng pada industri, selama 8 jam pada 180 °C tanpa penambahan dengan minyak baru. Tidak ada perbedaan yang signifikan antara minyak DAG dan minyak TAG yang diamati. Nakatsugawa dan

rekan kerja melakukan uji pemanasan pada 180°C selama 12 jam untuk mengevaluasi stabilitas oksidasi thermal minyak DAG dan minyak TAG, dan menyimpulkan bahwa hampir tidak ada perbedaan antara keduanya [Nakatsugawa, 2001].

Stabilitas hidrolisis. Hidrolisis adalah reaksi yang penting dalam minyak goreng, sebagaimana oksidasi thermal. *Deep frying test* dilakukan pada kondisi ekstrem yang digunakan pada evaluasi sebelumnya tentang oksidasi. Sebagai indeks dari hidrolisis, kandungan DAG dan nilai asam (AV) diukur. Kandungan DAG menurun dari nilai dasar, namun tingkat penurunan itu sedikit, yaitu hanya 1,4% setelah 8 jam periode goreng. AV yang meningkat lebih cepat pada saat menggoreng dalam minyak DAG dibandingkan pada minyak TAG, meskipun masih dalam spesifikasi dari AV. Hal ini menunjukkan bahwa minyak DAG mungkin akan lebih rentan terhadap hidrolisis TAG daripada minyak pada kondisi ekstrem.

Untuk menyelidiki perubahan kualitas minyak goreng DAG pada penggunaan rumah tangga, *deep frying test* dilakukan. Nilai AV digunakan sebagai indeks dari kerusakan minyak. Minyak goreng biasanya dipakai dengan penambahan minyak baru serta pembuangan endapan [Kajimoto, 2000].

AV awal dari minyak goreng DAG yang lebih tinggi dari AV minyak goreng TAG karena penggunaan aditif asam. Meskipun AV meningkat sedikit dengan memasak, perubahan yang terjadi untuk kedua produk tersebut sama [Masui, 2001]. Peningkatan AV terkadang mengarah ke penurunan smoke point [Rossell, 2001]. Namun, tidak terjadi asap atau bau dalam tes ini dan pada tes lainnya goreng. Kesimpulannya, minyak masak DAG cukup stabil untuk digunakan berulang-ulang di rumah.

2.1.5 Fungsi Menguntungkan Minyak Diasilgliserol

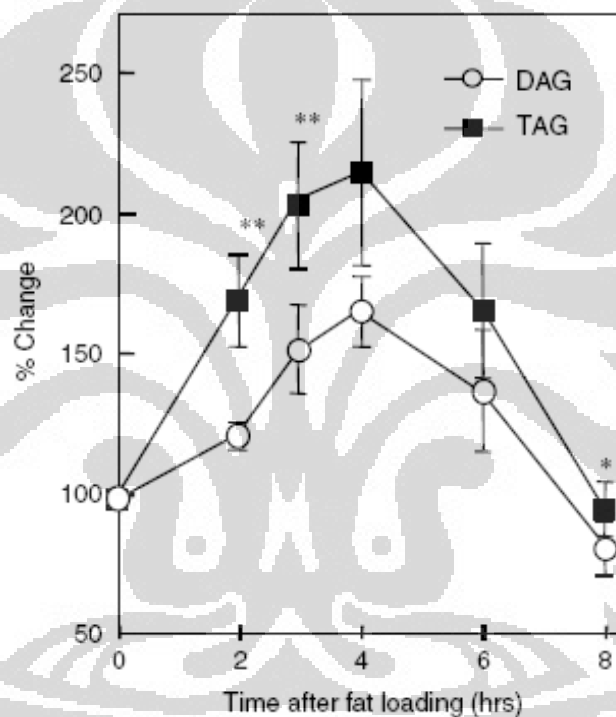
2.1.5.1 Peningkatan Lemak Postprandial yang Lebih Sedikit Setelah Menelan DAG pada Manusia

Efek paling tajam yang dapat diamati dari pengonsumsi DAG adalah pada keadaan postprandial. Ketika emulsi lemak ditelan, konsentrasi TAG darah meningkat dan mencapai puncak ketinggian pada sekitar empat jam setelah menelan minyak dan menurun secara berangsur-angsur pada manusia.

Peningkatan konsentrasi TAG darah setelah makan ini terlihat lebih rendah ketika minyak DAG digunakan, dibandingkan dengan minyak TAG.

Efek penurunan hipertrigliseridemia (kadar gliserida dalam darah berlebih) ini adalah salah satu karakteristik DAG. TAG dalam serum adalah sumber lemak yang diakumulasi di tubuh dan hiperlipidemia setelah makan adalah faktor yang beresiko pada penyakit kardiovaskular.

Gambar 2.2 memperlihatkan perubahan konsentrasi TAG dalam serum darah setelah menelan emulsi lemak tunggal pada laki-laki dewasa sehat [Tada, 2001]. Kedua minyak uji memiliki komposisi asam lemak yang sama.



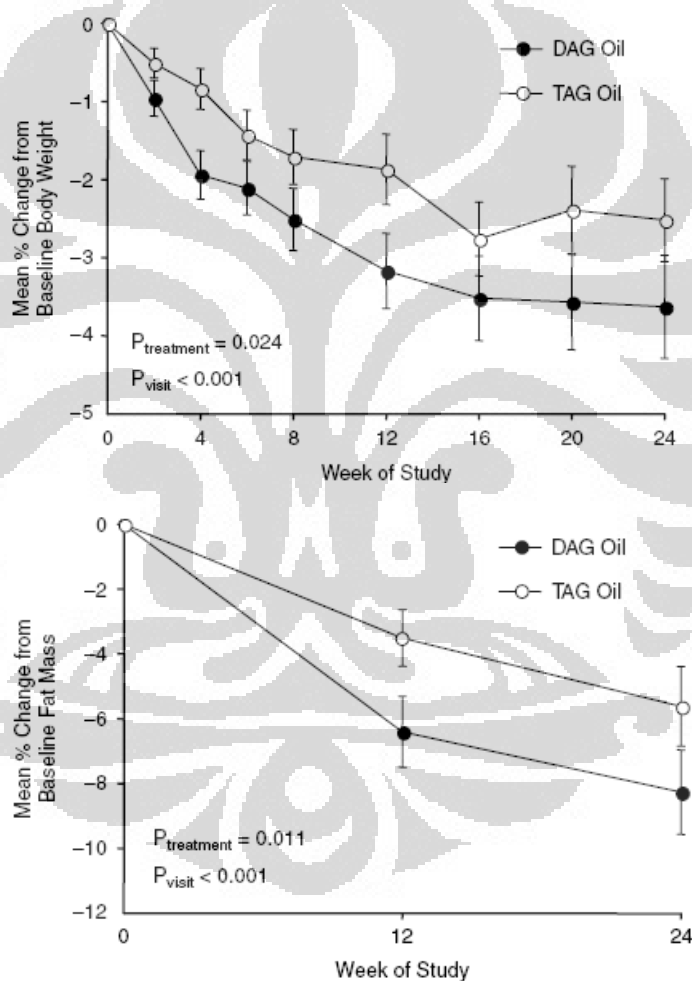
Gambar 2. 2 Perbedaan efek diasilgliserol (DAG) dan triasilgliserol (TAG) pada konsentrasi TAG dalam serum darah setelah makan. Serum TAG diukur setelah menelan emulsi lemak tunggal (dosis minyak uji = 30g/m²) pada laki-laki dewasa sehat ($M \pm SD$, $n = 6$, *: $P < 0,05$, **: $P < 0,01$). (sumber: Tada, 2001)

2.1.5.2 Menurunkan Lemak Tubuh pada Manusia

Berdasarkan sebuah studi yang dilakukan pada 38 laki-laki Jepang dewasa yang sehat, menunjukkan perbedaan efek pada konsumsi jangka panjang antara minyak DAG dan minyak TAG [Nagao, 2000]. Penurunan kadar lemak yang signifikan teramati pada kelompok DAG dibandingkan pada kelompok TAG dalam hal berat badan, lemak *visceral*, lemak di bawah kulit, dan lingkaran

pinggang. Lemak abdominal dievaluasi dengan area *computed tomography scan cross-section image*.

Studi pada orang Jepang ini diperluas pada subjek laki-laki dan wanita yang dikategorikan sebagai obesitas maupun kelebihan berat. *Chicago Center for Clinical Research* melakukan sebuah studi paralel *double-blind* pada 131 pria dan wanita obesitas atau kelebihan berat yang mencerna diet DAG dan TAG selama 24 minggu [Maki, 2002]. Penurunan berat badan dan lemak tubuh secara signifikan lebih tinggi pada kelompok DAG daripada kelompok TAG (Gambar 2.3).



Gambar 2. 3 Persen perubahan rata-rata \pm SEM pada berat badan dari basis diantara subjek yang ditandai untuk kelompok minyak DAG dan minyak TAG. Nilai-P mewakili hasil dari perulangan pengukuran ANOVA. Persen perubahan rata-rata \pm SEM dari massa lemak dari basis diantara subjek yang ditandai untuk kelompok minyak DAG dan minyak TAG. Nilai-P mewakili hasil dari perulangan pengukuran ANOVA. (sumber: Maki, 2002)

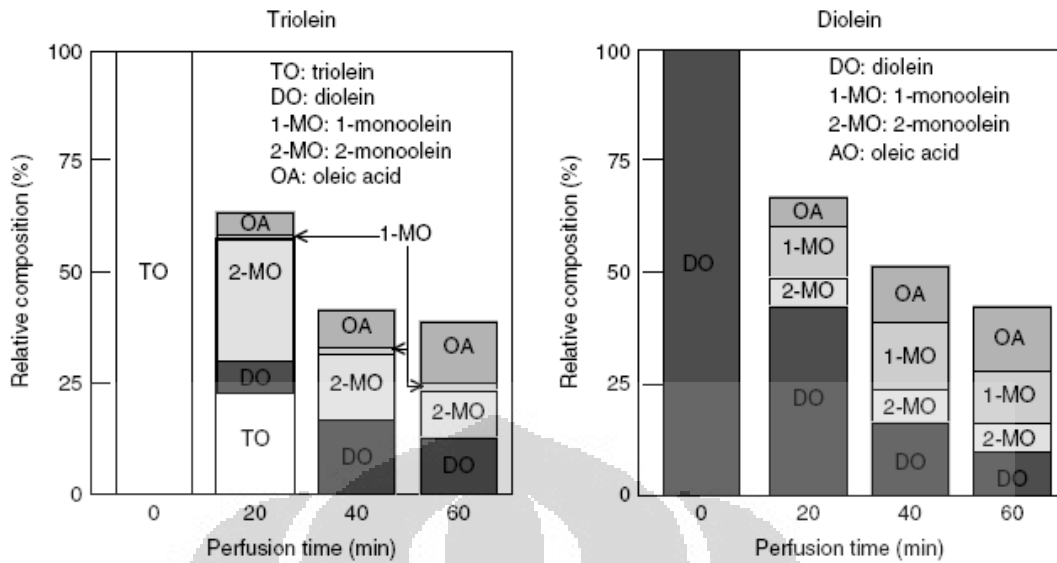
2.1.5.3 Nilai Energi dan Koefisien Absorpsi DAG

Panas pembakaran minyak yang mengandung 87% DAG lebih kecil 2% daripada TAG. Perbedaan nilai energi antara minyak DAG dan minyak TAG mungkin diabaikan pada pengonsumsi minyak. Lebih jauh lagi, koefisien absorpsi DAG dan TAG yang ditentukan pada tikus sama (96.3%) [Taguchi, 2001]. Hasil ini mengindikasikan bahwa perbedaan fisiologis antara DAG dan TAG yang diamati pada manusia dan binatang yang digambarkan pada bagian ini kemungkinan besar disebabkan oleh perbedaan jalur metabolisme setelah absorpsi oleh sel *epitelial gastrointestinal*.

2.1.5.4 Pencernaan dan Penyerapan DAG Dibandingkan dengan TAG

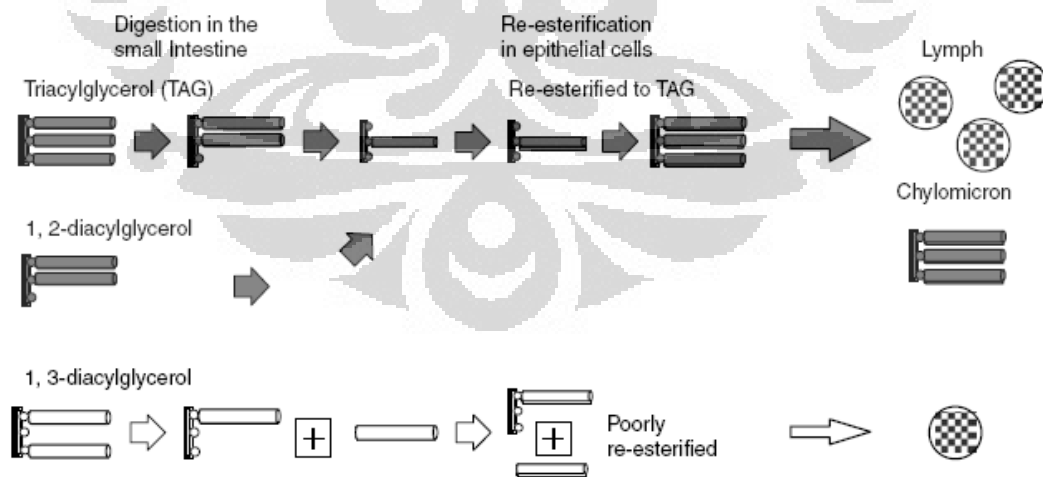
Proses pencernaan dan absorpsi DAG diinvestigasi dalam eksperimen yang melibatkan perubahan waktu-jalan pada komposisi lemak setelah perfusi triolein and diolein (1,2-:1,3-diolein = 3:7) dalam bidang intestinal pada tikus [Watanabe, 1997]. Pada perfusi diolein, berbeda dengan perfusi triolein, 65% monoolein ditemukan menjadi 1(3)-monoolein pada 60 menit setelah inisiasi perfusi (Gambar 2.4). Kondo dkk melaporkan bahwa, ketika DAG diinfusi di usus dua belas jari pada pembentukan emulsi, TAG dicerna menjadi 1,2-DAG, 2-MAG, dan FFA, sedangkan 1,3-DAG dicerna menjadi 1(3)-MAG dan FFA [Kondo, 2003]. Dengan demikian, pembentukan 1(3)-MAG dibandingkan 2-MAG mungkin merupakan salah satu ciri khas metabolisme DAG.

