

**MODEL KINETIKA REAKSI BERBASIS PING PONG BI BI
UNTUK SINTESIS BIODIESEL MENGGUNAKAN *PORCINE*
PANCREATIC LIPASE SEBAGAI BIOKATALIS**

SKRIPSI

**RYAN INDRA MUKTI
0606076791**



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

**MODEL KINETIKA REAKSI BERBASIS PING PONG BI BI
UNTUK SINTESIS BIODIESEL MENGGUNAKAN *PORCINE*
PANCREATIC LIPASE SEBAGAI BIOKATALIS**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**RYAN INDRA MUKTI
0606076791**



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

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Ryan Indra Mukti

NPM :0606076791

Tanda Tangan :

Tanggal : 31 Desember 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Ryan Indra Mukti
NPM : 0606076791
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi :

Model Kinetika Reaksi Berbasis Ping Pong Bi Bi untuk Sintesis Biodiesel
Menggunakan *Porcine Pancreatic* Lipase Sebagai Biokatalis

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Heri Hermansyah, S.T., M.Eng. ()
Pembimbing II : Ir. Rita Arbianti, M.Si. ()
Penguji I : Prof.Dr.Ir. Anondho Wijanarko, M.Eng. ()
Penguji II : Ir. Tania Surya Utami, M.T. ()

Ditetapkan di : Depok, Jawa Barat, Indonesia

Tanggal : 31 Desember 2009

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.,

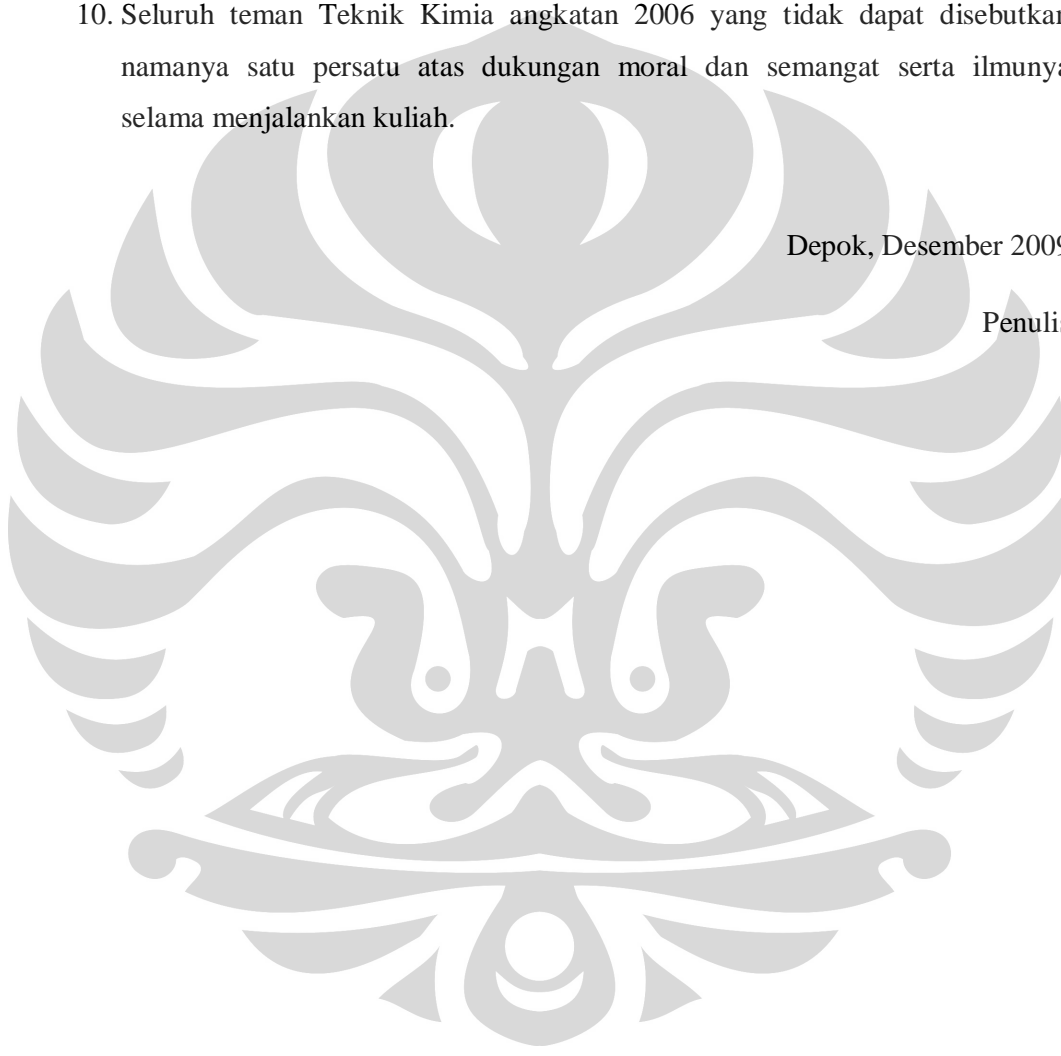
Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat, rahmat dan karunia-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Sholawat beserta salam saya haturkan pada contoh terbaik sepanjang masa Rasulullah SAW. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
2. Dr. Heri Hermansyah, S.T., M.Eng. dan Ir. Rita Arbianti, M.T., selaku pembimbing I dan pembimbing II yang telah bersedia meluangkan waktu untuk memberi pengarahan, diskusi dan bimbingan serta persetujuan sehingga skripsi ini dapat diselesaikan dengan baik.
3. Dr. Ir. Slamet, MT, selaku pembimbing akademis.
4. Seluruh dosen dan karyawan Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia atas kesabaran dan perhatiannya dalam menanamkan ilmu pengetahuan dan nilai kehidupan untuk penulis.
5. Bapakku, Ibuku, Adekku, dan Kakakku yang sangat penulis cintai dan sayangi, yang tak henti-hentinya memberikan doa, kasih sayang, dukungan dan semangat kepada penulis selama ini yang tidak akan pernah mungkin penulis dapat membalasnya sampai kapanpun.
6. Rekan satu bimbingan, Anatta, Endrika, Mutia, Herman dan Revi atas kerjasama dan bantuannya selama penyusunan skripsi.

7. Rekan-rekan kelompok Pabrik Bioethanol, Bagus, Pebi, Debi, dan Herry, yang telah memberikan waktu kepada penulis untuk mengerjakan skripsi ditengah kesibukan perancangan pabrik.
8. Teman-teman yang biasa di gazebo jamur, Fadli, Adit Dora, Trio, Herry, dan Dipank.
9. Teman-teman dari Kebumen, khususnya di *Kost Kandang Sapi*.
10. Seluruh teman Teknik Kimia angkatan 2006 yang tidak dapat disebutkan namanya satu persatu atas dukungan moral dan semangat serta ilmunya selama menjalankan kuliah.

Depok, Desember 2009

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

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

Nama : Ryan Indra Mukti

NPM : 0606076791

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis karya : Skripsi

demikian 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 :

**Model Kinetika Reaksi Berbasis Ping Pong Bi Bi untuk Sintesis Biodiesel
Menggunakan Porcine Pancreatic Lipase sebagai Biokatalis**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/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, Jawa Barat, Indonesia

Pada tanggal : 31 Desember 2009

Yang menyatakan

(Ryan Indra Mukti)

ABSTRAK

Nama : Ryan Indra Mukti

Program Studi : Teknik Kimia

Judul : Model Kinetika Reaksi Berbasis Ping Pong Bi Bi untuk Sintesis Biodiesel Menggunakan Porcine Pancreatic Lipase sebagai Biokatalis

Skripsi ini menyajikan hasil penelitian penurunan dan estimasi konstanta model kinetika berbasis ping-pong bi bi untuk sintesis biodiesel menggunakan Porcine Pancreatic Lipase. Penelitian dilakukan dengan penyusunan tiga model matematis menyeluruh berbasis ping-pong bi bi yang mampu mendeskripsikan perilaku setiap komponen reaktan dan produk yang terlibat. Konstanta kinetika dari model yang didapat, diestimasi secara numerik. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa model kinetika berbasis ping-pong bi bi adsorpsi paling baik dalam mendeskripsikan perilaku reaksi setiap elemen reaktan produk dari reaksi interesterifikasi trigliserida dengan Porcine pancreatic lipase tersuspensi dan terimmobilisasi dengan jumlah kuadrat error relatif masing-masing sebesar 2,61 dan 1,46.

Kata kunci: biodiesel, biokatalis, interesterifikasi, Ping Pong Bi Bi

ABSTRACT

Name : Ryan Indra Mukti

Study Program : Chemical Engineering

Title : Kinetic Model Based on Ping Pong Bi Bi Mechanism for Biodiesel Synthesis using Porcine Pancreatic Lipase as Biocatalyst

In this paper, three different mathematical model based on Ping Pong Bi Bi mechanism was presented on biodiesel synthesis. Validity of the three models was tested by *fitting* on experimental data resulted from biodiesel synthesis via non-alcoholic route using Porcine Pancreatic Lipase. The kinetic constants from the model were estimated by numerical analysis. The experimental result showed that the present model gave better fitted result and well described the entire component involved in interesterification reaction using free and immobilized Porcine Pancreatic Lipase with the squared-sum of relative error 2.61 and 1.46 respectively.

Keywords: Biodiesel, biocatalyst, interesterification, Ping Pong Bi Bi

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Sistematika Penulisan	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Biodiesel	6
2.1.1 Sejarah Biodiesel	6
2.1.2 Definisi Biodiesel	6
2.2 Porcine Pancreatic Lipase	9
2.3 Sintesis Biodiesel	12
2.3.1 Tanpa Katalis	13
2.3.2 Katalis Homogen	15
2.3.3 Katalis Heterogen	17

2.4 Kinetika Reaksi Sintesis Biodiesel	21
2.4.1 Mekanisme Stoikiometri	21
2.4.2 Kinetika Michaelis – Menten.....	28
2.4.3 Kinetika Reaksi Dua Substrat – Dua Produk.....	32
2.5. State of the Arts: Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel.....	39
2.6. Metode Runge-Kutta Orde 4	43
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	45
3.1. Penurunan Persamaan kinetika Berbasis Mekanisme Ping – Pong Bi – Bi	45
3.1.1. Penurunan Model Kinetika Ping Pong Bi Bi.....	46
3.1.2. Penurunan Model Kinetika Ping Pong Bi Bi inhibisi	50
3.1.3. Penurunan Model Kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi	54
3.2. Pengumpulan Data Sintesis Biodiesel.....	58
3.3. Estimasi Parameter Kinetika	58
3.4. Uji Sensitivitas Parameter Kinetika	59
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	61
4.1. <i>Fitting</i> Data menggunakan enzim tersuspensi.....	61
4.1.1. <i>Fitting</i> data.....	61
4.1.2. Analisis Sensitivitas	68
4.2. <i>Fitting</i> Data menggunakan enzim terimmobilisasi	70
4.2.1. <i>Fitting</i> data.....	70
4.2.2. Analisis Sensitivitas	76
4.3. <i>Fitting</i> Data Xu	78
BAB 5 KESIMPULAN.....	81
KESIMPULAN	81
DAFTAR PUSTAKA	83
LAMPIRAN	88

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Spesifikasi Biodiesel Menurut ASTM (USA), EDIN (Eropa) dan SNI (Indonesia)	8
Tabel 2.2.	Karakteristik Biodiesel	9
Tabel 2.3.	Pemetaan Kinetika Sintesis Biodiesel	42
Tabel 3.1.	Ringkasan Model Ping Pong Bi Bi	57
Tabel 4.1.	Data Hasil Eksperimen Interesterifikasi dengan Katalis <i>Porcine pancreatic Lipase</i> Tersuspensi	61
Tabel 4.2.	Nilai konstanta kinetika dan error tiap model	67
Tabel 4.3.	Hasil analisis sensitivitas model Ping Pong Bi Bi adsorpsi	69
Tabel 4.4.	Data Hasil Eksperimen Interesterifikasi dengan Katalis <i>Porcine pancreatic Lipase</i> Terimmobilisasi	70
Tabel 4.5.	Nilai konstanta kinetika dan error tiap model	75
Tabel 4.6.	Hasil analisis sensitivitas model Ping Pong Bi Bi adsorpsi	77
Tabel 4.7.	Data hasil eksperimen Xu, 2004	78
Tabel 4.8.	Konstanta Kinetika Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi pada Data Xu	80
Tabel 5.1.	Konstanta model kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi	82

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.1 <i>Porcine Pancreatic Lipase</i>	11
Gambar 2.2. Metode sintesis biodiesel	13
Gambar 2.3. Reaksi berseri dengan tiga tahapan	21
Gambar 2.4. Mekanisme sintesis biodiesel reversibel.....	24
Gambar 2.5. Tahapan sintesis biodiesel reversibel	24
Gambar 2.6. Reaksi shunt pada trigliserida	27
Gambar 2.7. Skema reaksi enzimatik dengan satu substrat	28
Gambar 2.8. Laju reaksi versus konsentrasi substrat untuk reaksi yang mengikuti kinetika Michaelis-Menten	30
Gambar 2.9. Tahap dasar reaksi berkatalis enzim	31
Gambar 2.10. Penghalangan daerah aktif enzim oleh substrat.....	31
Gambar 2.11. Inhibisi kompetitif produk	32
Gambar 2.12. Skema reaksi enzimatik dengan dua substrat	33
Gambar 2.13 Mekanisme kompleks terner acak	33
Gambar 2.14. Mekanisme kompleks terner teratur	34
Gambar 2.15. Mekanisme ping pong	35
Gambar 2.16. Mekanisme ping pong bi bi	36
Gambar 2.17. Esterifikasi trigliserida berkatalis lipase dengan inhibisi kompetitif alkohol	36
Gambar 2.18. Skematik diagram untuk mekanisme Ping Pong Bi Bi pada tahapan transesterifikasi minyak sawit	37
Gambar 2.19. Skema konseptual untuk mekanisme I	38

Gambar 2.20. Skema konseptual untuk mekanisme II	38
Gambar 2.21. Skema konseptual untuk mekanisme III	39
Gambar 3.1. Diagram alir penelitian	45
Gambar 3.2. Skema konseptual mekanisme ping pong bi bi dengan inhibisi produk untuk masing masing elemen a) trigliserida b) digliserida dan c) monogliserida.....	47
Gambar 3.3. Skema konseptual mekanisme ping pong bi bi tanpa inhibisi produk	47
Gambar 3.4. Inhibisi kompetitif enzim oleh produk	51
Gambar 3.5. Skema konseptual keseluruhan mekanisme ping pong bi bi dengan inhibisi produk.....	51
Gambar 3.6. Diagram alir untuk perhitungan konstanta model	59
Gambar 4.1. <i>Fitting</i> data eksperimen dengan model PPBB pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T= 37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan <i>Porcine pancreatic</i> lipase tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil <i>fitting</i> (—).....	63
Gambar 4.2. <i>Fitting</i> eksperimen dengan model PPBB inhibisi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T= 37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan <i>Porcine pancreatic</i> lipase tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil <i>fitting</i> (—).....	64
Gambar 4.3. <i>Fitting</i> eksperimen dengan model PPBB adsorpsi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T= 37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan <i>Porcine pancreatic</i> lipase tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil <i>fitting</i> (—).....	65

- Gambar 4.4. Perbandingan *fitting* ketiga model pada data tersuspensi. Ping pong bi bi (...), Ping Pong Bi Bi inhibisi (—), Ping Pong Bi Bi adsorpsi (- - -).....66
- Gambar 4.5 . *Fitting* eksperimen dengan model PPBB non-inhibisi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada T= 37⁰C, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic* lipase terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (□, ○), hasil *fitting* (—)..... 71
- Gambar 4.6. *Fitting* eksperimen dengan model PPBB inhibisi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada T= 37⁰C, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic* lipase terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (□, ○), hasil *fitting* (—).....72
- Gambar 4.7. *Fitting* eksperimen dengan model PPBB adsorpsi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada T= 37⁰C, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic* lipase terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (□, ○), hasil *fitting* (—).....73
- Gambar 4.8. Perbandingan *fitting* ketiga model pada data tersuspensi. Ping pong bi bi (...), Ping Pong Bi Bi inhibisi (—), Ping Pong Bi Bi adsorpsi (- - -).....74
- Gambar 4.9. Hasil *Fitting* Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi pada Data Xu ...79

DAFTAR LAMPIRAN

1. Algoritma pada Model Ping Pong Bi Bi88
2. Algoritma pada Model Ping Pong Bi Bi Inhibisi..... 106
3. Algoritma pada Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi..... 114



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan bakar alternatif untuk mesin diesel saat ini merupakan hal yang penting karena semakin berkurangnya persediaan minyak bumi di dunia dan desakan faktor lingkungan akibat emisi pembakaran bahan bakar dari minyak bumi. Apalagi dengan semakin bertambahnya jumlah penduduk dan kemajuan ekonomi yang pesat di beberapa negara, pemakaian bahan bakar akan semakin bertambah dengan semakin menipisnya persediaan minyak bumi. Oleh karena itu, perlu dicari suatu sumber bahan bakar alternatif yang dapat terbarukan dan ramah lingkungan. Salah satu alternatif yang kini sedang dikembangkan adalah biodiesel.

Biodiesel, dibuat dari sumberdaya alam terbarukan seperti minyak tumbuhan dan lemak hewan. Biodiesel dapat terdegradasi secara biologi, tidak beracun, mempunyai emisi yang rendah, dan ramah lingkungan. Struktur dari biodiesel adalah asam lemak ester (metil dan etil ester) yang diperoleh dari proses transesterifikasi trigliserida. Di Indonesia, prospek pengembangan biodiesel sangat potensial. Indonesia merupakan salah satu penghasil minyak sawit dan kelapa terbesar di dunia [1] yang merupakan salah satu bahan mentah dalam pembuatan biodiesel. Teknologi produksi biodiesel pun relatif tidak rumit. Proses industri yang dipilih saat ini adalah produksi biodiesel dengan minyak sawit dan memakai katalis basa atau asam melalui reaksi transesterifikasi [2].

Di sisi lain penggunaan katalis alkali ini mempunyai beberapa kelemahan, diantaranya pemurnian produk dari katalis yang bercampur homogen relatif sulit. Selain itu, katalisnya sendiri bisa ikut bereaksi dengan terjadinya reaksi penyabunan. Reaksi samping yang tidak diinginkan ini juga pada akhirnya membebani proses pemurnian produk dan menurunkan yield biodiesel yang pada akhirnya mengakibatkan biaya produksi yang tinggi. Untuk mengatasi masalah di atas, maka diperlukan katalis yang tidak bercampur homogen dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik menghasilkan produk yang diinginkan tanpa reaksi samping [3].

Penelitian sintesis biodiesel dengan menggunakan enzim lipase sebagai katalis semakin banyak dilakukan. Penggunaan enzim lipase sebagai biokatalis untuk sintesis biodiesel memiliki prospek yang menguntungkan karena dapat memperbaiki kelemahan katalis alkali yaitu tidak bercampur homogen sehingga pemisahannya mudah dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tak diinginkan [3]. Selain kelebihan, penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel masih menyisakan masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol seperti metanol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk [3,4].

Metode baru yang dikembangkan untuk mengatasi masalah tersebut adalah dengan mengubah rute reaksi dari menggunakan alkohol ke rute reaksi yang tidak menggunakan alkohol. Rute reaksi non alkohol bisa dilakukan dengan cara mengganti alkohol dengan alkil asetat yang sama-sama berfungsi sebagai pensuplai gugus alkil [3,4].

Beberapa penelitian telah dilakukan dalam rangka meningkatkan produksi biodiesel dengan biokatalis. Tahun 2002, Shimada dkk. melakukan sintesis biodiesel menggunakan minyak sawit bekas dan Novozym 435 sebagai katalis melalui rute alkohol dengan metanol sebagai pendonor alkil (acyl acceptor) dan diperoleh konversi 90%. Baru tahun 2004, riset sintesis biodiesel melalui rute non alkohol ini dilakukan oleh riset grup dari China dengan hasil dua publikasi internasional. Pada tahun 2004, Xu *et. al.* melakukan studi perbandingan antara sintesis biodiesel melalui rute alkohol dan rute non alkohol menggunakan substrat minyak kedelai dan *Novozym 435* sebagai biokatalis. Diperoleh % yield metil ester mencapai 92%. [5].

Studi kinetika pada sintesis biodiesel sudah banyak dilakukan. Studi kinetika ini umumnya mempelajari kinetika reaksi transesterifikasi (alkoholisis). Kebanyakan studi masih memakai mekanisme orde dua reversibel. Namun, untuk reaksi transesterifikasi dengan biokatalis, beberapa peneliti menyarankan memakai mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan adanya inhibisi kompetitif oleh

alkohol. Model Ping Pong Bi Bi merupakan model yang paling cocok untuk menggambarkan mekanisme reaksi dengan memakai biokatalis.

Studi kinetika untuk reaksi intersterifikasi dengan biokatalis pernah dilakukan, tetapi studi tersebut masih memakai mekanisme orde dua reversibel [4]. Metode Ping Pong Bi Bi untuk interesterifikasi belum pernah dilakukan hingga awal tahun 2009. Model Ping Pong Bi Bi untuk interesterifikasi dengan biokatalis ini berbeda dengan model Ping Pong Bi Bi untuk transesterifikasi dalam hal inhibisi kompetitifnya. Pada transesterifikasi dengan biokatalis, alkohol dilaporkan dapat mendeaktivasi enzim sehingga inhibisi substrat diperhitungkan dalam penyusunan model, sedangkan pada interesterifikasi, tidak terdapat inhibisi oleh substrat. Pada penelitian ini, penyusunan model Ping Pong Bi Bi menyertakan keberadaan inhibisi oleh produk. Biodiesel/ester yang terbentuk diasumsikan dapat menginhibisi enzim secara kompetitif. Sebagai pembanding, disusun juga model yang tidak menyertakan keberadaan inhibisi produk.

Dari penelitian ini akan dihasilkan suatu pemodelan yang nantinya dapat menggambarkan profil konsentrasi dari semua zat yang terlibat (reaktan, produk intermediet, dan produk) pada interesterifikasi biodiesel dengan biokatalis. Selain itu juga didapatkan nilai parameter-parameter kinetik yang berguna dalam memperkirakan tingkat reaksi pada setiap waktu dengan kondisi operasi yang telah ditentukan sebelumnya. Dengan demikian, pengembangan terhadap pemodelan kinetika ini bisa dijadikan sebagai dasar dalam mendesain proses interesterifikasi pada skala yang lebih besar bahkan skala industri.

1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan yang akan dirumuskan dalam penelitian ini adalah pemodelan berbasis Ping Pong Bi Bi untuk sintesis biodiesel dengan biokatalis. Pemodelan yang diajukan terdiri dari tiga jenis berdasarkan asumsi masing-masing. Dari ketiga pemodelan tersebut dicari parameter kinetik yang sesuai yang dapat menggambarkan perilaku tiap komponen pada sintesis biodiesel dengan biokatalis *Porcine pancreatic lipase*. Parameter kinetik yang telah ditentukan kemudian akan dianalisis sensitivitasnya.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan pemodelan kinetika berbasis Ping Pong Bi Bi pada sintesis biodiesel dengan biokatalis *Porcine pancreatic lipase* yang dapat menjelaskan perilaku reaktan dan produk yang terlibat. Dari pemodelan tersebut akan dilakukan simulasi sehingga didapatkan kondisi efisien untuk sintesis biodiesel berkatalis *Porcine pancreatic lipase* yang belum pernah dilakukan secara eksperimen.

1.4 Batasan Masalah

Penelitian ini dibatasi pada sintesis biodiesel rute non alkohol dengan biokatalis *Porcine pancreatic lipase*. Trigliserida yang dipakai berasal dari minyak kelapa sawit dan gugus alkil disediakan oleh metil asetat. Penurunan model kinetika didasarkan pada mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan dan tanpa inhibisi enzim oleh produk. Data yang dipakai untuk *fitting* model merupakan data dari penelitian di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia dan Publikasi Internasional yang menggunakan *Porcine pancreatic lipase* sebagai katalis untuk sintesis biodiesel rute non alkohol.

1.5 Sistematika Penulisan

Susunan penulisan dalam seminar ini adalah sebagai berikut:

Bab I : Pendahuluan

Bab ini menjelaskan tentang latar belakang penelitian, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penelitian

Bab II : Tinjauan Pustaka

Bab ini berisi tentang prinsip dasar ilmu yang berkaitan dengan penelitian yang meliputi tinjauan tentang biodiesel, berbagai cara sintesis biodiesel, dan bahasan tentang kinetika pada sintesis biodiesel.

Bab III: Metodologi Penelitian

Bab ini berisi penjelasan tentang diagram alir penelitian dan penjelasan tiap tahapan dalam diagram alir tersebut.

Bab IV : Hasil dan Pembahasan

Bab ini berisi tentang hasil dari penelitian sesuai alur yang diberikan pada BAB III beserta pembahasan dari masing-masing hasil yang diperoleh

Bab V : Kesimpulan Dan Saran

Bab ini berupa simpulan dari penelitian yang dilakukan dan saran terkait penelitian ini.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Biodiesel

2.1.1 Sejarah Biodiesel

Transesterifikasi minyak nabati yang pertama kali dilakukan pada tahun 1853 oleh dua orang ilmuwan, yaitu E.Duffy dan J. Patrick. Hal ini terjadi sebelum mesin diesel pertama ditemukan. Baru pada tanggal 10 Agustus 1893, di Augsburg, Jerman, Rudolph Diesel mempertunjukkan model mesin diesel penemuannya [7]. Pada world Fair tahun 1898 di Paris, Perancis, Rudolph Diesel memamerkan mesin dieselnnya yang menggunakan bahan bakar dari minyak kacang tanah. Dia mengira bahwa penggunaan bahan bakar biomassa memang masa depan bagi mesin ciptaannya. Namun, pada tahun 1920, mesin diesel diubah supaya dapat menggunakan bahan bakar fosil (*Petrodiesel*) dengan visikositas yang lebih rendah dari biodiesel. Penyebabnya karena pada waktu itu petrodiesel relatif lebih murah dari pada biodiesel.

2.1.2 Definisi Biodiesel

Biodiesel (*fatty acid methyl esthers*) adalah *cleaner-burner diesel replacement fuel* yang terbuat dari bahan-bahan alami dari sumber terbarukan seperti minyak makan dan lemak hewan. Seperti halnya solar dan minyak bumi, biodiesel merupakan bahan bakar mesin diesel [8].

Biodiesel memiliki gugus asam lemak di satu sisi dan gugus alkil pada sisi yang lainnya. Gugus alkil harus merupakan rantai alkil pendek seperti methyl, atau ethyl. Umumnya pada sintesis biodiesel digunakan pendonor methyl sehingga gugus alkil yang terdapat dalam biodiesel merupakan gugus methyl.

Biodiesel dapat disintesis dari lemak hewani maupun minyak nabati melalui proses transesterifikasi. Beberapa minyak nabati yang sudah dan dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel yaitu minyak kelapa sawit,

minyak kelapa, minyak kedelai (*soybean*), minyak *rapesad* (*canola*), dan minyak bunga matahari (*sunflower*).

Penggunaan Biodiesel dapat dilakukan dalam keadaan murni atau sebagai campuran dengan petroleum diesel berdasarkan kebutuhan mesin. Dalam industri umumnya dicantumkan label B20 untuk bahan bakar campuran 20% biodiesel dan 80% petroleum diesel. Campuran antara 20% biodiesel dengan minyak bumi dapat digunakan untuk hampir semua mesin diesel baik transportasi maupun industri dan cocok dengan alat penyimpanan dan distribusi solar minyak bumi. Campuran yang lebih tinggi kadarnya, sampai biodiesel murni (100% biodiesel atau B100) dapat digunakan untuk banyak mesin diesel buatan mulai tahun 1994 dengan sedikit modifikasi [8].

Penggunaan biodiesel pada mesin diesel dapat mengurangi emisi hidrokarbon tak terbakar, karbon monoksida (CO), sulfat, hidrokarbon polisiklis aromatik, nitrat hidrokarbon polisiklis aromatik dan partikel padatan. Reduksi ini akan semakin tinggi dengan persentase biodiesel yang semakin tinggi. Reduksi terbaik adalah pada penggunaan biodiesel murni atau B 100. Penggunaan biodiesel akan menurunkan fraksi karbon dari partikel padatan karena dalam biodiesel telah terdapat atom oksigen yang mendukung terjadinya oksidasi sempurna karbon monoksida menjadi karbon dioksida (CO₂). Penggunaan biodiesel juga menurunkan fraksi sulfat karena biodiesel hanya mengandung sulfur lebih sedikit, kurang dari 24 ppm belerang. Biodiesel dapat dibuat dari destilat asam lemak minyak sawit dengan proses transesterifikasi saja maupun proses pretreatment terhadap minyak dan asam lemak terlebih dahulu. Sekitar 55% dari biodiesel industri dapat menggunakan destilat asam lemak minyak sawit. Sebagian lainnya hanya menggunakan minyak nabati. Pemakaian minyak nabati yang diperkirakan akan semakin banyak adalah jenis minyak kedelai, minyak kacang dan minyak kelapa sawit.

Campuran biodiesel dengan minyak diesel dapat memperbaiki angka setana, sifat pelumasan dan emisi gas buang yang dihasilkan oleh minyak diesel serta menghasilkan performa mesin yang sama tanpa membutuhkan modifikasi pada mesin diesel dan mempunyai titik nyala (*flash point*) yang lebih tinggi.

Keuntungan lain dari penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar adalah sifatnya yang dapat diuraikan secara biologis (*biodegradable*), tidak beracun (*non-toxic*) dan tidak mengandung senyawa sulfur dan aromatik (karsinogenik) sehingga tidak mengandung emisi gas buang yang berbahaya bagi kesehatan.

Produk biodiesel (metil ester) harus memenuhi persyaratan atau spesifikasi yang sudah ditetapkan oleh suatu negara untuk dapat dipakai sebagai bahan bakar setara solar. Amerika Serikat mempunyai spesifikasi berdasarkan standar ASTM D 6751-02, dan Eropa berdasarkan EDIN 51606 dan juga Indonesia mempunyai Standar Nasional Indonesia (SNI). Spesifikasi yang sudah ditetapkan berdasarkan standar tersebut disajikan pada Tabel 1 untuk menjamin konsistensi kualitas biodiesel untuk memenuhi spesifikasi tergantung pada kondisi proses pengolahan dan pemurnian produk setelah produksi.