Jalur pembentukan kembali TAG di sel epitelial intestinal termasuk jalur 2-MAG dan jalur gliserofosfat, dengan TAG yang lebih dominan. Mengingat 2-MAG adalah substrat yang baik dalam reaksi dari jalur 2-MAG, reaktivitas 1(3)-MAG sangat kecil. Gliserol bebas adalah substrat pada jalur gliserofosfat, namun laju reaksinya lebih rendah dari yang ada pada jalur 2-MAG, dan kontribusinya pada pembentukan ulang TAG cukup kecil. Penggabungan ¹⁴C-terlabeli asam linoleat menjadi TAG secara signifikan diperlambat di *mucosa intestinal* tikus yang diinfuskan emulsi minyak DAG dibandingkan emulsi minyak TAG [Kondo, 2003].



Gambar 2. 4 Analisis produk pencernaan (sumber: Watanabe, 1997)

Murata dkk melaporkan bahwa laju pelepasan re-sintesis TAG menjadi limfa siklomikron intestinal lebih rendah setelah pemberian emulsi DAG daripada emulsi TAG [Murata, 1994]. Sekresi limfatik yang lebih rendah dari ¹⁴C-terlabeli triolein setelah infusi intra-gastric dari ¹⁴C-1,3-diolein juga telah ditunjukkan pada uji terhadap tikus [Yanagita, 2002]. Gambar 2.5 mengilustrasikan karakteristik metabolisme DAG, sebagaimana dibandingkan dengan TAG.



Gambar 2. 5 Karakteristik metabolisme diasilgliserol (DAG) pada perbandingan dengan triasilgliserol (TAG) (sumber: Yamada, 2005)

Dalam hal efek menguntungkan selain efek nutrisi, ditemukan bahwa waktu pengosongan perut lebih cepat ketika minyak DAG digunakan

dibandingkan dengan minyak TAG pada telur dadar. Subjek menelan telur dadar yang dimasak dengan atau tanpa minyak uji. Waktu pengosongan perut dimonitor menggunakan technenium yang melabeli albumin sebagai ukuran pengamatan. Waktu pengosongan perut untuk telur dadar yang dimasak menggunakan minyak DAG lebih singkat dibandingkan yang dimasak menggunakan minyak kontrol TAG [Yasunaga, 2000].

2.1.6 Penelitian Terhadap Proses Sintesis DAG

Berbagai metode untuk sintesis DAG telah dilakukan. Gambar 2.6 memperlihatkan beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam sintesis DAG melalui berbagai cara.

Model				Watanabe (2003,2004)	Penelitian yang dilakukan
Eksperimen	Sontang (1982)	Yamane (1994)	Plou (1996)	Rosu (1999) Berger (1992)	
	Non Enzimatis	Enzimatis			
	Gliserolisis	Hidrolisis	Esterifikasi		

Gambar 2. 6 Road map penelitian sintesis DAG

Sintesis DAG dari lemak dan minyak dengan gliserol melalui reaksi gliserolisis kimia dilakukan pada suhu di atas 200°C menggunakan katalis alkali. Distribusi komponen seperti mono-, di-, dan triasilgliserol tergantung pada rasio molar antara gliserol dan gugus asil yang digunakan pada pada reaksi [Sontang, 1982]. Gliserolisis kimia adalah proses yang telah lama digunakan untuk memproduksi mono- dan diasilgliserol. Namun demikian proses tersebut tidak ideal untuk memproduksi minyak dengan kandungan DAG yang tinggi karena produk utama dari gliserolisis kimia adalah MAG.

Yamane dkk. mendapatkan yield sekitar 90% pada gliserolisis lemak sapi menggunakan biokatalis dengan cara menurunkan temperatur reaksi dari 60°C menjadi 48°C [Yamane, 1994]. Meski yield yang diperoleh tinggi, namun proses ini memakan waktu yang terlalu lama sehingga tidak bisa diterapkan pada industri.

Metode sintesis 1,3-DAG melalui hidrolisis triolein menggunakan lipase telah dilaporkan, namun yield yang dihasilkan hanya sekitar 43% dikarenakan banyak MAG yang terbentuk sebagai hasil reaksi samping [Plou, 1996].

Berger dkk. melaporkan produksi 1,3-DAG melalui esterifikasi pada pelarut organik dengan sejumlah kecil air yang bertujuan untuk mengarahkan reaksi pada pembentukan DAG pada kesetimbangan [Berger, 1992].

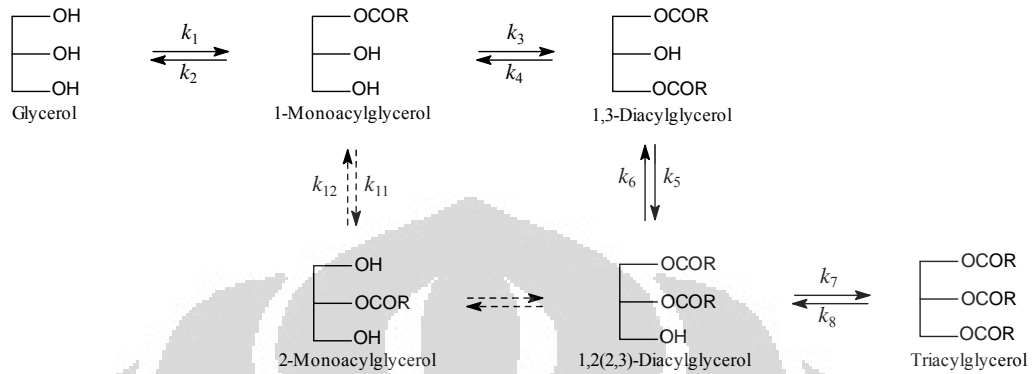
Rosu dkk. menggunakan reaksi esterifikasi dari beberapa asam lemak dan gliserol pada sistem tanpa pelarut dengan pembuangan air menggunakan lipase 1,3-regioselektif. Hasilnya, mereka mendapatkan 85% hasil 1,3-DAG dengan kemurnian 96% ketika asam caprilat digunakan sebagai sumber asam lemak [Rosu, 1999]. Optimisasi kondisi reaksi untuk sintesis DAG menggunakan lipase regioselektif dilaporkan oleh Watanabe dkk. pada sistem yang serupa dengan yang dilakukan Rosu, karena pada penelitian tersebut tidak dilakukan optimisasi proses, dan mendapatkan pengaruh dari efek temperatur reaksi dan tekanan vakum [Watanabe, 2003; Watanabe, 2004].

2.1.7 Model Kinetika Reaksi Sintesis Diasilgliserol [Watanabe, 2003]

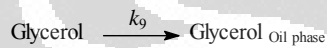
Model kinetika sintesis diasilgliserol telah diajukan oleh Watanabe dkk. Model ini diturunkan berdasarkan reaksi esterifikasi enzimatis untuk menghasilkan 1,3-diasilgliserol menggunakan biokatalis *Lypozyme RM IM* yang bersifat sangat regioselektif pada stereonumber 1,3 sehingga dalam penurunan model sintesis 2-MAG diabaikan. Esterifikasi dilakukan pada sistem bebas pelarut antara asam lemak dan gliserol disertai penghilangan air secara simultan dengan menggunakan kondisi vakum, yaitu penggunaan pompa vakum yang dihubungkan dengan alat pengontrol tekanan. Dalam model ini diasumsikan reaksi terjadi pada fasa minyak sehingga laju pelarutan gliserol ke dalam fasa minyak menjadi salah satu pertimbangan. Selain itu juga diperhitungkan efek migrasi asil selama reaksi

terjadi. Berdasarkan asumsi-asumsi tersebut, Watanabe dkk mengusulkan skema reaksi seperti diperlihatkan pada Gambar 2.7.

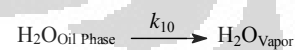
a) skema esterifikasi



b) pelarutan gliserol ke dalam fasa minyak



c) penghilangan air



Gambar 2.7 Mekanisme reaksi sintesis diacylgiserol melalui esterifikasi enzimatis yang diajukan oleh Watanabe dkk. (sumber: Watanabe, 2003).

2.2 Metode Runge-Kutta

Metode runge-kutta adalah metode analisis numerik yang digunakan untuk mengaproksimasi persamaan diferensial biasa. Metode ini dikembangkan oleh matematikawan Jerman C. Runge dan M.W. Kutta pada sekitar tahun 1900.

Sistem persamaan diferensial merupakan sistem persamaan yang disajikan dalam bentuk kanonis seperti Gambar 2.8.

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ \frac{dy_2}{dt} &= f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ &\vdots \\ \frac{dy_n}{dt} &= f_n(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{aligned}$$

Gambar 2.8 Bentuk kanonis persamaan diferensial biasa (sumber: Chapra, 2003)

Bentuk kanonis seperti di atas merupakan bentuk yang umum digunakan dalam penyelesaian persamaan diferensial menggunakan metode numerik. Untuk mendapatkan plot variabel terikat terhadap perubahan variabel bebas pada sistem persamaan diferensial tersebut, metode runge-kutta orde 4 dapat digunakan. Metode ini lebih baik jika dibandingkan dengan metode integrasi numerik lain karena memiliki tingkat *error* yang relatif kecil sehingga hasilnya mendekati hasil analitis [Chapra, 2003]. Metode ini mengestimasi nilai variabel terikat yang baru dengan ekstrapolasi berdasarkan perubahan nilai independen variabel, secara umum ditulis sebagai:

Nilai baru = nilai lama + gradien x ukuran perhitungan
 atau secara matematis ditulis: $y_{i+1} = y_i + \phi h$ (2.1)

di mana $\phi = \frac{K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4}{2}$ untuk metode runge-kutta orde empat.

Prinsip kerja dari metode ini adalah melakukan ekstrapolasi dari titik yang ada untuk mengestimasi letak titik selanjutnya jika nilai parameter t berpindah sejauh interval h . Oleh karena itu, besarnya interval yang digunakan menentukan keakuratan solusi yang diperoleh.

2.3 Metode Kuadrat Kesalahan Relatif

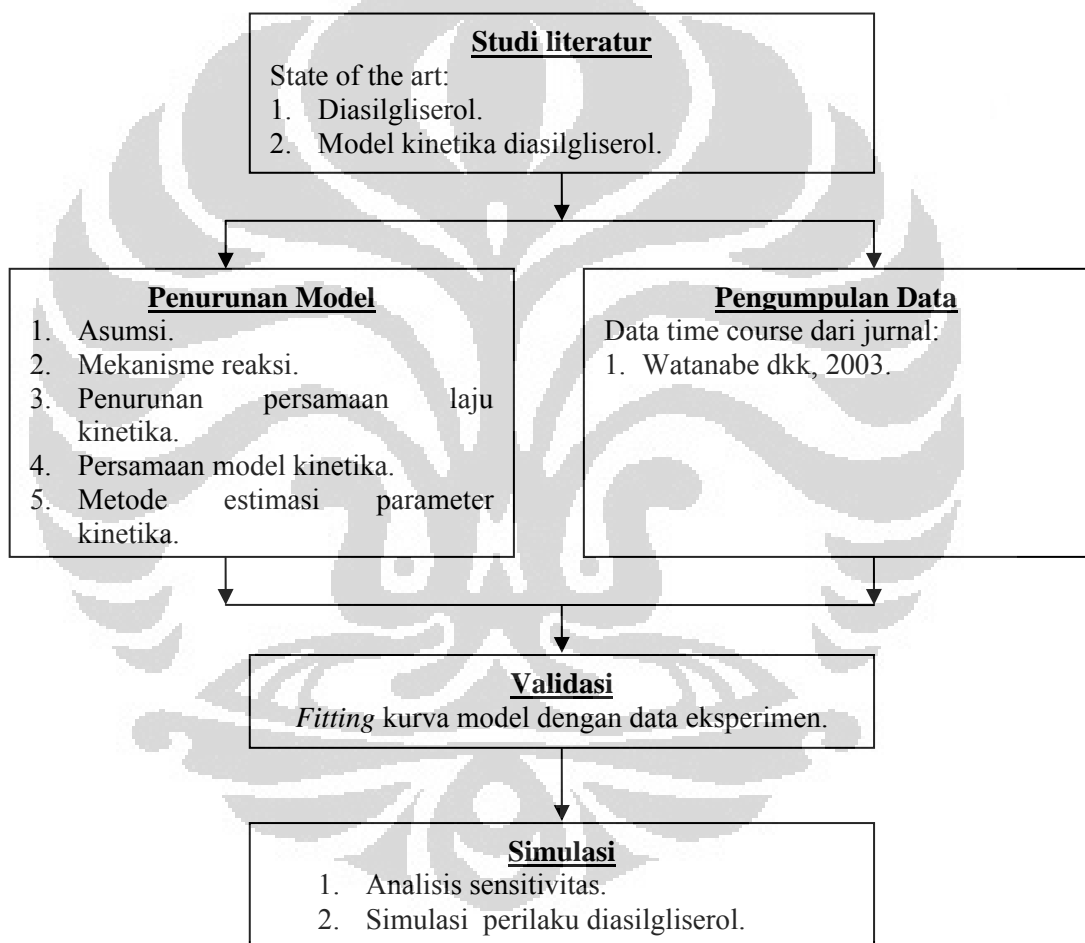
Sum square error (metode kuadrat kesalahan relatif) merupakan suatu metode yang digunakan dalam menganalisis kesalahan relatif yang dihasilkan dari perhitungan terhadap hasil eksperimen. Metode ini dilakukan dengan menghitung besarnya jumlah kuadrat dari kesalahan relatif antara hasil perhitungan dengan hasil eksperimen sebagai parameter kesesuaian antara perhitungan dengan eksperimen. Persamaan untuk perhitungan *sum square error* diberikan oleh persamaan berikut:

$$\sum_{t=0}^{t=n} (C_{t, \text{perhitungan}} - C_{t, \text{eksperimen}})^2 \quad (2.2)$$

BAB III

METODE PENELITIAN

Metode yang dilakukan dalam penelitian ini akan dibagi menjadi empat tahap utama yaitu studi literatur, penurunan model dan pengumpulan data, validasi model, dan simulasi. Gambar 3.1 memperlihatkan alur penelitian secara umum.



Gambar 3. 1 Diagram alir penelitian studi kinetika sintesis diasilgliserol.

3.1 Penurunan Model

Penurunan model dilakukan untuk 2 mekanisme berbeda. Model 1 merupakan model awal yang diusulkan, sedangkan model 2 merupakan penyederhanaan model 1 yang dilakukan setelah parameter yang terdapat pada model 1 diperoleh dan dilakukan analisis sensitivitas, serta merupakan penyusunan ulang mekanisme berdasarkan hasil yang diperoleh. Dengan kata lain, model 1 merupakan model yang bersifat umum, sedangkan model 2 merupakan penyesuaian model 1 terhadap data yang diperoleh dari eksperimen dengan kondisi operasi yang dispesifikan.

3.1.1 Model 1

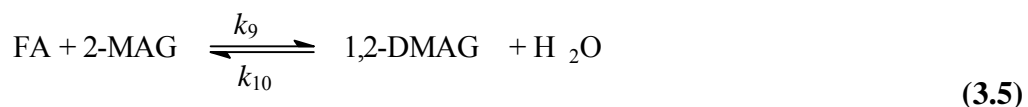
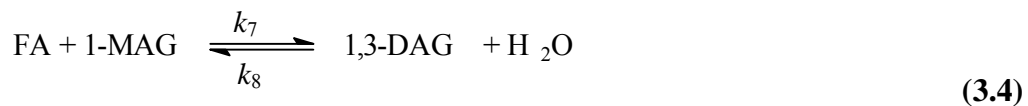
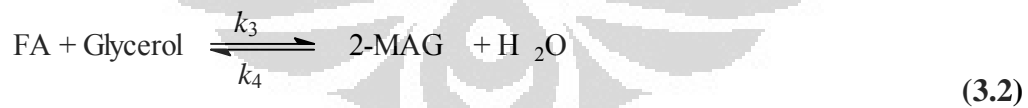
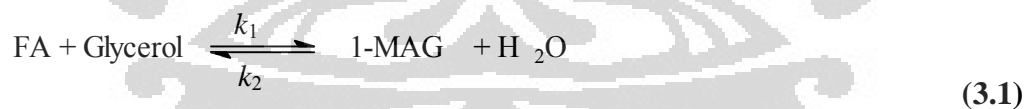
3.1.1.1 Asumsi

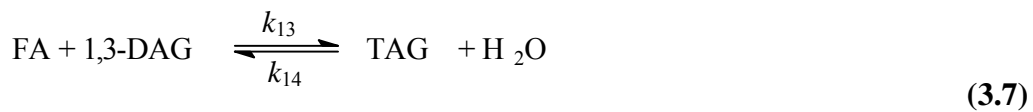
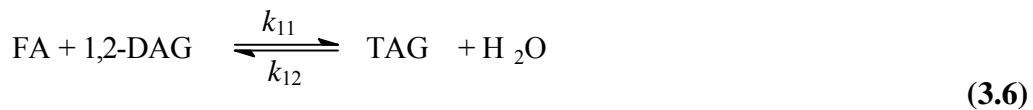
Asumsi yang digunakan untuk model 1 adalah:

- Reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol terjadi secara bertahap dengan sesuai mekanisme yang diajukan.
- Reaksi mengikuti kinetika orde 1 terhadap setiap substansi yang terlibat.

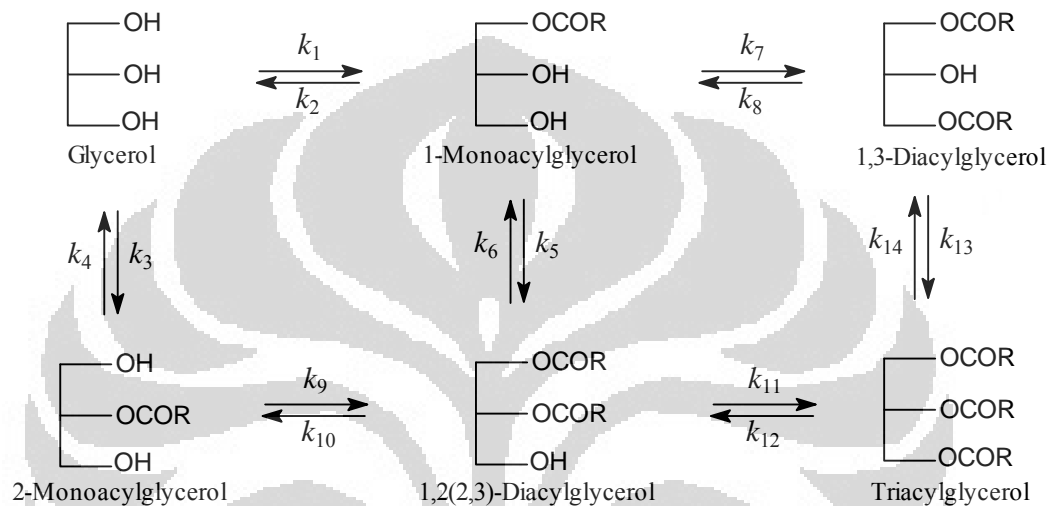
3.1.1.2 Mekanisme Reaksi

Persamaan reaksi yang diajukan sebagai model sintesis DAG melalui reaksi esterifikasi gliserol oleh asam lemak diberikan oleh persamaan (3.1) hingga (3.7) berikut.





Dari persamaan (3.1) hingga (3.7) tersebut, dapat dibuat skema reaksi untuk model yang diusulkan yang diperlihatkan pada Gambar 3.2.



Gambar 3. 2 Skema mekanisme reaksi untuk model 1.

3.1.1.3 Penurunan Persamaan Laju Kinetika

Dari skema reaksi pada Gambar 3.2, dapat diturunkan persamaan laju kinetika tiap substrat seperti pada persamaan (3.8) – (3.15).

$$\frac{d[\text{glycerol}]}{dt} = -k_1[\text{FA}][\text{glycerol}] + k_2[\text{H}_2\text{O}][1\text{-MAG}] - k_3[\text{FA}][\text{glycerol}] + k_4[\text{H}_2\text{O}][2\text{-MAG}] \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{FA}]}{dt} = & -k_1[\text{FA}][\text{glycerol}] + k_2[\text{H}_2\text{O}][1\text{-MAG}] - k_3[\text{FA}][\text{glycerol}] \\ & + k_4[\text{H}_2\text{O}][2\text{-MAG}] - k_5[\text{FA}][1\text{-MAG}] + k_6[\text{H}_2\text{O}][1,2(2,3)\text{-DAG}] \\ & - k_7[\text{FA}][1\text{-MAG}] + k_8[\text{H}_2\text{O}][1,3\text{-DAG}] - k_9[\text{FA}][2\text{-MAG}] \\ & + k_{10}[\text{H}_2\text{O}][1,2(2,3)\text{-DAG}] - k_{11}[\text{FA}][1,2(2,3)\text{-DAG}] \\ & + k_{12}[\text{H}_2\text{O}][\text{TAG}] - k_{13}[\text{FA}][1,3\text{-DAG}] + k_{14}[\text{H}_2\text{O}][\text{TAG}] \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[1-MAG]}{dt} = & k_1[FA][glycerol] - k_2[H_2O][1-MAG] - k_5[FA][1-MAG] \\ & + k_6[H_2O][1,2(2,3)-DAG] - k_7[FA][1-MAG] \\ & + k_8[H_2O][1,3-DAG] \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[2-MAG]}{dt} = & k_3[FA][glycerol] - k_4[H_2O][2-MAG] - k_9[FA][2-MAG] \\ & + k_{10}[H_2O][1,2(2,3)-DAG] \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[1,2(2,3)-DAG]}{dt} = & k_5[FA][1-MAG] - k_6[H_2O][1,2(2,3)-DAG] \\ & + k_9[FA][2-MAG] - k_{10}[H_2O][1,2(2,3)-DAG] \\ & - k_{11}[FA][1,2(2,3)-DAG] + k_{12}[H_2O][TAG] \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[1,3-DAG]}{dt} = & k_7[FA][1-MAG] - k_8[H_2O][1,3-DAG] \\ & - k_{13}[FA][1,3-DAG] + k_{14}[H_2O][TAG] \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[TAG]}{dt} = & k_{11}[FA][1,2(2,3)-DAG] - k_{12}[H_2O][TAG] + k_{13}[FA][1,3-DAG] \\ & - k_{14}[H_2O][TAG] \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O]}{dt} = & k_1[FA][glycerol] - k_2[H_2O][1-MAG] + k_3[FA][glycerol] \\ & - k_4[H_2O][2-MAG] + k_5[FA][1-MAG] - k_6[H_2O][1,2(2,3)-DAG] \\ & + k_7[FA][1-MAG] - k_8[H_2O][1,3-DAG] + k_9[FA][2-MAG] \\ & - k_{10}[H_2O][1,2(2,3)-DAG] + k_{11}[FA][1,2(2,3)-DAG] \\ & - k_{12}[H_2O][TAG] + k_{13}[FA][1,3-DAG] - k_{14}[H_2O][TAG] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Selain persamaan laju tiap substrat seperti ditunjukkan oleh persamaan (3.8) – (3.15), terdapat neraca massa substrat ditinjau dari residu asam lemak yang ditunjukkan oleh persamaan (3.16).

$$\begin{aligned} [FA]_0 = & [FA]_t + [1-MAG]_t + [2-MAG]_t + 2[1,2(2,3)-DAG]_t + 2[1,3-DAG]_t \\ & + 3[TAG]_t \end{aligned} \quad (3.16)$$

penyusunan ulang persamaan (3.16) menghasilkan persamaan untuk menentukan konsentrasi residu asam lemak pada waktu t .

$$\begin{aligned} [FA]_t = & [FA]_0 - [1-MAG]_t - [2-MAG]_t - 2[1,2(2,3)-DAG]_t - 2[1,3-DAG]_t \\ & - 3[TAG]_t \end{aligned} \quad (3.17)$$

Sedangkan persamaan neraca massa berdasarkan ikatan gliserol pada sistem ini ditunjukkan pada persamaan (3.18):

$$[\text{glycerol}]_0 = [\text{glycerol}]_t + [1 - \text{MAG}] + [2 - \text{MAG}] + [1,2 - \text{DAG}] + [1,3 - \text{DAG}] + [\text{TAG}] \quad (3.18)$$

atau bila dilihat konsentrasi gliserol pada waktu t , didapatkan persamaan (3.19):

$$[\text{glycerol}]_t = [\text{glycerol}]_0 - [1 - \text{MAG}] - [2 - \text{MAG}] - [1,2 - \text{DAG}] - [1,3 - \text{DAG}] - [\text{TAG}] \quad (3.19)$$

Berdasarkan persamaan (3.9) dan (3.15), laju perubahan konsentrasi air dapat ditulis sebagai persamaan (3.20)

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{d[\text{FA}]}{dt} \quad (3.20)$$

Dengan mengeliminasi kedua penyebut, didapatkan persamaan (3.21).

$$d[\text{H}_2\text{O}] = -d[\text{FA}] \quad (3.21)$$

Pengintegralan persamaan ini akan menghasilkan persamaan (3.22)

$$[\text{H}_2\text{O}]_t - [\text{H}_2\text{O}]_0 = -([\text{FA}]_t - [\text{FA}]_0) \quad (3.22)$$

Karena konsentrasi awal air = 0, maka

$$[\text{H}_2\text{O}]_t = -([\text{FA}]_t - [\text{FA}]_0) \quad (3.23)$$

atau

$$[\text{H}_2\text{O}]_t = [1 - \text{MAG}]_t + [2 - \text{MAG}]_t + 2 [1,2 - \text{DAG}]_t + 2 [1,3 - \text{DAG}]_t + 3 [\text{TAG}]_t \quad (3.24)$$

3.1.1.4 Persamaan Model Kinetika

Persamaan kinetika untuk model ini ditunjukkan oleh persamaan (3.10) hingga (3.14).

$$\begin{aligned} \frac{d[1 - \text{MAG}]}{dt} = & k_1[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_2[\text{H}_2\text{O}][1 - \text{MAG}] - k_5[\text{FA}][1 - \text{MAG}] \\ & + k_6[\text{H}_2\text{O}][1,2(2,3) - \text{DAG}] - k_7[\text{FA}][1 - \text{MAG}] \\ & + k_8[\text{H}_2\text{O}][1,3 - \text{DAG}] \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[2 - \text{MAG}]}{dt} = & k_3[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_4[\text{H}_2\text{O}][2 - \text{MAG}] - k_9[\text{FA}][2 - \text{MAG}] \\ & + k_{10}[\text{H}_2\text{O}][1,2(2,3) - \text{DAG}] \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[1,2(2,3)\text{-DAG}]}{dt} = & k_5 [\text{FA}] [1\text{-MAG}] - k_6 [\text{H}_2\text{O}] [1,2(2,3)\text{-DAG}] \\ & + k_9 [\text{FA}] [2\text{-MAG}] - k_{10} [\text{H}_2\text{O}] [1,2(2,3)\text{-DAG}] \\ & - k_{11} [\text{FA}] [1,2(2,3)\text{-DAG}] + k_{12} [\text{H}_2\text{O}] [\text{TAG}] \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[1,3\text{-DAG}]}{dt} = & k_7 [\text{FA}] [1\text{-MAG}] - k_8 [\text{H}_2\text{O}] [1,3\text{-DAG}] \\ & - k_{13} [\text{FA}] [1,3\text{-DAG}] + k_{14} [\text{H}_2\text{O}] [\text{TAG}] \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TAG}]}{dt} = & k_{11} [\text{FA}] [1,2(2,3)\text{-DAG}] - k_{12} [\text{H}_2\text{O}] [\text{TAG}] + k_{13} [\text{FA}] [1,3\text{-DAG}] \\ & - k_{14} [\text{H}_2\text{O}] [\text{TAG}] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dengan konsentrasi asam lemak, gliserol dan air berturut-turut ditentukan menurut persamaan (3.12), (3.23) dan (3.28)

$$[\text{FA}]_t = [\text{FA}]_0 - [1\text{-MAG}]_t - [2\text{-MAG}]_t - 2 [1,2\text{-DAG}]_t - 2 [1,3\text{-DAG}]_t - 3 [\text{TAG}]_t \quad (3.17)$$

$$[\text{glycerol}]_t = [\text{glycerol}]_0 - [1\text{-MAG}]_t - [2\text{-MAG}]_t - [1,2\text{-DAG}]_t - [1,3\text{-DAG}]_t - [\text{TAG}]_t \quad (3.19)$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_t = [1\text{-MAG}]_t + [2\text{-MAG}]_t + 2 [1,2\text{-DAG}]_t + 2 [1,3\text{-DAG}]_t + 3 [\text{TAG}]_t \quad (3.24)$$

3.1.2 Model 2

3.1.2.1 Asumsi

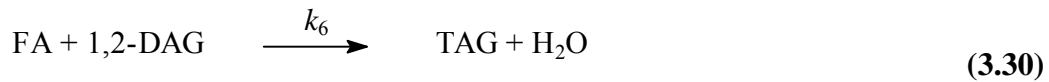
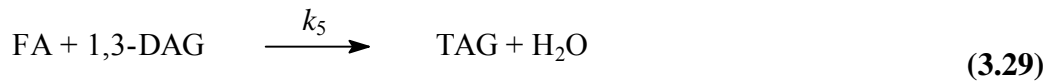
Asumsi tambahan pada model ini adalah:

- Reaksi berlangsung secara irreversible
- Sintesis 1,2-DAG dari 1-MAG diabaikan

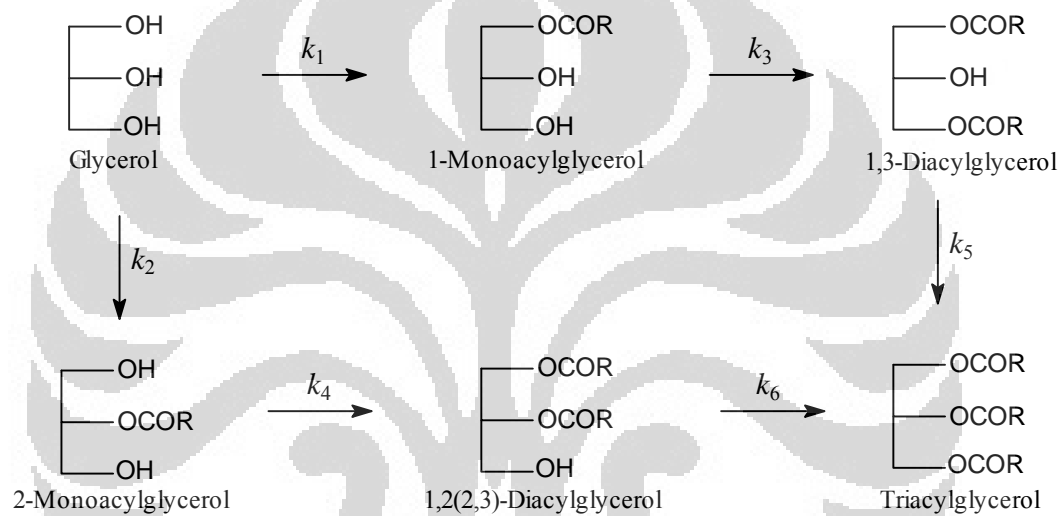
3.1.2.1 Mekanisme

Persamaan reaksi model 2 seperti diperlihatkan persamaan (3.25) hingga (3.30).