Tabel 2.1. Spesifikasi Biodiesel Menurut ASTM (USA), EDIN (Eropa) dan SNI (Indonesia) [9,10,11]

Karakteristik	ASTM D-6751	EDIN 51606	SNI
Density @ 15 ⁰ C	0.875 – 0.9 g/mL	0.875 – 0.9 g/mL	0.85 – 0.89 g/mL
Viscosity @ 40 ⁰ C	1.9 – 6.0 mm ² /sec	3.5 – 5.0 mm ² /sec	2.3 -6.0 mm ² /sec
Flashpoint	130 ⁰ C	110 ⁰ C	100 ⁰ C
Water & Sediment	0.050 max % vol	0.030 max % vol	0.050 max % vol
Acid Number	0.8	0.5	0.8
Free Glycerin	0.02	0.02	0.02 max
Total Glycerin	0.24	0.25	0.24 max
Cetane	47 min	49 min	51 min
Carbon Residue	0.05% max	0.05% max	0.05 % max
Cloud Point	Tidak terdefinisi	- 20 ⁰ C	18 ⁰ C max

Biodiesel memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan bahan bakar konvensional antara lain berupa sifatnya yang dapat diperbaharui dan tidak beracun sehingga merupakan alternatif potensial dalam mengatasi permasalahan keterbatasan sumber energi yang berasal dari fosil. Dengan memproduksi biodiesel, negara pengimpor minyak seperti Indonesia memiliki peluang untuk mengurangi impor di tengah tingginya harga minyak mentah dewasa ini. Keuntungan lain adalah sifatnya yang lebih ramah lingkungan dibanding dengan bahan bakar fosil. Biodiesel dapat mereduksi emisi gas berbahaya seperti karbon monoksida (CO), ozon (O₂), nitrogen oksida (NO_x), sulfur oksida (SO_x) dan hidrokarbon reaktif lainnya.

Tabel 2.2. Karakteristik Biodiesel [9]

Gravitasi spesifik (gr/mL)	0,87 – 0,89
Viskositas kinematik (mm ² /s) @ 40°C	3,7 – 5,8
Angka setana	46 – 70
Nilai pemanasan tertinggi (btu/lb)	16928 – 17996
Sulfur, wt%	0,0 – 0,0024
Titik asap (<i>Cloud point</i>) °C	-11 – 16
Titik tuang (<i>Pour point</i>) °C	-15 – 13
Angka iodine	60 – 135
Nilai pemanasan terendah (Btu/lb)	15700 – 16735

2.2. *Porcine Pancreatic Lipase*

Porcine pancreatic lipase adalah enzim yang tersebar yang mengkatalisis hidrolisis lemak dan minyak. Aktivasi lipase terjadi dipermukaan air-lemak, yang merupakan karakteristik struktural yang unik dari kelas enzim ini. *Porcine pancreatic lipase* telah dimurnikan dari porcine pankreas dari prosedur yang

diadaptasi oleh *Verger et al.* Porcine pancreatic dipisahkan dari lipid dan enzim proteolytic dengan menggunakan diisopropyl fluorophosphat yang diperlukan untuk mencegah ketidakstabilan lipase di dalam langkah-langkah pemurnian selanjutnya [12].

Porcine pancreatic lipase termasuk dalam ester hidrolase, memiliki kecenderungan menghidrolisis trigliserida dalam emulsi, dalam misel dan dalam film monomolekular. Sejak porcine pancreatic menunjukkan kinerja dapat mengkatalisis lipid, karena memiliki permukaan adsorpsi, permukaan aktivasi dan permukaan katalisis, studi tentang penggunaan enzim *Porcine pancreatic lipase* sebagai biokatalis berkembang dengan pesat. Perilaku enzim tersebut pada substrat dapat menyebabkan sistem enzimatik dapat digunakan untuk studi interaksi lipid dan protein sebagai enzim kompleks pada lingkungan yang lebih kompleks. Persyaratan untuk studi enzim *Porcine pancreatic lipase* seperti interaksi pada preparasi penentuan komposisi dari lipase, karakteristik kimia dari *Porcine pancreatic lipase* sebagai glikoprotein yang mengandung manosa dan glukosamin [12].

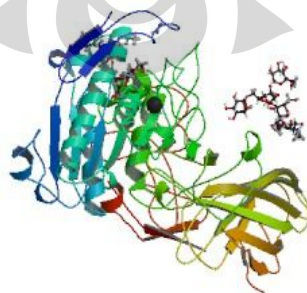
Porcine pancreatic lipase adalah suatu enzim yang dapat larut dalam air. *Porcine pancreatic lipase* (triacylglycerol acyl hydrolase) adalah suatu glycoprotein yang berfungsi sebagai kunci dalam mengabsorpsi lemak dengan menghidrolisis trigliserida ke dalam digliserida dan kemudian ke dalam monoglycerida dan asam lemak bebas [12].

Sejauh ini struktur kimia enzim dari *Porcine pancreatic lipase* telah ditemukan berisi rantai tunggal M, sekitar 50.000. Rantai ini berisi empat methionine residu dan menghasilkan lima peptida. Peptida ini telah dimurnikan dan diurutkan. Hasil penelitian dari *J.D. Bianchetta* tentang Porcine Pancreatic Lipase melaporkan bahwa pada tiga peptida cyanogen bromida yang pertama terbentuk berisi adalah CNI, CNII, CNIII termasuk 234 asam amino dari jumlah total yang terdiri sekitar 460 untuk keseluruhan rantai dan *Porcine pancreatic lipase* juga berisi dua kelompok *sulphydryl* dimana kelompok ini tidak termasuk dalam kelompok *active site* dari *Porcine pancreatic lipase* dan senyawa non esensial tyrosine yang bereaksi dengan diisopropyl-phosphorofluorida [12].

Pemecahan menjadi kepingan CN peptides dilakukan oleh trypsin (setelah dilakukan treatment dengan citraconylation atau 1,2-cyclohexanedione), chymotrypsin dan Staphylococcus aureus protease eksternal. Hidrolisis [dari;ttg] material oleh pepsin dan thermolysin, yang dilakukan dalam rangka menentukan posisi rangkaian S-S, yang bermanfaat untuk menyediakan peptida yang masuk. Separuh dari lipase berikatan dengan Asn-166 [12].

Kelas taksonomi lengkapnya sebagai berikut.

<i>Fold</i>	: <i>Lipase</i>
<i>Super Family</i>	: <i>Lipase</i>
<i>Class</i>	: <i>All beta protein</i>
<i>Family</i>	: <i>Colipase-binding domain</i>
<i>Domain</i>	: <i>Pancreatic lipase C-terminal domain</i>
<i>Species</i>	: <i>Pig</i>
<i>Architecture</i>	: <i>3 – layer (aba) sandwich</i>
<i>Molecular fuction</i>	: <i>Catalytic activity</i>
	: <i>Triacylglycerol lipase activity</i>
	: <i>hydrolase activity</i>
<i>Biological proses</i>	: <i>Lipid metabolic proses</i>



Gambar 2.1.2 *Porcine pancreatic lipase* [12]

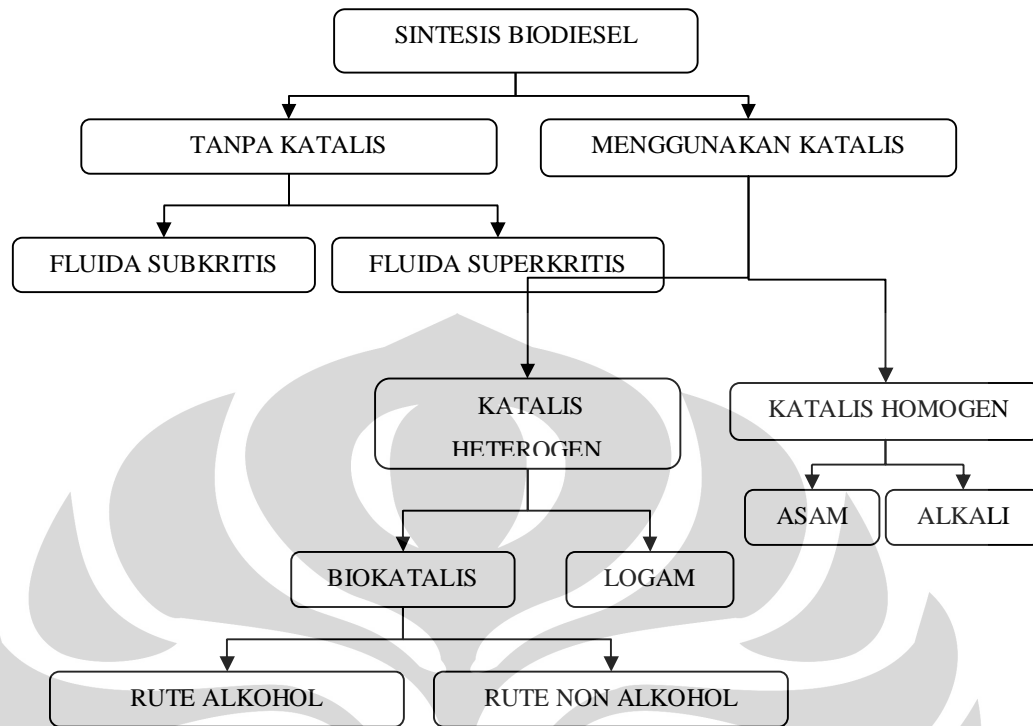
Porcine pancreatic lipase memiliki molekul yang berfungsi sebagai aktifator, seperti yang tertulis di dalam klasifikasi taksonomi yang ada, proses biologi pada porcine pancreatic lipase untuk memecah lipid dan untuk proses metabolik lipid. Karena sifatnya inilah *Porcine pancreatic lipase* dikembangkan untuk digunakan sebagai biokatalis untuk produksi biodiesel. Selain digunakan untuk biokatalis, enzim pancreatic juga banyak digunakan dalam dunia kedokteran dan juga dikembangkan sebagai suplemen. Menurut Verger et al *Porcine pancreatic lipase* memiliki molecular weight 45.000 – 50.000, dan memiliki kode enzim EC.3.1.1.3. Enzim *Porcine pancreatic lipase* powder dapat disimpan selama 3 tahun tanpa mengalami kerusakan dengan suhu penyimpanan -20°C dan memiliki sinonim dengan nama triacylglycerol acylhydrolase, atau triacylglycerol lipase [12].

Lipase dikenal mengadsorpsi pertama kali terhadap gugus hidrofobik seperti yang ada dalam substrat trigliserida, sebaliknya lipase tidak akan bisa mengadsorpsi ke dalam molekul yang memiliki gugus hidrofilik atau gugus hidrofilik yang terbentuk karena akumulasi molekul amfipatik [12].

2.3. Sintesis Biodiesel

Metode konvensional yang biasa dilakukan untuk sintesis biodiesel adalah transesterifikasi trigliserida menggunakan katalis alkali. Banyaknya kelemahan yang ditimbulkan oleh metode ini mendorong para peneliti melakukan penelitian guna mengatasi kelemahan-kelemahan yang ditimbulkan. Riset-riset tersebut menghasilkan metode sintesis dengan penggunaan berbagai macam katalis atau metode sintesis tanpa katalis dengan berbagai kondisi operasi.

Secara umum metode yang mungkin dilakukan untuk mensintesis biodiesel terdiri dari dua kelompok besar yaitu sintesis biodiesel tanpa menggunakan katalis dan sintesis biodiesel dengan menggunakan katalis. Penggunaan katalis dalam sintesis biodiesel terbagi ke dalam dua golongan yaitu penggunaan katalis yang terlarut sempurna dengan produk (katalis homogen) dan katalis yang bercampur tanpa terlarut di dalam produk (katalis heterogen).



Gambar 2.2. Metode Sintesis Biodiesel

Dalam sub-bab ini akan dijelaskan berbagai perkembangan penelitian mengenai metode yang mungkin dilakukan untuk mensintesis biodiesel beserta kekurangan dan keunggulan pada masing-masing metode.

2.3.1. Tanpa Katalis

2.3.1.1. Tanpa katalis kondisi subkritis

Sintesis biodiesel tanpa menggunakan katalis pernah dilakukan dengan menggunakan reactor *glass capillary tube* tanpa penggunaan katalis [13]. Pada penelitian tersebut suhu operasi divariasikan antara 120, 150 dan 180⁰ C, rasio stokiometrik minyak:methanol divariasikan antara 1:3, 1:6 dan 1:12. Penelitian tersebut juga memvariasikan jenis alkohol yang digunakan sebagai penyuplai alkil.

Hasil peneltian menunjukkan bahwa semakin panjang rantai alkil pada alkohol akan menyebabkan berkurangnya reaktivitas sistem sehingga menurunkan nilai konversi. Peningkatan temperatur operasi juga berpengaruh pada

peningkatan kandungan biodiesel dalam produk sementara peningkatan rasio stokiometrik dari alkohol tidak berpengaruh secara signifikan pada kandungan biodiesel yang terbentuk.

Metode sintesis biodiesel tanpa menggunakan katalis pada percobaan tersebut dilaporkan berlangsung selama 32 jam dengan *yield* biodiesel maksimum 12% pada rasio trigliserida : methanol sebesar 1:12 dan suhu 180⁰ C. [13]

Penelitian sintesis biodiesel tanpa katalis juga pernah dilakukan dengan menggunakan jenis reaktor yang berbeda dengan bahan logam 316-Stainless steel. Penggunaan reaktor ini meningkatkan *yield* biodiesel hingga 18% pada kondisi operasi yang sama. Dari penelitian tersebut maka diketahui bahwa permukaan logam pada reaktor mampu mengkatalisis reaksi pembentukan biodiesel.

Waktu reaksi yang panjang serta nilai konversi yang kecil menjadi salah satu kekurangan metode ini. Namun demikian dengan konversi dibawah 20% mengakibatkan proses separasi produk menjadi sangat mudah karena methanol berlebih di produk berada pada fasa liquid yang terpisah dari minyak.. Pada kondisi konversi diatas 20% monogliserida dan digliserida akan larut dalam methanol membentuk fasa yang homogen [13].

2.3.1.2 Fluida Superkritis

Penelitian tentang sintesis biodiesel tanpa menggunakan katalis melalui penggunaan methanol superkritis dalam reaktor batch dilakukan untuk mengatasi kelemahan penggunaan katalis asam maupun basa yang umum dilakukan memakan waktu yang cukup panjang serta sulitnya pemurnian produk yang dihasilkan akibat pencampuran homogen antara katalis dengan produk [14].

Reaksi dengan menggunakan fluida superkritis tersebut berlangsung dengan pemanasan awal metanol hingga berada pada fase superkritis pada suhu 300-400⁰C dalam tekanan 45-65 MPa. Metanol dibuat sangat berlebih dengan rasio molar antara minyak : methanol sebesar 1:42. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa kondisi terbaik adalah pada suhu methanol sebesar 350⁰C.

Peningkatan suhu diatas suhu optimum mengakibatkan penurunan yield biodiesel [14]

Penggunaan metanol dalam fase superkritis ini mampu menghasilkan yield yang tidak jauh berbeda dengan penggunaan katalis basa dengan waktu reaksi yang jauh lebih cepat yaitu antara 120-240 detik [14].

Keunggulan dari proses ini adalah waktu reaksi yang relatif jauh lebih cepat dari metode lainnya. Pemurnian produk juga cenderung mudah karena hanya dilakukan untuk memisahkan biodiesel dan methanol berlebih. Lebih dari itu penggunaan methanol superkritis tidak hanya dapat digunakan untuk sintesis biodiesel dengan reaktan berupa trigliserida tetapi juga mampu mensintesis asam lemak bebas menjadi biodiesel [15].

Penelitian kemudian kembali dilakukan dengan mengkombinasikan proses metil-esterifikasi dalam methanol fase superkritis dengan reaksi hidrolisis dalam air fase subkritis [16]. Proses ini terbagi atas dua tahapan yakni hidrolisis trigliserida dengan air menjadi asam lemak bebas dan kemudian proses metil-esterifikasi dengan methanol superkritis menjadi biodiesel. Produk yang dihasilkan dari proses ini meningkat dengan kandungan monogliserida yang lebih kecil daripada proses dengan satu tahapan.

Metode fluida superkritis memiliki kelemahan berupa sulitnya mengontrol kondisi operasi akibat suhu dan tekanan yang tinggi serta mahalnya peralatan yang diperlukan untuk melakukan proses dalam skala industri.

2.3.2. Katalis Homogen

2.3.2.1. Katalis Asam

Penggunaan katalis asam pada produksi biodiesel biasa menggunakan asam sulfat sebagai katalis atau ada pula yang menggunakan asam sulfonat, asam fosforat, asam klorat. atau asam organik Reaksi ini menghasilkan yield biodiesel yang sangat tinggi dalam waktu reaksi yang cukup lambat selama lebih dari satu hari.

Fredman dan Pryde mampu menghasilkan proses dengan konversi 99% pada rasio minyak:alcohol 30:1 menggunakan asam sulfat 1% mol. Proses tersebut membutuhkan waktu reaksi selama 50 jam dan suhu 65°C untuk penggunaan methanol, waktu reaksi 3 jam dan suhu 117°C untuk penggunaan butanol, dan waktu reaksi 18 jam dan 78°C untuk penggunaan ethanol [17].

Penambahan konsentrasi alcohol dapat meningkatkan yield biodiesel, namun alcohol berlebih menyebabkan gliserol yang dihasilkan akan sulit *direcovery* karena gliserol terlarut homogen dalam alcohol.

Katalis asam sangat efektif digunakan digunakan untuk proses dengan reaktan yang memiliki kandungan asam lemak bebas dan air cukup tinggi [17].

2.2.2.2 Katalis Basa

Sintesis biodiesel dengan menggunakan katalis basa merupakan proses yang umum dilakukan dalam sintesis biodiesel. Pada metode ini digunakan kalium oksida (KOH) atau natrium oksida (NaOH) sebagai katalis. Reaksi merupakan reaksi transesterifikasi dengan menggunakan methanol sebagai reaktan. Kendatipun jenis alcohol lain dapat digunakan untuk mensintesis biodiesel, methanol dipilih karena sifatnya yang tidak beracun. [18].

Rasio molar antara minyak:alcohol dapat divariasikan antara 1:1 hingga 1:6. Diketahui bahwa rasio molar 1:6 memberikan hasil yang terbaik dibandingkan lainnya. Konsentrasi katalis umumnya digunakan 0.5-1% massa [19]. Namun Ma pada tahun 1999 mempublikasikan hasil penelitiannya pada konsentrasi katalis sebesar 0.0005 % sampai 0.35% massa [7].

Reaksi ini umumnya berlangsung dalam rentang suhu sekitar $25 - 120^{\circ}\text{C}$ tergantung jenis katalis yang digunakan. Namun untuk katalis NaOH kondisi optimum berada pada suhu sekitar 60°C .

Proses ini dipilih karena tidak menimbulkan korosi layaknya katalis asam, waktu reaksi yang relatif singkat yaitu sekitar 120 menit, biaya operasi yang murah serta konversi biodiesel yang cukup tinggi.

Keterbatasan dari proses ini adalah pemurnian produk biodiesel dari katalis yang digunakan dan proses recovery glycerol yang sulit. Kelemahan lain yang juga dominan dari proses ini adalah terbentuknya reaksi samping berupa reaksi penyabunan antara asam lemak bebas dengan katalis pada konsentrasi air yang cukup tinggi sehingga kehadiran air sangat dihindari [20]. Apabila reaksi penyabunan ini terjadi maka sangat sulit untuk memurnikan produk yang diindinkan dari produk sampingnya sehingga membutuhkan biaya yang tinggi [18].

Umumnya terdapat 2% massa asam lemak bebas dalam minyak. Dengan kandungan sebesar ini reaksi penyabunan sangat mungkin terjadi sehingga Lepper dan Friesenhagen mengusulkan proses perlakuan awal esterfikasi asam lemak bebas dengan alcohol menggunakan asam sulfat kemudian dilanjutkan dengan proses alkali biasa [20].

Perkembangan metode ini mengarah pada pengkombinasian proses yang sudah ada dengan penggunaan *ultrasonic mixing* [21] pada reaksi transesterifikasi biodiesel. Penggunaan *ultrasonic mixing* tersebut dilaporkan mampu mempersingkat waktu reaksi menjadi 15 menit dengan yield biodiesel sebesar 99,4% kondisi operasi yang sama.

2.3.3. Katalis Heterogen

2.3.3.1 Katalis Logam

Penelaahan lebih lanjut untuk meminimalisir kesulitan penggunaan katalis homogen dalam tahap purifikasi menimbulkan penelitian tentang katalis heterogen dimana proses purifikasi relatif lebih mudah [22]. Selain proses purifikasi yang lebih mudah, penggunaan katalis heterogen pun mampu memberikan kualitas ester dan gliserol yang lebih tinggi [23]. Salah satu keuntungan katalis heterogen adalah dapat bersifat asam atau basa sehingga dapat digunakan dalam berbagai bahan minyak yang digunakan.

Penggunaan katalis $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang mengandung 20% berat Na dan 20% berat NaOH menunjukkan aktivitas yang tinggi dari transesterifikasi minyak kacang kedelai dan konversi lebih dari 90% dengan rasio molar metanol

terhadap air 9:1, temperatur 60°C dan waktu reaksi dua jam dengan bantuan n-hexana sebagai cosolven n-heksana [24].

Hal yang sama terjadi pada katalis $\text{K/KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dimana dengan jumlah 20% berat KOH dan 7,5% logam kalium yang digunakan pada transesterifikasi minyak rapeseed. Yield maximum biodiesel adalah 84,25% setelah 60 menit dengan 4% berat katalis dan rasio molar metanol dengan minyak *rapeseed* adalah 9:1 pada temperatur 60°C [24].

Zn/I_2 juga diinvestigasi sebagai katalis untuk transesterifikasi minyak kacang kedelai. Rasio molar metanol 42:1,5% berat katalis, dan waktu reaksi 26 jam dengan konversi 96% maka transesterifikasi dengan katalis ini dapat tercapai. Katalis Zn/I_2 bersifat sensitif terhadap kelembapan dan asam lemak bebas sehingga diperlukan tahap pencegahan dimana kelembapan dan asam dari sistem perlu dikeluarkan. Logam alkali tanah dan ZnO_2 diteliti dan dapat menghasilkan hasil yang efektif dalam tahap alkoholisis ester [24].

Penelitian kemudian mengarah pada penggunaan multifasa katalitik untuk alkoholisis dari minyak nabati. Hasil penelitian mereka menghasilkan immobilisasi kompleks $\text{Sn (3-hidroksi-2-metil-4-pirona)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tidak efektif dalam mengkonversi minyak nabati menjadi biodiesel. Lebih jauh lagi, kompleks katalis kehilangan hampir seluruh aktivitasnya setelah empat kali *recycle*.

Hasil yang sama dicapai Xie *et. al.* menggunakan alumina yang memuat kalium sebagai katalis basa padatan. Katalis memuat KNO_3 dari berbagai jumlah (15-45% berat) Al_2O_3 . Hasil yang diperoleh menunjukkan pengapuran yang penting untuk aktivitas katalis dan katalis menjadi optimum dengan 35% berat KNO_3 memuat Al_2O_3 dan setelah pengapuran pada suhu 773°K untuk lima jam. Penggunaan 6,5% katalis ini dengan rasio molar alkohol terhadap air adalah 15:1 dan waktu reaksi tujuh jam dengan konversi tertinggi yang dapat tercapai adalah 87% [24].

Aktivitas katalis CaO dalam transesterifikasi minyak biji bunga matahari dengan metanol diteliti Grandos *et. al* dan menunjukkan katalis dapat digunakan

kembali untuk beberapa kali penggunaan tanpa deaktivasi yang signifikan (dari 94% berat yield FAME menjadi 81% berat). Pembelajaran lebih lanjut mengindikasikan maksimum yield dari reaksi FAME adalah 94% berat pada 60°C dan setelah 90 menit reaksi berlangsung. Kawashima et.al melaporkan bahwa calcium yang CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 , and CaO-CeO_2 mempunyai aktivitas yang tinggi dalam konversi minyak rapeseed menjadi biodiesel. Penelitian ini menghasilkan konversi yang tinggi sebesar 79-92% metil ester yang didapat dari rasio molar metanol terhadap minyak sebesar 6:1 pada suhu 60°C dalam 10 jam [24].

Penelitian yang dilakukan mengindikasikan dalam satu tahun 88 ton NaOH diperlukan untuk 8000 ton produksi biodiesel [25]. Simulasi yang dilakukan oleh Dossin *et. al.* menunjukkan kebutuhan MgO hanya 5,7 ton untuk 100.000 ton produksi biodiesel [24].

Salah satu manfaat katalis heterogen adalah jumlah katalis yang jauh lebih sedikit untuk mengkonversi minyak menjadi biodiesel. Akan tetapi, biaya produksi yang tinggi dan preparasi yang rumit menghambat penggunaan katalis ini dalam produksi biodiesel secara komersial.

2.3.3.2 Biokatalis

Penggunaan lipase sebagai biokatalis telah lama dilakukan seperti dalam hidrolisis gliserol, alkoholisis dan acidolysis. Penggunaan biokatalis ini ternyata juga bisa digunakan untuk reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel.

Kelebihan penggunaan lipase sebagai biokatalis adalah lebih ramah lingkungan daripada katalis lain karena bersifat *biodegradable* dan *biocompatible* [26]. Keuntungan penggunaan lipase sebagai katalis adalah sebagai berikut:

- Kemudahan regenerasinya dan penggunaan kembali katalis terimmobilisasi dalam produk akhir.
- Biokatalis juga mampu mengarahkan reaksi kearah yang lebih spesifik menuju produk yang diinginkan [5].

- Menghasilkan yield yang tinggi dari katalis lainnya. Proses separasi produk lebih mudah daripada katalis lainnya [18].

Kondisi operasi pada sintesis biodiesel menggunakan biokatalis umumnya dilangsungkan pada suhu 30-50⁰ C dengan waktu reaksi selama 50 jam. Operasi dalam suhu tinggi dapat menyebabkan enzim mengalami kerusakan sehingga mengurangi kemampuan enzim untuk mengkatalis biodiesel [27].

Penggunaan biokatalis pada sintesis biodiesel dalam skala komersial tersendat pada harga enzim yang relatif mahal. Belakangan diketahui bahwa lingkungan beralkohol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan menyebabkan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk [4]. Untuk meningkatkan stabilitas biokatalis digunakan tiga tahap proses methanolisis. Namun proses ini juga memiliki kelemahan karena gliserol yang dihasilkan sebagai produk samping dapat terabsorpsi ke dalam lipase sehingga mengakibatkan menurunnya aktivitas biokatalis [28].

Peneliti dari China pada tahun 2003 melakukan penggantian alkohol yang biasa digunakan sebagai penyuplai gugus alkil pada biodiesel dengan gugus alkil asetat guna menghindari terjadinya deaktivasi lipase oleh lingkungan beralkohol. [30]. Penelitian tersebut menunjukkan bahwa alkil asetat tidak mempengaruhi aktivitas lipase pada proses sintesis biodiesel. Dari penelitian ini diperoleh yield biodiesel yang cukup tinggi yaitu 92% dengan rasio molar minyak kedelai: metil asetat 1:12 selama 50 jam menggunakan 4% *Candida antarctica* lipase sebagai biokatalis [30].

Pada tahun 2005 dilakukan juga penelitian tentang reaksi transesterifikasi dari penggantian etanol dengan menggunakan katalis lipase. Dari penelitian tersebut juga dilakukan studi tentang model kinetika dan molekuler dari reaksi transesterifikasi etil asetat dan etanol yang diganti dengan *Porcine pancreatic lipase* dan *Candida cylindracea* lipase [30]. Dan disamping itu juga pada penelitian ini dilakukan juga studi tentang kinetika model dari inhibisi kompetitif dari suatu produk.

Sintesis biodiesel tanpa menggunakan alkohol sebagai penyuplai gugus methyl lebih lanjut dikenal sebagai sintesis biodiesel rute non alkohol.

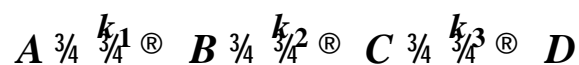
Penelitian rute non alkohol ini kemudian dilanjutkan dengan memvariasikan jenis minyak penyuplai trigliserida yaitu antara *Jatropha curcas* (jatropha), *Pongamia pinnata* (karanj) dan *Helianthus annuus* (sunflower) dengan menggunakan biokatalis *Novozym-435*. Maksimum yield metil ester yang didapat 91.3%, 90% dan 92.7% dengan rasio mol etil acetat/ minyak 11:1 reaksi selama 12 jam pada suhu 50⁰ C (Modi et al, 2007).

Didalam negeri, penelitian mengenai sintesis biodiesel dilakukan dengan memvariasikan jenis enzim dalam katalis terimmobilisasi menggunakan minyak kelapa sawit sebagai substrat. Hasil penelitian menunjukkan *Candida rugosa* lipase, *Novozym 435* dan *Porcine pancreatic lipase* mampu menghasilkan yield biodiesel berturut-turut 80.6%, 62.6% dan 45.5 % pada suhu 37%, rasio molar minyak sawit:metil asetat adalah 1:12 dan konsentrasi katalis sebesar 4% substrat. [33].

2.4. Kinetika Reaksi Sintesis Biodiesel

2.4.1. Mekanisme Stoikiometri

Reaksi irreversibel dapat didefinisikan sebagai reaksi yang berjalan satu arah saja, dimulai dengan reaktan awal kemudian menghasilkan zat intermediet atau produk akhir. Reaksi bertingkat dapat dipandang sebagai reaksi irreversibel yang berjalan secara berurutan. Reaksi bertingkat dapat diklasifikasikan ke dalam 2 jenis yaitu yang berorde satu dan gabungan orde satu serta orde dua. Reaksi bertingkat berorde satu merupakan jenis yang paling sederhana. Skema reaksi bertingkat orde satu dengan yang terdiri atas dua tahapan reaksi ditunjukkan oleh gambar 2.3 di bawah.