Mekanisme reaksi untuk reaksi seperti di atas diperlihatkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3. 3 Skema mekanisme reaksi untuk model 2 (simplifikasi model 1).

3.1.2.3 Persamaan Model Kinetika

Persamaan laju kinetika berdasarkan mekanisme reaksi 2 ditunjukkan oleh persamaan (3.31) hingga persamaan (3.38)

$$\frac{d[\text{glycerol}]}{dt} = -k_1[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_3[\text{FA}][\text{glycerol}] \quad (3.31)$$

$$\frac{d[\text{FA}]}{dt} = -k_1[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_2[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_3[\text{FA}][\text{1-MAG}] - k_4[\text{FA}][\text{2-MAG}] - k_5[\text{FA}][\text{1,3-DAG}] - k_6[\text{FA}][\text{1,2(2,3)-DAG}] \quad (3.32)$$

$$\frac{d[\text{1-MAG}]}{dt} = k_1[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_3[\text{FA}][\text{1-MAG}] \quad (3.33)$$

$$\frac{d[\text{2-MAG}]}{dt} = k_2[\text{FA}][\text{glycerol}] - k_4[\text{FA}][\text{2-MAG}] \quad (3.34)$$

$$\frac{d[1,2(2,3)\text{-DAG}]}{dt} = k_4 [\text{FA}][1,2(2,3)\text{-DAG}] - k_6 [\text{FA}][1,2(2,3)\text{-DAG}] \quad (3.35)$$

$$\frac{d[1,3\text{-DAG}]}{dt} = k_3 [\text{FA}][1\text{-MAG}] - k_5 [\text{FA}][1,3\text{-DAG}] \quad (3.36)$$

$$\frac{d[\text{TAG}]}{dt} = k_5 [\text{FA}][1,3\text{-DAG}] + k_6 [\text{FA}][1,2(2,3)\text{-DAG}] \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = & k_1 [\text{FA}][\text{glycerol}] + k_2 [\text{FA}][\text{glycerol}] + k_3 [\text{FA}][1\text{-MAG}] \\ & + k_4 [\text{FA}][2\text{-MAG}] + k_5 [\text{FA}][1,3\text{-DAG}] + k_6 [\text{FA}][1,2(2,3)\text{-DAG}] \end{aligned} \quad (3.38)$$

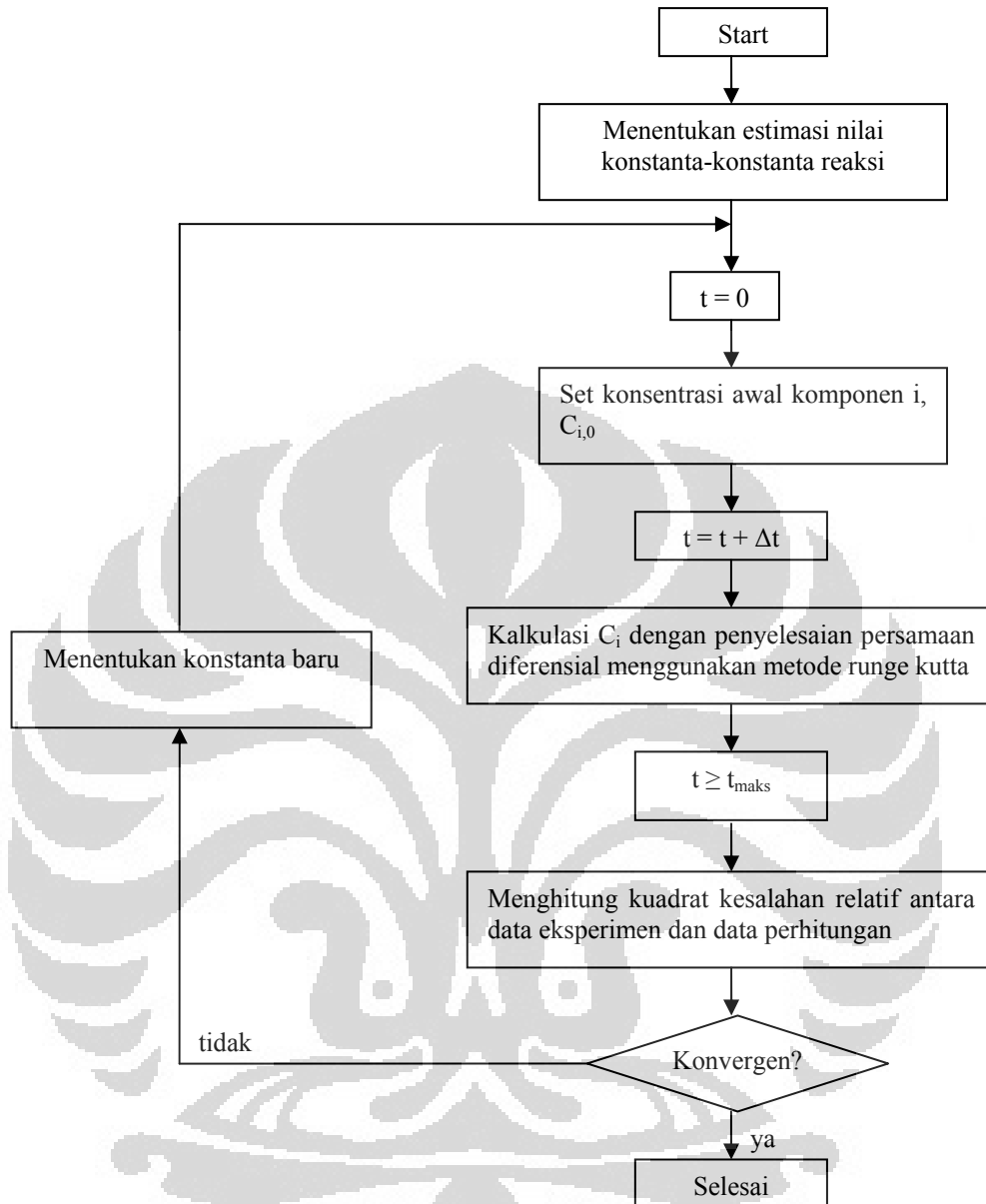
Sedangkan neraca massa pada model ini sama dengan model sebelumnya, yaitu sesuai dengan persamaan (3.17), (3.19), dan (3.24) berturut-turut untuk asam lemak, gliserol, dan air.

3.2 Metode Estimasi Parameter Kinetika

Metode estimasi parameter kinetika (konstanta reaksi) ditentukan dengan cara:

- Menebak nilai konstanta (k_1 - k_{14})
- Integrasi persamaan laju untuk mendapatkan konsentrasi pada setiap waktu
- Menebak nilai konstanta baru berdasarkan kuadrat kesalahan antara eksperimen dan perhitungan

Secara umum, diagram alir validasi model diperlihatkan pada Gambar 3.4



Gambar 3. 4 Diagram alir validasi model.

3.2.1 Prosedur Perhitungan dengan Metode Runge-Kutta

Prosedur yang digunakan dalam melakukan validasi adalah melalui *fitting* (pencocokan) antara data perhitungan yang mengacu pada model dan data eksperimen. Metode runge-kutta digunakan dalam mengintegrasikan persamaan diferensial biasa yang mewakili persamaan laju substrat. Mekanisme perhitungan konsentrasi substrat dengan metode runge-kutta adalah sebagai berikut:

1. Menentukan konsentrasi tiap substrat pada awal reaksi.
2. Menentukan peningkatan waktu perhitungan (*stepsize*).

3. Menentukan K_1 untuk persamaan Metode Runge-Kutta dengan cara berikut:

$$K_{1,i} = f_i(t, C_i, C_j, C_k), \text{ di mana } f_i \text{ menyatakan persamaan laju substrat } i.$$

4. Menentukan gradien pertama perubahan substrat i dengan cara:

$$\phi_{1,i} = C_i + K_{1,i} \times \frac{h}{2}$$

5. Menentukan K_2 dengan cara:

$$K_{2,i} = f_i(t, \phi_{1,i}, \phi_{1,j}, \phi_{1,k})$$

6. Menentukan gradien kedua perubahan substrat i

$$\phi_{2,i} = C_i + K_{2,i} \times \frac{h}{2}$$

7. Menentukan K_3

$$K_{3,i} = f_i(t, \phi_{2,i}, \phi_{2,j}, \phi_{2,k})$$

8. Menentukan gradien ketiga perubahan substrat i

$$\phi_{3,i} = C_i + K_{3,i} \times h$$

9. Menentukan K_4

$$K_{4,i} = f_i(t, \phi_{3,i}, \phi_{3,j}, \phi_{3,k})$$

10. Menentukan perubahan substrat i terhadap perubahan waktu dengan cara:

$$C_{i+1} = C_i + (K_{1,i} + 2 K_{2,i} + 2 K_{3,i} + K_{4,i}) \times \frac{h}{2}$$

Pada prosedur runge-kutta di atas, C_i , C_j , C_k berturut-turut menunjukkan konsentrasi komponen i , komponen j , dan komponen k .

3.3 Pengumpulan Data

Pengumpulan data dilakukan melalui jurnal yang dipublikasikan pada buku dan website jurnal internasional.

Tabel 3.1 merupakan data reaksi esterifikasi dilakukan pada 50°C dengan rasio molar asam lemak dan gliserol 2,0, konsentrasi resin enzim terimobilisasi 5% (basis kering), dan *resident time* 60 detik. Penghilangan air dilakukan dengan kondisi vakum pada 3 mmHg (0,4 kPa).

Tabel 3. 1 Data time course sintesis minyak DAG [Watanabe dkk, 2003]

t	Asam Lemak	1-MAG	2-MAG	1,3-DAG	1,2(2,3)-DAG	TAG
0	2.59	0	0	0	0	0
0.5	2.072	0.212653	0.00462	0.305347	0.003816842	0.010905
1	1.472211	0.368053	0.00556	0.523453	0.008451579	0.013632
1.5	1.008737	0.498916	0.00598	0.667947	0.017175789	0.031353
2	0.687032	0.490737	0.00678	0.842432	0.021265263	0.035442
2.5	0.518	0.441663	0.0076	0.981474	0.024536842	0.040895
3	0.408947	0.381684	0.0089	1.025095	0.035442105	0.054526
4	0.308074	0.301258	0.011	1.090526	0.046347368	0.073611
5	0.245368	0.286263	0.013	1.076895	0.068157895	0.114505
6	0.218105	0.272632	0.015	1.063263	0.114505263	0.163579



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Setelah model dihasilkan, dilakukan validasi dengan cara mencocokkan kurva model dengan data eksperimen yang telah disiapkan. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan nilai konstanta kinetika dari persamaan laju yang dihasilkan.

Data penelitian yang digunakan untuk fitting kurva berasal dari penelitian esterifikasi asam lemak dan gliserol yang dilakukan oleh Watanabe dkk. dan dilaporkan pada tahun 2003. Kondisi reaksi pada penelitian tersebut adalah sebagai berikut:

1. Asam oleat digunakan sebagai sumber asam lemak
2. Konsentrasi awal asam lemak adalah 2.59 M
3. Konsentrasi awal gliserol 1.29 M
4. Temperatur reaksi 50°C
5. Enzim yang digunakan adalah Lypozime RM IM (*Rhizomucor miehei* 1,3-regioselektif lipase yang diimmobilisasi pada resin penukar ion)
6. Konsentrasi resin enzim terimmobilisasi 5% (basis kering)
7. Penghilangan air dilakukan dengan kondisi vakum pada 3 mmHg (0,4 kPa).

Data penelitian yang digunakan dalam pencocokan kurva merupakan data asam lemak, 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG dan TAG.

4.1 Validasi

Dari fitting kurva, diperoleh konstanta kinetika reaksi untuk reaksi sintesis DAG untuk sistem reaksi seperti yang diberikan pada kondisi operasi berdasarkan kedua model yang diusulkan.

Tabel 4.1 memperlihatkan nilai konstanta kinetika berdasarkan model 1 dengan kesalahan sebesar 1,288%.

Tabel 4. 1 Konstanta kinetika reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol menggunakan Lypozyme RM IM sebagai katalis berdasarkan model 1 (dalam L mol⁻¹ s⁻¹)

k_1	$2,30 \cdot 10^{-04}$	k_2	$1,39 \cdot 10^{-07}$
k_3	$1,42 \cdot 10^{-06}$	k_4	$6,94 \cdot 10^{-08}$
k_5	$4,17 \cdot 10^{-07}$	k_6	$2,56 \cdot 10^{-08}$
k_7	$2,85 \cdot 10^{-04}$	k_8	$1,41 \cdot 10^{-06}$
k_9	$2,63 \cdot 10^{-04}$	k_{10}	$2,78 \cdot 10^{-07}$
k_{11}	$2,36 \cdot 10^{-04}$	k_{12}	$1,39 \cdot 10^{-06}$
k_{13}	$3,48 \cdot 10^{-06}$	k_{14}	$4,17 \cdot 10^{-08}$

Dari fitting kurva kedua model tersebut dengan data eksperimen, rentang nilai parameter kinetika yang dimiliki oleh model 1 sangat jauh, yaitu $2,56 \cdot 10^{-8}$ hingga $2,85 \cdot 10^{-4}$. Jika memperhatikan mekanisme reaksi untuk model 1 seperti yang terlihat pada Gambar 3.2, maka terlihat bahwa secara umum, parameter yang memiliki nilai yang sangat kecil merupakan parameter yang mengarahkan reaksi pada terjadinya hidrolisis, yakni $k_2, k_4, k_6, k_8, k_{10}, k_{12},$ dan k_{14} . Meskipun ada pula parameter yang bernilai kecil selain parameter yang mengarahkan reaksi pada esterifikasi, yakni k_5 . Hasil ini merupakan hasil yang wajar, mengingat pada eksperimen yang dilakukan oleh Takaaki Watanabe dilakukan penghilangan air secara simultan dari sistem dengan menggunakan kondisi vakum, artinya, air yang terbentuk sebagai produk samping reaksi esterifikasi segera dihilangkan. Dengan demikian, secara otomatis reaksi hidrolisis tidak terjadi karena air yang berada di dalam sistem hanya sedikit.

Suatu reaksi reversible memiliki kecenderungan untuk mencapai kesetimbangan. Karena pada sistem ini dilakukan penghilangan air, maka cenderung sistem akan mengarahkan pada terjadinya esterifikasi untuk memproduksi air sehingga kesetimbangan tercapai.

Pada studi ini, berbeda dengan mekanisme yang diajukan oleh Watanabe, mekanisme penghilangan air dari dalam sistem tidak diajukan. Sebagaimana terlihat pada mekanisme reaksi yang diajukan pada Gambar 3.2, skema reaksi yang diajukan hanya meninjau secara umum mekanisme esterifikasi dan mengabaikan penghilangan air. Sebagai akibatnya, dalam mekanisme ini kecenderungan konstanta kinetika untuk hidrolisis bernilai jauh lebih kecil

dibandingkan konstanta esterifikasi pada jalur kebalikannya. Perbedaan nilai konstanta yang kecil ini mengakibatkan konstanta kesetimbangan untuk reaksi ini menjadi cukup besar, seperti ditunjukkan pada Tabel 4.2. Nilai konstanta kesetimbangan yang besar ini menunjukkan bahwa kesetimbangan akan tercapai secara lambat, sesuai dengan keadaan dalam eksperimen yang sebenarnya.

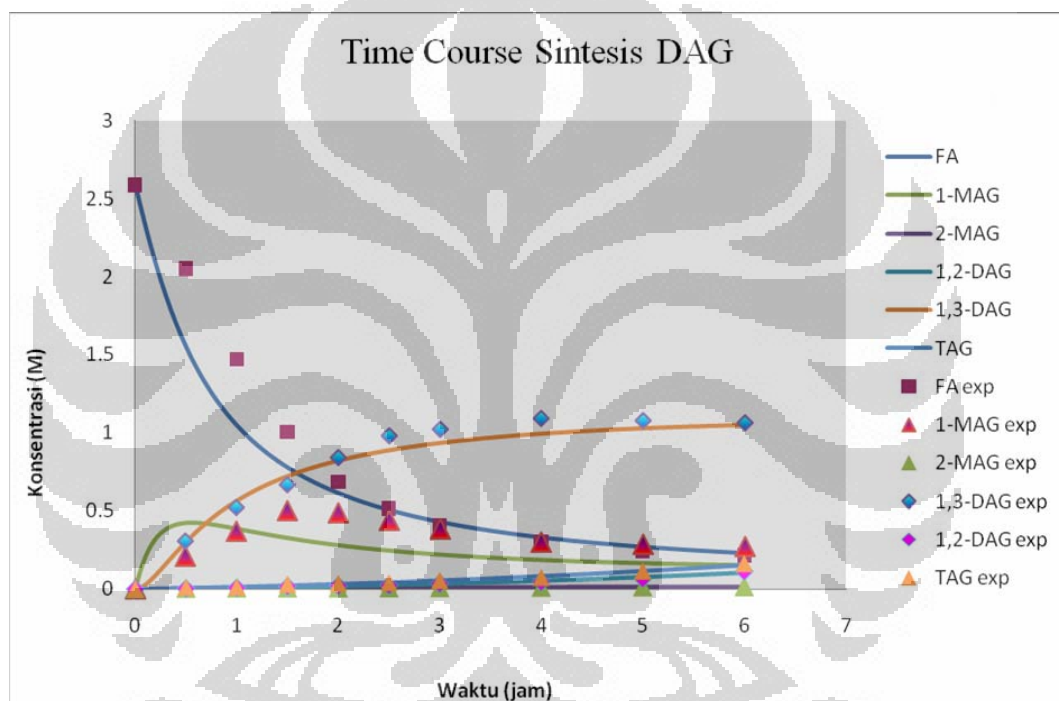
Tabel 4. 2 Konstanta kesetimbangan reaksi berdasarkan mekanisme model 1

K_1	k_1/k_2	$1,65 \cdot 10^3$
K_2	k_3/k_4	$2,05 \cdot 10^1$
K_3	k_5/k_6	$1,63 \cdot 10^1$
K_4	k_7/k_8	$2,02 \cdot 10^2$
K_5	k_9/k_{10}	$9,47 \cdot 10^2$
K_6	k_{11}/k_{12}	$1,70 \cdot 10^2$
K_7	k_{13}/k_{14}	$8,35 \cdot 10^1$

Pada Tabel 4.1 terlihat bahwa nilai konstanta kinetika untuk esterifikasi asam lemak dan gliserol menjadi 1-MAG jauh lebih besar dibandingkan konstanta kinetika untuk sintesis 2-MAG dari asam lemak. Hal yang sama terlihat pada kompetisi pembentukan 1,2-DAG dan 1,3-DAG melalui esterifikasi 1-MAG pada Tabel 4.1, terdapat kecenderungan pembentukan 1,3-DAG yang jauh lebih besar. Hal ini disebabkan karena pada eksperimen yang dilakukan Watanabe digunakan enzim yang regioselektif, sehingga konstanta laju pembentukan 1,3-DAG jauh lebih besar dibandingkan konstanta laju pembentukan 1,2-DAG.

Meskipun pada penurunan model ini tidak digunakan asumsi bahwa enzim yang digunakan bersifat sangat selektif, namun hasil yang diperoleh ini merupakan hasil yang dapat diterima, karena memiliki kesesuaian dengan kondisi yang terdapat dalam eksperimen. Sebagaimana disebutkan dalam penjelasan mengenai kondisi reaksi, enzim yang digunakan merupakan enzim yang bersifat selektif pada sn-1,3, dengan demikian, enzim ini memiliki preferensi yang sangat tinggi dalam pembentukan ikatan asilgliserol pada posisi sn-1 dan sn-3 dibandingkan pada sn-2. Oleh karena itu, reaksi yang dikatalisis oleh enzim ini akan memiliki laju yang besar pada pembentukan ikatan sn-1 dan sn-3, jauh di atas pembentukan ikatan sn-2.

Meskipun pada Tabel 4.1 terlihat bahwa konstanta laju untuk pembentukan 1,2-DAG dari 2-MAG cukup besar, namun demikian, jika melihat Gambar 4.1, terlihat laju pembentukan 1,2-DAG jauh lebih kecil dibandingkan laju pembentukan 1,3-DAG. Hal ini dikarenakan 2-MAG yang terbentuk jauh lebih sedikit dibandingkan 1-MAG, maka total pembentukan 1,2-DAG selama reaksi berlangsung jauh lebih kecil dibandingkan pembentukan 1,3-DAG. Secara sederhana dapat dikatakan bahwa meskipun konstanta laju sintesis 1,2-DAG dari 2-MAG cukup besar, namun karena reaktan (2-MAG) yang dapat bereaksi hanya sedikit, maka laju pembentukan 1,2-DAG juga menjadi kecil.



Gambar 4. 1 Hasil fitting perhitungan model 1 dengan data eksperimen Watanabe dkk.

Kemungkinan lain yang menyebabkan konsentrasi 1,3-DAG jauh lebih besar dibandingkan 1,2-DAG adalah adanya kesetimbangan antara 1,2-DAG dengan 1,3-DAG yang terjadi akibat migrasi asil yang tidak diperhitungkan pada penurunan model ini. Dalam literatur disebutkan bahwa sekitar 70% dari total DAG yang terdapat dalam minyak diasilgliserol diubah menjadi 1,3-DAG selama proses fabrikasi dan penyimpanan sebagai hasil dari migrasi asil [Yamada, 2005].

TAG, sebagai produk akhir dari esterifikasi total gliserol oleh asam lemak, hanya terbentuk sedikit karena dua alasan. Pertama, meskipun pembentukan TAG dari 1,2-DAG memiliki konstanta laju reaksi yang besar, namun karena jumlah

1,2-DAG dalam sistem sangat kecil maka laju pembentukannya menjadi sangat kecil. Alasan kedua mengenai sintesis TAG dari 1,3-DAG, juga memiliki konstanta laju yang sangat kecil disebabkan karena selektivitas enzim. Rendahnya laju pembentukan TAG ini juga merupakan keunggulan dari penggunaan biokatalis, khususnya enzim yang bersifat 1,3-regioselektif, pada sintesis DAG, yaitu untuk menghentikan reaksi esterifikasi sehingga esterifikasi berlangsung secara parsial dan terhenti pada pembentukan DAG.

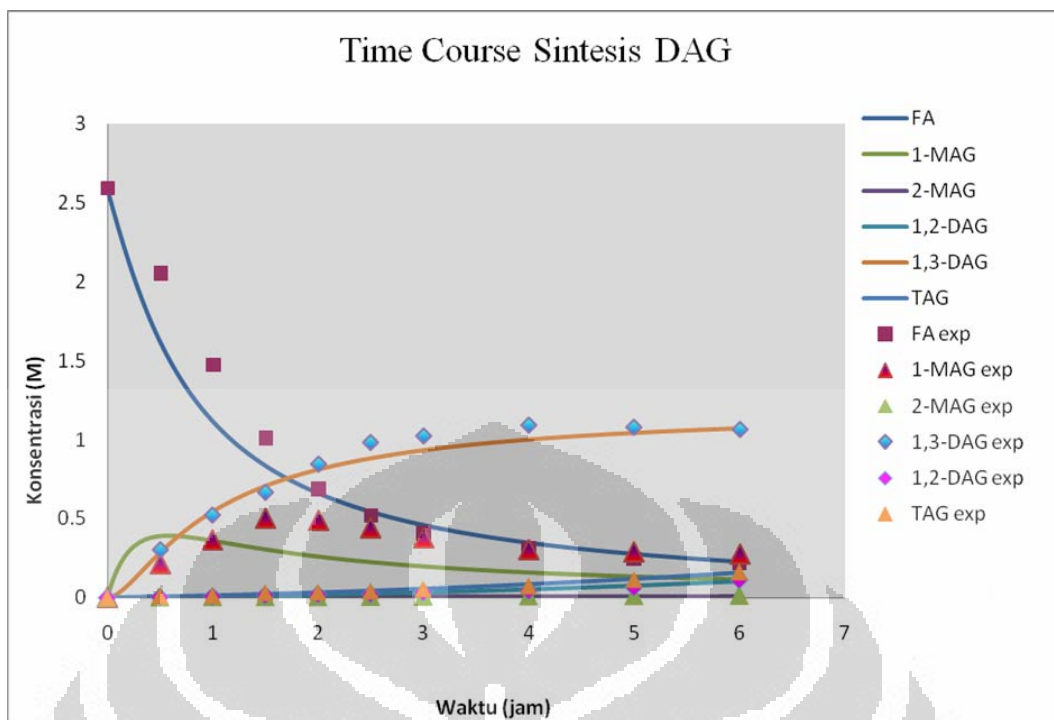
Selain validasi model 1, pada Tabel 4.3 diperlihatkan parameter yang diperoleh melalui fitting model 2 dengan data eksperimen dengan kesalahan sebesar 1,257%.

Tabel 4. 3 Konstanta kinetika reaksi esterifikasi asam lemak dan gliserol menggunakan Lypozyme RM IM sebagai katalis berdasarkan model 2 (dalam L mol⁻¹ s⁻¹)

k_1	$2,01 \cdot 10^{-04}$	k_2	$1,17 \cdot 10^{-06}$
k_3	$2,85 \cdot 10^{-04}$	k_4	$2,63 \cdot 10^{-04}$
k_5	$3,48 \cdot 10^{-06}$	k_6	$2,36 \cdot 10^{-04}$

Seperti pada model 1, pada model 2 pun terlihat bahwa konstanta reaksi untuk pembentukan 1-MAG jauh lebih besar dari konstanta reaksi untuk pembentukan 2-MAG dari asam lemak dan gliserol. Oleh karena itu, alasan yang sama seperti pada pembahasan validasi model 1 mengenai keselektifan biokatalis yang digunakan juga berlaku pada model 2.

Meskipun nilai parameter yang dimiliki oleh kedua model untuk reaksi yang sama sedikit berbeda, namun secara keseluruhan hasil yang diperoleh tidak tampak berbeda, sebagaimana terlihat pada gambar 4.2.



Gambar 4. 2 Hasil fitting perhitungan model 2 dengan data eksperimen Watanabe dkk

Pada Gambar 4.1 dan 4.2, mula-mula laju konsumsi asam lemak sangat cepat, kemudian berangsur-angsur menjadi lebih rendah. Hal ini berkaitan dengan aktivitas enzim yang digunakan. Ketika reaksi pertama kali terjadi, enzim yang digunakan masih segar sehingga aktivitasnya sangat tinggi. Seiring berjalannya waktu reaksi, enzim akan semakin terdeaktivasi sehingga aktivitas untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi menjadi semakin lambat.

Profil 1-MAG yang dihasilkan kedua model terlihat naik dengan tajam pada awal reaksi, kemudian berangsur-angsur turun. Pada awal reaksi, asam lemak dengan cepat disintesis menjadi 1-MAG, namun setelah 1-MAG terbentuk, terjadi kompetisi konsumsi asam lemak dengan pembentukan 1,3-DAG yang juga merupakan substrat yang sesuai dengan preferensi enzim. Semakin lama, semakin banyak 1-MAG yang dikonsumsi oleh pembentukan 1,3-DAG sehingga profil konsentrasinya semakin turun dan mencapai kondisi yang mendekati stasioner. Dalam reaksi sintesis menggunakan reaktor batch, kondisi konsentrasi yang stasioner merupakan tanda bahwa kesetimbangan telah terjadi. Namun karena pada model dan data eksperimen hanya enam jam, kondisi kesetimbangan belum terjadi. Adanya penghilangan air dari sistem yang dilakukan pada eksperimen

juga, sebagaimana telah disebutkan sebelumnya, memperlambat terjadinya kesetimbangan.