Gambar 2.3. Reaksi berseri dengan tiga tahapan

Dalam kasus ini, A adalah reaktan, B dan C disebut sebagai zat intermediet dan D adalah produk. Konstanta laju reaksi elementer disimbolkan dalam k_1 , k_2 , dan k_3 . Mekanisme di atas dapat dituliskan dalam persamaan laju berikut

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.2)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - k_3 C_C \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C \quad (2.4)$$

Ketiga persamaan di atas menggambarkan perubahan konsentrasi reaktan A, zat intermediet B dan C serta produk D terhadap waktu. Persamaan (2.1) dapat langsung diintegrasikan untuk mendapatkan

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (2.5)$$

Sedangkan konsentrasi B diperoleh dari persamaan (2.2) dengan mensubstitusikan nilai konsentrasi A yang telah diturunkan sebelumnya pada persamaan (2.5)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) - k_2 C_B \quad (2.6)$$

yang dapat ditulis ulang sebagai

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (2.7)$$

Persamaan (2.7) merupakan persamaan diferensial linear orde satu dengan bentuk $\frac{dy}{dx} + Py = Q$ yang diselesaikan dengan mengalikan persamaan diferensial

tersebut dengan faktor integrasi $m = e^{\int P dx}$ untuk menghasilkan solusi

$y = \frac{\int Q dx}{m}$. Dalam kasus ini solusi tersebut adalah:

$$m = e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t}$$

$$C_B = \frac{\int k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t} dt}{e^{k_2 t}}$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0} \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t} dt}{e^{k_2 t}}$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + C_{B0} \exp(-k_2 t) \quad (2.8)$$

Suku pertama di sebelah kanan dari persamaan (2.8) menggambarkan jumlah B yang dihasilkan dari A, sementara suku kedua memberikan B yang diperoleh jika ia hadir pada awal reaksi. Jika konsentrasi B pada awal reaksi adalah nol, maka persamaan (2.8) berkurang menjadi

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (2.9)$$

Jika kita substitusikan persamaan (2.9) ini ke dalam persamaan (2.3) maka akan diperoleh

$$\frac{dC_C}{dt} + k_3 C_C = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (2.10)$$

Dan dengan menerapkan teknik integrasi yang sama seperti sebelumnya, dapat dicari nilai konsentrasi C yaitu

$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} \exp(-k_2 t) + \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \exp(-k_3 t) \quad (2.11)$$

Untuk menentukan konsentrasi D bisa diperoleh dari neraca massa reaksi

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C + C_D \quad (2.12)$$

Sehingga

$$C_D = C_{A0} - (C_A + C_B + C_C) \quad (2.13)$$

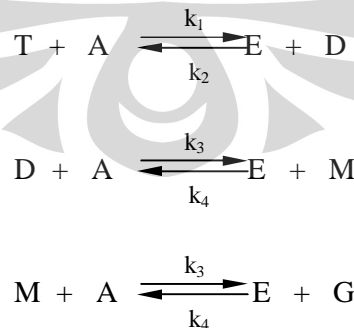
Kinetika orde satu seperti ini memenuhi jika dipakai alkohol yang sangat berlebih. Untuk pemakaian alkohol sedikit berlebih, dipakai mekanisme reaksi orde dua yang dikombinasikan dengan reaksi shunt [33].

Mekanisme reversibel orde dua juga bisa dipakai [34]. Stoikiometri reaksi memerlukan 3 mol metanol (A) dan 1 mol trigliserida (T) untuk menghasilkan 3 mol FAME (E) dan 1 mol gliserol (G). Persamaan reaksinya sebagai berikut:



Gambar 2.4. Mekanisme sintesis biodiesel reversibel

Pada proses ini terdapat tiga reaksi reversibel berurutan dimana tiap mol metil ester dihasilkan tiap tahap, dan produk intermediet berupa monogliserida dan digliserida. Urutan reaksinya adalah sebagai berikut:



Gambar 2.5. Tahapan sintesis biodiesel reversibel

Pada gambar di atas, k_1 , k_3 , dan k_5 merupakan konstanta reaksi maju, sedangkan k_2 , k_4 , dan k_6 adalah konstanta reaksi balik. Pada metanolisis ini,

terdapat dua lapisan yang saling tidak bercampur. Dengan demikian, perpindahan massa lebih dominan mengontrol kinetika reaksi pada permulaan. Namun, segera setelah metil ester dihasilkan pada sistem reaksi, zat ini menjadi cosolvent yang melarutkan metanol dan minyak tumbuhan sehingga hanya terdapat satu lapisan saja dan reaksi kimia yang mengontrol kinetika.

Jika NaOH dipakai sebagai katalis, akan dihasilkan juga sabun natrium melewati dua reaksi samping, yaitu netralisasi asam lemak bebas dan saponifikasi trigliserida.

Untuk studi kinetik, pada reaksi ini diasumsikan sebagai berikut:

- Kontrol transfer massa diabaikan karena pemakaian pengaduk berkecepatan tinggi sehingga reaksi kimia yang mengontrol kinetika pada tahap awal.
- Proporsi asam lemak bebas diabaikan karena minyak tumbuhan dimurnikan dahulu dan kemudian netralisasi asam lemak bebas tidak berpengaruh signifikan.
- Reaksi saponifikasi juga dianggap tidak berpengaruh signifikan.

Reaksi ini juga dapat dianggap sebagai sebagai reaksi pseudo homogen berkatalis. Oleh karena itu, laju reaksi dapat digambarkan sebagai penjumlahan laju dari reaksi tanpa katalis dan berkatalis. Ketiga tahap reaksi reversibel di atas juga dianggap sebagai reaksi elementer sehingga mengikuti reaksi kinetik orde dua. Sebagai tambahan, reaksi dengan katalis merupakan reaksi orde satu.

Kemudian, persamaan kinetika untuk reaksi tersebut adalah:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= -(k_1C + k_{10})[T][A] + (k_2C + k_{20})[E][D] \\ \frac{dD}{dt} &= (k_1C + k_{10})[T][A] - (k_2C + k_{20})[E][D] - (k_3C + k_{30})[D][A] + (k_4C + k_{40})[E][M] \\ \frac{dM}{dt} &= (k_3C + k_{30})[D][A] - (k_4C + k_{40})[E][M] - (k_5C + k_{50})[M][A] + (k_6C + k_{60})[E][G] \\ \frac{dG}{dt} &= (k_5C + k_{50})[M][A] - (k_6C + k_{60})[E][G] \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= (k_1C + k_{10})[T][A] - (k_2C + k_{20})[E][D] + (k_3C + k_{30})[D][A] - (k_4C + k_{40})[E][M] + \\ & (k_5C + k_{50})[M][A] - (k_6C + k_{60})[E][G] \\ \frac{dA}{dt} &= -(k_1C + k_{10})[T][A] + (k_2C + k_{20})[E][D] - (k_3C + k_{30})[D][A] + (k_4C + k_{40})[E][M] - \\ & (k_5C + k_{50})[M][A] + (k_6C + k_{60})[E][G] \end{aligned}$$

Disini, k_1 , k_3 , dan k_5 adalah konstanta laju reaksi maju untuk reaksi berkatalis; k_2 , k_4 , dan k_6 adalah konstanta laju reaksi balik untuk reaksi berkatalis; k_{10} , k_{30} , dan k_{50} adalah konstanta laju reaksi maju untuk reaksi tanpa katalis; dan k_{20} , k_{40} , dan k_{60} adalah konstanta laju reaksi untuk reaksi tanpa katalis. C adalah konsentrasi katalis.

Konsentrasi katalis tetap konstan karena reaksi samping yang mengkonsumsi katalis diabaikan. Konstanta laju reaksi tanpa dan memakai katalis bisa dijadikan suatu konstanta baru yang disebut dengan konstanta laju reaksi efektif. Konstanta laju reaksi efektif dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$\begin{aligned} k_1' &= k_1C + k_{10} \\ k_2' &= k_2C + k_{20} \\ k_3' &= k_3C + k_{30} \\ k_4' &= k_4C + k_{40} \\ k_5' &= k_5C + k_{50} \\ k_6' &= k_6C + k_{60} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Konstanta laju reaksi efektif secara langsung proporsional dengan konsentrasi katalis. Reaksi metanolisis tanpa katalis dapat diabaikan pada reaksi ini karena alasan jangkauan kondisi operasi. Oleh karena itu, konstanta laju reaksi efektif hanya bergantung pada konstanta reaksi dengan katalis. Persamaannya menjadi:

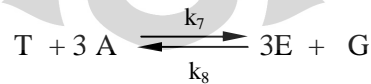
$$\begin{aligned}
 k_1' &= k_1 C \\
 k_2' &= k_2 C \\
 k_3' &= k_3 C \\
 k_4' &= k_4 C \\
 k_5' &= k_5 C \\
 k_6' &= k_6 C
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

Persamaan kinetika di atas kemudian menjadi sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 \frac{dT}{dt} &= -(k_1')[T][A] + (k_2')[E][D] \\
 \frac{dD}{dt} &= (k_1')[T][A] - (k_2')[E][D] - (k_3')[D][A] + (k_4')[E][M] \\
 \frac{dM}{dt} &= (k_3')[D][A] - (k_4')[E][M] - (k_5')[M][A] + (k_6')[E][G] \\
 \frac{dG}{dt} &= (k_5')[M][A] - (k_6')[E][G]
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dE}{dt} &= (k_1')[T][A] - (k_2')[E][D] + (k_3')[D][A] - (k_4')[E][M] + (k_5')[M][A] - (k_6')[E][G] \\
 \frac{dA}{dt} &= -(k_1')[T][A] + (k_2')[E][D] - (k_3')[D][A] + (k_4')[E][M] - (k_5')[M][A] + (k_6')[E][G]
 \end{aligned}$$

Kinetika reaksi orde empat dipakai jika terjadi reaksi shunt, yaitu reaksi langsung tiga molekul trigliserida menjadi tiga molekul ester. Reaksi shunt ini memiliki kinetika orde empat.



Gambar 2.6. Reaksi shunt pada trigliserida [33]

Perubahan persamaan kinetika akibat menyertakan reaksi shunt ini adalah sebagai berikut.

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} &= -(k_1)[T][A] + (k_2)[E][D] - (k_7)[T][A]^3 + (k_8)[A][G]^3 \\ \frac{dG}{dt} &= (k_5)[M][A] - (k_6)[E][G] + (k_7)[T][A]^3 - (k_8)[G][E]^3 \\ \frac{dE}{dt} &= (k_1)[T][A] - (k_2)[E][D] + (k_3)[D][A] - (k_4)[E][M] + (k_5)[M][A] - (k_6)[E][G] \\ &\quad + (k_7)[T][A]^3 - (k_8)[G][E]^3\end{aligned}\tag{2.18}$$

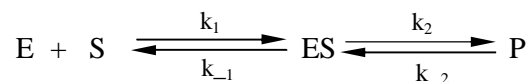
$$\frac{dA}{dt} = \frac{-dE}{dt}$$

Dari hasil estimasi parameter, nilai k_1 - k_6 tidak berubah signifikan bila reaksi shunt disertakan [33]. Nilai konstanta reaksi untuk reaksi shunt, k_7 dan k_8 , nilainya juga sangat kecil dibandingkan konstanta kinetik lain. Dapat disimpulkan bahwa penambahan mekanisme shunt untuk menggambarkan kinetika transesterifikasi tidak diperlukan.

2.4.2. Kinetika Michaelis – Menten

Kasus paling sederhana dari sebuah reaksi yang berkatalis enzim adalah saat hanya terdapat satu substrat tunggal saja, contohnya pada proses hidrolisis ester. Kebergantungan terhadap konsentrasi substrat dalam banyak kasus ditunjukkan oleh gambar 2.7.

Laju reaksi bervariasi secara linear terhadap konsentrasi substrat pada saat konsentrasi rendah (kinetika orde satu), kemudian menjadi independen terhadap konsentrasi substrat (kinetika orde nol) saat konsentrasi tinggi. Perilaku semacam ini, pertama kali dijelaskan oleh Michaelis & Menten dalam bentuk mekanisme



Gambar 2.7. Skema reaksi enzimatik dengan satu substrat

Di sini E dan S adalah substrat dan enzim, P merupakan produk, dan ES merupakan sebuah kompleks enzim-substrat. Dalam banyak kasus, setidaknya pada tahapan awal, konsentrasi produk sangat rendah sehingga reaksi balik yang dikarakterisasi dengan konstanta k_{-2} dapat diabaikan. Pada akhirnya, laju reaksi k_2C_{ES} dan dekomposisi $k_{-1}C_{ES}$ dari kompleks enzim-substrat akan setara dengan laju pembentukan $k_1C_E C_S$ sehingga

$$k_1C_E C_S = k_{-1}C_{ES} + k_2C_{ES} \quad (2.19)$$

Konsentrasi enzim total, $C_{E, Total}$, setara dengan jumlah konsentrasi dari enzim bebas, C_E , dan enzim yang terikat dengan substrat, C_{ES} .

$$C_{E, Total} = C_E + C_{ES} \quad (2.20)$$

Dapat ditulis juga sebagai $C_E = C_{E, Total} - C_{ES}$

Dan dengan mensubstitusikan hasil ini kepada persamaan (2.19) diperoleh

$$k_1(C_{E, Total} - C_{ES})C_S = k_{-1}C_{ES} + k_2C_{ES} \quad (2.21)$$

Yang dengan pengaturan ulang diperoleh

$$C_{ES} = \frac{k_1C_S C_{E, Total}}{k_{-1} + k_2 + k_1C_S} \quad (2.22)$$

Karena laju pembentukan produk, dituliskan sebagai v , adalah k_2C_{ES} maka

$$v = k_2C_{ES} = \frac{k_1k_2C_S C_{E, Total}}{k_{-1} + k_2 + k_1C_S} \quad (2.23)$$

$$v = \frac{k_2C_S C_{E, Total}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_S} \quad (2.24)$$

$$\text{Atau } v = \frac{k_2C_S C_{E, Total}}{K_m + C_S} \quad (2.25)$$

Persamaan (25) dikenal sebagai persamaan Michaelis-Menten dan konstanta K_m , setara dengan $(k_{-1}+k_2)/k_1$, disebut konstanta Michaelis.

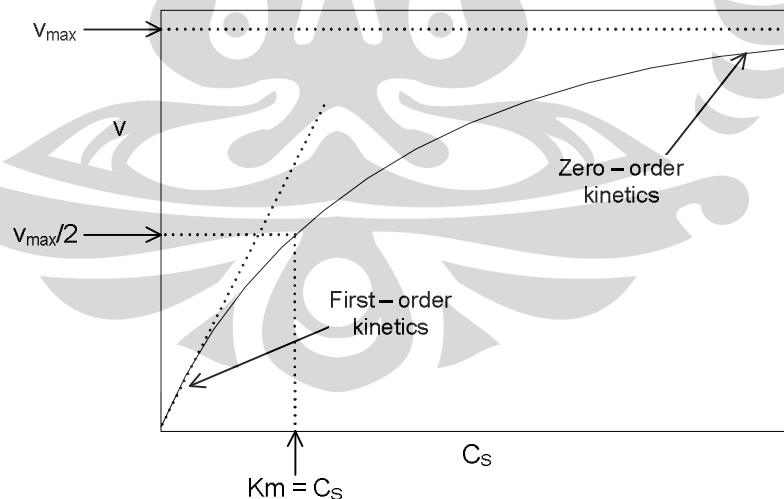
Saat C_S jauh sangat kecil, nilainya dapat diabaikan sebagai penyebut dalam perbandingan dengan K_m , sehingga persamaan (2.25) menjadi

$$v = \frac{k_2 C_S C_{E,Total}}{K_m} \quad (2.26)$$

sehingga reaksi akan mengikuti kinetika orde pertama terhadap konsentrasi substrat. Sebaliknya saat konsentrasi substrat jauh lebih besar dibandingkan K_m , $C_S \gg K_m$, maka

$$v = k_2 C_{E,Total} \quad (2.27)$$

sehingga reaksi akan berjalan dengan kinetika reaksi orde nol. Enzim kemudian akan jenuh terhadap substrat, dan lebih jauh kenaikan konsentrasi substrat tidak akan berdampak lagi terhadap laju reaksi. Semua fenomena ini ditunjukkan pada gambar 2.8.



Gambar 2.8. Laju reaksi versus konsentrasi substrat untuk reaksi yang mengikuti kinetika Michaelis-Menten

Persamaan (25) dapat ditulis sebagai

$$v = \frac{v_{max} C_S}{K_m + C_S} \quad (2.28)$$

dimana v_{max} (laju reaksi maksimum), setara dengan $k_2 C_{E,Total}$, merupakan laju reaksi tercepat pada konsentrasi substrat yang tinggi. Saat C_S setara dengan K_m , maka persamaan (2.28) dapat ditulis ulang menjadi

$$v = \frac{v_{max} C_S}{C_S + C_S} = \frac{v_{max}}{2} \quad (2.29)$$

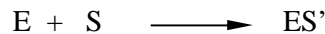
Modifikasi model Michaelis Menten dapat dilakukan jika substrat (seperti alkil asetat) yang dipakai sangat berlebih sehingga reaksi dapat disederhanakan menjadi model substrat tunggal [30]. Alkohol diketahui secara umum dapat menghambat katalis enzim dengan cara dehidrasi osmosis permukaan sel dan/atau mengganggu pH interceluler, sehingga model inhibisi substrat dan inhibisi kompetitif produk diasumsikan untuk menggambarkan reaksi tersebut.

Tahap dasar untuk reaksi berkatalis enzim digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.9. Tahap dasar reaksi berkatalis enzim

E merupakan enzim, S adalah substrat, P adalah produk dan ES merupakan kompleks enzim-substrat. Inhibisi substrat akan mengarahkan ke satu persamaan lain, seperti ditunjukkan di bawah ini, yang mengindikasikan penghalangan daerah aktif enzim oleh substrat untuk membentuk kompleks non-reaktif ES'.



Gambar 2.10. Penghalangan daerah aktif enzim oleh substrat

Bentuk persamaan Michaelis-Menten yang dimodifikasi untuk inhibisi substrat diberikan pada persamaan berikut:

$$\text{rate} = \frac{ds}{dt} = \frac{V_m S}{K_m + S + S^2 / K_i'} \quad (2.30)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan (30) dan mensubstitusikan kondisi $S = S_0$ pada $t = t_0$, menghasilkan:

$$V_m t = (S_0 - S) + \frac{S_0^2 - S^2}{2K_i'} + K_m \ln \frac{S_0}{S} \quad (2.31)$$

Inhibisi kompetitif produk akan mengarahkan ke persamaan lain, yaitu



Gambar 2.11. Inhibisi kompetitif produk

Disini, produk diasumsikan menghambat sisi aktif enzim untuk membentuk *dead-end complex*. Persamaan laju reaksi untuk gambar 2.9 dan gambar 2.11 adalah:

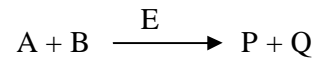
$$\text{rate} = \frac{ds}{dt} = \frac{V_m S}{K_m (1 + (S_0 - S) / K_i') + S} \quad (2.32)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan (32) dan mensubstitusikan kondisi $S = S_0$ pada $t = t_0$, menghasilkan:

$$V_m t = (S_0 - S) \frac{K_m}{K_i'} + K_m \ln \frac{S_0}{S} + \frac{S_0}{K_i'} \quad (2.33)$$

2.4.3. Kinetika Reaksi Dua Substrat – Dua Produk

Saat reaksi terjadi antara dua spesies substrat, persamaan laju secara steady-state menjadi lebih rumit dibandingkan dengan reaksi yang hanya melibatkan satu substrat. Sebagian besar reaksi biokimiawi melibatkan sedikitnya 2 substrat (A dan B) sehingga enzim (E) yang terlibat tidak hanya mengubah 1 substrat, melainkan dapat mengkatalisis perubahan 2 substrat dan menghasilkan 2 produk (P dan Q).



Gambar 2.12. Skema reaksi enzimatik dengan dua substrat

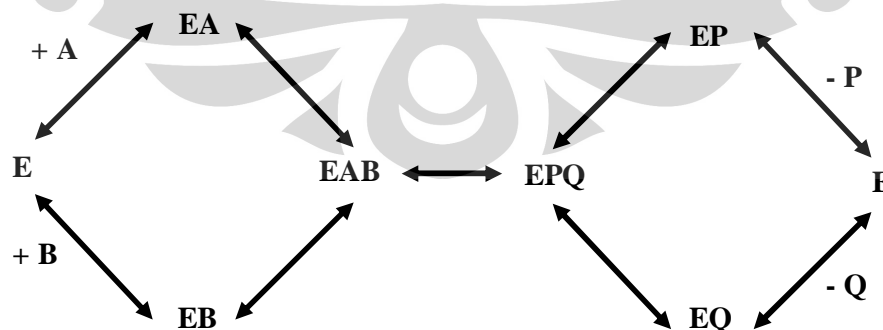
Terdapat tiga kemungkinan mekanisme yang dapat terjadi pada reaksi enzimatik dengan asumsi dua substrat – dua produk, yaitu mekanisme kompleks terner acak, mekanisme kompleks terner teratur, dan mekanisme Ping Pong Bi Bi.

2.4.3.1. Kinetika mekanisme kompleks terner acak

Mekanisme pertama yang mungkin adalah mekanisme kompleks terner acak. Dalam mekanisme ini, enzim E membentuk kompleks biner EA dan EB bersama kedua substrat A dan B. Kemudian enzim juga membentuk kompleks terner EAB dengan mengikat A atau B secara acak tanpa pengaturan. Penurunan persamaan laju untuk mekanisme ini sangat rumit. Beberapa penyederhanaan dapat dibuat dengan mengasumsikan laju perubahan EAB menjadi EA atau EB sangat lambat sehingga EA, EB dan EAB dianggap berada dalam kondisi kesetimbangan. Produk yang dilepas pada mekanisme ini adalah P dan Q. Persamaan laju akan berkurang menjadi

$$v = \frac{VC_A C_B}{K_{1A}K_{mB} + K_{mB}C_A + K_{mC}C_B + C_A C_B} \quad (2.34)$$

Dimana v merupakan laju reaksi, V adalah laju reaksi maksimum, K_{1A} , K_{mA} , dan K_{mB} merupakan konstanta.



Gambar 1.13 Mekanisme kompleks terner acak

Jika konsentrasi B dipertahankan konstan, variasi v terhadap C_A menjadi mirip dengan bentuk Michaelis. Hal ini dapat diperlihatkan pada kondisi dimana B dalam kondisi yang berlebih. Karena itu jika C_B cukup besar maka dua suku pertama pada penyebut persamaan (2.34) dapat diabaikan, menghasilkan

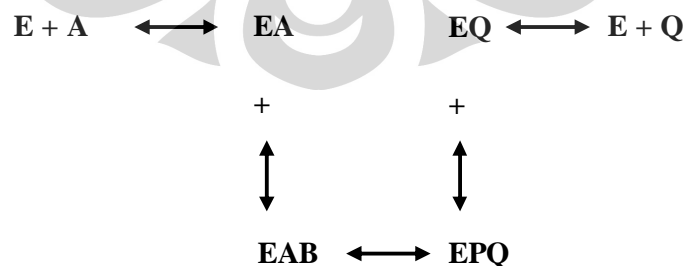
$$v = \frac{VC_A}{K_{mA} + C_A} \quad (2.35)$$

Persamaan (35) mirip dengan bentuk persamaan Michaelis-Menten. Dengan demikian K_{mA} merupakan konstanta Michaelis untuk substrat A dalam kondisi substrat B yang berlebih. Mirip dengan itu, jika A dalam kondisi yang berlebih maka

$$v = \frac{VC_B}{K_{mB} + C_B} \quad (2.36)$$

2.4.3.2. Kinetika mekanisme kompleks terner teratur (ordered bi bi mechanism)

Mekanisme lain yang dapat muncul adalah mekanisme kompleks terner yang teratur. Mekanisme ini dipakai untuk asumsi reaksi esterifikasi sederhana [35]. Asumsi yang dipakai pada kinetika ini adalah dengan menganggap asam lemak (A) merupakan reaktan pertama yang terlibat dan menghasilkan kompleks aktif enzim-asam (EA). Kemudian alkohol (B) akan bergabung menjadi kompleks terner alkohol-enzim-asam (EAB). Dari kompleks ini, kemudian akan membentuk kompleks baru yaitu kompleks ester-enzim-air (EPQ). Selanjutnya molekul ester (P) akan dilepaskan dan terakhir molekul air (Q) dilepaskan dari enzim (E). Skema tersebut dapat dilihat pada gambar 2.14.

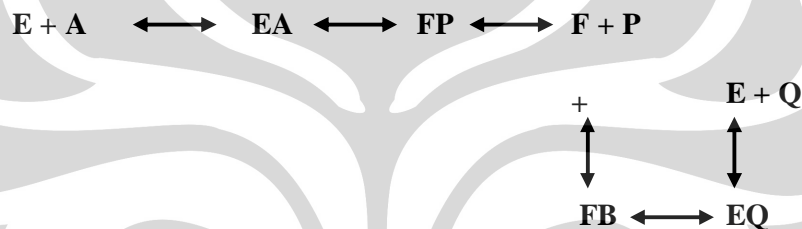


Gambar 2.14. Mekanisme kompleks terner teratur

Kompleks terner EAB dapat terbentuk dari kompleks biner EA dengan tambahan B, tetapi tidak dari kompleks EB dengan tambahan A. Pada mekanisme ini substrat harus terikat dengan urutan yang khusus dan teratur. Mekanisme ini memiliki bentuk persamaan laju yang sama dengan mekanisme sebelumnya, persamaan (34), tetapi memiliki perbedaan pada signifikansi setiap konstantanya.

2.4.3.3. Kinetika mekanisme Ping Pong

Mekanisme ping pong dapat dipakai untuk menjelaskan katalisis oleh lipase. Mekanisme ini secara umum menjelaskan reaksi interesterifikasi dan transesterifikasi. Berikut adalah skema reaksi dari mekanisme ping pong yang dijelaskan oleh Garcia.



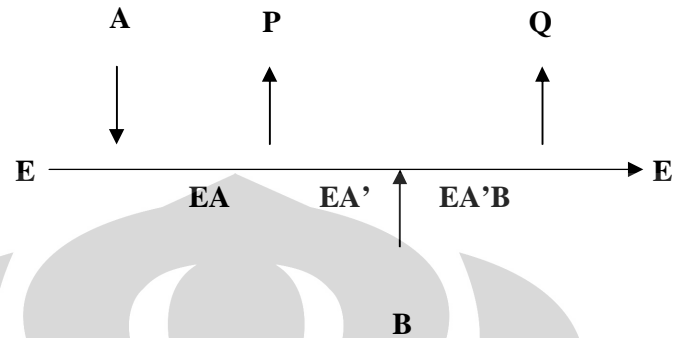
Gambar 2.15. Mekanisme ping pong

Pada mekanisme di atas, enzim (E) bereaksi dengan substrat pertama (A) membentuk kompleks EA. Kompleks ini akan berubah menjadi kompleks baru FP dan akan melepaskan kompleks enzim F dan produk pertama P. Kompleks enzim F akan bereaksi dengan kompleks kedua (B) membentuk kompleks baru FB dan akan berubah menjadi kompleks enzim-produk EQ dan melepaskan produk kedua (Q) dan enzim itu sendiri (E).

2.4.3.4. Kinetika mekanisme Ping Pong Bi Bi

Mekanisme keempat yang mungkin terjadi untuk reaksi dengan dua substrat disebut sebagai mekanisme ping-pong bi bi. Dalam mekanisme ini pertama kali substrat A akan berikatan dengan enzim untuk membentuk kompleks EA yang kemudian akan menghasilkan produk pertama reaksi yaitu P sebelum terjadi reaksi kembali dengan B. B kemudian bereaksi dengan kompleks EA' untuk membentuk produk kedua yaitu Q. Secara eksperimen, mekanisme ini disebut sebagai mekanisme ping-pong bibi. "Bi" yang pertama mengindikasikan

bahwa terdapat dua rektan pada reaksi ini, dan "bi" yang kedua adalah untuk dua produk yang dihasilkan.



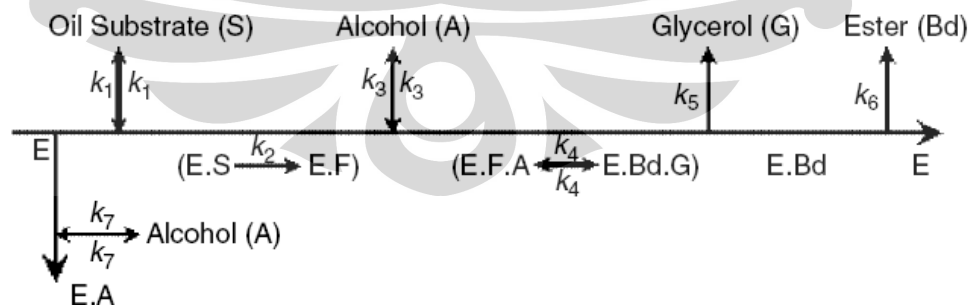
Gambar 2.16. Mekanisme ping pong bi bi

Dengan mengaplikasikan kondisi steady-state pada mekanisme ini diperoleh persamaan laju berbentuk

$$v = \frac{VC_A C_B}{K_{mB} C_A + K_{mA} C_B + C_A C_B} \quad (2.37)$$

Persamaan ini mirip dengan persamaan (2.34) dengan menghilangkan suku pertama pada penyebutnya.

Mekanisme Ping Pong Bi Bi dapat dimodifikasi pada esterifikasi trigliserida berkatalis lipase dengan inhibisi kompetitif alkohol [6]. Skema keseluruhan yang diusulkan adalah sebagai berikut.

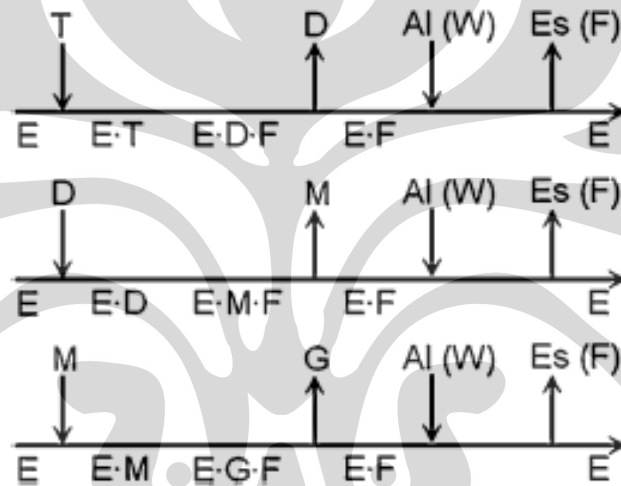


Gambar 2.17. Esterifikasi trigliserida berkatalis lipase dengan inhibisi kompetitif alkohol [6]

Persamaan yang menyatakan laju reaksi trigliserida untuk mekanisme seperti di atas adalah sebagai berikut:

$$v = k_6 [E \cdot Bd] = \frac{V_{max} [S]}{1 + K_{IS} [S] + \frac{K_S}{[S]} + \frac{[A]}{K_{IA}} + \frac{K_A}{[A]}} \quad (2.38)$$

Pada reaksi transesterifikasi, model Ping Pong Bi Bi dapat diturunkan berdasarkan keterlibatan alkohol dalam reaksi. Terdapat tiga mekanisme berbeda yang menjelaskan dimana alkohol mulai terlibat dalam reaksi [2].



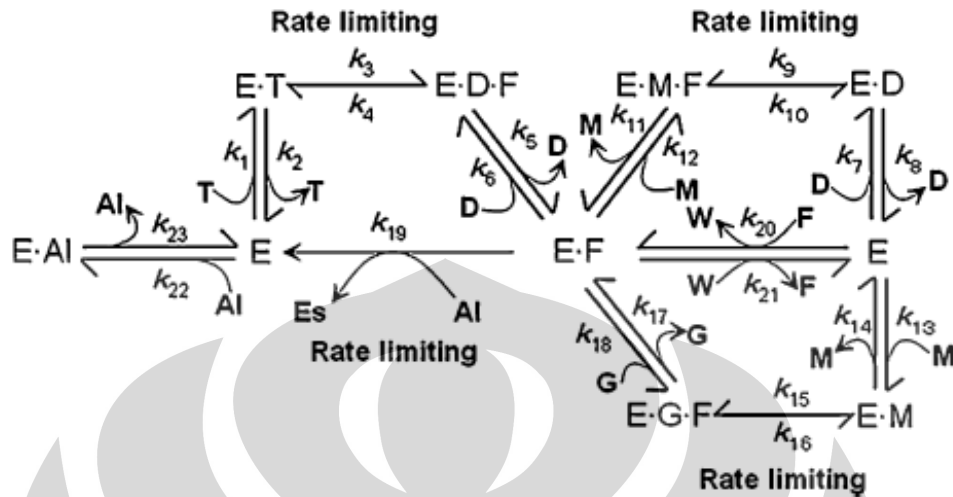
Gambar 2.18. Skematik diagram untuk mekanisme Ping Pong Bi Bi pada tahapan transesterifikasi minyak sawit

Simbol dalam Gambar 2.18 adalah sebagai berikut:

E: Enzim	ET, ED, EM : kompleks enzim-substrat
T : Trigliserida	EDF,EMF,EGF : kompleks enzim-substrat baru
D: Digliserida	EF: kompleks enzim
M: Monogliserida	Al (W) : Alkohol dengan kandungan air
G: Gliserol	Es (F) : Ester

Berikut adalah ketiga mekanisme berdasarkan keterlibatan alkohol dalam reaksi.

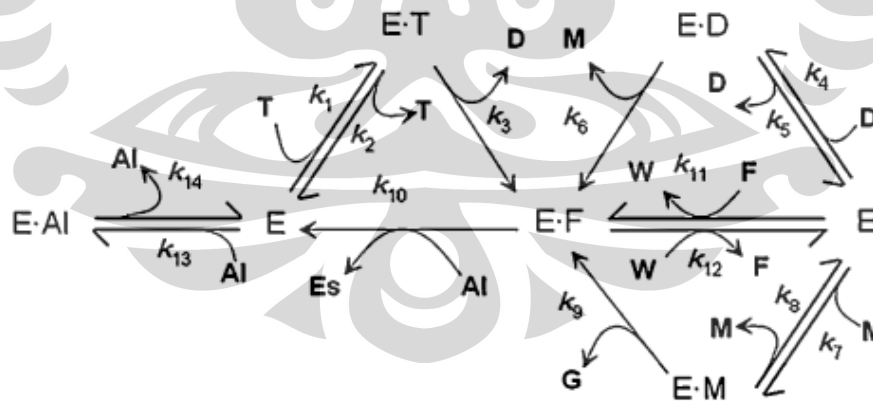
· Mekanisme I



Gambar 2.19. Skema konseptual untuk mekanisme I

Pada mekanisme I, reaksi untuk produksi ester diklasifikasikan menjadi dua kelompok: hidrolisis dan esterifikasi. Reaksi hidrolisis merupakan reaksi yang menghasilkan asam lemak bebas termasuk juga tahapan proses hidrolisis trigliserida, digliserida, dan monogliserida. Reaksi esterifikasi berlangsung pada fatty acid ethyl ester dengan etanol berlebih.

· Mekanisme II

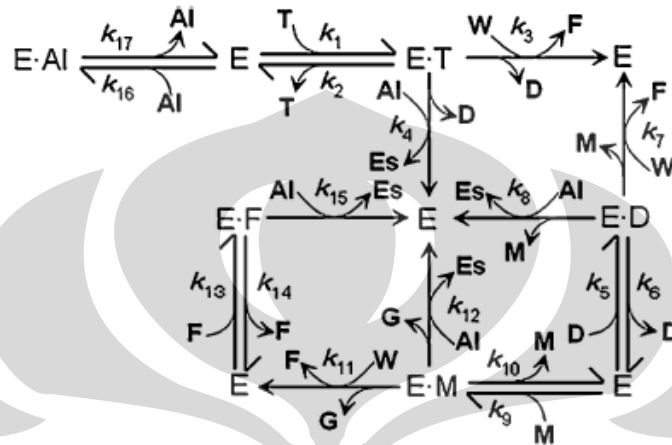


Gambar 2.20. Skema konseptual untuk mekanisme II

Mekanisme II berbeda dengan mekanisme I dalam hal dekompleksasi enzim dan produk intermediet setelah reaksi hidrolisis. Hal ini bisa terjadi jika substrat terikat langsung ke sisi aktif enzim, kemudian terbentuk kompleks asil

campuran dan produk intermediet hidrolisis akan dilepaskan selanjutnya. Untuk menyederhanakan mekanisme, diasumsikan bahwa dekompleksasi produk intermediet dari kompleks asil campuran setelah hidrolisis terjadi sangat cepat.

· Mekanisme III



Gambar 2.21. Skema konseptual untuk mekanisme III

Mekanisme III berbeda dari mekanisme I dan II dari segi kinetik dalam hal pemakaian molekul etanol. Mekanisme III memakai dasar asumsi transesterifikasi yang terjadi berlangsung dengan mekanisme alkoholisis langsung dari trigliserida daripada dengan dua tahapan reaksi hidrolisis dan esterifikasi. Dalam mekanisme III reaksi katalitik dibagi menjadi dua bagian, yaitu tahap hidrolisis untuk memproduksi asam lemak bebas dan tahap etanolisis untuk memproduksi fatty acid ethyl ester secara langsung. Reaksi ini berjalan secara simultan.

2.5. State of the Arts: Pemetaan Model Kinetika Sintesis Biodiesel

Riset yang telah dilakukan di dunia sampai saat ini didominasi oleh model kinetika rute alkoholik baik berbasis enzim maupun berbasis reaksi stokiometri. Penelitian yang ada tersebut belum pernah menyentuh model kinetika enzimatik berbasis Ping-Pong Bi Bi pada sintesis biodiesel rute non alkohol.

Penelitian terhadap sintesis rute non alkohol baru dilakukan oleh Xu dengan menggunakan model kinetika stokiometrik orde dua secara menyeluruh dengan persamaan differensial nonlinear [4].

Penyusunan model sintesis rute non alkohol baru dilakukan oleh Xu dengan menggunakan model multirespon stokiometrik orde dua dengan persamaan diferensial nonlinier [3]. Dalam model ini mekanisme katalisis enzimatis belum tergambar secara menyeluruh. Pada tahun 2009, Ognjanovic [54] melakukan pemodelan untuk menghitung lama inaktivasi enzim dengan mekanisme orde satu pada sintesis biodiesel enzimatis dengan substrat metil asetat. Selain dengan metil asetat, Ognjanovic (2009) juga membandingkan hasil pemodelan pada substrat alkohol, seperti methanol, 2-propanol, dan butanol.

Pada sintesis biodiesel rute alkohol secara enzimatis, model kinetika Michaelis-Menten dipakai oleh Baghwat (2004)[30] dan Zeng (2009)[53]. Perbedaan dari kedua model yang disusun oleh peneliti tersebut adalah pada mekanisme inhibisi. Baghwat menyusun model Michaelis-Menten dengan kombinasi inhibisi produk dan model Michaelis-Menten dengan kombinasi inhibisi substrat. Zeng (2009) menurunkan model tersebut tanpa memasukkan adanya inhibisi.

Adapun model berbasis Ping Pong Bi Bi yang dilakukan oleh Al Zuhair (2005) [6] belum bisa diterapkan pada sintesis biodiesel rute non alkohol karena perbedaan dalam pemakaian substrat yang berupa alkohol. Selain itu model ini juga tidak mampu memberikan deskripsi terhadap elemen-elemen intermediet didalamnya berupa digliserida dan monogliserida. Karena memakai substrat berupa alkohol, model Ping Pong Bi Bi yang disusun menyertakan asumsi adanya inhibisi enzim oleh substrat. Tahun 2007, Al-Zuhair juga mengajukan model Ping Pong Bi Bi yang dikombinasikan dengan inhibisi oleh substrat dan inhibisi oleh alkohol pada sintesis biodiesel dengan substrat minyak sawit. Di tahun 2009, Al-Zuhair [49] menyusun model yang sama pada sintesis biodiesel dengan substrat berupa minyak jelantah (waste cooking oil) untuk meningkatkan kelayakan sintesis biodiesel di skala yang lebih besar.

Sementara itu model Ping-Pong Bi Bi yang disusun oleh Cheirsilp [2] memiliki asumsi yang tidak dapat diterima oleh sintesis biodiesel rute non alkohol karena pada prosesnya menyertakan mekanisme hidrolisis. Reaksi hidrolisis pada

interesterfikasi tidak terjadi karena kandungan air dalam sistem sangat sedikit sehingga reaksi hidrolisis dapat diabaikan [3].

Pada tahun 2009, Rahmatulloh [46] dan Hermansyah [47-48], mengembangkan riset tentang model kinetika berbasis Ping Pong Bi Bi untuk interesterifikasi biodiesel. Rahmatulloh [46] menurunkan model tersebut dengan asumsi semua reaksi yang terjadi, baik reaksi yang melibatkan reaktan dan produk serta reaksi pembentukan kompleks enzim terjadi secara reversibel. Hasil *fitting* yang diperoleh cukup baik dalam menggambarkan semua perilaku reaktan dan produk yang terlibat pada proses tersebut. Hermansyah [47] menurunkan persamaan Ping Pong Bi Bi yang sama pada penelitian ini, tetapi katalis yang dipakai adalah jenis *Candida rugosa* Lipase. Penelitian Hermansyah [48] yang lain menggunakan model Ping Pong Bi Bi disertai inhibisi produk pada reaksi sintesis biodiesel rute non-alkohol dengan katalis *Porcine pancreatic lipase* dalam bentuk tersuspensi. Kedua hasil penelitian yang dilakukan Hermansyah [47,48] menunjukkan bahwa model Ping Pong Bi Bi mampu menggambarkan dengan lebih baik perilaku reaktan, produk, dan intermediet yang terlibat selama proses sintesis biodiesel tersebut.

Penelitian yang akan dilakukan akan melengkapi penelitian yang sudah ada dengan model kinetika reaksi enzimatik menyeluruh berbasis Ping-Pong Bi Bi. Model yang disusun dikategorikan dalam tiga bentuk sesuai asumsi yang akan dipakai nantinya.

Hasil penelitian diharapkan mampu menggambarkan perilaku setiap elemen dalam reaksi interesterifikasi biodiesel rute non alkohol dalam persamaan differensial non linear.

Tabel 2.3. Pemetaan Kinetika Sintesis Biodiesel

PEMETAAN KINETIKA SINTESIS BIODIESEL		Rute Alkohol		Rute Non Alkohol		
		Non Enzim	Enzim	Non Enzim	Enzim	
PING PONG BI BI	non ihibisi					RISET INI
	inhibisi	Produk				Rahmatulloh (2009) ^[46] Hermansyah (2009) ^[47-48] RISET INI
		Substrat		Dossat (2002) ^[42] , Cheirsilp (2008) ^[7] Al-Zuhair (2006) ^[43] , Al-Zuhair (2005) ^[6] , Al-Zuhair (2009) ^[49] Kraai (2009) ^[46]		
Michaelis Menten	non inhibisi			Zeng (2009) ^[49]		
	inhibisi	Produk		Bhagwat (2004) ^[30] Torres (2004) ^[50]		
		Substrat		Baghwat (2004) ^[30]		
Stoikio- metri	orde 1		Diasakou (1997) ^[40] , Kusdiana (1999) ^[44] , Karmee (2004) ^[39] Ognjanovic (2009) ^[50]	Paola (2009) ^[47]		Ognjanovic (2009) ^[50]
	orde 2		Noureddini (1997) ^[33] Darnoko (2000) ^[38] , Karmee (2004) ^[39] , Colucci (2005) ^[21] , Vicente (2005) ^[34] , Vicente (2006) ^[41]			Xu (2004) ^[4]
	orde 4		Noureddini (1997) ^[33]			

2.6. Metode Runge-Kutta Orde 4^[45]

Metode Runge-Kutta orde 4 merupakan metode numerik untuk menyelesaikan persamaan diferensial biasa yang berbentuk:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), y(0) = y_0 \quad (2.39)$$

Hanya persamaan diferensial orde satu yang dapat diselesaikan dengan metode Runge-Kutta orde 4.

Metode runge kutta orde 4 berdasarkan pada persamaan berikut:

$$y_{i+1} = y_i + (a_1k_1 + a_2k_2 + a_3k_3 + a_4k_4)h \quad (2.40)$$

Ketika diketahui nilai $y = y_i$ pada x_i , dapat dicari nilai $y = y_{i+1}$ pada x_{i+1} , dan

$$h = x_{i+1} - x_i$$

Persamaan (2.40) dapat dicari solusinya dengan menurunkan dari deret Taylor.

$$y_{i+1} = y_i + \frac{dy}{dx} \Big|_{x_i, y_i} (x_{i+1} - x_i) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 y}{dx^2} \Big|_{x_i, y_i} (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 y}{dx^3} \Big|_{x_i, y_i} (x_{i+1} - x_i)^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4 y}{dx^4} \Big|_{x_i, y_i} (x_{i+1} - x_i)^4 \quad (2.41)$$

Diketahui bahwa $\frac{dy}{dx} = f(x, y)$ dan $x_{i+1} - x_i = h$, maka

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i)h + \frac{1}{2!} f'(x_i, y_i)h^2 + \frac{1}{3!} f''(x_i, y_i)h^3 + \frac{1}{4!} f'''(x_i, y_i)h^4 \quad (2.42)$$

Berdasarkan persamaan (2.41) dan (2.42), solusi persamaannya adalah

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + a_4k_4)h \quad (2.43)$$

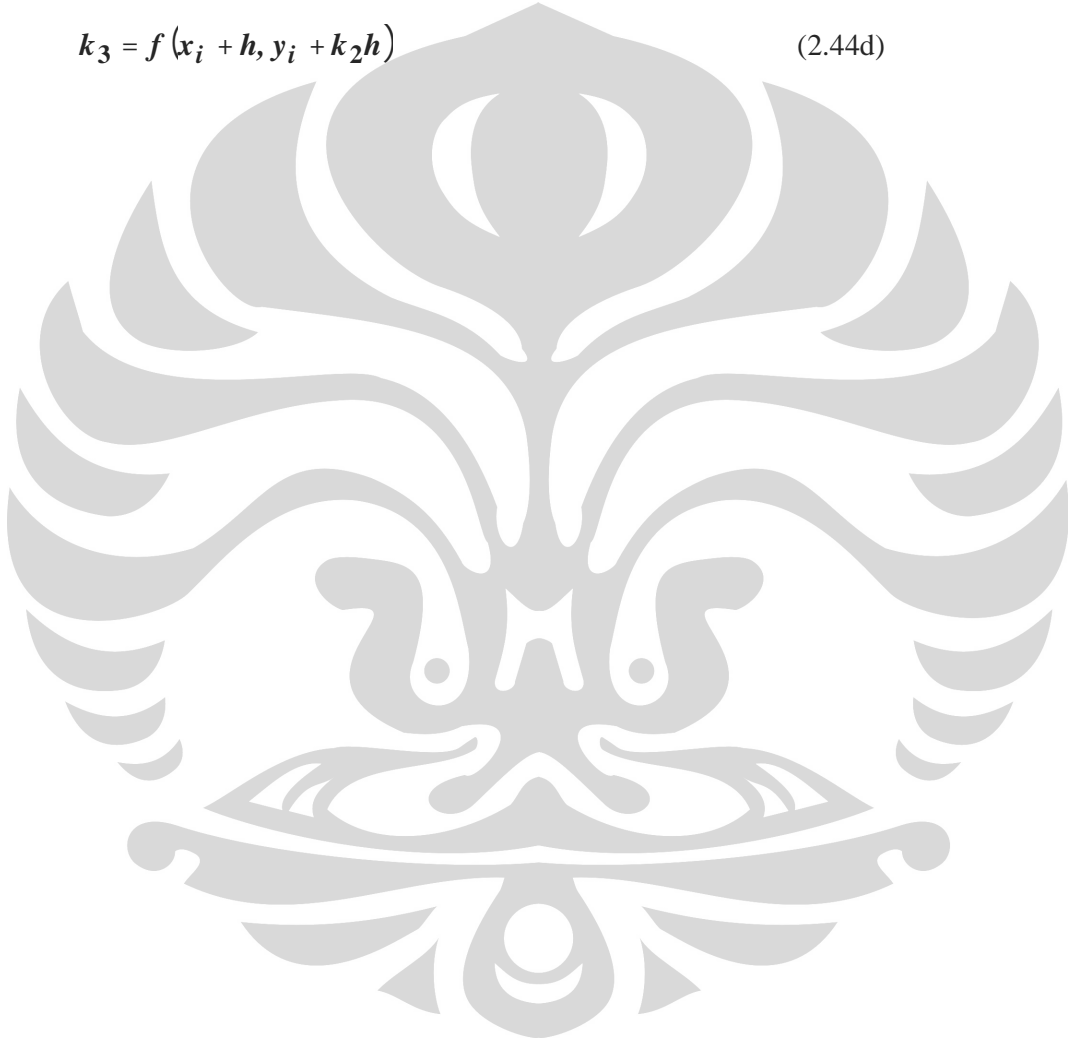
dengan

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (2.44a)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right) \quad (2.44b)$$

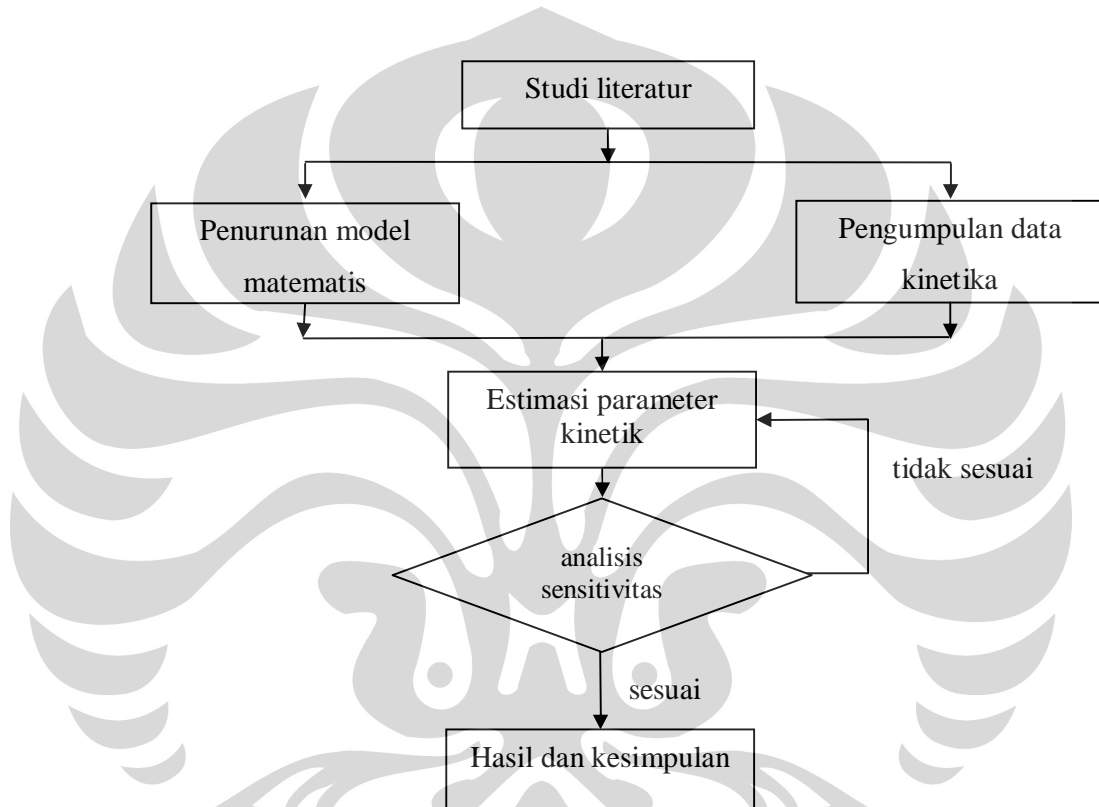
$$k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right) \quad (2.44c)$$

$$k_3 = f(x_i + h, y_i + k_2h) \quad (2.44d)$$



BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini berisi tentang diagram alir penelitian yang disertai dengan penjelasan – penjelasan tiap langkah pada diagram tersebut. Adapun gambar diagram alir pada penelitian ini adalah sebagai berikut:



Gambar 3.1. Diagram alir penelitian

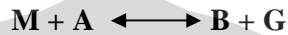
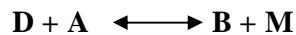
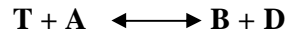
Penjelasan dari diagram alir di atas adalah sebagai berikut.

3.1. Penurunan Persamaan kinetika Berbasis Mekanisme Ping – Pong Bi – Bi

Pada tahap ini dilakukan penurunan model berbasis mekanisme Ping Pong Bi Bi. Terdapat tiga jenis model yang akan diturunkan berdasarkan asumsi masing-masing. Mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi kompetitif ini pernah diajukan oleh Hermansyah [36] pada hidolisis triolein dan juga oleh Chierslip [2] pada produksi biodiesel dengan lipase terimmobilisasi.

3.1.1. Penurunan Model Kinetika Ping Pong Bi Bi

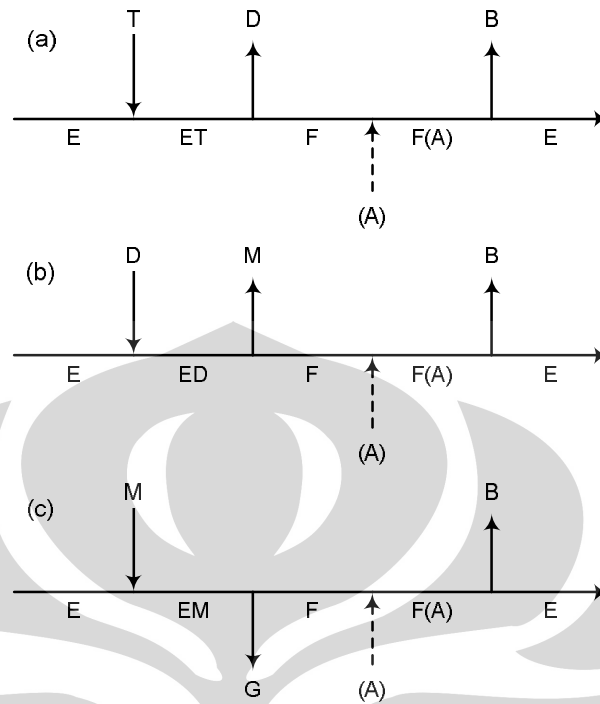
Dalam penurunan model ini, sintesis biodiesel rute non alkohol dengan biokatalis mengikuti reaksi sebagai berikut.



Gambar. 3. Mekanisme reaksi sintesis biodiesel rute non alkohol

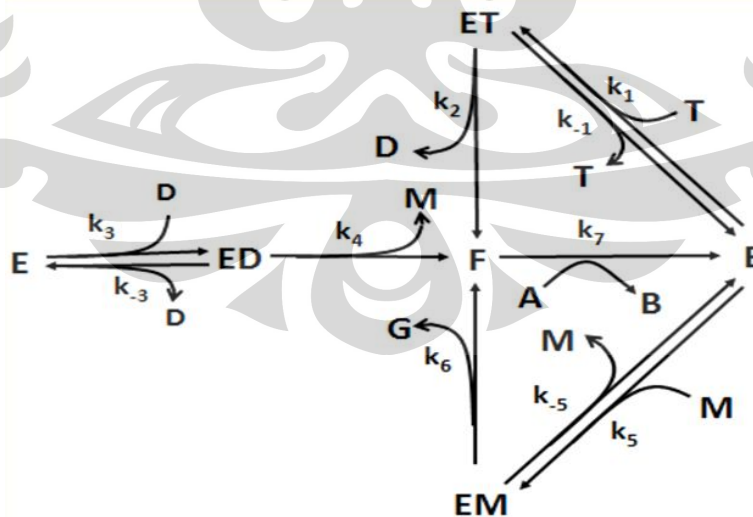
Proses keseluruhan dari sintesis biodiesel terjadi melalui tiga tahapan berurutan yang masing-masing merupakan reaksi reversibel. Pada tahap pertama trigliserida (**T**) menjadi diasetilgliserol (**D**), kemudian diasetilgliserol menjadi monoasetilgliserol (**M**), dan monoasetilgliserol menjadi triasilgliserol (**G**). Pada ketiga tahapan tersebut, dihasilkan biodiesel (**B**) pada tiap tahapnya.

Untuk lebih mendekati fenomena reaksi biokatalisis yang melibatkan dua reaktan (tri/di/mono-gliserida dan metil asetat) dan dua produk (biodiesel dan di/mono/triacyl -glycerol) maka dipertimbangkan untuk mengembangkan model kinetika berbasis mekanisme Ping Pong Bi Bi seperti yang ditunjukkan pada gambar 3.2. Pada mekanisme ini, enzim bebas, **E**, akan bereaksi dengan trigliserida, **T**, untuk membentuk kompleks pertama, **ET**. Digliserida, **D**, kemudian dilepaskan oleh kompleks **ET** untuk membentuk kompleks kedua, **F**. Kompleks kedua ini bereaksi dengan alkohol untuk melepaskan biodiesel, **B**. Reaksi yang melibatkan metil asetat (**A**), ditunjukkan dengan garis putus – putus, dapat diabaikan karena keberadaan metil asetat yang dalam kondisi berlebih. Mekanisme pembentukan digliserida dan monogliserida (gambar bagian b dan c) berjalan dengan cara yang sama seperti ini pula. Skema konseptual dari masing masing elemen digambarkan sebagai berikut.



Gambar 3.2. Skema konseptual mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi produk untuk masing masing elemen a) trigliserida b) digliserida dan c) monogliserida

Berikut adalah skema keseluruhan ketiga tahapan reaksi tersebut dimana pembentukan kompleks enzim substrat disertakan didalamnya.



Gambar 3.3. Skema konseptual mekanisme Ping Pong Bi Bi tanpa inhibisi produk

Laju reaksi tiap komponen di atas adalah sebagai berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_E C_T + k_{-1} C_{ET} \quad (3.1)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_{ET} - k_3 C_E C_D + k_{-3} C_{ED} \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_4 C_{ED} - k_5 C_E C_M + k_{-5} C_{EM} \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_7 C_F \quad (3.4)$$

Dengan mengasumsikan *pseudo-steady-state* untuk tiap konsentrasi enzim kompleks maka akan menghasilkan persamaan berikut:

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = 0 = k_1 C_E C_T - k_{-1} C_{ET} - k_2 C_{ET} \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{ED}}{dt} = 0 = k_3 C_E C_D - k_{-3} C_{ED} - k_4 C_{ED} \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_{EM}}{dt} = 0 = k_5 C_E C_M - k_{-5} C_{EM} - k_6 C_{EM} \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 0 = k_2 C_{ET} + k_4 C_{ED} + k_6 C_{EM} - k_7 C_F \quad (3.8)$$

Konsentrasi total enzim bebas dan enzim kompleks adalah

$$C_{E,tot} = C_E + C_{ET} + C_{ED} + C_{EM} + C_F \quad (3.9)$$

Persamaan (3.5) – (3.8) disusun menjadi :

$$C_{ET} = \frac{k_1 C_E C_T}{k_{-1} + k_2} \quad (3.10)$$

$$C_{ED} = \frac{k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} \quad (3.11)$$

$$C_{EM} = \frac{k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} \quad (3.12)$$

$$C_F = \frac{1}{k_7} \frac{\partial k_2 k_1 C_E C_T}{\partial k_{-1} + k_2} + \frac{k_4 k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_6 k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} \dot{U} \quad (3.13)$$

Misal:

$$K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3.14)$$

$$K_2 = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} \quad (3.15)$$

$$K_3 = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} \quad (3.16)$$

$$K_4 = \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} \quad (3.17)$$

$$K_5 = \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} \quad (3.18)$$

$$K_6 = \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} \quad (3.19)$$

Persamaan (3.10) – (3.13) disubstitusikan ke persamaan (3.9) menghasilkan:

$$C_{E,tot} = C_E + \frac{k_1 C_E C_T}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} + \frac{1}{k_7} \frac{\partial k_2 k_1 C_E C_T}{\partial k_{-1} + k_2} + \frac{k_4 k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_6 k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} \dot{U}$$

$$C_{E,tot} = C_E \frac{\partial}{\partial k_1} + \frac{K_1 C_T}{k_2} + \frac{K_2 C_D}{k_4} + \frac{K_3 C_M}{k_6} + K_4 C_T \frac{1}{k_7} + K_5 C_D \frac{1}{k_7} + K_6 C_M \frac{1}{k_7} \dot{U}$$

$$C_{E,tot} = C_E \frac{\dot{e}}{\dot{e}} + K_1 C_T \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} + K_2 C_D \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} + K_3 C_M \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} \frac{\dot{u}}{\dot{u}}$$

$$C_{E,tot} = C_E [1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M]$$

$$C_E = \frac{C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M} \quad (3.20)$$

Persamaan (3.1) – (3.4) disubstitusikan dengan persamaan (3.20) dan (3.10) – (3.13) menghasilkan model berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 C_T C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M} \quad (3.21)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 C_T - K_2 C_D) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M} \quad (3.22)$$

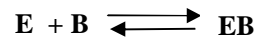
$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 C_D - K_3 C_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M} \quad (3.23)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 C_T + K_2 C_D + K_3 C_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M} \quad (3.24)$$

Dari penurunan model tanpa inhibisi hanya didapatkan enam konstanta model kinetika yang akan dicari, yaitu $K_1 - K_6$ yang merupakan representasi dari konstanta laju reaksi elementer seperti ditunjukkan pada persamaan 3.14 – 3.19.