Berbeda dengan profil 1-MAG, profil 1,3-DAG terus meningkat hingga 6 jam setelah reaksi dimulai. Meskipun 1,3-DAG dikonsumsi menjadi TAG, namun karena laju konsumsinya sangat kecil, maka efek tersebut tidak terlihat, akibatnya profil 1,3-DAG dalam reaktor selalu meningkat. Namun demikian, yield DAG yang dihasilkannya telah mencapai hasil yang cukup memuaskan pada sekitar 4 jam sejak reaksi dimulai.

4.2 Analisis Sensitivitas

Setelah nilai konstanta diperoleh, dilakukan analisis sensitivitas dilakukan untuk memeriksa sensitivitas parameter yang telah didapatkan sebelumnya. Analisis sensitivitas ini dilakukan dengan cara mengubah nilai parameter yang telah diperoleh sebelumnya menjadi dua kali dan setengah kalinya, kemudian melihat kesalahan yang dihasilkan.

Konstanta kinetika dikatakan baik jika cukup sensitif, yaitu perubahan nilai konstanta tersebut menghasilkan error yang signifikan. Tabel 4.4 memperlihatkan hasil analisis sensitivitas parameter untuk parameter model 1.

Tabel 4. 4 Analisis sensitivitas parameter kinetika model 1

Konstanta	Nilai	% kesalahan	Deviasi
k_1	1.15E-04	1.81	4039.33%
	2.30E-04	1.29	min
	4.59E-04	2.07	6049.01%
k_2	6.94E-08	1.29	2.27%
	1.39E-07	1.29	min
	2.78E-07	1.29	4.55%
k_3	7.12E-07	1.30	87.41%
	1.42E-06	1.29	min
	2.85E-06	1.31	137.94%
k_4	3.47E-08	1.29	0.01%
	6.94E-08	1.29	min
	1.39E-07	1.29	0.01%
k_5	2.08E-07	1.29	11.78%
	4.17E-07	1.29	min
	8.33E-07	1.29	23.73%

Tabel 4.4 Analisis sensitivitas parameter kinetika model 1 (lanjutan)

Konstanta	Nilai	% kesalahan	Deviasi
k_6	1.28E-08	1.29	0.01%
	2.56E-08	1.29	min
	5.12E-08	1.29	0.01%
k_7	1.42E-04	1.90	4722.63%
	2.85E-04	1.29	min
	5.69E-04	1.60	2429.23%
k_8	7.05E-07	1.29	24.15%
	1.41E-06	1.29	min
	2.82E-06	1.29	22.77%
k_9	1.32E-04	1.30	61.02%
	2.63E-04	1.29	min
	5.26E-04	1.30	68.54%
k_{10}	1.39E-07	1.29	0.02%
	2.78E-07	1.29	min
	5.56E-07	1.29	0.05%
k_{11}	1.18E-04	1.30	71.46%
	2.36E-04	1.29	min
	4.72E-04	1.30	86.98%
k_{12}	6.94E-07	1.29	0.55%
	1.39E-06	1.29	min
	2.78E-06	1.29	1.11%
k_{13}	1.74E-06	1.30	84.87%
	3.48E-06	1.29	min
	6.96E-06	1.31	190.09%
k_{14}	2.08E-08	1.29	0.04%
	4.17E-08	1.29	min
	8.33E-08	1.29	0.08%

Pada Tabel 4.4 terlihat bahwa parameter kinetika yang sensitif adalah k_1 , k_3 , k_7 , k_9 , k_{11} dan k_{13} . Hasil ini cukup wajar mengingat k_1 dan k_7 berturut-turut merupakan konstanta untuk pembentukan 1-MAG dari asam lemak dan gliserol serta konstanta untuk pembentukan 1,3-DAG dari asam lemak dan 1-MAG. Karena kedua senyawa tersebut merupakan komponen utama yang dihasilkan dalam reaksi yang dilakukan maka laju sintesis kedua senyawa tersebut memiliki efek yang signifikan.

Beberapa parameter tidak memiliki sensitivitas yang cukup baik terutama untuk laju reaksi hidrolisis. Karena pada eksperimen yang dilakukan Watanabe

dilakukan pembuangan air secara simultan yang memiliki efek sangat signifikan, maka sensitivitas parameter kinetika untuk hidrolisis menjadi rendah. Hal ini bisa terjadi karena laju penghilangan air dari dalam sistem lebih dominan dibandingkan laju reaksi hidrolisis air dengan produk asilgliserol. Namun demikian, pada penelitian ini tidak diajukan mekanisme untuk penghilangan air dari sistem.

Analisis sensitivitas terhadap parameter kinetika dari model 2 diperlihatkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4. 5 Analisis sensitivitas parameter kinetika model 2

Konstanta	Nilai	% kesalahan	Deviasi
k_1	1.01E-04	2.15	7116.04%
	2.01E-04	1.26	min
	4.03E-04	1.92	5250.03%
k_2	5.83E-07	1.28	183.77%
	1.17E-06	1.26	min
	2.33E-06	1.27	113.45%
k_3	1.42E-04	1.86	3257.27%
	2.85E-04	1.26	min
	5.69E-04	1.50	1974.62%
k_4	1.32E-04	1.27	78.32%
	2.63E-04	1.26	min
	5.26E-04	1.27	94.69%
k_5	1.74E-06	1.25	52.15%
	3.48E-06	1.26	min
	6.96E-06	1.28	160.62%
k_6	1.18E-04	1.30	315.82%
	2.36E-04	1.26	min
	4.72E-04	1.29	243.61%

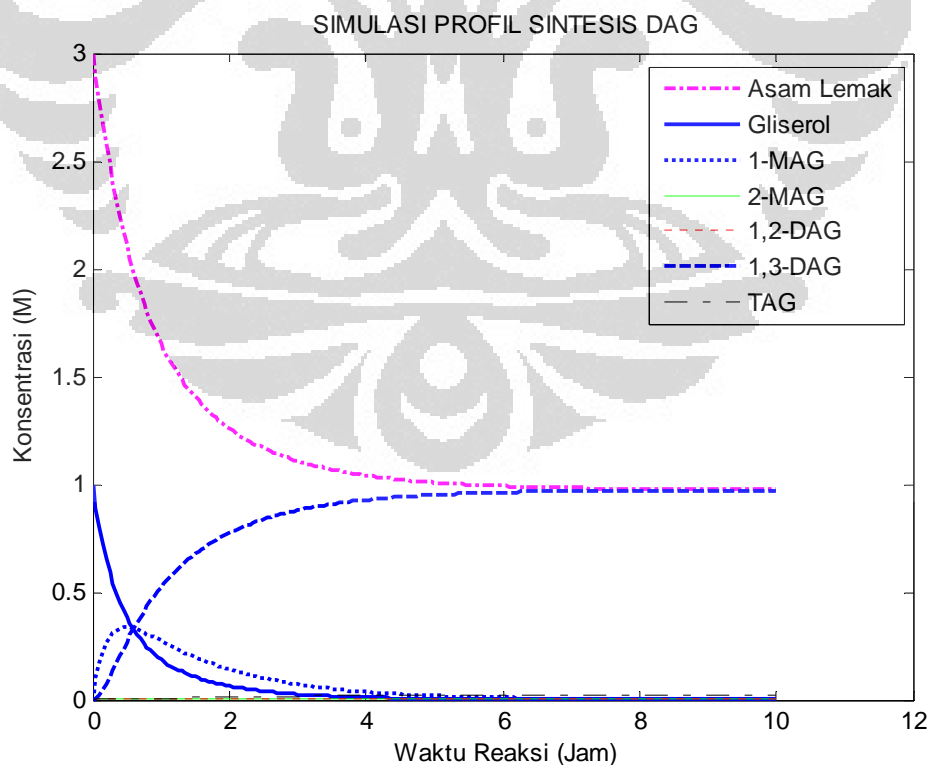
Karena model 2 merupakan simplifikasi dari model 1 yang diperoleh dengan menghilangkan persamaan reaksi yang dipengaruhi oleh konstanta reaksi yang tidak sensitif dari model 1, maka sensitivitas parameter kinetika model 2 cukup baik, terlihat dari deviasi yang dihasilkan oleh setiap parameter ketika nilainya diubah -50% dan +50%, deviasi terendah yang dihasilkan berada di atas 50%.

Ketaksensitivan parameter diakibatkan karena nilainya yang relatif jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan parameter reaksi yang lain, sehingga secara keseluruhan tidak memiliki pengaruh yang signifikan terhadap perubahan konsentrasi substrat dalam sistem. Oleh karena itu, penyederhanaan mekanisme seperti yang dilakukan pada studi ini dilakukan ketika analisis sensitivitas telah dilakukan.

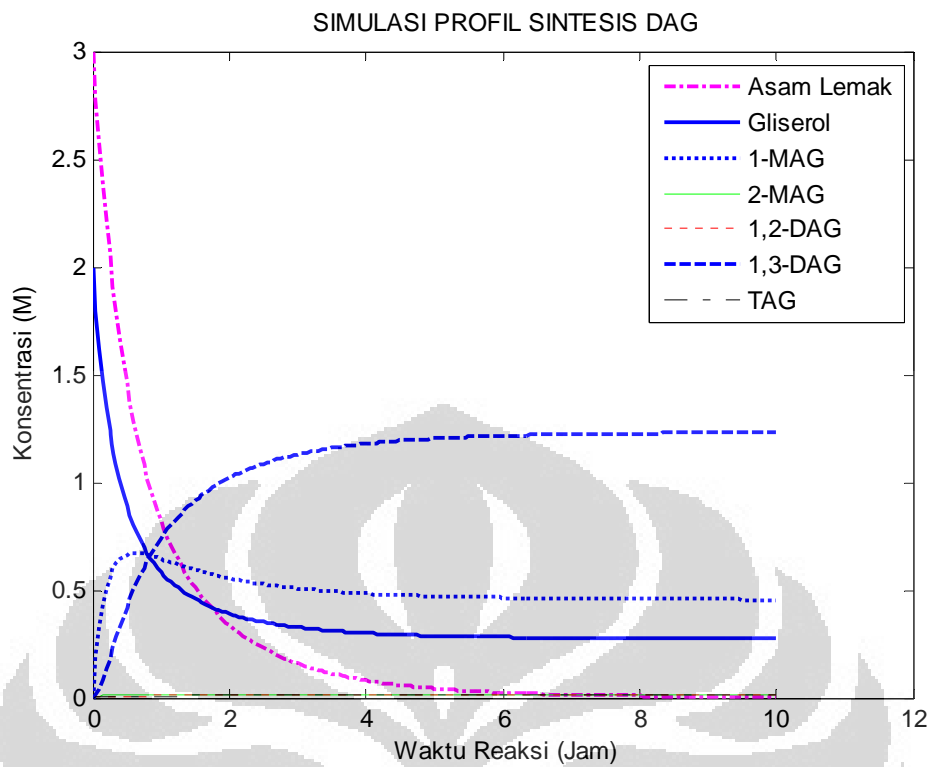
4.3 Simulasi

Simulasi dengan menggunakan model yang telah divalidasi dilakukan untuk mengetahui perilaku reaksi pada sintesis DAG. Komponen yang disimulasikan adalah asam lemak, gliserol, 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG dan TAG. Tujuan utama dari simulasi ini adalah untuk mendapatkan prediksi yield DAG tertinggi dengan mengubah kondisi operasi, dalam hal ini yang dapat dilakukan hanya melakukan variasi rasio asam lemak dan gliserol.

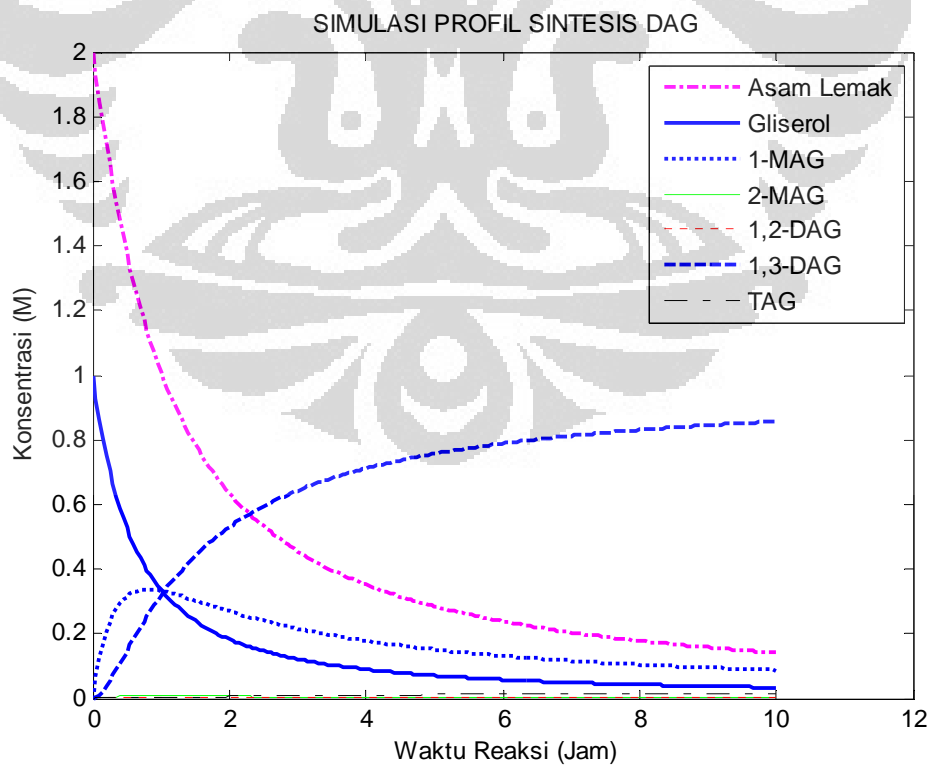
Gambar 4.3, 4.4, dan 4.5 memperlihatkan hasil simulasi sintesis DAG menggunakan model 1 dengan rasio asam lemak dan gliserol dengan rasio asam lemak dan gliserol yang berbeda-beda.