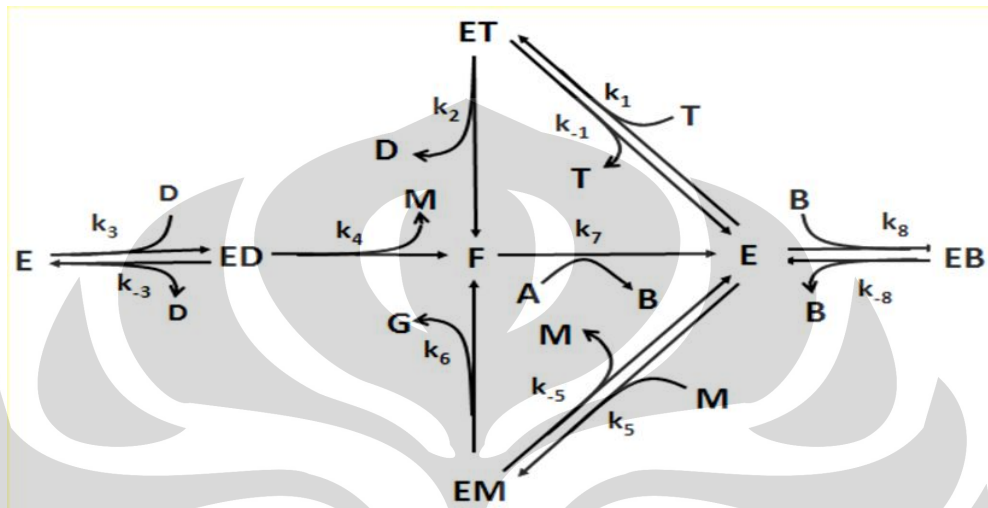
3.1.2. Penurunan Model Kinetika Ping Pong Bi Bi inhibisi

Model ini merupakan model yang dikembangkan dari model yang diturunkan sebelumnya (Ping Pong Bi Bi). Pengembangan model ini adalah adanya asumsi bahwa pada sintesis biodiesel rute non-alkohol, terdapat adanya inhibisi kompetitif enzim oleh produk yang terbentuk, yaitu biodiesel. Akibat adanya inhibisi ini, maka mekanisme reaksi sintesis biodiesel pada Gambar 3.3 ditambah dengan reaksi kompetitif berikut.



Gambar 3.4. Inhibisi kompetitif enzim oleh produk

Skema konseptual dari keseluruhan reaksi di atas adalah:



Gambar 3.5. Skema konseptual keseluruhan mekanisme Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi produk

Laju reaksi elementer tiap komponen di atas adalah sebagai berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_E C_T + k_{-1} C_{ET} \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_{ET} - k_3 C_E C_D + k_{-3} C_{ED} \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_4 C_{ED} - k_5 C_E C_M + k_{-5} C_{EM} \quad (3.27)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_7 C_F - k_8 C_E C_B + k_{-8} C_{EB} \quad (3.28)$$

Dengan mengasumsikan pseudo-steady-state untuk tiap konsentrasi enzim kompleks maka akan menghasilkan persamaan berikut:

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = 0 = k_1 C_E C_T - k_{-1} C_{ET} - k_2 C_{ET} \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_{ED}}{dt} = 0 = k_3 C_E C_D - k_{-3} C_{ED} - k_4 C_{ED} \quad (3.30)$$

$$\frac{dC_{EM}}{dt} = 0 = k_5 C_E C_M - k_{-5} C_{EM} - k_6 C_{EM} \quad (3.31)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 0 = k_2 C_{ET} + k_4 C_{ED} + k_6 C_{EM} - k_7 C_F \quad (3.32)$$

$$\frac{dC_{EB}}{dt} = 0 = k_8 C_E C_B - k_{-8} C_{EB} \quad (3.33)$$

Konsentrasi total enzim bebas dan enzim kompleks adalah

$$C_{E,tot} = C_E + C_{ET} + C_{ED} + C_{EM} + C_F + C_{EB} \quad (3.34)$$

Persamaan (3.8) – (3.12) disusun menjadi :

$$C_{ET} = \frac{k_1 C_E C_T}{k_{-1} + k_2} \quad (3.35)$$

$$C_{ED} = \frac{k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} \quad (3.36)$$

$$C_{EM} = \frac{k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} \quad (3.37)$$

$$C_F = \frac{1}{k_7} \left(\frac{k_2 k_1 C_E C_T}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_4 k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_6 k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} \right) \quad (3.38)$$

$$C_{EB} = \frac{k_8 C_E C_B}{k_{-8}} \quad (3.39)$$

Misal:

$$K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3.40)$$

$$K_2 = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} \quad (3.41)$$

$$K_3 = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} \quad (3.42)$$

$$K_4 = \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} \quad (3.43)$$

$$K_5 = \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} \quad (3.44)$$

$$K_6 = \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} \quad (3.45)$$

$$K_I = \frac{k_{-8}}{k_8} \quad (3.46)$$

Persamaan (3.35) – (3.39) disubstitusikan ke persamaan (3.34) menghasilkan:

$$C_{E,tot} = C_E + \frac{k_1 C_E C_T}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} + \frac{1}{k_7} \left(\frac{k_2 k_1 C_E C_T}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_4 k_3 C_E C_D}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_6 k_5 C_E C_M}{k_{-5} + k_6} + \frac{k_8 C_E C_B}{k_{-8}} \right)$$

$$C_{E,tot} = C_E \left(1 + \frac{K_1 C_T}{k_2} + \frac{K_2 C_D}{k_4} + \frac{K_3 C_M}{k_6} + K_1 C_T \frac{1}{k_7} + K_2 C_D \frac{1}{k_7} + K_3 C_M \frac{1}{k_7} + \frac{C_B}{K_I} \right)$$

$$C_{E,tot} = C_E \left(1 + K_1 C_T \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} + K_2 C_D \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} + K_3 C_M \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} + \frac{C_B}{K_I} \right)$$

$$C_{E,tot} = C_E \left(1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I} \right)$$

$$C_E = \frac{C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (3.47)$$

Persamaan (3.25) – (3.28) disubstitusi dengan persamaan (3.47) dan (3.35) – (3.39) menghasilkan model berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 C_T C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (3.48)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 C_T - K_2 C_D) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (3.49)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 C_D - K_3 C_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (3.50)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 C_T + K_2 C_D + K_3 C_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 C_T + K_2 K_5 C_D + K_3 K_6 C_M + \frac{C_B}{K_I}} \quad (3.51)$$

Dari penurunan model Ping Pong Bi Bi dengan inhibisi produk, didapatkan tujuh konstanta model kinetika yaitu $K_1 - K_6$ dan K_I yang merupakan representasi dari konstanta laju reaksi elementer seperti ditunjukkan pada persamaan 3.41 – 3.46.

3.1.3. Penurunan Model Kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi

Mekanisme tahapan reaksi pada penurunan model ini, sama seperti pada model pertama dimana tidak melibatkan adanya inhibisi kompetitif produk. Asumsi yang dipakai dalam penurunan mekanisme ini adalah adanya transfer massa pada permukaan katalis. Perpindahan massa yang terjadi pada permukaan katalis mengikuti mekanisme adsorpsi isothermis. Gambar skema konseptual dari keseluruhan mekanisme reaksi untuk penurunan model ini seperti pada Gambar 3.3. Hubungan yang menggambarkan konsentrasi pada permukaan katalis dan fase bulk adalah sebagai berikut.

$$q_i = K_i C_i \quad (3.52)$$

Laju reaksi komponen yang teradsorpsi pada permukaan katalis adalah sebagai berikut.

$$v_T = -k_1 C_E q_T + k_{-1} C_{ET} \quad (3.53)$$

$$v_D = k_2 C_{ET} - k_3 C_E q_D + k_{-3} C_{ED} \quad (3.54)$$

$$v_M = k_4 C_{ED} - k_5 C_E q_M + k_{-5} C_{EM} \quad (3.55)$$

$$v_B = k_7 C_F - k_8 C_E q_B + k_{-8} C_{EB} \quad (3.56)$$

Dengan mengasumsikan pseudo steady state untuk setiap konsentrasi enzim kompleks, maka didapatkan persamaan berikut.

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = 0 = k_1 C_E q_T - k_{-1} C_{ET} - k_2 C_{ET} \quad (3.57)$$

$$\frac{dC_{ED}}{dt} = 0 = k_3 C_E q_D - k_{-3} C_{ED} - k_4 C_{ED} \quad (3.58)$$

$$\frac{dC_{EM}}{dt} = 0 = k_5 C_E q_M - k_{-5} C_{EM} - k_6 C_{EM} \quad (3.59)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 0 = k_2 C_{ET} + k_4 C_{ED} + k_6 C_{EM} - k_7 C_F \quad (3.60)$$

$$\frac{dC_{EB}}{dt} = 0 = k_8 C_E q_B \quad (3.61)$$

Konsentrasi total enzim bebas dan enzim kompleks adalah sebagai berikut.

$$C_{E,tot} = C_E + C_{ET} + C_{ED} + C_{EM} + C_F \quad (3.62)$$

Penyusunan ulang persamaan (3.57) – (3.61) dan substitusi ke persamaan (3.53) – (3.56) menghasilkan persamaan berikut.

$$v_T = \frac{-K_1 q_T C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 C_M} \quad (3.63)$$

$$v_D = \frac{(K_1 q_T - K_2 q_D) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.64)$$

$$v_M = \frac{(K_2 q_D - K_3 q_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.65)$$

$$v_B = \frac{(K_1 q_T + K_2 q_D + K_3 q_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.66)$$

Konstanta pada persamaan (3.63) – (3.66) memiliki definisi berikut.

$$K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3.67)$$

$$K_2 = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} \quad (3.68)$$

$$K_3 = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} \quad (3.69)$$

$$K_4 = \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} \quad (3.70)$$

$$K_5 = \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} \quad (3.71)$$

$$K_6 = \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} \quad (3.72)$$

Neraca massa total tiap komponen pada sistem adalah sebagai berikut.

$$\frac{dC_i}{dt} + \frac{dq_i}{dt} = v_i \quad (3.73)$$

Menyusun ulang persamaan (3.73) dan mensubstitusi ke persamaan (3.52) menghasilkan persamaan berikut.

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{v_i}{1 + K_i} \quad (3.74)$$

Substitusi persamaan (3.63) – (3.66) ke persamaan (3.74) menghasilkan model berikut.

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 K_T C_T C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_T)} \quad (3.75)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T - K_2 K_D C_D) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_D)} \quad (3.76)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 K_D C_D - K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_M)} \quad (3.77)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T + K_2 K_D C_D + K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_B)} \quad (3.78)$$

Dari model yang ketiga ini didapatkan 10 konstanta model kinetika yaitu K1-K6 yang merupakan representasi dari konstanta laju reaksi elementer dan K_T , K_D , K_M , K_B yang merupakan konstanta adsorpsi.

Ketiga model yang telah diturunkan di atas merupakan persamaan diferensial yang sulit dicari solusinya secara analitik menjadi persamaan konsentrasi sebagai fungsi waktu. Oleh karena itu, untuk mencari konstanta kinetika yang terdapat pada tiap model dilakukan dengan metode numerik yang akan dibahas pada tahap berikutnya. Berikut adalah model yang akan diselesaikan secara numerik beserta konstanta kinetika yang akan dicari nilainya.

Tabel 3.1. Ringkasan Model Ping Pong Bi Bi

Model	Persamaan	Konstanta
Ping Pong Bi Bi	3.21 – 3.24	$K_1 - K_6$
Ping Pong Bi Bi inhibisi	3.48 – 3.51	$K_1 - K_6, K_I$
Ping Pong Bi Bi adsorpsi	3.75 – 3.78	$K_1 - K_6, K_T, K_D, K_M, K_B$

3.2. Pengumpulan Data Sintesis Biodiesel

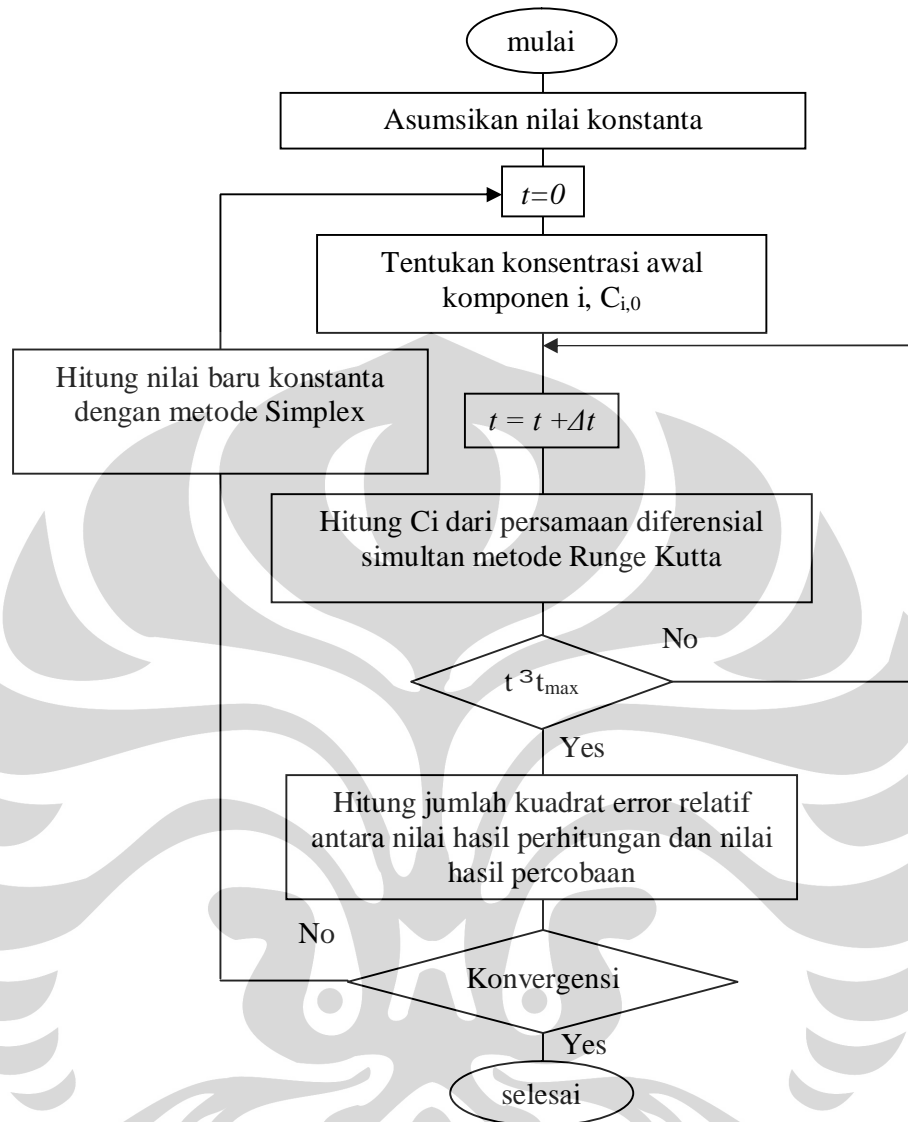
Dari model yang telah dibuat, dihasilkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan produk intermedietnya selama waktu tertentu sehingga untuk membandingkan hasil percobaan dan hasil simulasi, dibutuhkan data yang mencantumkan profil konsentrasi semua elemen yang terlibat, yaitu trigliserida, digliserida, monogliserida, dan biodiesel pada periode waktu tertentu.

Data – data ini diperoleh dari hasil penelitian di lingkungan departemen teknik kimia UI serta publikasi penelitian berupa jurnal baik jurnal nasional maupun internasional.

3.3. Estimasi Parameter Kinetika

Tujuan dilakukannya *fitting* adalah untuk mendapatkan nilai konstanta kinetik yang terdapat pada model yang telah diturunkan. Untuk model dengan inhibisi, terdapat 7 konstanta dan untuk model tanpa inhibisi terdapat 6 konstanta yang akan dicari. Konstanta tersebut akan diestimasi dengan cara *fitting* persamaan model dengan data percobaan yang didapatkan.

Diagram alir untuk melakukan *fitting* ditunjukkan oleh Gambar 3.5 berikut. Langkah pertama adalah mengasumsikan nilai konstanta, kemudian menyelesaikan persamaan diferensial (persamaan 3.20 – 3.23 dan persamaan 3.37 – 3.40) secara numerik dengan metode Runge – Kutta. Kenaikan waktu diatur 0.1 jam. Nilai *fitting* konstanta yang paling bagus ditentukan dengan metode Simplex dengan meminimalisasi jumlah kuadrat error dari error relatif antara nilai yang dihitung dengan nilai pada data percobaan untuk trigliserida, digliserida, monogliserida, dan biodiesel.



Gambar 3.6. Diagram alir untuk perhitungan konstanta model [36]

3.4. Uji Sensitivitas Parameter Kinetika

Uji sensitivitas bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh perubahan nilai parameter kinetik yang diperoleh dengan perubahan profil konsentrasi zat-zat yang terlibat dari sintesis biodiesel enzimatik. Hal ini dilakukan dengan mengubah nilai satu konstanta sebesar 50% lebih rendah dan 50% lebih tinggi dari nilai estimasi tanpa mengubah nilai konstanta yang lain. Kemudian dibandingkan nilai *squared-sum of relative error*, S , dari ketiga nilai konstanta telah diubah nilainya. Dari sini nantinya dapat diketahui bahwa nilai

konstanta yang diperoleh adalah nilai yang tepat karena memiliki nilai S paling kecil.

Besarnya nilai *squared-sum of relative error* yang dilambangkan dengan S dihitung dengan persamaan berikut.

$$S = \text{Err } T + \text{Err } D + \text{Err } M + \text{Err } B \quad (3.79)$$

$$\text{Err } T = [(CT_{cal} - CT_{exp}) / (CT_{cal} - CT_{exp})]^2 \quad (3.80)$$

$$\text{Err } D = [(CD_{cal} - CD_{exp}) / (CD_{cal} - CD_{exp})]^2 \quad (3.81)$$

$$\text{Err } M = [(CM_{cal} - CM_{exp}) / (CM_{cal} - CM_{exp})]^2 \quad (3.82)$$

$$\text{Err } B = [(CB_{cal} - CB_{exp}) / (CB_{cal} - CB_{exp})]^2 \quad (3.83)$$

Ci_{cal} merupakan konsentrasi komponen i yang dihitung dari model yang disusun, sedangkan Ci_{exp} adalah konsentrasi komponen i yang didapatkan dari eksperimen. Nilai Ci_{cal} yang diambil untuk perhitungan ini adalah nilai Ci pada saat waktu tertentu sesuai waktu pada data percobaan.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Model kinetika Ping Pong Bi Bi merupakan model yang mampu mendeskripsikan perilaku reaktan, produk, beserta semua produk intermediet yang terlibat selama reaksi. Parameter kinetika diperoleh dengan cara *fitting* data eksperimen ke model yang telah diturunkan. Data yang dipakai merupakan data hasil penelitian (Risan, 2008) tentang sintesis biodiesel rute non alkohol dengan katalis *Porcine pancreatic lipase*. Dalam penelitian ini, dipakai enzim dalam bentuk tersuspensi dan dalam bentuk imobilisasi. Model Ping Pong Bi Bi ini disusun dalam dua bentuk, yaitu model ping pong bi bi dengan inhibisi produk dan model Ping Pong Bi Bi tanpa inhibisi.

4.1. *Fitting* Data menggunakan enzim tersuspensi

4.1.1. *Fitting* data

Data eksperimen untuk melakukan *fitting* model diperoleh dari hasil eksperimen Risan (2008). Eksperimen dilakukan dengan menggunakan enzim *Porcine pancreatic lipase* yang tersuspensi pada sintesis biodiesel rute non alkohol. Kondisi yang dipakai pada eksperimen ini adalah rasio mol minyak jelantah : metil asetat = 1:12, konsentrasi biokatalis 4%, waktu reaksi 50 jam, dan suhu reaksi sebesar 37°C. Data hasil eksperimen ini terdapat pada Tabel 4.1.

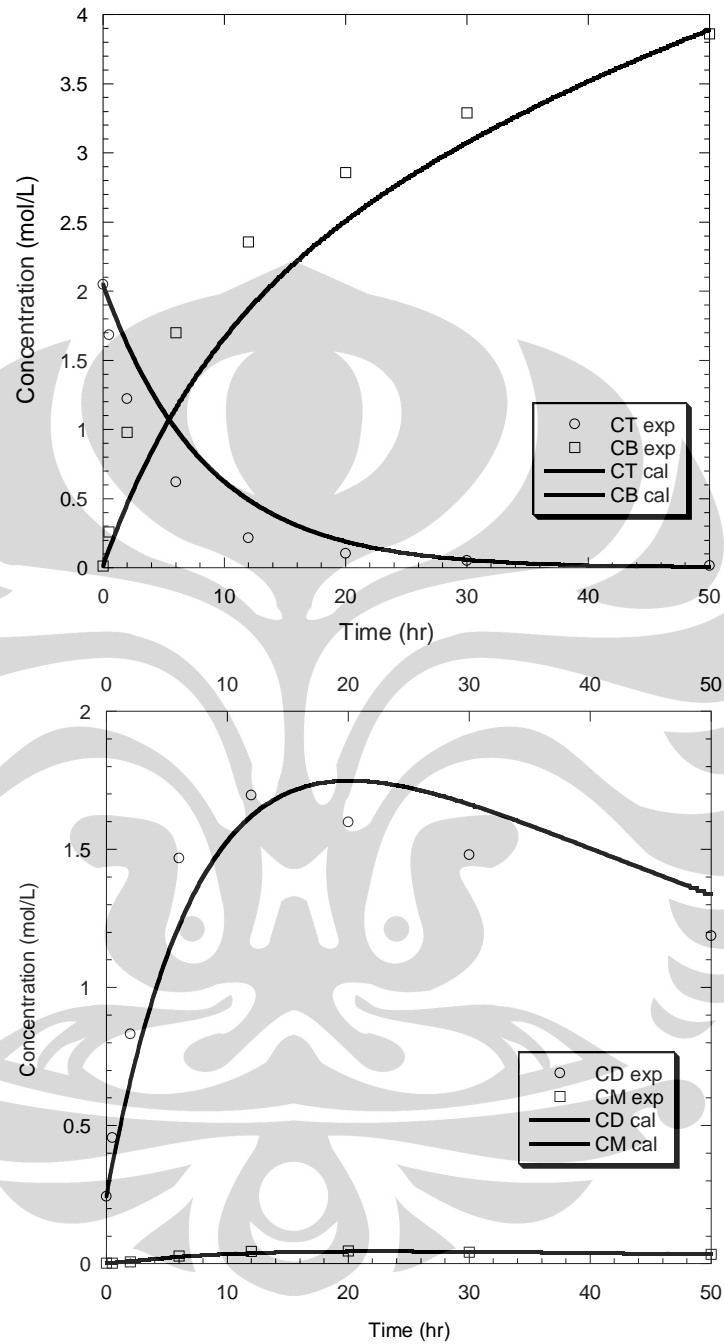
Tabel 4.1. Data Hasil Eksperimen Interesterifikasi dengan Katalis *Porcine pancreatic Lipase*
Tersuspensi

time (min)	T (mol/l)	D (mol/l)	M (mol/l)	B (mol/l)
0	2.0494687653	0.2426738291	0.0011588531	0.0128685532
0.5	1.6842689645	0.4563652896	0.0022842894	0.2579369531
2	1.2215639821	0.8322379060	0.0056269642	0.9784378653
6	0.6209927381	1.4679279457	0.0274268652	1.6996267996
12	0.2172389010	1.6958258642	0.0445879075	2.3562679520
20	0.1037829910	1.5983369753	0.0458947598	2.8565268425
30	0.0534972218	1.4804489642	0.0413453686	3.2898379431
50	0.0172592673	1.1872358641	0.0332479753	3.8601257543

Data di atas di-*fitting* menggunakan tiga model yang telah diturunkan untuk mendapatkan konstanta kinetiknya. Berikut adalah hasil *fitting* data beserta nilai konstanta dan error yang dihasilkan dari setiap model.

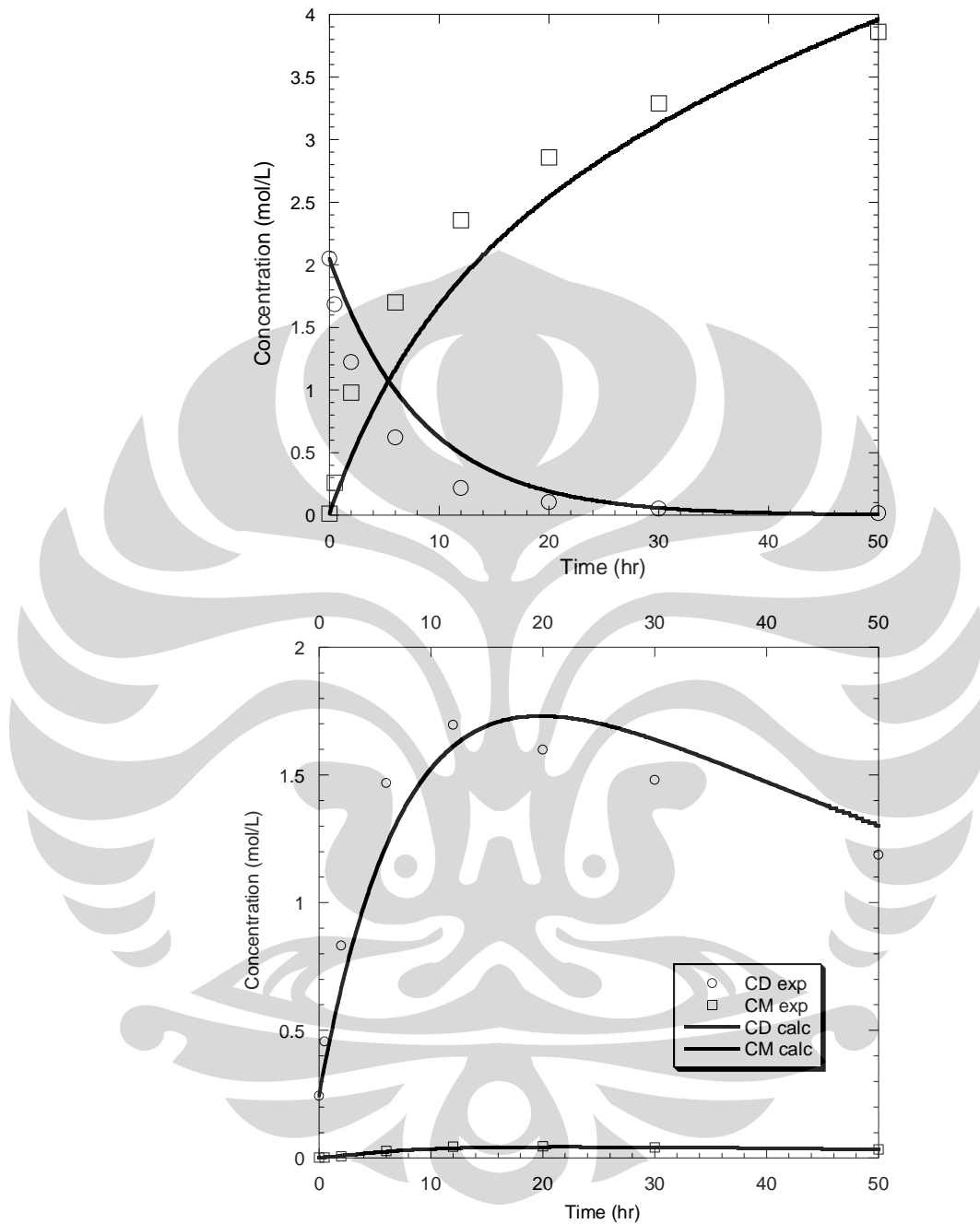


a. *Fitting* dengan model Ping Pong Bi Bi



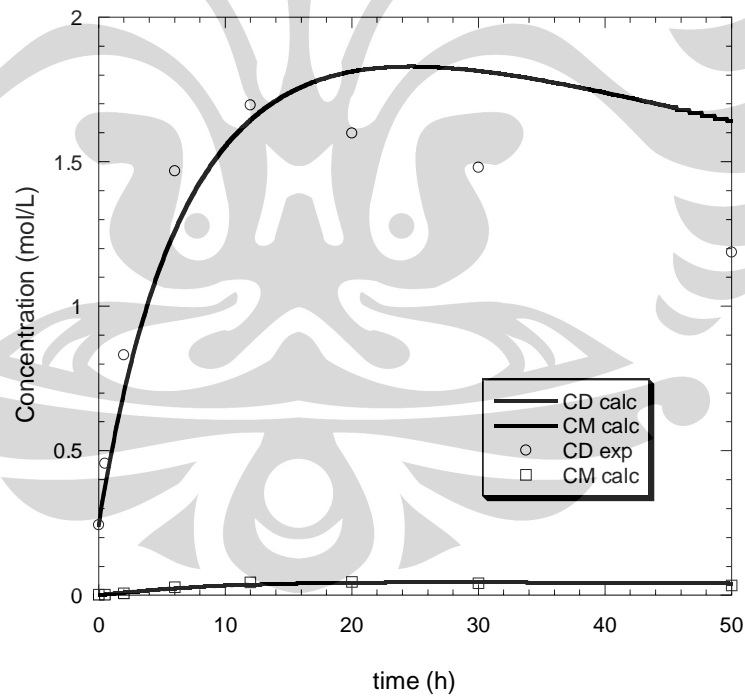
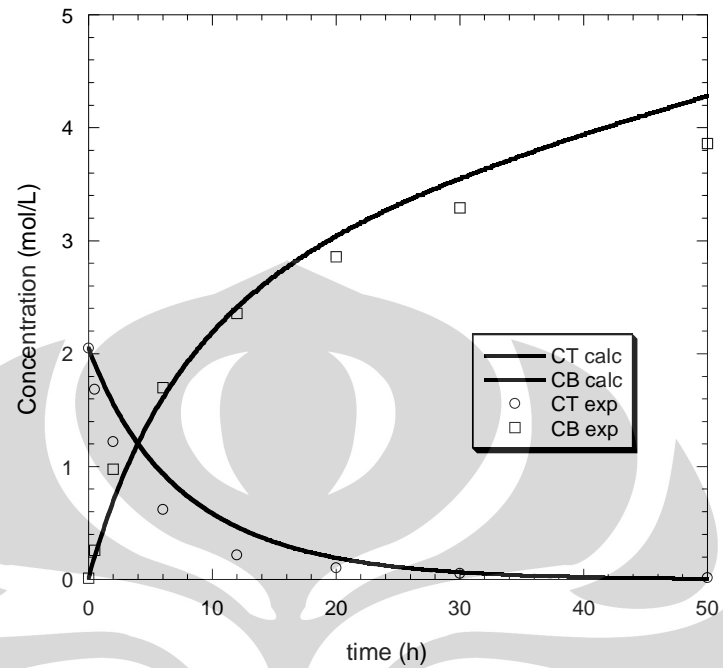
Gambar 4.1. *Fitting* data eksperimen dengan model Ping Pong Bi Bi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T= 37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic lipase* tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil *fitting* (—).

b. *Fitting* dengan model Ping Pong Bi Bi inhibisi



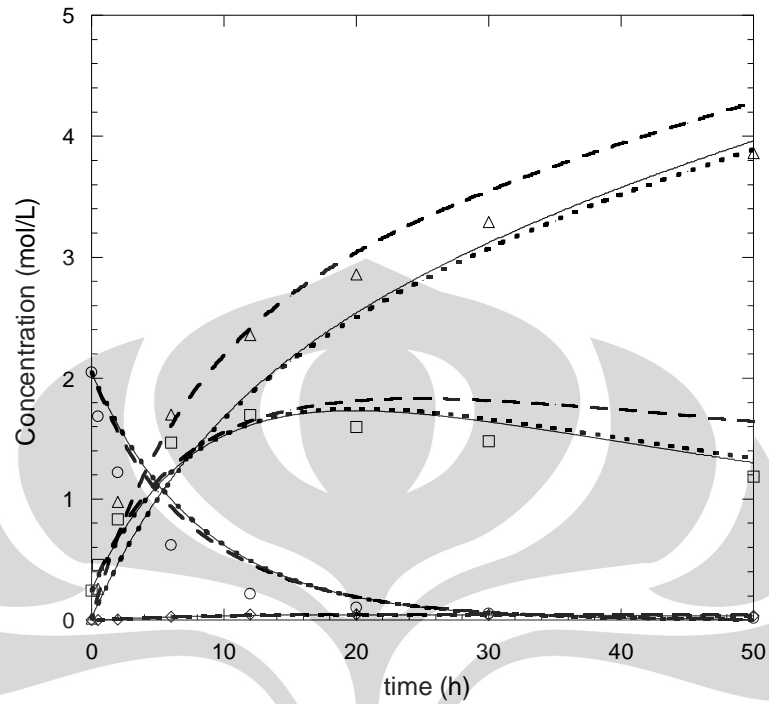
Gambar 4.2. *Fitting* eksperimen dengan model Ping Pong Bi Bi inhibisi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T=37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic lipase* tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil *fitting* (—).

c. *Fitting* dengan model Ping Pong Bi Bi adsorpsi.



Gambar 4.3. *Fitting* eksperimen dengan model Ping Pong Bi Bi adsorpsi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T=37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic lipase* tersuspensi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil *fitting* (—).

d. Perbandingan ketiga model



Gambar 4.4. Perbandingan *fitting* ketiga model pada data tersuspensi. Ping pong bi bi (...), Ping Pong Bi Bi inhibisi (—), Ping Pong Bi Bi adsorpsi (- - -)

Dari ketiga model di atas, diperoleh konstanta kinetik dan besarnya error tiap model seperti tercantum pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Nilai konstanta kinetika dan error tiap model

Konstanta	Model Ping Pong Bi Bi	Model Ping Pong Bi Bi inhibisi	Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi
K ₁	5.81E-02	1.04E+05	2.44E-01
K ₂	6.16E-03	1.17E+04	1.30E-02
K ₃	2.44E-01	4.60E+05	7.08E+01
K ₄	1.52E-04	1.33E-07	3.33E-03
K ₅	1.00E-10	1.76E-03	7.69E+00
K ₆	1.56E-01	3.96E-03	2.10E+01
K _I	-	2.32E-03	-
K _T	-	-	4.06E-01
K _D	-	-	4.73E-01
K _M	-	-	3.60E-03
K _B	-	-	3.16E-02
Tingkat Error	3.93	3.87	2.61

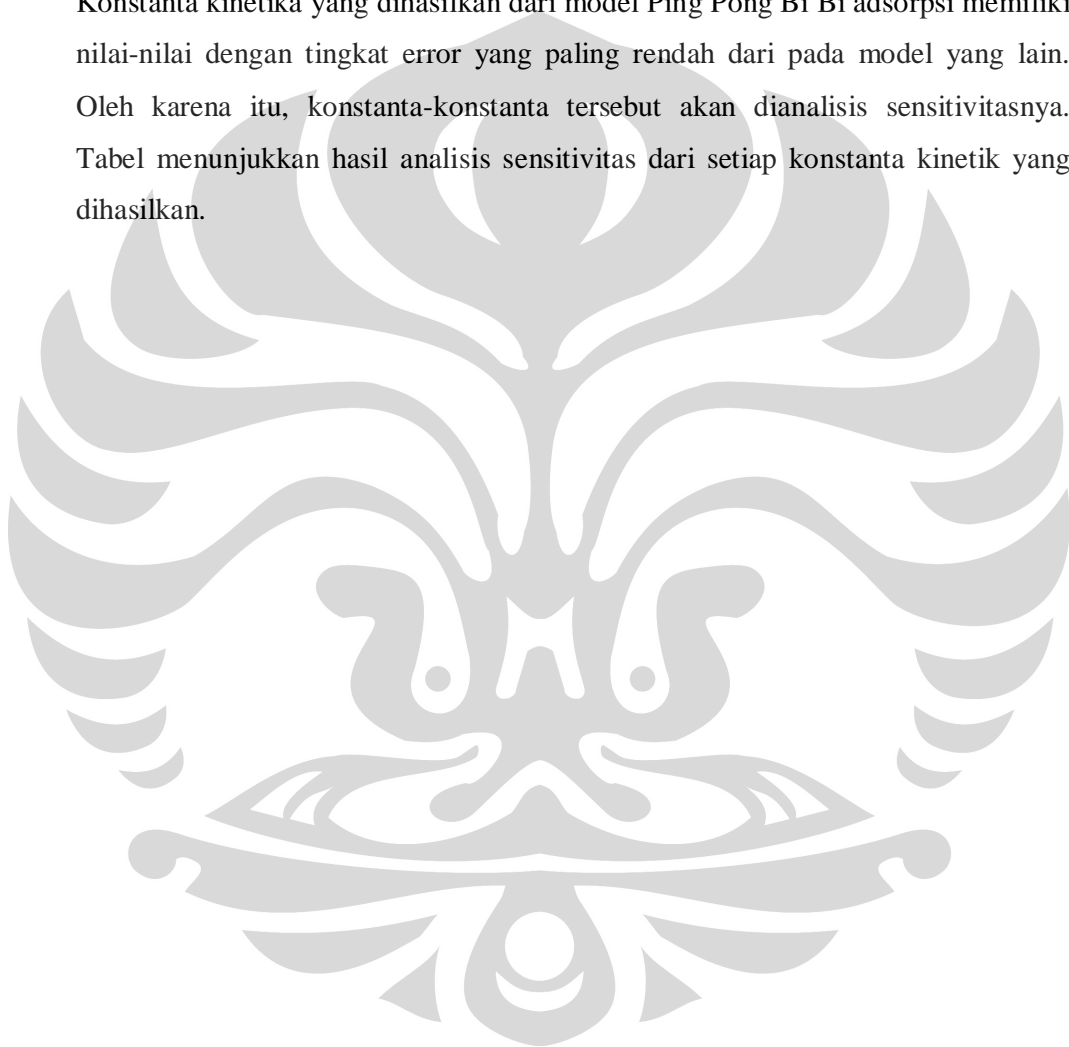
Secara keseluruhan, ketiga model di atas mampu menggambarkan dengan baik profil konsentrasi semua zat yang terlibat pada sintesis biodiesel dengan kondisi yang sama. Dari grafik dan nilai error yang dihasilkan, model Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki hasil yang paling memuaskan diantara kedua model lainnya. Untuk itu, konstanta kinetika yang dihasilkan dari model ini yang akan dianalisis sensitivitasnya pada subbab berikutnya.

Pada sintesis biodiesel rute non-alkohol dengan biokatalis *Porcine Pancreatic Lipase*, inhibisi kompetitif enzim oleh produk tidak banyak terjadi atau bahkan tidak terjadi sama sekali. Hal ini ditunjukkan oleh model Ping Pong Bi Bi dan model Ping Pong Bi Bi inhibisi yang memiliki tingkat error yang hampir sama, dengan trend profil konsentrasi yang hampir sama pula. Namun, asumsi adanya peristiwa adsorpsi dan transfer massa dari fase bulk ke permukaan katalis bisa dikatakan terjadi pada eksperimen. Dari model yang disusun, model Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki nilai error yang paling rendah.

Dari ketiga *fitting* di atas, nilai konstanta kinetika untuk model Ping Pong Bi Bi ada yang nilainya nol yaitu konstanta K_5 . Dengan demikian, model tersebut kurang cocok untuk diaplikasikan pada data percobaan interesterifikasi enzimatis ini.

4.1.2. Analisis Sensitivitas

Konstanta kinetika yang dihasilkan dari model Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki nilai-nilai dengan tingkat error yang paling rendah dari pada model yang lain. Oleh karena itu, konstanta-konstanta tersebut akan dianalisis sensitivitasnya. Tabel menunjukkan hasil analisis sensitivitas dari setiap konstanta kinetik yang dihasilkan.



Tabel 4.3. Hasil analisis sensitivitas model Ping Pong Bi Bi adsorpsi

Konstanta	Nilai	S	Deviasi
K1	3.66E-01	6.11	133.89
	2.44E-01	2.61	min
	1.22E-01	11.89	354.85
K2	1.96E-02	3.59	37.39
	1.30E-02	2.61	min
	6.52E-03	5.14	96.60
K3	1.06E+02	3.29	25.74
	7.08E+01	2.61	min
	3.54E+01	4.40	68.31
K4	4.99E-03	2.61	0.02
	3.33E-03	2.61	min
	1.66E-03	2.61	0.00
K5	1.15E+01	2.61	0.02
	7.69E+00	2.61	min
	3.84E+00	2.70	3.23
K6	3.16E+01	2.61	0.00
	2.10E+01	2.61	min
	1.05E+01	3.00	14.71
KT	6.08E-01	4.73	80.99
	4.06E-01	2.61	min
	2.03E-01	10.23	291.26
KD	7.10E-01	3.27	24.96
	4.73E-01	2.61	min
	2.37E-01	4.52	72.77
KM	5.41E-03	3.29	25.73
	3.60E-03	2.61	min
	1.80E-03	4.02	53.81
KB	4.75E-02	2.63	0.45
	3.16E-02	2.61	min
	1.58E-02	2.61	0.00

Dari Tabel 4.3 tersebut, dapat dilihat bahwa sebagian besar konstanta yang dihasilkan memiliki sensitivitas yang tinggi. Sensitivitas yang paling tinggi ditunjukkan oleh konstanta K1. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan sedikit pada nilai konstanta tersebut akan menyumbang error yang signifikan pada hasil *fitting* data. Deviasi dari nilai error yang bernilai kecil bahkan nol, seperti ditunjukkan oleh K4, K5, K6, dan KB, memiliki nilai sensitivitas yang rendah sehingga perubahan pada nilai konstanta-konstanta ini kurang begitu berarti pada nilai error keseluruhan konstanta.

4.2. *Fitting* Data menggunakan enzim terimmobilisasi

4.2.1. *Fitting* data

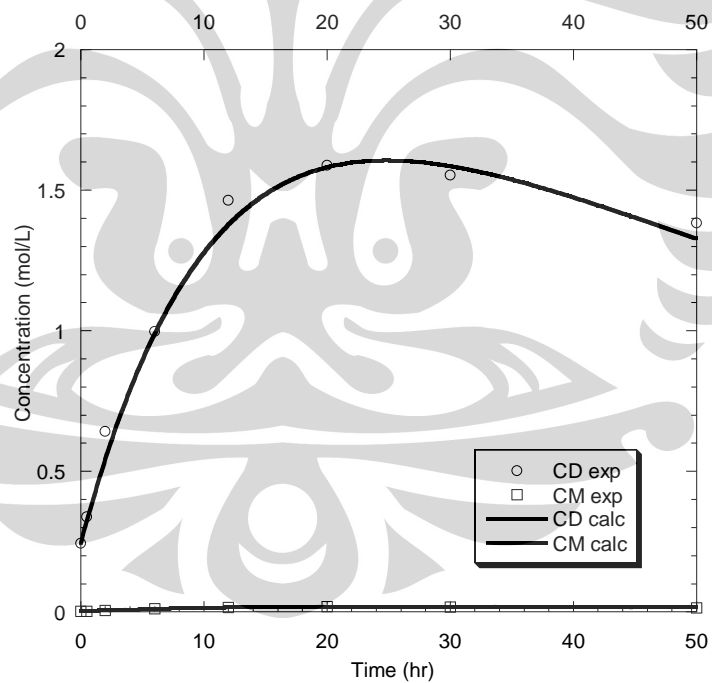
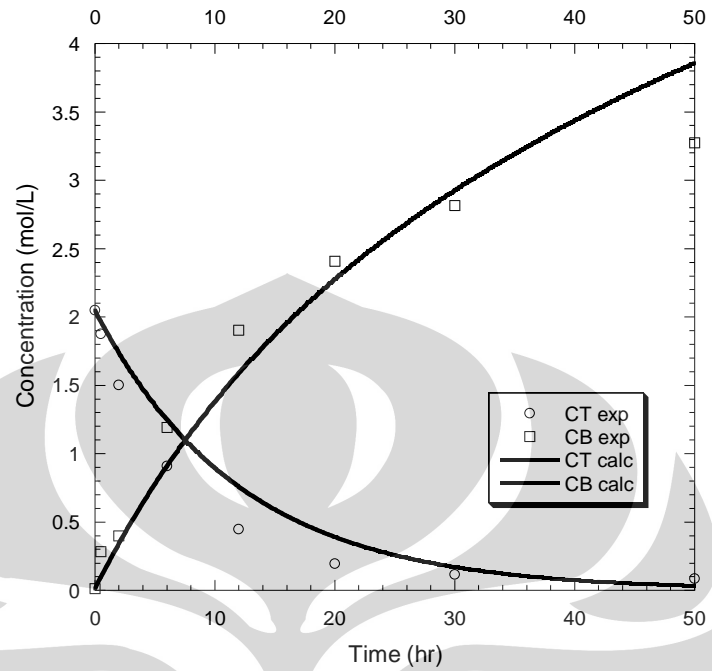
Data hasil eksperimen sintesis biodiesel rute non alcohol dengan enzim *Porcine pancreatic lipase* dalam bentuk terimmobilisasi tercantum dalam Tabel 4.4. Kondisi operasi untuk melakukan eksperimen ini adalah rasio mol minyak jelantah : metal asetat sebesar 1:12, konsentrasi biokatalis 4%, temperature 37°C, dan waktu reaksi selama 50 jam. Biokatalis diimmobilisasi dengan penyangga zeolit.

Tabel 4.4. Data Hasil Eksperimen Interesterifikasi dengan Katalis *Porcine pancreatic lipase* Terimmobilisasi

time (h)	T (mol/l)	D (mol/l)	M (mol/l)	B (mol/l)
0	2.0494049283	0.2426482349	0.0011983278	0.0128354892
0.5	1.8762492402	0.3376339982	0.0019847291	0.2828789218
2	1.5012350155	0.6415792143	0.0051657939	0.3987302830
6	0.9104335898	0.9966797732	0.0104473829	1.1935202912
12	0.4468369806	1.4628958368	0.0155792382	1.9043632990
20	0.1945783297	1.5892469726	0.0181739268	2.4065629034
30	0.1164739822	1.5535804682	0.0167462913	2.8140562839
50	0.0851328943	1.3832792181	0.0145629177	3.2747739237

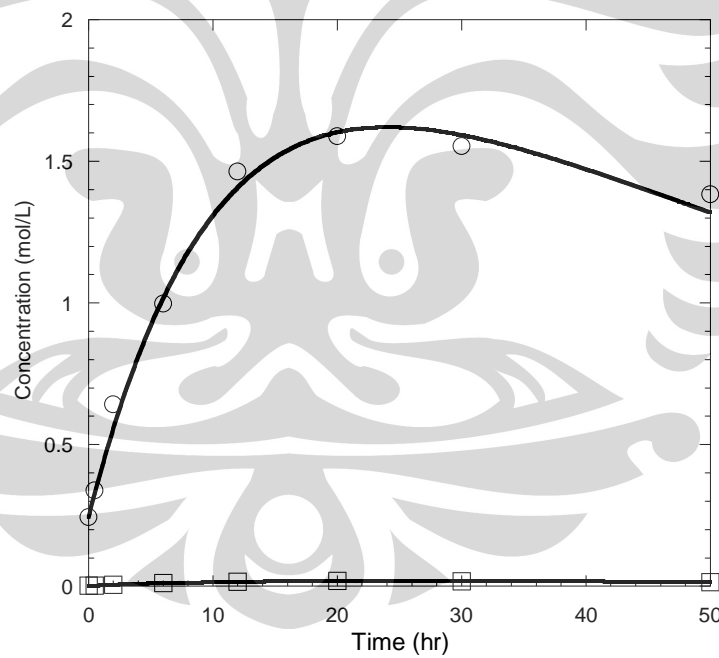
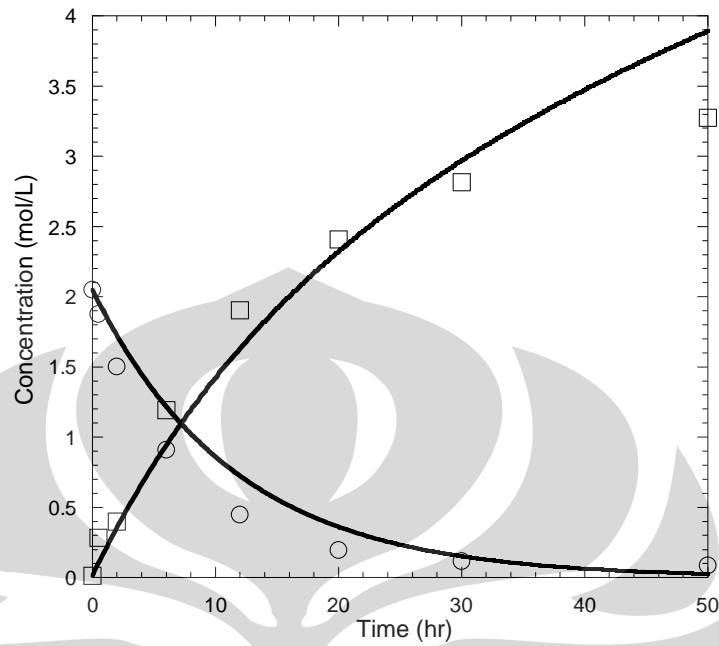
Data di atas di-*fitting* menggunakan ketiga model yang telah diturunkan untuk mendapatkan konstanta kinetiknya. Berikut adalah hasil *fitting* data beserta nilai konstanta dan error yang dihasilkan dari setiap model.

a. *Fitting* dengan model Ping Pong Bi Bi



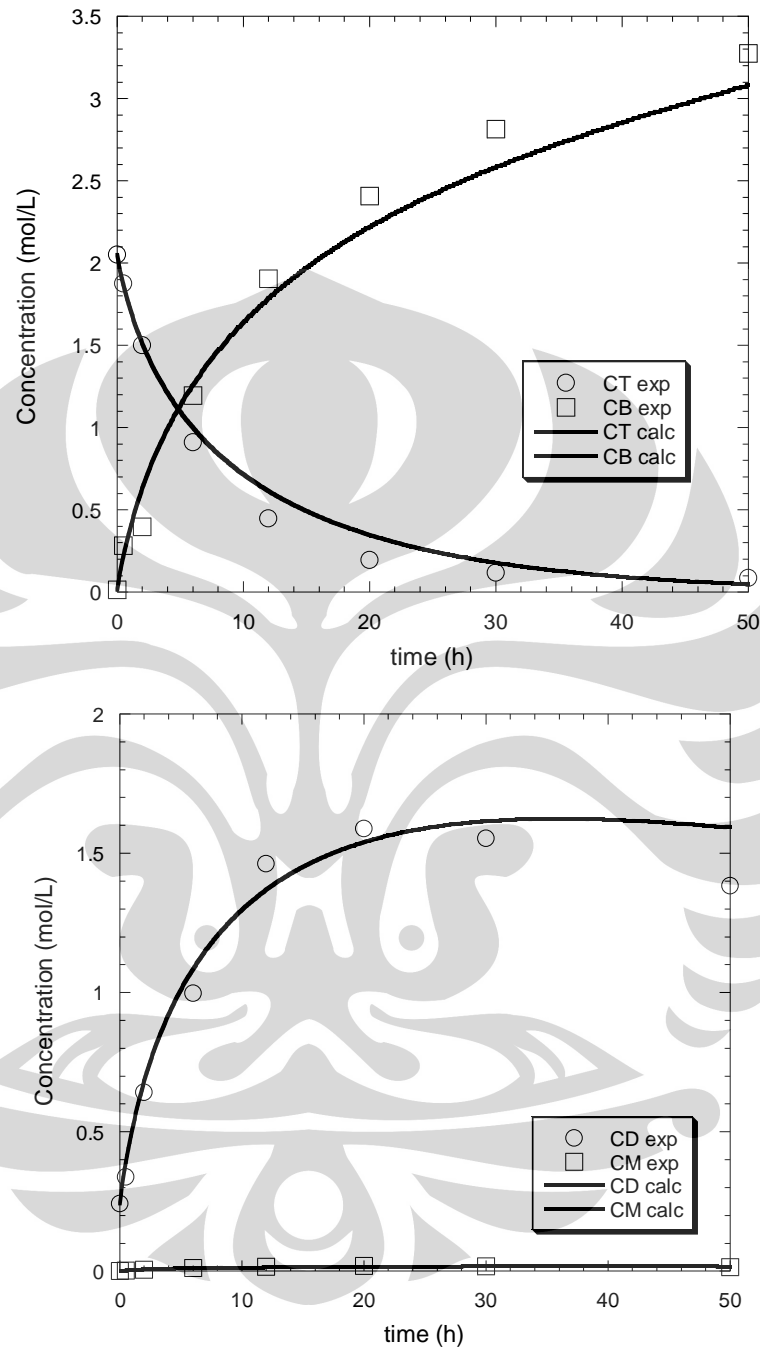
Gambar 4.5 . *Fitting* eksperimen dengan model Ping Pong Bi Bi non-inhibisi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T = 37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic lipase* terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil *fitting* (—).

b. *Fitting* data dengan model Ping Pong Bi Bi inhibisi



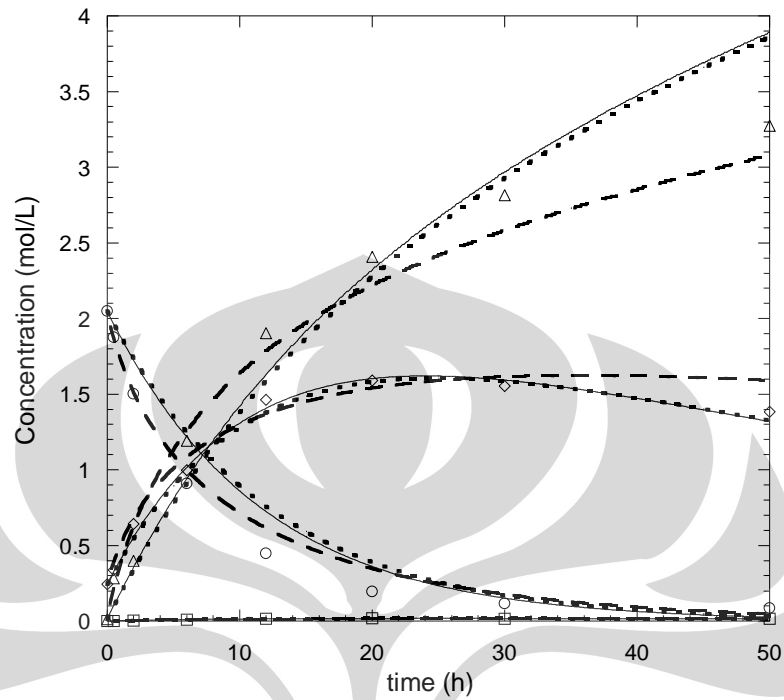
Gambar 4.6. *Fitting* eksperimen dengan model Ping Pong Bi Bi inhibisi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T=37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic lipase* terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (□, ○), hasil *fitting* (—).

c. *Fitting* data dengan model Ping Pong Bi Bi adsorpsi



Gambar 4.7 . *Fitting* eksperimen dengan model Ping Pong Bi Bi adsorpsi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan substrat minyak jelantah pada $T= 37^{\circ}\text{C}$, rasio substrat (trigliserida: metil Asetat) 1:12, menggunakan *Porcine pancreatic lipase* terimmobilisasi dengan konsentrasi 4%. Data eksperimen (\square , \circ), hasil *fitting* (—).

d. Perbandingan ketiga model



Gambar 4.8. Perbandingan *fitting* ketiga model pada data tersuspensi. Ping pong bi bi (...), Ping Pong Bi Bi inhibisi (—), Ping Pong Bi Bi adsorpsi (- - -)

Dari ketiga model di atas, diperoleh konstanta kinetik dan besarnya error tiap model berikut.

Tabel 4.5. Nilai konstanta kinetika dan error tiap model

Konstanta	Model Ping Pong Bi Bi	Model Ping Pong Bi Bi inhibisi	Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi
K ₁	4.05E-02	1.85E+01	3.18E-01
K ₂	6.59E-03	2.89E+00	1.58E-02
K ₃	5.82E-01	2.63E+02	2.75E+01
K ₄	9.10E-03	1.00E-10	2.92E-02
K ₅	9.97E-06	1.00E-10	1.55E-02
K ₆	1.17E-01	1.00E-10	1.18E+02
K _I	-	1.44E+02	-
K _T	-	-	6.39E-01
K _D	-	-	9.55E-01
K _M	-	-	5.47E-02
K _B	-	-	4.68E-01
Tingkat Error	2.92	2.89	1.46

Data eksperimen pada grafik di atas ditunjukkan oleh titik-titik, sedangkan hasil perhitungan, ditunjukkan dengan garis. Profil konsentrasi trigliserida pada hasil eksperimen di atas semakin menurun selama eksperimen berlangsung. Setelah reaksi berjalan 50 jam, profil konsentrasi trigliserida tidak mengalami penurunan yang cukup signifikan dan dapat dianggap reaksi telah selesai. Sebaliknya, konsentrasi biodiesel terus meningkat seiring bertambahnya waktu. Hal ini terjadi karena trigliserida berubah menjadi biodiesel. Konsentrasi biodiesel tidak mengalami kenaikan signifikan ketika konsentrasi trigliserida tidak mengalami penurunan signifikan pula.

Dari eksperimen ini, juga terbentuk produk intermediet berupa digliserida dan monogliserida. Di awal reaksi, trigliserida akan berubah menjadi digliserida terlebih dahulu sehingga profil konsentrasi digliserida terus meningkat sampai sekitar 20 jam. Setelah 20 jam, konsentrasi digliserida menurun karena berubah menjadi monogliserida dan menjadi biodiesel. Konsentrasi monogliserida tidak begitu terlihat karena reaksi berjalan sangat cepat sehingga digliserida yang

berubah menjadi monogliserida langsung dikonversi menjadi biodiesel dalam waktu singkat.

Enzim yang diimmobilisasi menyebabkan enzim tidak dapat dapat mengkonversi substrat trigliserida secara total menjadi biodiesel maupun produk intermediet sehingga konsentrasi trigliserida pada eksperimen di atas tidak habis dan cenderung tetap setelah reaksi mencapai waktu 50 jam.

Dari ketiga model yang diaplikasikan pada data immobilisasi ini, model Ping Pong Bi Bi adsorpsi lebih mendekati fenomena pada eksperimen. Hal ini dilihat dari profil konsentrasi hasil estimasi tiap model yang diperoleh. Pada model pertama dan kedua, konsentrasi biodiesel pada akhir reaksi yang diestimasi oleh model menghasilkan nilai yang jauh lebih besar daripada konsentrasi dari hasil eksperimen. Hal ini juga didukung oleh tingkat error yang dihasilkan dari model ketiga yang nilainya paling rendah diantara dua lainnya.

Pada hasil estimasi konstanta kinetika, model Ping Pong Bi Bi inhibisi memiliki nilai konstanta kinetika yang bernilai nol yaitu konstanta K4, K5, dan K6. Dapat disimpulkan bahwa model ini tidak cocok pada data percobaan interesterifikasi dengan biokatalis terimmobilisasi.

Jika dibandingkan aplikasi model Ping Pong Bi Bi adsorpsi pada data pertama dengan data kedua ini, model tersebut lebih cocok untuk diaplikasikan pada data yang kedua. Hal ini terjadi karena pada katalis yang diimmobilisasi dengan suatu support (berupa zeolit), memiliki kecenderungan adsorpsi yang lebih tinggi daripada katalis yang tersuspensi karena akan memiliki luas permukaan yang lebih besar.

4.2.2. Analisis Sensitivitas

Tabel 4.6 menunjukkan hasil analisis sensitivitas terhadap tiap konstanta kinetik dari model Ping Pong Bi Bi adsorpsi, dimana model ini memiliki hasil *fitting* yang paling bagus dengan nilai error yang paling rendah diantara dua model lainnya.

Tabel 4.6. Hasil analisis sensitivitas model Ping Pong Bi Bi adsorpsi

Konstanta	Nilai	S	Deviasi
K1	4.76E-01	3.95	171.37
	3.18E-01	1.46	min
	1.59E-01	6.46	343.60
K2	2.37E-02	3.07	110.44
	1.58E-02	1.46	min
	7.89E-03	5.70	291.36
K3	4.12E+01	2.41	65.64
	2.75E+01	1.46	min
	1.37E+01	3.94	170.21
K4	4.38E-02	1.46	0.01
	2.92E-02	1.46	min
	1.46E-02	1.46	0.02
K5	2.32E-02	1.46	0.00
	1.55E-02	1.46	min
	7.73E-03	1.46	0.00
K6	1.77E+02	2.51	72.01
	1.18E+02	1.46	min
	5.90E+01	4.08	179.68
K7	9.58E-01	2.54	74.03
	6.39E-01	1.46	min
	3.19E-01	4.93	237.99
K8	1.43E+00	2.33	59.98
	9.55E-01	1.46	min
	4.78E-01	4.08	180.27
K9	8.20E-02	2.41	65.65
	5.47E-02	1.46	min
	2.73E-02	3.97	172.15
K10	7.01E-01	1.62	10.94
	4.68E-01	1.46	min
	2.34E-01	1.63	11.93

Seperti pada data percobaan sebelumnya, hasil analisis sensitivitas model Ping Pong Bi Bi adsorpsi pada data immobilisasi menunjukkan bahwa konstanta kinetik yang paling sensitive adalah K1. Dari hasil *fitting* pada bagian ini, konstanta dengan sensitivitas yang rendah dimiliki oleh konstanta K4 dan K5.