Gambar 4.3 Profil reaksi simulasi sintesis menggunakan model 1 dengan rasio asam lemak : gliserol = 3:1



Gambar 4. 4 Profil reaksi simulasi sintesis menggunakan model 1 dengan konsentrasi asam lemak : gliserol = 3:2

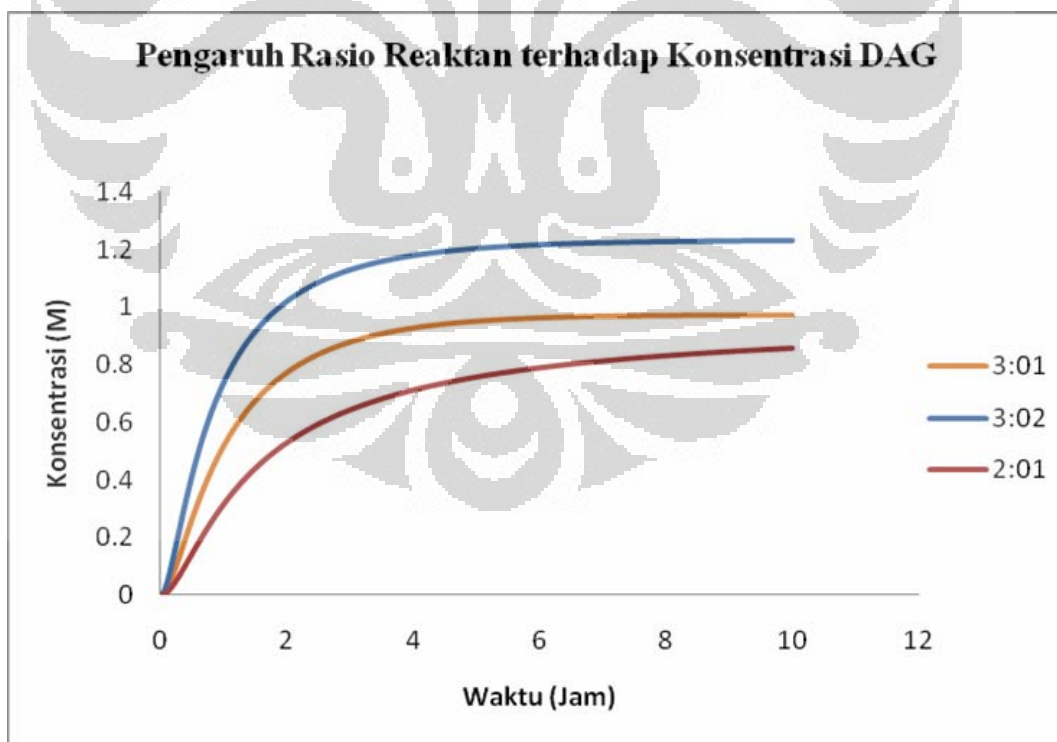


Gambar 4. 5 Profil reaksi simulasi sintesis menggunakan model 1 dengan konsentrasi asam lemak : gliserol = 2:1

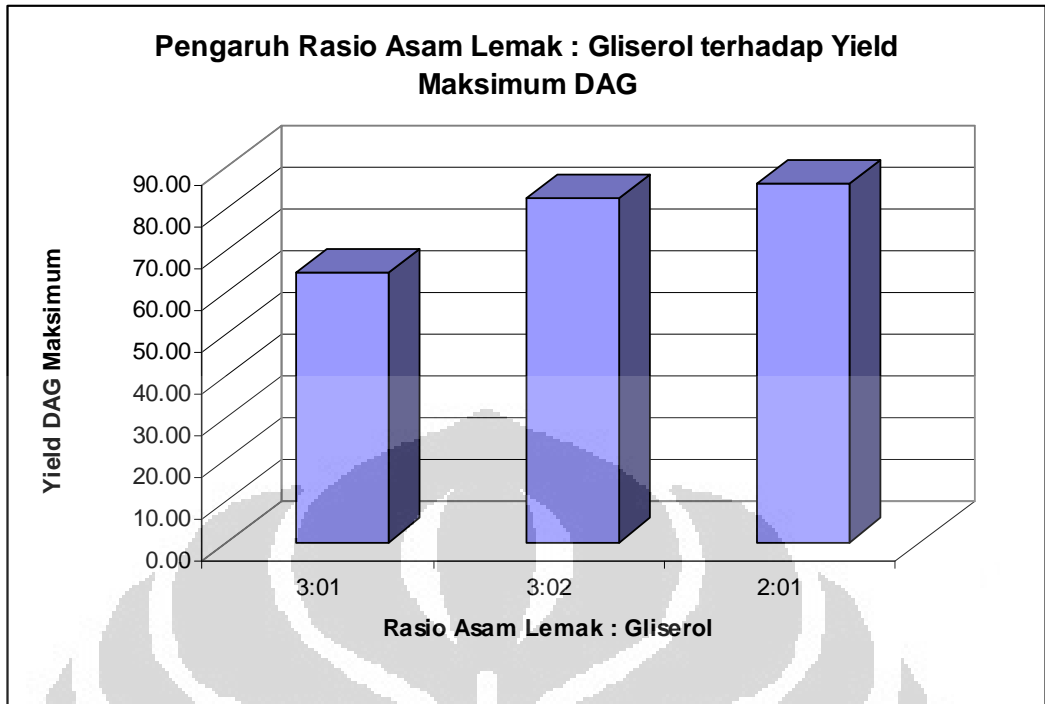
Pada Gambar 4.3, terlihat mula-mula konsentrasi 1-MAG meningkat dengan cepat kemudian menurun seiring berjalannya waktu reaksi. Pada awal reaksi, ketika hanya terdapat asam lemak bebas dan gliserol, enzim dengan cepat mengkatalisis berlangsungnya esterifikasi pembentukan 1-MAG. Segera setelah terdapat 1-MAG, esterifikasi lanjutan pada pembentukan 1,3-DAG terjadi.

Meskipun reaksi esterifikasi secara enzimatik merupakan reaksi yang bersifat reversibel namun karena jumlah air dalam sistem selalu dikurangi dengan pengaplikasian kondisi vakum, maka kesetimbangan pada reaksi ini tidak tercapai. Pada ketiga hasil simulasi, konsentrasi substrat cenderung menjadi konstan ketika salah satu reaktan telah habis terkonversi.

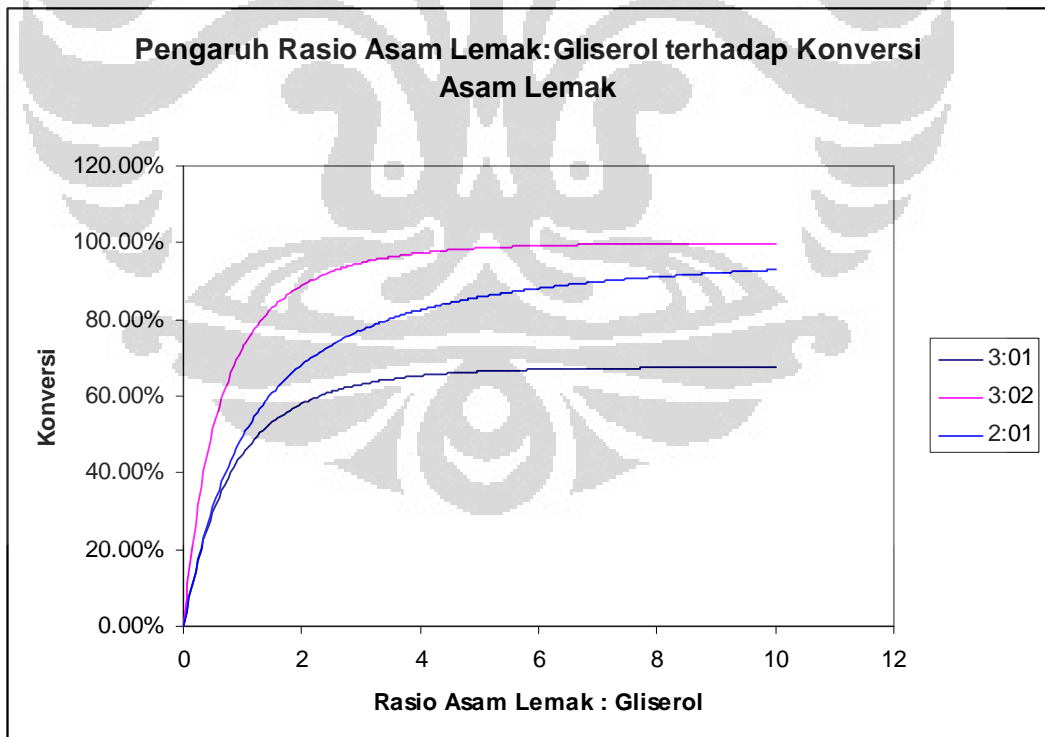
Gambar 4.6 memperlihatkan profil konsentrasi 1,3-DAG sebagai pengaruh rasio reaktan berdasarkan perhitungan menggunakan model 1. Gambar 4.7 memperlihatkan pengaruh rasio molar asam lemak dan gliserol terhadap yield DAG yang dihasilkan. Dan gambar 4.8 memperlihatkan pengaruh rasio asam lemak dan gliserol terhadap konversi asam lemak.



Gambar 4. 6 Profil konsentrasi 1,3-DAG menggunakan model 1 dengan berbagai rasio asam lemak dan gliserol



Gambar 4. 7 Pengaruh rasio molar reaktan terhadap yield DAG berdasarkan simulasi menggunakan model 1



Gambar 4. 8 Pengaruh rasio molar reaktan terhadap yield DAG berdasarkan simulasi menggunakan model 1

Meskipun profil konsentrasi DAG yang terlihat pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa konsentrasi DAG tertinggi diperoleh ketika rasio asam lemak:gliserol yang digunakan adalah 3:2, namun yield maksimum DAG tertinggi diperoleh ketika rasio asam lemak:gliserol yang digunakan dalam reaksi 2:1. perbedaan konversi asam lemak pada kedua rasio asam lemak dan gliserol tersebut juga terlihat hampir sama. Jika diperhatikan kembali gambar 4.3 hingga 4.5, meskipun yield DAG, konversi asam lemak pada rasio 3:2 cukup tinggi, namun pada rasio tersebut terdapat banyak gliserol yang tidak bereaksi sehingga hal ini sangat tidak efisien. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa untuk mendapatkan kondisi optimum dalam hal rasio reaktan adalah pada rasio asam lemak dan gliserol 2:1. Hal ini sesuai dengan kondisi stoikiometris untuk menghasilkan DAG dari asam lemak dan gliserol sesuai persamaan 4.1.



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Konstanta kinetika pada model 1 adalah sebagai berikut:

k_1	$2,30 \cdot 10^{-04}$	k_2	$1,39 \cdot 10^{-07}$
k_3	$1,42 \cdot 10^{-06}$	k_4	$6,94 \cdot 10^{-08}$
k_5	$4,17 \cdot 10^{-07}$	k_6	$2,56 \cdot 10^{-08}$
k_7	$2,85 \cdot 10^{-04}$	k_8	$1,41 \cdot 10^{-06}$
k_9	$2,63 \cdot 10^{-04}$	k_{10}	$2,78 \cdot 10^{-07}$
k_{11}	$2,36 \cdot 10^{-04}$	k_{12}	$1,39 \cdot 10^{-06}$
k_{13}	$3,48 \cdot 10^{-06}$	k_{14}	$4,17 \cdot 10^{-08}$

2. Konstanta kinetika pada model 2 adalah sebagai berikut:

k_1	$2,01 \cdot 10^{-04}$	k_2	$1,17 \cdot 10^{-06}$
k_3	$2,85 \cdot 10^{-04}$	k_4	$2,63 \cdot 10^{-04}$
k_5	$3,48 \cdot 10^{-06}$	k_6	$2,36 \cdot 10^{-04}$

3. Sensitivitas parameter model 1 untuk esterifikasi cukup baik, namun parameter untuk hidrolisis kurang memuaskan.
4. Rasio asam lemak dan gliserol terbaik untuk memperoleh DAG yang optimal adalah 2:1.

5.2 Saran

1. Untuk penelitian selanjutnya, sebaiknya digunakan lebih banyak data untuk melakukan validasi model sehingga simulasi yang dilakukan pun dapat lebih divariasikan.
2. Sebaiknya optimasi pencarian nilai parameter kinetika dilakukan menggunakan metode numerik.

DAFTAR PUSTAKA

- Berger, M., K Laumen, M Schneider. 1992. Enzymatic esterification of glycerol. I. Lipase-catalyzed synthesis of regioisomerically pure 1,3-sn-DAGs. *J Am Oil Chem Soc* 69:955–960.
- Chapra, Steven C., Raymond P. Canale. 2003. Numerical Methods for Engineers: with Software and Programming Applications IV Ed. Singapura: McGraw-Hill.
- Fritsch, C. W. 1981. Measurements of Frying Fat Deterioration: A Brief Review. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 58: 272–274.
- Hirota, Y., J. Kohori, Y. Kawahara. 1988. Preparation of diglycerides. Europe Patent No. 030715.
- Kajimoto, G. 2000. Use of Edible Oil in Household and Disposal of Used Frying Oil. *J. Cookery Sci. Jpn.* 33: 387–391.
- Katsuragi, Y., T. Yasukawa. 2004. Diacylglycerols. *Diacylglycerol Oil* 1:1-15. Champaign: AOCS Press.
- Kondo, H., T. Hase, T. Murase, I. Tokimitsu. 2003. Digestion and assimilation features of dietary DAG in the rat small intestine. *Lipids* 38:25–30.
- Lehner, T., Kuksis, A., and Itabashi, Y. 1993. Stereospecificity of Monoacylglycerol and Diacylglycerol Acyltransferases from Rat Intestine as Determined by Chiral Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Lipids* 28, 29–34
- Maki, KC., M.H. Davidson, R. Tsushima, N. Matsuo, I. Tokimitsu, D.M. Umporowicz, M.R. Dicklin, G.S. Foster, K.A. Ingram, B.D. Anderson, S.D. Frost, M. Bell. 2002. Consumption of diacylglycerol oil as part of a mildly reduced-energy diet enhances loss of body weight and fat compared with a triacylglycerol control oil. *Am J Clin Nutr* 76:1230–1236.
- Masui, K., K. Yasunaga, T. Nishide, Y. Nakajima, and T. Yasukawa. 2001. Physicochemical and Frying Characteristics of Oil High in Diacylglycerol, in *Proceedings of the 2001 PIPOC International Palm Oil Congress*, Kuala Lumpur, pp. 65–73.