4.3. *Fitting Data Xu* ^[4]

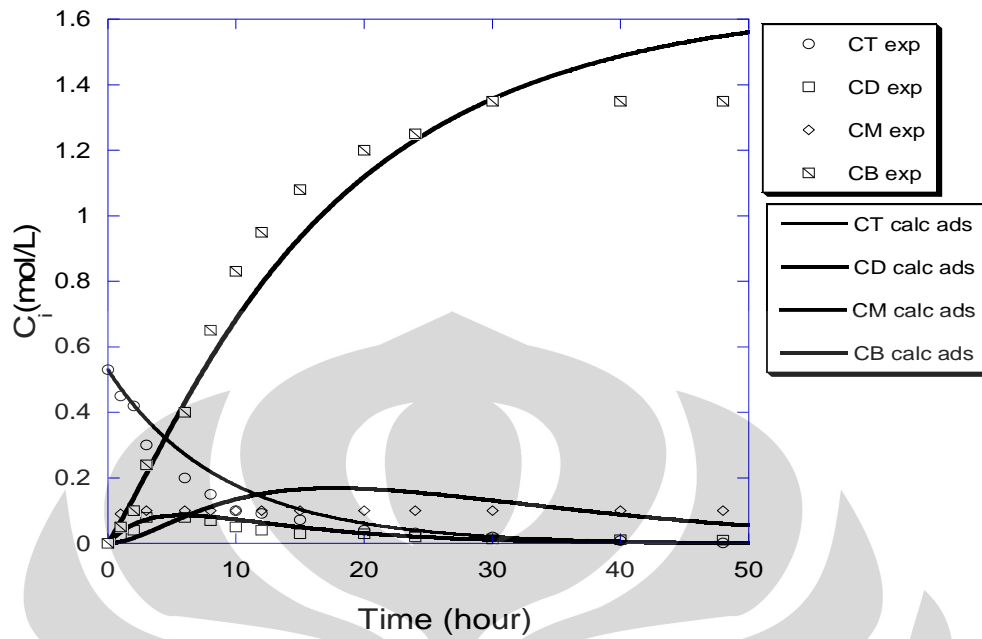
Eksperimen yang dilakukan oleh Xu [4] ini dilakukan dengan menggunakan substrat berupa minyak kedelai dengan metil asetat (masing – masing 5 gram) dengan menggunakan katalis *Candida antarctica* lipase terimmobilisasi seberat 0,5 gram pada suhu 40 °C dan osilasi 150 kali/menit.

Data hasil eksperimen digambarkan oleh tabel 4.7 berikut ini:

Tabel 4.7 Data hasil eksperimen Xu, 2004 [4]

Waktu (jam)	T (mol/L)	D (mol/L)	M (mol/L)	B (mol/L)
0	0.53	0	0	0
1	0.45	0.02	0.09	0.05
2	0.42	0.04	0.1	0.1
3	0.3	0.08	0.1	0.24
6	0.2	0.08	0.1	0.4
8	0.15	0.07	0.1	0.65
10	0.1	0.05	0.1	0.83
12	0.091	0.04	0.1	0.95
15	0.072	0.03	0.1	1.08
20	0.04	0.03	0.1	1.2
24	0.032	0.02	0.1	1.25
30	0.02	0.014	0.1	1.35
40	0.008	0.011	0.1	1.35
48	0.002	0.01	0.1	1.35

Hasil *Fitting* Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi terhadap data eksperimen yang dilakukan oleh Xu [3] menggunakan mekanisme Ping Pong Bi Bi digambarkan oleh gambar 4.3 berikut



Gambar 4.9. Hasil *Fitting* Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi pada Data Xu [4]

Hasil perhitungan konstanta model kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi pada data di atas ditampilkan pada Tabel 4.9. *Fitting* ini dilakukan untuk membuktikan validitas model ini jika diaplikasikan ke reaksi interesterifikasi enzimatis dengan katalis yang berbeda. Dari hasil *fitting* dapat diketahui bahwa model Ping Pong Bi Bi adsorpsi secara umum memiliki validitas yang tinggi dalam menggambarkan reaksi interesterifikasi enzimatis.

Tabel 4.8. Konstanta Kinetika Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi pada Data Xu [4]

Konstanta	Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi
K_1	1.08E-1
K_2	1.93E-1
K_3	4.18E-2
K_4	9.41E-3
K_5	1.30E-1
K_6	4.17E+1
K_I	1.04E+1
K_T	1.89E+1
K_D	1.99E+1
K_M	9.47E-1
K_B	1.08E-1

BAB 5

KESIMPULAN

1. Ketiga model kinetika berbasis mekanisme Ping Pong Bi Bi yang disusun memiliki validitas yang cukup tinggi dalam menggambarkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan intermediet dalam sintesis biodiesel rute non-alkohol dengan katalis *Porcine pancreatic lipase* tersuspensi dan terimmobilisasi.
2. Model Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki validitas yang lebih tinggi daripada model Ping Pong Bi Bi dan model Ping Pong Bi Bi adsorpsi dilihat dari error yang dihasilkan.
3. Mekanisme Ping Pong Bi Bi adsorpsi lebih baik dalam menggambarkan fenomena eksperimen sintesis biodiesel rute non alkohol dengan biokatalis *Porcine pancreatic lipase* yang diimmobilisasi daripada yang tersuspensi.
3. Konstanta kinetika dan tingkat error yang dihasilkan dari model Ping Pong Bi Bi adsorpsi untuk sintesis biodiesel rute non-alkohol dengan katalis *Porcine pancreatic lipase* adalah sebagai berikut.

Tabel 5.1. Konstanta model kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi

Model Ping Pong Bi Bi Adsorpsi	Data Katalis tersuspensi	Data Katalis terimmobilisasi
K_1	2.44E-01	3.18E-01
K_2	1.30E-02	1.58E-02
K_3	7.08E+01	2.75E+01
K_4	3.33E-03	2.92E-02
K_5	7.69E+00	1.55E-02
K_6	2.10E+01	1.18E+02
K_I	4.06E-01	6.39E-01
K_T	4.73E-01	9.55E-01
K_D	3.60E-03	5.47E-02
K_M	3.16E-02	4.68E-01
K_B	2.44E-01	3.18E-01
Tingkat Error	2.61	1.46

4. Sebagian besar konstanta kinetika yang dihasilkan dari model kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki tingkat sensitivitas yang tinggi.

DAFTAR REFERENSI

- [1] Soerawidjaja, Tatang H. (2005, Desember) *Membangun Industri Biodiesel Di Indonesia, beberapa skenario dan persoalan pengembangan yang perlu dicermati*. Bandung.
- [2] B. Cheirsilp, et al. (2008). *Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase*. Biochemical Engineering Journal, doi:10.1016/j.bej.2008.07.006.
- [3] Heri Hermansyah, et. al. (2008). *Pengembangan rute sintesis biodiesel non alkohol menggunakan biokatalis: state of the arts*. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008, ISSN: 1411 – 1416.
- [4] Y. Xu, Wei Du, Liu D. (2008). *Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 32: 241–245
- [5] Heri Hermansyah, et. al. (2008). *Sintesis biodiesel rute nonalkohol menggunakan Candida rugosa lipase dalam bentuk tersuspensi*. Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2008, ISSN : 1410 – 5667
- [6] S. Al-Zuhair, et. al. (2005). *Production of biodiesel by lipase-catalyzed transesterification of vegetable oils : A kinetics study*. Biotechnol. Prog., 21, 1442 – 1448
- [7] F. Ma, Milford A. Hanna. (1999). *Biodiesel Production: a Review*. Bioresource Technology 70 1-15
- [8] Timothy Lawrence Turner. (2005). *Modelling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel*. Thesis. Department of mechanical engineering North Carolina State University
- [9] Anonim. *Specification for Biodiesel (B100) – ASTM D6751-08*. www.biodiesel.org. (diakses tanggal 8 Juni 2009)
- [10] Roland Verhe. *Biodiesel – Production and Utilisation*. www.rrbconference.com/bestanden/downloads/64.pdf (diakses tanggal 8 Juni 2009)

- [11] Anonim. *Spesifikasi Biodiesel*. www.pustakadewa.blogspot.com/2008/09/spesifikasi-biodiesel.html. (diakses tanggal 8 Juni 2009)
- [12] Anonim, <http://www.proteindatabank.com>. (diakses tanggal 9 Juni 2009)
- [13] Mohanprasad Dasari, *et. al.* (2003). *Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil*. *JAOCS* 80, 189 – 192
- [14] S. Saka, D. Kusdiana. (2001). *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*. *Fuel* 80 225 – 231
- [15] Hiroshi Nabetani, *et. al.* (2008). *Non-Catalytic Alcoholysis of Vegetable Oils for Production of Biodiesel Fuel*. *Biocatalysis and Bioenergy*, John Wiley & Sons Inc.
- [16] D. Kusdiana, S. Saka. (2004). *Two step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. A Porcine pancreatic lipase*. *Biochem. Biotechnol* 115 781 – 792.
- [17] B. Freedman, *et al.* (1986). *Transesterification kinetics of soybean Oil*. *JAOCS* 63:1375-1380
- [18] J.M. Marchetti, *et. al.* (2005). *Possible Methods for biodiesel production*. *Renewable and Sustainable Energy Review* 08.006
- [19] B.K. Barawal, Sharma M.P. (2005). *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*. *Renew Sust Energy Rev.* 9 (4): 363 – 78.
- [20] Hideki Fukuda, *et. al.* (2001). *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol.92 No. 5, 405-416
- [21] Jose A. Colucci, *et. al.* (2005). *Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing*. *JAOCS* 82, 525 – 530
- [22] Di Serio, *et. al.* (2006). *Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous base catalyst*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3009-3014
- [23] A.K. Singh, Fernando, S.D. (2008). *Transesterification of Soybean Oil using Heterogeneous Catalyst*. *Energy & Fuels*, 22, 2067–2069
- [24] Enayati N., Manesh A. (2006). *Catalyst in Production Biodiesel: A review*. *Am. Sci. and Tech.* Chicago

- [25] Y. Zhang, *et. al.* (2003). *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.* Bio.Tech. 89 1p.1-6
- [26] J.M. Marchetti, *et. al.* (2008). Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. J.Fuproc.2008.01.007.
- [27] Heri Hermansyah, dkk. (2009). *Pengaruh kondisi operasi terhadap kinerja candida rugosa lipase dalam sintesis biodiesel rute non-alkohol.* Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia 2009 : Biomass Utilization for Alternative Energy and Chemical 55 – 63
- [28] Yuji Shimada, *et. al.* (2002). *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and a Porcine pancreatic lipase ication of thereaction to oil processing.* Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 17, 133-142
- [29] Wei Du, *et. al.* (2004). *Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with differential acyl acceptors.* J.mol.catb 30, 125 – 129.
- [30] Sunil S. Bhagwat, *et. al.* (2005). *Transesterification of substituted ethanols – modelling studies.* Biochemical Engineering Journal 22, 253 – 258
- [31] Mukesh Kumar Modi, *et. al.* (2007). *Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor.* J.Bior.Tech. 98, 1260 – 1264
- [32] Heri Hermansyah, *et. al.* (2009). *Interesterification of fried palm oil with methyl acetate using Candida rugosa lipase to produce biodiesel.* Proceeding Symposium ICCBPE/SOMChe
- [33] H. Nouredini, *et. al.* (1997). *Kinetics of transesterification of soybean oil.* JAOCS, Vol. 74, no. 11
- [34] Gemma Vicente, *et. al.* (2005). *Kinetics of sunflower oil methanolysis.* Ind. Eng. Chem. Res, 44, 5447-5454.
- [35] T. Garcia, *et. al.* (1999). *Enzymatic sythesis of fatty esters Part I. Kinetic approach.* Enzyme and Microbial Technology 25, 584 – 590
- [36] Heri Hermansyah, *et. al.* (2006). *Mathematical model for stepwise hydrolysis of triolein using Candida rugosa Lipase in biphasic oil-water system.* Biochem. Eng. J. 31 125 – 132

- [37] Scott Fogler. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Marcel Decker, Inc., New Jersey.
- [38] D. Darnoko, Munir Cheryan. (2000). *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. JAOCS 77, 1263 – 1267
- [39] S.K. Karmee, et. al. (2004). *Kinetic studi of the base catalyzed transesterification of monoglycerides from Pongamia oil*. JAOCS 81, 425 – 430
- [40] M. Diasakou, et. al. (1998). *Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil*. Fuel Vol. 77, No.12, 1297 – 1302
- [41] G. Vicente, et. al. (2006). *Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis*. Energy & Fuel 20, 1722 – 1726
- [42] V. Dossat, et. al. (2002). *Lipase-catalyzed transesterification of high oleic sunflower oil*. Enzyme and Microbial Technology 30, 90 – 94
- [43] S. Al-Zuhair, et. al. (2006). *The effect of fatty acid concentration and water content on the production of biodiesel by lipase*. Biochem. Eng. J. 30, 212 – 217
- [44] D. Kusdiana, et. al. (2001). *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol*. Fuel 80, 693 – 698
- [45] Anonim. *Chapter 08.04 Runge-Kutta 4th Order Methods for Ordinary Differential Equations*. <http://numericalmethods.eng.usf.edu>. (diakses tanggal 2 Juli 2009).
- [46] Noris Rahmatulloh. (2009). *Model Kinetika berbasis mekanisme Ping Pong Bi Bi pada interesterifikasi enzimatik untuk memproduksi biodiesel*. Tesis Departemen Teknik Kimia FTUI.
- [47] H.Hermansyah, et.al. (2009). *Estimasi Parameter Model Kinetika Berbasis Mekanisme Ping-Pong Bi Bi dan Inhibisi Produk Untuk Sintesis Biodiesel Menggunakan Candida rugosa lipase*. Prosiding Seminar Tjipto Utomo Volume 6 Tahun 2009. ISSN:1693-1750.

- [48] H.Hermansyah, et.al. (2009). *Model Kinetika Berbasis Mekanisme Ping-Pong Bi Bi dan Inhibisi Produk Untuk Sintesis Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit Menggunakan Porcine pancreatic lipase*. Seminar Tahunan MAKSI.
- [49] S. Al-Zuhair. (2009). Dynamic modeling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase. *Biochemical Engineering Journal* 44 256–262.
- [50] C. F. Torres, et.al. (2004). *Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic Study*. *Biotechnol. Prog.*, 20, 756-763
- [51] G.N. Kraai, J.G.M. Winkelmana, J.G. de Vries, H.J. Heeres. (2008). *Kinetic studies on the Rhizomucor miehei lipase catalyzed esterification reaction of oleic acid with 1-butanol in a biphasic system*. *Biochemical Engineering Journal* 41, 87–94
- [52] M.G. De Paola, E. Ricca, V. Calabrò, S. Curcio, G. Iorio. (2009). *Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production*. *Bioresource Technology* 100, 5126–5131
- [53] H. Zeng , Kai-bo Liao, Xin Deng, He Jiang , Fan Zhang. (2009). *Characterization of the lipase immobilized on Mg–Al hydrotalcite for biodiesel*. *Process Biochemistry* 44, 791–798
- [54] Nevena Ognjanovic, Dejan Bezbradica, Zorica Knezevic-Jugovic. (2009). *Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability*. *Bioresource Technology* 100, 5146–5154

LAMPIRAN

ALGORITMA SOFTWARE

Berikut adalah algoritma software yang dipakai untuk menghitung konstanta kinetika yang terdapat pada model.

1. Algoritma pada Model Ping Pong Bi Bi

a. File Simplex.F

```

C -----
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-N)
  PARAMETER (NDP=6,Nd=1,ne=20,nc=150000)
  PARAMETER (M=NDP+1,NN=12,EPS=1.0D-3,q=1.01d0)
  DIMENSION ALPHA(1:3)
  DIMENSION Err(1:M),RES(1:M),C(1:NDP,1:M),DC(1:NDP),EC(1:M),
&    CO(1:NDP),Cr(1:NDP),Cc(1:NDP),Ce(1:NDP)
  CHARACTER FEN(1:ND)*30
  DATA ALPHA(1),ALPHA(2),ALPHA(3)/1.0, 0.5, 2.0/
  COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
  COMMON /expdata/CEe(1:nd),Tmax(1:nd),CT0(1:nd),
&    te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
&    CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
  COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&    CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C Input File Name of Experimental Data
C -----
  FEN(1)='data/CRLi-A50E10CT10old.data'
C -----
C Set Initial Condition
C   CEe:Enzyme concentration of the bulk solution [kg/m3]
C   Tmax:maximum time [hour]
C -----
  CEe(1)=2.04942143d0
  Tmax(1)=50d0
  CT0(1)=2.04942143
C -----
C Read experimental data
C -----
  DO 200 J=1,ND
    OPEN(2,FILE=FEN(J),STATUS='old')
      i=0
  300  READ(2,*,END=310) te(J,i),CVe(J,i),CUe(J,i),CPe(J,i),COe(J,i)
C   pause
      i=i+1

```



```

C   write (*,*) 'i=',i
      GO TO 300
310 continue
      Nedata(J)=i-1
C   write (*,*) 'Nedata=',Nedata(J)
C   pause
      close(2)
200 CONTINUE
C -----
C Assuming Initial Point
C -----
      DO 315 I=1,M
          C(1,I)=
          C(2,I)=
          C(3,I)=
          C(4,I)=
          C(5,I)=
          C(6,I)=
315 CONTINUE
C
      DO 320 I=1,NDP
          C(I,I+1)=q*C(I,1)
320 CONTINUE
C -----
C Terminal of Assumption
C -----
      Nturn=0
      SumErr=1d0
400 CONTINUE
      DO 10 I=1,M
          DO 15 II=1,NDP
              DC(II)=C(I,II)
15 CONTINUE
          CALL CALC(NDP,DC,Err(I))
10 CONTINUE
C -----
C Comparison
C -----
100 CONTINUE
      DO 20 I=1,M
          RES(I)=Err(I)
20 CONTINUE
C
      CALL SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
      DO 25 I=1,M
          IF(RESMax.EQ.Err(I)) THEN
              J=I
              GO TO 26
          END IF
25 CONTINUE

```

```

26 CONTINUE
  DO 27 I=1,M
    IF(RESMax2.EQ.Err(I)) THEN
      IF(I.NE.J) THEN
        K=I
        GO TO 28
      END IF
    END IF
  END IF
27 CONTINUE
28 CONTINUE
  DO 29 I=1,M
    IF(RESMin.EQ.Err(I)) L=I
29 CONTINUE
  WRITE(*,*) 'J=',J,' Max1Err=',Err(J)
  WRITE(*,*) 'K=',K,' Max2Err=',Err(K)
  WRITE(*,*) 'L=',L,' MinErr=',Err(L)
C
  DO 30 I=1,NDP
    DO 35 II=1,M
      EC(II)=C(I,II)
35 CONTINUE
    CALL CENTER(M,J,EC,CO(I))
30 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,CO,Err0)
C -----
C Convergion
C -----
  Nturn=Nturn+1
  SumE=0d0
  DO 40 I=1,M
    SumE=SumE+(Err(I)-Err0)**2.0
40 CONTINUE
  SumE=(SumE/dbl(M-1))**0.5
  WRITE(*,*) 'N=',Nturn,' SumE=',SumE
C PAUSE
  IF(SumE.LE.EPS) THEN
    GO TO 500
  END IF
  IF(MOD(Nturn,NN).EQ.0) THEN
    WRITE(*,*) 'Making File'
    IF(ABS((SumE-SumErr)/SumE).LT.1.0D-10) THEN
      WRITE(*,*) 'Stop calculation'
      GO TO 500
    END IF
    CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
    SumErr=SumE
  END IF
C -----
C Parameter Re-Assume!
C -----

```

```

WRITE(*,*) 'Calculation of Reflex'
DO 50 I=1,NDP
  CALL REFLEX(ALPHA(1),CO(I),C(I,J),Cr(I))
50 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,Cr,ErrR)
C
  IF((Err(K).GE.ErrR).and.(ErrR.GE.Err(L))) THEN
    DO 60 I=1,NDP
      C(I,J)=Cr(I)
60  CONTINUE
      Err(J)=ErrR
    GO TO 100
  END IF
C
  IF(ErrR.LT.Err(L)) THEN
    WRITE(*,*) 'Calculation of Expans'
    DO 70 I=1,NDP
      CALL EXPANS(ALPHA(3),CO(I),Cr(I),Ce(I))
70  CONTINUE
      CALL CALC(NDP,Ce,ErrE)
C
      IF(ErrE.LT.Err(L)) THEN
        DO 80 I=1,NDP
          C(I,J)=Ce(I)
80  CONTINUE
          Err(J)=ErrE
        GO TO 100
      END IF
C
      IF(ErrE.GE.Err(L)) THEN
        DO 90 I=1,NDP
          C(I,J)=Cr(I)
90  CONTINUE
          Err(J)=ErrR
        GO TO 100
      END IF
    END IF
C
    IF((Err(K).LT.ErrR).and.(ErrR.LT.Err(J))) THEN
      DO 110 I=1,NDP
        C(I,J)=Cr(I)
110  CONTINUE
        WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
        DO 120 I=1,NDP
          CALL CNTRCT(ALPHA(2),CO(I),C(I,J),Cc(I))
120  CONTINUE
          CALL CALC(NDP,Cc,ErrC)
C
          IF(ErrC.LT.Err(J)) THEN
            DO 130 I=1,NDP

```

```

      C(I,J)=Cc(I)
130  CONTINUE
      Err(J)=ErrC
      GO TO 100
    END IF
  C
    IF(ErrC.GE.Err(J)) THEN
      WRITE(*,*) 'Calculation of Exchge'
      DO 140 I=1,NDP
        DO 145 II=1,M
          EC(II)=C(I,II)
145  CONTINUE
          CALL EXCHGE(M,L,EC)
          DO 150 II=1,M
            C(I,II)=EC(II)
150  CONTINUE
140  CONTINUE
        GO TO 400
      END IF
    END IF
  C
    IF(ErrR.GE.Err(J)) THEN
  C      WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
      DO 160 I=1,NDP
        CALL CNTRCT(ALPHA(2),CO(I),C(I,J),Cc(I))
160  CONTINUE
        CALL CALC(NDP,Cc,ErrC)
  C
    IF(ErrC.LT.Err(J)) THEN
      DO 170 I=1,NDP
        C(I,J)=Cc(I)
170  CONTINUE
        Err(J)=ErrC
        GO TO 100
      END IF
  C
    IF(ErrC.GE.Err(J)) THEN
      DO 180 I=1,NDP
        DO 185 II=1,M
          EC(II)=C(I,II)
185  CONTINUE
          CALL EXCHGE(M,L,EC)
          DO 190 II=1,M
            C(I,II)=EC(II)
190  CONTINUE
180  CONTINUE
        GO TO 400
      END IF
    END IF
  C#####

```

```

C#####
C-----
C Display Result of Optimum Parameters
C-----
500 CONTINUE
  WRITE(*,*) 'We can get optimum parameter!'
  DO 510 I=1,NDP
    DC(I)=C(I,L)
510 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,DC,Err(L))
  WRITE(*,*) 'Err =',Err(L)
  DO 520 I=1,NDP
    WRITE(*,*) 'C(',I,')=',C(I,L)
520 CONTINUE
C 600 FORMAT(E12.5)
  CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
C-----
C Ending Procedure
C-----
  STOP
  END
C#####
C-----
C Subroutine ShellSort
C-----
SUBROUTINE SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
DIMENSION RES(1:M)
c write(*,*) 'M=',M
DO 20 I=1,M
  DO 20 J=1,I
    IF(RES(J).GT.RES(J+M-I))THEN
      RBuffer=RES(J)
      RES(J)=RES(J+M-I)
      RES(J+M-I)=RBuffer
    END IF
20 CONTINUE
  DO 30 I=1,M
30 CONTINUE
  RESMax=RES(M)
  RESMax2=RES(M-1)
  RESMin=RES(1)
  RETURN
  END
C-----
C#####
C Optimatimization Procedures of Simplex
C#####

```

C-----
 C Subroutine Calculation of the Center

C-----
 SUBROUTINE CENTER(n,J,X,X0)
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
 IMPLICIT INTEGER (I-N)
 DIMENSION X(1:n)
 SUM=0d0
 DO 20 I=1,n
 SUM=SUM+X(I)
 20 CONTINUE
 X0=(SUM-X(J))/dble(n-1)
 IF(X0.LE.0) X0=1.0D-10
 RETURN
 END

C-----
 C Subroutine Reflex

C-----
 SUBROUTINE REFLEX(ALPHA,X0,Xh,Xr)
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
 IMPLICIT INTEGER (I-N)
 Xr=(1+ALPHA)*X0-ALPHA*Xh
 IF(Xr.LE.0) Xr=1.0D-10
 RETURN
 END

C-----
 C Subroutine Expansion

C-----
 SUBROUTINE EXPANS(ALPHA,X0,Xr,Xe)
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
 IMPLICIT INTEGER (I-N)
 Xe=ALPHA*Xr+(1-ALPHA)*X0
 IF(Xe.LE.0) Xe=1.0D-10
 RETURN
 END

C-----
 C Subroutine Contraction

C-----
 SUBROUTINE CNTRCT(ALPHA,X0,Xh,Xc)
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
 IMPLICIT INTEGER (I-N)
 Xc=ALPHA*Xh+(1-ALPHA)*X0
 IF(Xc.LE.0) Xc=1.0D-10
 RETURN
 END

C-----
 C Subroutine Exchange

C-----
 SUBROUTINE EXCHGE(n,L,X)
 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

IMPLICIT INTEGER (I-N)
DIMENSION X(1:n)
DO 50 I=1,n
  X(I)=0.5*(X(I)+X(L))
  IF(X(I).LE.0) X(I)=1.0D-10
50 CONTINUE
RETURN
END
C #####
C -----
C Subroutine Make Data Files
C -----
C #####
SUBROUTINE MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
PARAMETER (Nd=1,nc=150000)
DIMENSION Err(1:M),C(1:NDP,1:M)
CHARACTER FRN(1:Nd)*30
COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&      CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C Input File Name of Result
C -----
FRN(1)='result/rCRLi-A50E10CT10old.data'
C -----
C Save calculated results down to Files
C -----
DO 100 J=1,Nd
  OPEN(2,FILE=FRN(J),STATUS='unknown')
  DO 200 I=0,Ncdata(J)
    WRITE(2,*) tc(J,I), CVc(J,I), CUc(J,I),
    & CPc(J,I), COc(J,I), Balc(J,I)
C   WRITE(2,*) tc(J,I),CVc(J,I),CUc(J,I),CPc(J,I),COc(J,I)

200 CONTINUE
100 CONTINUE
CLOSE(2)
C -----
C Save Parameter down to Files
C -----
OPEN(2,FILE='para/para.data',STATUS='unknown')
WRITE(2,*) 'N=',Nturn,'SumErr=',SumE
DO 600 I=1,NDP
  WRITE(2,*) 'C(',I,')=',C(I,L)
600 CONTINUE
C 500 FORMAT( ,E12.5)
WRITE(2,*) 'Err=',Err(L)

```

```

CLOSE(2)
C -----
C Ending Procedure
C -----
RETURN
END

b. File Calc.F

SUBROUTINE CALC(NDP,B,SErr)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
  PARAMETER (ND=1,ne=20,nn=150000)
  DIMENSION DTC(0:nn),DCV(0:nn),DCU(0:nn),B(1:NDP),
    & DCP(0:nn),DCO(0:nn),DBal(0:nn)
  COMMON /NUM/Nedata(1:ND),Ncdata(1:ND)
  COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nn),CVc(1:ND,0:nn),CUc(1:ND,0:nn),
    & CPc(1:ND,0:nn),COc(1:ND,0:nn),Balc(1:ND,0:nn)
  COMMON /expdata/Tmax(1:ND),CEe(1:ND),Ale(1:ND),CT0(1:ND),
    & te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
    & CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C -----
C Set Initial Condition
C -----
C DO 5 II=1,NDP
C   write(*,*)'B('II,')='B(II)
C 5 CONTINUE
SErr=0.0d0
DO 10 I=1,ND
  CALL Runge(NDP,I,DTC,DCV,DCU,B,DCP,DCO,DBal,SE)
  DO 20 J=0,Ncdata(I)
    TC(I,J)=DTC(J)
    CVc(I,J)=DCV(J)
    CUc(I,J)=DCU(J)
    CPc(I,J)=DCP(J)
    COc(I,J)=DCO(J)
    Balc(I,J)=DBal(J)
  20 CONTINUE
  SErr=SErr+SE
C   write(*,*) 'SumErr=' ,SErr
C PAUSE
  10 CONTINUE
C -----
C Ending Procedure
C -----
RETURN
END
C -----
C #####
C Subroutine Runge

```



```

C #####
C-----
SUBROUTINE Runge(NDP,L,TC,CV,CU,B,CP,CO,Bal,SErr)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
PARAMETER (ND=1,ne=20,nn=150000, EPS=1.0d-6)
DIMENSION tc(0:nn),CV(0:nn),saV(0:nn),sbV(0:nn),scV(0:nn),
& CU(0:nn),saU(0:nn),sbU(0:nn),scU(0:nn),
& CP(0:nn),saP(0:nn),sbP(0:nn),scP(0:nn),
& CO(0:nn),saO(0:nn),sbO(0:nn),scO(0:nn),
& B(1:NDP),Bal(0:nn)
COMMON /const/k(1:7)
COMMON /NUM/Nedata(1:ND),Ncdata(1:Nd)
COMMON /expdata/CEe(ND),Ale(1:ND),Tmax(1:ND),CTO(1:ND),
& te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
& CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C-----
C Set Model Parameters
C-----
C ---unkown parameter---
C --K1--[ ]
k(1)=B(1)
C --K2--[ ]
k(2)=B(2)
C --K3--[ ]
k(3)=B(3)
C --K4--[ ]
k(4)=B(4)
C --K5--[ ]
k(5)=B(5)
C --K6--[ ]
k(6)=B(6)
C --k1--[ ]
k(7)=B(7)
C-----
C Time Incrementor
C-----
C --tmax-- [h]
ttmax=Tmax(L)
C --Al--[m2]
Al=Ale(L)
C --CE--[kg/m3]
CE=CEe(L)
n=0
tc(0)=0d0
CV(0)=CVe(L,0)
CU(0)=CUe(L,0)
CP(0)=CPe(L,0)
CO(0)=COe(L,0)
Bal(0)=(3d0*CV(0)+2d0*CU(0)+CP(0)+CO(0))/(3d0*CV(0)+CO(0))

```