- Murata, M., K. Hara, T. Ide. 1994. Alteration by diacylglycerols of the transport and fatty acid composition of lymph chylomicrons in rats. *Biosci Biotech Biochem* 58:1416–1419.
- Nagao, T., H. Watanabe, N. Goto, K. Onizawa, H. Taguchi, N. Matsuo, T. Yasukawa, R. Tsushima, H. Shimasaki, H. Itakura. 2000. Dietary diacylglycerol suppresses accumulation of body fat compared to triacylglycerol in men in a double-blind controlled trial. *J Nutr* 130:792–797.
- Nakajima, Y., J. Fukasawa, A. Shimada. 2004. Physicochemical Properties of Diacylglycerol. *Diacylglycerol Oil* 18:1-15. Champaign: AOCS Press.
- Nakatsugawa, K., Ohashi, K., and Shimada, A. 2001. Comparison of Oxidation Stability of Diacylglycerol and Triacylglycerol. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 48: 429–436.
- Nishide, T., Masao Shimizu, Thomas R. Tiffany, Hisae Ogawa. 2004. Cooking Oil: Cooking Properties and Sensory Evaluation. *Diacylglycerol Oil* 19:1-11. Champaign: AOCS Press.
- Plou, J. F., M Barandiarn, V M Calvo, A Ballesteros, E Paster. 1996. High-yield production of mono- and di-oleylglycerol by lipase-catalyzed hydrolysis of triolein. *Enzyme Microb Technol* 18:66–71.
- Rossell, J. B. 2001. Frying, page 101. New York: CRC Press LLC.
- Rosu, R., M. Yasui, Y. Iwasaki, T. Yamane. 1999. Enzymatic synthesis of symmetrical 1,3-DAGs by direct esterification of glycerol in solvent-free system. *J Am Oil Chem Soc* 76:839–843.
- Sontang, N O V. 1982. Glycerolysis of fats and methyl esters-status. *J Am Oil Chem Soc* 59:795A–802A.
- Tada, N., H. Watanabe, N. Matsuo, I. Tokimitsu, M. Okazaki. 2001. Dynamics of postprandial remnant-like lipoprotein particles in serum after loading of diacylglycerols. *Clin Chim Acta* 311:109–117.
- Taguchi, H., T. Nagao, H. Watanabe, K. Onizawa, N. Matsuo, I. Tokimitsu, H. Itakura. 2001. Energy value and digestibility of dietary oil containing mainly 1,3-diacylglycerol are similar to those of triacylglycerol. *Lipids* 36:379–382.

- Watanabe, H., K. Onizawa, H. Taguchi, M. Kobori, H. Chiba, Y. Naito, N. Matsuo, T. Yasukawa, M. Hattori, H. Shimasaki. 1997. Nutritional characterization of diacylglycerols in rats. *J Jpn Oil Chem Soc* 46:301–307.
- Watanabe, T., M. Shimizu, M. Sugiura, M. Sato, J. Kohori, N. Yamada, K. Nakanishi. 2003. Optimization of reaction conditions for production of DAG using immobilized 1,3-regiospecific lipase Lipozyme RM IM. *J Am Oil Chem Soc*, 80:1201–1207.
- Watanabe, T., M. Sugiura, M. Sato, N. Yamada, K. Nakanishi. 2004. Diacylglycerol Production in a Packed Bed Bioreactor. *Process Biochemistry* 40: 637-643.
- Yamada, N., N. Matsuo, T. Watanabe, T. Yanagita. 2005. Enzymatic Production of Diacylglycerol and Its Beneficial Physiological Functions. *Handbook of Industrial Biocatalysis*. 11:1-17. Singapura: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.
- Yamane, T., S T Kang, K Kawahara, Y Koizumi. 1994. High-yield DAG formation by solid-phase enzymatic glycerolysis of hydrogenated beef tallow. *J Am Oil Chem Soc* 71:339–342.
- Yanagita, T., I. Ikeda, Y.M. Wang, H. Nagakiri. 2002. Comparison of the lymphatic transport of radio labeled 1,3-diacylglycerol and triacylglycerol in rats, *Lipids* 39:827–832.
- Yasunaga, K., Y. Seo, Y. Katsuragi, N. Oriuchi, H. Ootake, K. Endo, T. Yasukawa. 2000. 54th Annual meeting of the Japanese Society of Nutrition and Food Science.

LAMPIRAN

Lampiran 1 Script M-File untuk laju reaksi 1-MAG

```
function F1 = rate_M1(k1, k2, k5, k6,k7, k8, FA, Gly, MAG_1, ...
    DAG_12,DAG_13, H2O) % laju perubahan konsentrasi 1-MAG

F1 = k1 * FA * Gly - k2 * MAG_1 * H2O - k5 * FA * MAG_1 + ...
    k6 * H2O * DAG_12 - k7 * FA * MAG_1 + k8 * H2O * DAG_13;
```

Lampiran 2 Script M-File untuk laju reaksi 2-MAG

```
function F2 = rate_M2(k3, k4, k9, k10, FA, Gly, MAG_2, ...
    DAG_12, H2O) % laju perubahan konsentrasi 1-MAG

F2 = k3 * FA * Gly - k4 * MAG_2 * H2O - k9 * FA * ...
    MAG_2 + k10 * H2O * DAG_12;
```

Lampiran 3 Script M-File untuk laju reaksi 1,2-DAG

```
function F4 = rate_D12(k5, k6, k9, k10, k11, k12, FA, ...
    MAG_1, MAG_2, DAG_12, TAG, H2O)
% laju perubahan konsentrasi 1,2-DAG

F4 = k5 * FA * MAG_1 - k6 * DAG_12 * H2O + k9 * FA * ...
    MAG_2 - k10 * DAG_12 * H2O - k11 * FA * DAG_12 + ...
    k12 * H2O * TAG;
```

Lampiran 4 Script M-File untuk laju reaksi 1,3-DAG

```
function F3 = rate_D13(k7, k8, k13, k14, FA, MAG_1, DAG_13, ...
    TAG, H2O) % laju perubahan konsentrasi 1,3-DAG

F3 = k7 * FA * MAG_1 - k8 * DAG_13 * H2O - k13 * FA * ...
    DAG_13 + k14 * TAG * H2O;
```

Lampiran 5 Script M-File untuk laju reaksi TAG

```
function F5 = rate_TAG(k11, k12, k13, k14, FA, DAG_12, ...
    DAG_13, TAG, H2O) % laju perubahan konsentrasi TAG

F5 = k11 * FA * DAG_12 - k12 * TAG * H2O + k13 * FA * ...
    DAG_13 - k14 * TAG * H2O;
```

Lampiran 6 Script M-File untuk program utama

```
% Program Utama untuk Simulasi Skripsi
% Model Matematika Reaksi Esterifikasi Sintesis Diasilgliserol
% Dibuat oleh Fajar Achmadi Prianto
% Teknik Kimia FTUI 2005
% Pembimbing 1: Dr. Heri Hermansyah, ST., M. Eng.
% Pembimbing 2: Ir.Tania Surya Utami, MT.
clear
clc
disp(' ')

% -----
% tebakan awal nilai parameter kinetika
k = [0.827 0.0005 0.005125 0.00025 0.0015 0.0000921 1.025 ...
     0.005075 0.9472 0.001 0.85 0.005 0.01253 0.00015];

% -----
% KONSENTRASI AWAL TIAP SUBSTRAT
% -----
FA0 = input(' Konsentrasi awal asam lemak = ');
Gly0 = input(' Konsentrasi awal gliserol = ');

FA(1) = FA0;
Gly(1) = Gly0;
MAG_1(1) = 0;
MAG_2(1) = 0;
DAG_12(1) = 0;
DAG_13(1) = 0;
TAG(1) = 0;
H2O(1) = 0;

% -----
% PSEUDO REAKTAN untuk korektor Runge-Kutta
% -----
M1 = 0;
M2 = 0;
D12 = 0;
D13 = 0;
T = 0;
W = 0;
F = FA0;
G = Gly0;
A = 0;
B = 0;

% -----
% INISIALISASI
% -----
t0 = 0;
tfinal = input(' Waktu reaksi (Jam)= ');

% stepsize
h = 0.05;

% jumlah perhitungan
n = (tfinal - t0)/ h;
```

```

SSE = 0;

% =====
% FITTING KURVA
% =====

% menugaskan perhitungan
for i = 1:n
    if i == 1          % menghitung waktu reaksi
        t(i) = 0;
    else t(i) = t(i - 1) + h;
    end
    t(i+1) = t(i) + h;

% -----
% 4th ORDER RUNGE-KUTTA PROCEDURE
% -----

% menentukan K1 untuk metode RK4

K(1,1) = rate_M1(k(1), k(2), k(5), k(6),k(7), k(8), F, G, ...
    M1, D12,D13, W);
K(1,2) = rate_M2(k(3), k(4), k(9), k(10), F, G, M2, ...
    D12, W);
K(1,3) = rate_D13(k(7), k(8), k(13), k(14), F, M1, ...
    D13, T, W);
K(1,4) = rate_D12(k(5), k(6), k(9), k(10), k(11), k(12), ...
    F, M1, M2, D12, T, W);
K(1,5) = rate_TAG(k(11), k(12), k(13), k(14), F, D12, ...
    D13, T, W);

% menentukan slope pertama

M1 = MAG_1(i) + K(1,1) * h / 2;
M2 = MAG_2(i) + K(1,2) * h / 2;
D13 = DAG_13(i) + K(1,3) * h / 2;
D12 = DAG_12(i) + K(1,4) * h / 2;
T = TAG(i) + K(1,5) * h / 2;
A = M1 + M2 + 2 * D12 + 2 * D13 + 3 * T;
B = M1 + M2 + D12 + D13 + T;
F = FA0 - A;
W = A;
G = Gly0 - B;

% menentukan K2 untuk RK4

K(2,1) = rate_M1(k(1), k(2), k(5), k(6),k(7), k(8), ...
    F, G, M1, D12,D13, W);
K(2,2) = rate_M2(k(3), k(4), k(9), k(10), F, G, M2, ...
    D12, W);
K(2,3) = rate_D13(k(7), k(8), k(13), k(14), F, M1, ...
    D13, T, W);
K(2,4) = rate_D12(k(5), k(6), k(9), k(10), k(11), ...
    k(12), F, M1, M2, D12, T, W);
K(2,5) = rate_TAG(k(11), k(12), k(13), k(14), F, ...
    D12, D13, T, W);

```

```
% menentukan slope kedua
```

```
M1 = MAG_1(i) + K(2,1) * h / 2;  
M2 = MAG_2(i) + K(2,2) * h / 2;  
D13 = DAG_13(i) + K(2,3) * h / 2;  
D12 = DAG_12(i) + K(2,4) * h / 2;  
T = TAG(i) + K(2,5) * h / 2;  
A = M1 + M2 + 2 * D12 + 2 * D13 + 3 * T;  
B = M1 + M2 + D12 + D13 + T;  
F = FA0 - A;  
W = A;  
G = Gly0 - B;
```

```
% menentukan K3 RK4
```

```
K(3,1) = rate_M1(k(1), k(2), k(5), k(6),k(7), k(8), ...  
F, G, M1, D12,D13, W);  
K(3,2) = rate_M2(k(3), k(4), k(9), k(10), F, G, M2, ...  
D12, W);  
K(3,3) = rate_D13(k(7), k(8), k(13), k(14), F, M1, ...  
D13, T, W);  
K(3,4) = rate_D12(k(5), k(6), k(9), k(10), k(11), ...  
k(12), F, M1, M2, D12, T, W);  
K(3,5) = rate_TAG(k(11), k(12), k(13), k(14), F, ...  
D12, D13, T, W);
```

```
% menentukan slope ketiga
```

```
M1 = MAG_1(i) + K(3,1) * h;  
M2 = MAG_2(i) + K(3,2) * h;  
D13 = DAG_13(i) + K(3,3) * h;  
D12 = DAG_12(i) + K(3,4) * h;  
T = TAG(i) + K(3,5) * h;  
A = M1 + M2 + 2 * D12 + 2 * D13 + 3 * T;  
B = M1 + M2 + D12 + D13 + T;  
F = FA0 - A;  
W = A;  
G = Gly0 - B;
```

```
% menentukan K4 RK4
```

```
K(4,1) = rate_M1(k(1), k(2), k(5), k(6),k(7), k(8), ...  
F, G, M1, D12, D13, W);  
K(4,2) = rate_M2(k(3), k(4), k(9), k(10), F, G, M2, ...  
D12, W);  
K(4,3) = rate_D13(k(7), k(8), k(13), k(14), F, M1, ...  
D13, T, W);  
K(4,4) = rate_D12(k(5), k(6), k(9), k(10), k(11), ...  
k(12), F, M1, M2, D12, T, W);  
K(4,5) = rate_TAG(k(11), k(12), k(13), k(14), F, ...  
D12, D13, T, W);
```

```
% nilai konsentrasi substrat pada waktu berikutnya
```

```
MAG_1(i+1) = MAG_1(i) + (K(1,1) + 2 * (K(2,1) + ...  
K(3,1)) + K(4,1)) * h/6;
```

```

MAG_2(i+1) = MAG_2(i) + (K(1,2) + 2 * (K(2,2) + ...
    K(3,2)) + K(4,2)) * h/6;
DAG_13(i+1) = DAG_13(i) + (K(1,3) + 2 * (K(2,3) + ...
    K(3,3)) + K(4,3)) * h/6;
DAG_12(i+1) = DAG_12(i) + (K(1,4) + 2 * (K(2,4) + ...
    K(3,4)) + K(4,4)) * h/6;
TAG(i+1) = TAG(i) + (K(1,5) + 2 * (K(2,5) + K(3,5)) ...
    + K(4,5)) * h/6;

A = MAG_1(i+1) + MAG_2(i+1) + 2 * DAG_12(i+1) ...
    + 2 * DAG_13(i+1) + 3 * TAG(i+1);
B = MAG_1(i+1) + MAG_2(i+1) + DAG_12(i+1) + ...
    DAG_13(i+1) + TAG(i+1);

% penerapan neraca massa
FA(i+1) = FA0 - A;
Gly(i+1) = Gly0 - B;
H2O(i+1) = A;

end % mengakhiri prosedur RK4

% =====
% MENAMPILKAN HASIL DALAM TABEL
% =====
disp(' ')
disp('      waktu      FA      Gliserol      1-MAG      2-MAG      1,2-DAG
1,3-DAG      TAG      Air')
disp([t' FA' Gly' MAG_1' MAG_2' DAG_12' DAG_13' TAG' H2O'])

% -----
% PROSEDUR UNTUK MENAMPILKAN GRAFIK HASIL
% -----

% membuat grafik

plot(t, FA, 'm-.', t, Gly, 'b-', t, MAG_1, 'b:', t, MAG_2, 'g-', ...
    t, DAG_12, 'r:', t, DAG_13, 'b--', t, TAG, 'k-.')

% pengaturan grafik
xlabel(' Waktu Reaksi (Jam)') % Menampilkan label sumbu
horizontal
ylabel(' Konsentrasi (M)') % Menampilkan label sumbu vertikal
title(' SIMULASI PROFIL SINTESIS DAG') % Judul grafik
legend('Asam Lemak', 'Gliserol', '1-MAG', '2-MAG', '1,2-DAG', ...
    '1,3-DAG', 'TAG')

```