```

20 n=n+1
   h=0.1d0
   tstep=h
   tc(n)=tc(n-1)+tstep
C #####
C RUNGE-KUTTA METHOD
C #####
C -----
C Assume CV(t+dt),CU(t+dt),CP(t+dt),CO(t+dt)
C -----
   CVa=CV(n-1)
   CUa=CU(n-1)
   CPa=CP(n-1)
   COa=CO(n-1)
10 CONTINUE
C -----
C Calculation of CV(t+dt) triolein
C -----
   VA=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1),AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'VA=',VA
   VB=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VA,AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'VB=',VB
   VC=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VB,AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'VC=',VC
   VD=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+VC,AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'VD=',VD
   CV(n)=CV(n-1)+(VA+2d0*VB+2d0*VC+VD)/6d0
C   WRITE(*,*) 'CV(',n,')=',CV(n)
   IF(CV(n).LE.1d-10) CV(n)=1d-10
C   PAUSE
C -----
C CONVERSION
C -----
   IF(ABS((CVa-CV(n))/((CVa+CV(n))/2d0)).GT.EPS) THEN
     CVa=CV(n)
     GO TO 10
   END IF
C -----
C Calculation of CU(t+dt) diolein
C -----
   UA=h*dCUdt(CPa,CU(n-1),CV(n),AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'UA=',UA
   UB=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UA,CV(n),AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'UB=',UB
   UC=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UB,CV(n),AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'UC=',UC
   UD=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+UC,CV(n),AI,CE,COa)
C   WRITE(*,*) 'UD=',UD
   CU(n)=CU(n-1)+(UA+2d0*UB+2d0*UC+UD)/6d0
C   WRITE(*,*) 'CU(',n,')=',CU(n)

```

```

IF(CU(n).LE.1d-10) CU(n)=1d-10
C PAUSE
C-----
C CONVERSION
C-----
IF(ABS((CUa-CU(n))/((CUa+CU(n))/2d0)).GT.EPS) THEN
CUa=CU(n)
GO TO 10
END IF
C-----
C Calculation of CP(t+dt) monoolein
C-----
PA=h*dCPdt(CP(n-1),CU(n),CV(n),AI,CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PA=',PA
PB=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PA,CU(n),CV(n),AI,CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PB=',PB
PC=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PB,CU(n),CV(n),AI,CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PC=',PC
PD=h*dCPdt(CP(n-1)+PC,CU(n),CV(n),AI,CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PD=',PD
CP(n)=CP(n-1)+(PA+2d0*PB+2d0*PC+PD)/6d0
C WRITE(*,*) 'CP(' ,n,')=',CP(n)
IF(CP(n).LE.1d-10) CP(n)=1d-10
C PAUSE
C-----
C CONVERSION
C-----
IF(ABS((CPa-CP(n))/((CPa+CP(n))/2d0)).GT.EPS) THEN
CPa=CP(n)
GO TO 10
END IF
C-----
C Calculation of CO(t+dt) oleic acid
C-----
OA=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),AI,CE,CO(n-1))
C WRITE(*,*) 'OA=',OA
OB=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),AI,CE,CO(n-1)+0.5d0*OA)
C WRITE(*,*) 'OB=',OB
OC=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),AI,CE,CO(n-1)+0.5d0*OB)
C WRITE(*,*) 'OC=',OC
OD=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),AI,CE,CO(n-1)+OC)
C WRITE(*,*) 'OD=',OD
CO(n)=CO(n-1)+(OA+2d0*OB+2d0*OC+OD)/6d0
C WRITE(*,*) 'CO(' ,n,')=',CO(n)
IF(CO(n).LE.1d-10) CO(n)=1d-10
C PAUSE
C-----
C CONVERSION
C-----
IF(ABS((COa-CO(n))/((COa+CO(n))/2d0)).GT.EPS) THEN

```

```

COa=CO(n)
GO TO 10
END IF
C-----
C Mass Balance Check
C-----
Bal(n)=(3d0*CV(n)+2d0*CU(n)+CP(n)+CO(n))/(3d0*CV(0)+CO(0))
C-----
C Output
C-----
Ncdata(L)=n
IF (MOD(tc(n),1d0).EQ.0d0) THEN
C WRITE(*,*) 't = ',tc(n)
C WRITE(*,*) 'CV = ',CV(n)
C WRITE(*,*) 'CU = ',CU(n)
C WRITE(*,*) 'CP = ',CP(n)
C WRITE(*,*) 'CO = ',CO(n)
C WRITE(*,*) 'Bal,'n', = ',Bal(n)
C PAUSE
END IF
C-----
C Increment Time
C-----
C WRITE(*,*) 'tc(',n,')=',tc(n), 'tmax=',tmax
IF (tc(n).LT.tmax) GO TO 20
C-----
c #####
c calculation of Error
c #####
C-----
c CV(J) triolein
C-----
C WRITE(*,*) 'calculation of CV Error'
ErrV=0d0
DO 110 J=1,Ncdata(L)
t=te(L,J)
C write (*,*) 'L=',L
CALL Spline(nn,tc,CV,saV,sbV,scV,Ncdata(L))
CVcal=eoyspl(nn,t,tc,CV,saV,sbV,scV,Ncdata(L))
C write (*,*) 't=',t
C write (*,*) 'CVexp=', CVe(L,J), 'CVcal=',CVcal
ErrV=ErrV+((CVcal-CVe(L,J))/((CVcal+CVe(L,J))/2d0))**2d0
C PAUSE
110 CONTINUE
C WRITE (*,*) 'ErrV= ',ErrV
C PAUSE
C-----
c CU(J) diolein
C-----
C WRITE (*,*) 'calculation of CU Error'

```

```

ErrU=0d0
DO 120 J=1,NedATA(L)
  t=te(L,J)
  CALL Spline(nn,tc,CU,saU,sbU,scU,Ncdata(L))
  CUcal=eoyspl(nn,t,tc,CU,saU,sbU,scU,Ncdata(L))
C   WRITE (*,*) 'T=',T
C   WRITE (*,*) 'CUexp=' ,CUe(L,J), 'CUcal=',CUcal
  IF (CUe(L,J).GT.0d0) THEN
    ErrU=ErrU+((CUcal-CUe(L,J))/((CUcal+CUe(L,J))/2d0))**2d0
  END IF
120 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrU=' ,ErrU
C   PAUSE
c-----
c CP(J) monoolein
c-----
C   WRITE (*,*) 'calculation of CP Error'
  ErrP=0d0
  DO 130 J=1,NedATA(L)
    t=te(L,J)
    CALL Spline(nn,tc,CP,saP,sbP,scP,Ncdata(L))
    CPcal=eoyspl(nn,t,tc,CP,saP,sbP,scP,Ncdata(L))
C   WRITE (*,*) 'T=',T
C   WRITE (*,*) 'CPexp=' ,CPe(L,J), 'CPcal=',CPcal
  IF (CPe(L,J).GT.0d0) THEN
    ErrP=ErrP+((CPcal-CPe(L,J))/((CPcal+CPe(L,J))/2d0))**2d0
  END IF
130 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrP=' ,ErrP
C   PAUSE
c-----
c CO(J) oleic acid
c-----
C   WRITE (*,*) 'calculation of CO Error'
  ErrO=0d0
  DO 140 J=1,NedATA(L)
    t=te(L,J)
    CALL Spline(nn,tc,CO,saO,sbO,scO,Ncdata(L))
    COcal=eoyspl(nn,t,tc,CO,saO,sbO,scO,Ncdata(L))
C   WRITE (*,*) 'T=',T
C   WRITE (*,*) 'COexp=' ,COe(L,J), 'COcal=',COcal
  IF (COe(L,J).GT.0d0) THEN
    ErrO=ErrO+((COcal-COe(L,J))/((COcal+COe(L,J))/2d0))**2d0
  END IF
140 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrO=' ,ErrO
c-----
c calculate Error

```

```

C -----
  SErr=ErrV+ErrU+ErrP+ErrO
C   write (*,*) 'SErr=',SErr
C   pause
C -----
C Ending Procedure
C -----
  RETURN
  END
C -----
C Function
C --Vaq-- [m3]
C -----
  DOUBLE PRECISION FUNCTION dCVdt(CP,CU,CV,CE,CO)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
  COMMON /const/k(1:7)
  IF (CV.LE.0d0) CV=0d0
  IF (CU.LE.0d0) CU=0d0
  IF (CP.LE.0d0) CP=0d0
  IF (CO.LE.0d0) CO=0d0
C ----qE*total----
  Z1=CE
C ----CT----
  Z2=1d0+(k(1)*k(4)*CV)+(k(2)*k(5)*CU)
  Z3=Z2+(k(3)*k(6)*CP)+(1d0/k(7)*CO)
  ZCT=-k(1)*CV*Z1
  dCVdt=ZCT/(Z3)
C   WRITE(*,*) 'dCVdt=',dCVdt
C   PAUSE
  RETURN
  END
C
  DOUBLE PRECISION FUNCTION dCUdt(CP,CU,CV,CE,CO)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,M,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-J,L,N)
  COMMON /const/k(1:7)
  IF (CV.LE.0d0) CV=0d0
  IF (CU.LE.0d0) CU=0d0
  IF (CP.LE.0d0) CP=0d0
  IF (CO.LE.0d0) CO=0d0
C ----qE*total----
  Z1=CE
C ----CD----
  Z2=1d0+(k(1)*k(4)*CV)+(k(2)*k(5)*CU)
  Z3=Z2+(k(3)*k(6)*CP)+(1d0/k(7)*CO)
  ZCD=((k(1)*CV)-(k(2)*CU))*Z1
  dCUdt=ZCD/Z3
C   WRITE(*,*) 'dCUdt=',dCUdt
C   PAUSE

```

```

RETURN
END
C
DOUBLE PRECISION FUNCTION dCPdt(CP,CU,CV,CE,CO)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
COMMON /const/k(1:7)
IF (CV.LE.0d0) CV=0d0
IF (CU.LE.0d0) CU=0d0
IF (CP.LE.0d0) CP=0d0
IF (CO.LE.0d0) CO=0d0
C ----qE*total----
Z1=CE
C ----CM----
Z2=1d0+(k(1)*k(4)*CV)+(k(2)*k(5)*CU)
Z3=Z2+(k(3)*k(6)*CP)+(1d0/k(7)*CO)
ZCM=((k(2)*CU)-(k(3)*CP))*Z1
dCPdt=ZCM/Z3
C WRITE(*,*) 'dCPdt=',dCPdt
C PAUSE
RETURN
END
C
DOUBLE PRECISION FUNCTION dCOdt(CP,CU,CV,CE,CO)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
COMMON /const/k(1:7)
IF (CV.LE.0d0) CV=0d0
IF (CU.LE.0d0) CU=0d0
IF (CP.LE.0d0) CP=0d0
IF (CO.LE.0d0) CO=0d0
C ----qE*total----
Z1=CE
C ----CO----
Z2=1d0+(k(1)*k(4)*CV)+(k(2)*k(5)*CU)
Z3=Z2+(k(3)*k(6)*CP)+(1d0/k(7)*CO)
Z4=(k(1)*CV)+(k(2)*CU)+(k(3)*CP)
ZCO=Z4*Z1
dCOdt=ZCO/Z3
C WRITE(*,*) 'dCOdt=',dCOdt
C PAUSE
RETURN
END

```

c. File Mathlib.F

```

C -----
C Tdma Method
C -----

```

```

SUBROUTINE Tdma1(mdim,x,a,b,c,d,ndata)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
IMPLICIT INTEGER (i-n)
DIMENSION x(0:mdim),a(0:mdim),b(0:mdim),
& c(0:mdim),d(0:mdim)
C WRITE(*,*) 'Starting Subroutine Tdma'
C write(*,*) 'ndata=',ndata
DO 10 i=0,ndata-1
  c(i)=c(i)/b(i)
  d(i)=d(i)/b(i)
  b(i+1)=b(i+1)-a(i+1)*c(i)
  d(i+1)=d(i+1)-a(i+1)*d(i)
C   write(*,*) 'i=',i, ' c(i)=',c(i), ' d(i)=',d(i)
C   write(*,*) 'b(i+1)=',b(i+1), ' d(i+1)=',d(i+1)
10 CONTINUE
  d(ndata)=d(ndata)/b(ndata)
C write(*,*) 'd(ndata)=',d(ndata)
DO 20 i=0,ndata-1
  j=ndata-i
  d(j)=d(j)-c(j)*d(j+1)
C   write(*,*) 'd(j)=',d(j)
20 CONTINUE
DO 30 i=0,ndata
  x(i)=d(i)
30 CONTINUE
RETURN
END
C -----
C Spline Method
C -----
SUBROUTINE Spline(mdim,x,y,sa,sb,sc,ndata)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
IMPLICIT INTEGER (i-n)
DIMENSION x(0:mdim),y(0:mdim),
& sa(0:mdim),sb(0:mdim),sc(0:mdim),
& h(0:mdim),a(0:mdim),b(0:mdim),
& c(0:mdim),d(0:mdim)
  n=0
DO 10 i=0,ndata-1
C   write(*,*) 'i=',i
  h(n+1)=x(i+1)-x(i)
  n=n+1
10 CONTINUE
  n=n-1
C   write(*,*) 'n=',n
DO 20 i=0,n-1
  a(i)=h(i+1)
C   write(*,*) 'a=',a(i)
20 CONTINUE
  a(n)=h(n)

```



```

b(0)=2.0*h(1)
DO 30 j=1,n-1
  b(j)=2.0*(h(j)+h(j+1))
30 CONTINUE
b(n)=2.0*h(n)
c(0)=h(1)
DO 40 i=1,n-1
  c(i)=h(i)
40 CONTINUE
d(0)=3.0*(y(1)-y(0))
C  write(*,*) 'd(0)=' ,d(0)
m=1
DO 50 i=1,ndata-1
  d(m)=h(m)/h(m+1)*(y(i+1)-y(i))
  &   +h(m+1)/h(m)*(y(i)-y(i-1))
  d(m)=d(m)*3.0
  m=m+1
  IF(m.GT.n) GO TO 55
50 CONTINUE
55 CONTINUE
m=m-1
d(n)=3.0*(y(ndata)-y(ndata-1))
C  write(*,*) 'm=' ,m, ' n=' ,n
call Tdma1(mdim,sc,a,b,c,d,n)
m=0
DO 60 i=0,ndata-1
  sa(m)=3.0*(y(i+1)-y(i))/h(m+1)**2
  &   -(sc(m+1)+2.0*sc(m))/h(m+1)
  sb(m)=(sc(m+1)+sc(m))/h(m+1)**2
  &   -2.0*(y(i+1)-y(i))/h(m+1)**3
  m=m+1
60 CONTINUE
C  write(*,*) 'm2=' ,m
RETURN
END

C -----
C Search the node
C xx is between x(nodespl) and x(nodespl+1)
C -----
INTEGER FUNCTION nodespl(mdim,xx,x,ndata)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
IMPLICIT INTEGER (i-n)
DIMENSION x(0:mdim)
DO 10 i=0,ndata-1
  IF ((x(i).LE.xx).and.(xx.LT.x(i+1))) THEN
    nodespl=i
    GO TO 20
  END IF
10 CONTINUE
20 RETURN

```

```

END
C -----
C Estimation of y
C -----
FUNCTION eoyspl(mdim,xx,x,y,sa,sb,sc,ndata)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
IMPLICIT INTEGER (i-n)
DIMENSION x(0:mdim),y(0:mdim),
& sa(0:mdim),sb(0:mdim),sc(0:mdim)
C WRITE(*,*) 'xx=',xx
j=nodespl(mdim,xx,x,ndata)
C WRITE(*,*) 'j=',j
C WRITE(*,*) 'sa=',sa(j), ' sb=',sb(j), ' sc=',sc(j)
C WRITE(*,*) 'x(j)=',x(j), ' y(j)=',y(j)
eoyspl=y(j)+sc(j)*(xx-x(j))+sa(j)*(xx-x(j))**2
& +sb(j)*(xx-x(j))**3
RETURN
END

```

2. Algoritma pada Model Ping Pong Bi Bi inhibisi

a. File Simplex.F

```

C -----
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
PARAMETER (NDP=7,Nd=1,ne=20,nc=150000)
PARAMETER (M=NDP+1,NN=13,EPS=1.0D-3,q=1.01d0)
DIMENSION ALPHA(1:3)
DIMENSION Err(1:M),RES(1:M),C(1:NDP,1:M),DC(1:NDP),EC(1:M),
& CO(1:NDP),Cr(1:NDP),Cc(1:NDP),Ce(1:NDP)
CHARACTER FEN(1:ND)*30
DATA ALPHA(1),ALPHA(2),ALPHA(3)/1.0, 0.5, 2.0/
COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
COMMON /expdata/CEe(1:nd),Ale(1:nd),Tmax(1:nd),CT0(1:nd),
& te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUE(1:nd,0:ne),
& CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
& CPC(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C Input File Name of Experimental Data
C -----
FEN(1)='data/CRLi-A50E10CT10old.data'
C -----
C Set Initial Condition
C Ale:Interfacial Area [m2],
C CEe:Enzyme concentration of the bulk solution [kg/m3]
C Tmax:maximum time [hour]

```

```

C -----
  Ale(1)=0.5027d-2
  CEe(1)=10.0464d0
  Tmax(1)=50d0
  CTO(1)=2.0494049283d0
C -----
C Read experimental data
C -----
  DO 200 J=1,ND
    OPEN(2,FILE=FEN(J),STATUS='old')
      i=0
300  READ(2,*,END=310) te(J,i),CVe(J,i),CUe(J,i),CPe(J,i),COe(J,i)
C   pause
      i=i+1
C   write (*,*) 'i=',i
      GO TO 300
310  continue
      Nedata(J)=i-1
C   write (*,*) 'Nedata=',Nedata(J)
C   pause
      close(2)
200  CONTINUE
C -----
C Assuming Initial Point
C -----
  DO 315 I=1,M
    C(1,I)=
    C(2,I)=
    C(3,I)=
    C(4,I)=
    C(5,I)=
    C(6,I)=
    C(7,I)=
315  CONTINUE
C
  DO 320 I=1,NDP
    C(I,I+1)=q*C(I,1)
320  CONTINUE
C -----
C Terminal of Assumption
C -----
  Nturn=0
  SumErr=1d0
400  CONTINUE
  DO 10 I=1,M
    DO 15 II=1,NDP
      DC(II)=C(II,I)
15  CONTINUE
    CALL CALC(NDP,DC,Err(I))
10  CONTINUE

```

```

C -----
C Comparison
C -----
100 CONTINUE
  DO 20 I=1,M
    RES(I)=Err(I)
20 CONTINUE
C
  CALL SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
  DO 25 I=1,M
    IF(RESMax.EQ.Err(I)) THEN
      J=I
      GO TO 26
    END IF
25 CONTINUE
26 CONTINUE
  DO 27 I=1,M
    IF(RESMax2.EQ.Err(I)) THEN
      IF(I.NE.J) THEN
        K=I
        GO TO 28
      END IF
    END IF
27 CONTINUE
28 CONTINUE
  DO 29 I=1,M
    IF(RESMin.EQ.Err(I)) L=I
29 CONTINUE
  WRITE(*,*) 'J=',J,' Max1Err=',Err(J)
  WRITE(*,*) 'K=',K,' Max2Err=',Err(K)
  WRITE(*,*) 'L=',L,' MinErr=',Err(L)
C
  DO 30 I=1,NDP
    DO 35 II=1,M
      EC(II)=C(I,II)
35 CONTINUE
    CALL CENTER(M,J,EC,CO(I))
30 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,CO,Err0)
C -----
C Convergion
C -----
  Nturn=Nturn+1
  SumE=0d0
  DO 40 I=1,M
    SumE=SumE+(Err(I)-Err0)**2.0
40 CONTINUE
  SumE=(SumE/dble(M-1))**0.5
  WRITE(*,*) 'N=',Nturn,' SumE=',SumE
C PAUSE

```

```

IF(SumE.LE.EPS) THEN
  GO TO 500
END IF
IF(MOD(Nturn,NN).EQ.0) THEN
  WRITE(*,*) 'Making File'
  IF(ABS((SumE-SumErr)/SumE).LT.1.0D-10) THEN
    WRITE(*,*) 'Stop calculation'
    GO TO 500
  END IF
  CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
  SumErr=SumE
END IF
C-----
C Parameter Re-Assume!
C-----
WRITE(*,*) 'Calculation of Reflex'
DO 50 I=1,NDP
  CALL REFLEX(ALPHA(1),CO(I),C(I,J),Cr(I))
50 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,Cr,ErrR)
C
IF((Err(K).GE.ErrR).and.(ErrR.GE.Err(L))) THEN
  DO 60 I=1,NDP
    C(I,J)=Cr(I)
60 CONTINUE
    Err(J)=ErrR
  GO TO 100
END IF
C
IF(ErrR.LT.Err(L)) THEN
  WRITE(*,*) 'Calculation of Expans'
  DO 70 I=1,NDP
    CALL EXPANS(ALPHA(3),CO(I),Cr(I),Ce(I))
70 CONTINUE
    CALL CALC(NDP,Ce,ErrE)
C
IF(ErrE.LT.Err(L)) THEN
  DO 80 I=1,NDP
    C(I,J)=Ce(I)
80 CONTINUE
    Err(J)=ErrE
  GO TO 100
END IF
C
IF(ErrE.GE.Err(L)) THEN
  DO 90 I=1,NDP
    C(I,J)=Cr(I)
90 CONTINUE
    Err(J)=ErrR
  GO TO 100

```

```

    END IF
  END IF
C
  IF((Err(K).LT.ErrR).and.(ErrR.LT.Err(J))) THEN
    DO 110 I=1,NDP
      C(I,J)=Cr(I)
110  CONTINUE
    WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
    DO 120 I=1,NDP
      CALL CNTRCT(ALPHA(2),CO(I),C(I,J),Cc(I))
120  CONTINUE
    CALL CALC(NDP,Cc,ErrC)
C
    IF(ErrC.LT.Err(J)) THEN
      DO 130 I=1,NDP
        C(I,J)=Cc(I)
130  CONTINUE
      Err(J)=ErrC
      GO TO 100
    END IF
C
    IF(ErrC.GE.Err(J)) THEN
      WRITE(*,*) 'Calculation of Exchge'
      DO 140 I=1,NDP
        DO 145 II=1,M
          EC(II)=C(I,II)
145  CONTINUE
          CALL EXCHGE(M,L,EC)
          DO 150 II=1,M
            C(I,II)=EC(II)
150  CONTINUE
140  CONTINUE
          GO TO 400
        END IF
      END IF
C
    IF(ErrR.GE.Err(J)) THEN
C
      WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
      DO 160 I=1,NDP
        CALL CNTRCT(ALPHA(2),CO(I),C(I,J),Cc(I))
160  CONTINUE
      CALL CALC(NDP,Cc,ErrC)
C
      IF(ErrC.LT.Err(J)) THEN
        DO 170 I=1,NDP
          C(I,J)=Cc(I)
170  CONTINUE
          Err(J)=ErrC
          GO TO 100
        END IF

```

```

C
  IF(ErrC.GE.Err(J)) THEN
    DO 180 I=1,NDP
      DO 185 II=1,M
        EC(II)=C(I,II)
185    CONTINUE
      CALL EXCHGE(M,L,EC)
      DO 190 II=1,M
        C(I,II)=EC(II)
190    CONTINUE
180    CONTINUE
      GO TO 400
    END IF
  END IF
C#####
C#####
C-----
C Display Result of Optimum Parameters
C-----
500 CONTINUE
  WRITE(*,*) 'We can get optimum parameter!'
  DO 510 I=1,NDP
    DC(I)=C(I,L)
510 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,DC,Err(L))
  WRITE(*,*) 'Err =',Err(L)
  DO 520 I=1,NDP
    WRITE(*,*) 'C(',I,')=',C(I,L)
520 CONTINUE
C 600 FORMAT(E12.5)
  CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
C-----
C Ending Procedure
C-----
  STOP
  END
C#####
C
C-----
C Subroutine ShellSort
C-----
  SUBROUTINE SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-N)
  DIMENSION RES(1:M)
c write(*,*) 'M=',M
  DO 20 I=1,M
    DO 20 J=1,I
      IF(RES(J).GT.RES(J+M-I))THEN
        RBuffer=RES(J)

```

```

RES(J)=RES(J+M-I)
RES(J+M-I)=RBuffer
END IF
20 CONTINUE
DO 30 I=1,M
30 CONTINUE
RESMax=RES(M)
RESMax2=RES(M-1)
RESMin=RES(1)
RETURN
END
C-----
C #####
C Optimatimization Procedures of Simplex
C #####
C-----
C Subroutine Calculation of the Center
C-----
SUBROUTINE CENTER(n,J,X,X0)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
DIMENSION X(1:n)
SUM=0d0
DO 20 I=1,n
SUM=SUM+X(I)
20 CONTINUE
X0=(SUM-X(J))/dble(n-1)
IF(X0.LE.0) X0=1.0D-10
RETURN
END
C-----
C Subroutine Reflex
C-----
SUBROUTINE REFLEX(ALPHA,X0,Xh,Xr)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xr=(1+ALPHA)*X0-ALPHA*Xh
IF(Xr.LE.0) Xr=1.0D-10
RETURN
END
C-----
C Subroutine Expansion
C-----
SUBROUTINE EXPANS(ALPHA,X0,Xr,Xe)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xe=ALPHA*Xr+(1-ALPHA)*X0
IF(Xe.LE.0) Xe=1.0D-10
RETURN
END

```



```

C -----
C Subroutine Contruction
C -----
SUBROUTINE CNTRCT(ALPHA,X0,Xh,Xc)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xc=ALPHA*Xh+(1-ALPHA)*X0
IF(Xc.LE.0) Xc=1.0D-10
RETURN
END

C -----
C Subroutine Exchange
C -----
SUBROUTINE EXCHGE(n,L,X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
DIMENSION X(1:n)
DO 50 I=1,n
X(I)=0.5*(X(I)+X(L))
IF(X(I).LE.0) X(I)=1.0D-10
50 CONTINUE
RETURN
END

C #####
C -----
C Subroutine Make Data Files
C -----
C #####
SUBROUTINE MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
PARAMETER (Nd=1,nc=150000)
DIMENSION Err(1:M),C(1:NDP,1:M)
CHARACTER FRN(1:Nd)*30
COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&      CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)

C -----
C Input File Name of Result
C -----
FRN(1)='result/rCRLi-A50E10CT10old.data'

C -----
C Save calculated results down to Files
C -----
DO 100 J=1,Nd
OPEN(2,FILE=FRN(J),STATUS='unknown')
DO 200 I=0,Ncdata(J)

WRITE(2,*) tc(J,I), CVc(J,I), CUc(J,I),
& CPc(J,I), COc(J,I), Balc(J,I)

```

```

C    WRITE(2,*) tc(J,I),CVc(J,I),CUc(J,I),CPc(J,I),COc(J,I)

200 CONTINUE
100 CONTINUE
    CLOSE(2)
C -----
C Save Parameter down to Files
C -----
    OPEN(2,FILE='para/para.data',STATUS='unknown')
    WRITE(2,*) 'N=',Nturn,'SumErr=',SumE
    DO 600 I=1,NDP
        WRITE(2,*) 'C(',I,')=',C(I,L)
600 CONTINUE
C 500 FORMAT( ,E12.5)
    WRITE(2,*) 'Err=',Err(L)
    CLOSE(2)
C -----
C Ending Procedure
C -----
    RETURN
    END

```

b. File Calc.F

Algoritma pada file ini sama dengan algoritma file calc.f pada model ping pong bi bi sebelumnya.

c. File Mathlib.F

Algoritma pada file ini sama dengan algoritma file mathlib.f pada model ping pong bi bi sebelumnya.

3. Algoritma pada Model Ping Pong Bi Bi adsorpsi

a. File Simplex.F

```

C -----
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
    IMPLICIT INTEGER (I-N)
    PARAMETER (NDP=10,Nd=1,ne=20,nc=150000)
    PARAMETER (M=NDP+1,NN=10,EPS=1.0D-3,q=1.01d0)
    DIMENSION ALPHA(1:3)
    DIMENSION Err(1:M),RES(1:M),C(1:NDP,1:M),DC(1:NDP),EC(1:M),
&    CO(1:NDP),Cr(1:NDP),Cc(1:NDP),Ce(1:NDP)
    CHARACTER FEN(1:ND)*30
    DATA ALPHA(1),ALPHA(2),ALPHA(3)/1.0, 0.5, 2.0/

```

```

COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
COMMON /expdata/CEe(1:nd),Tmax(1:nd),CT0(1:nd),
&      te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
&      CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&      Cpc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C-----
C Input File Name of Experimental Data
C-----
      FEN(1)='data/CRLi-A50E10CT10old.data'
C-----
C Set Initial Condition
C   CEe:Enzyme concentration of the bulk solution [kg/m3]
C   Tmax:maximum time [hour]
C-----
      CEe(1)=2.04942143d0
      Tmax(1)=50d0
      CT0(1)=2.04942143156067
C-----
C Read experimental data
C-----
      DO 200 J=1,ND
        OPEN(2,FILE=FEN(J),STATUS='old')
          i=0
        300  READ(2,*,END=310) te(J,i),CVe(J,i),CUe(J,i),CPe(J,i),COe(J,i)
C      pause
          i=i+1
C      write (*,*) 'i=',i
          GO TO 300
        310 continue
        Nedata(J)=i-1
C      write (*,*) 'Nedata=',Nedata(J)
C      pause
        close(2)
      200 CONTINUE
C-----
C Assuming Initial Point
C-----
      DO 315 I=1,M
        C(1,I)=
        C(2,I)=
        C(3,I)=
        C(4,I)=
        C(5,I)=
        C(6,I)=
        C(7,I)=
        C(8,I)=
        C(9,I)=
        C(10,I)=

```

```

315 CONTINUE
C
  DO 320 I=1,NDP
    C(I,I+1)=q*C(I,1)
320 CONTINUE
C -----
C Terminal of Assumption
C -----
  Nturn=0
  SumErr=1d0
400 CONTINUE
  DO 10 I=1,M
    DO 15 II=1,NDP
      DC(II)=C(I,II)
15 CONTINUE
    CALL CALC(NDP,DC,Err(I))
10 CONTINUE
C -----
C Comparison
C -----
100 CONTINUE
  DO 20 I=1,M
    RES(I)=Err(I)
20 CONTINUE
C
  CALL SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
  DO 25 I=1,M
    IF(RESMax.EQ.Err(I)) THEN
      J=I
      GO TO 26
    END IF
25 CONTINUE
26 CONTINUE
  DO 27 I=1,M
    IF(RESMax2.EQ.Err(I)) THEN
      IF(I.NE.J) THEN
        K=I
        GO TO 28
      END IF
    END IF
27 CONTINUE
28 CONTINUE
  DO 29 I=1,M
    IF(RESMin.EQ.Err(I)) L=I
29 CONTINUE
  WRITE(*,*) 'J=',J,' Max1Err=',Err(J)
  WRITE(*,*) 'K=',K,' Max2Err=',Err(K)
  WRITE(*,*) 'L=',L,' MinErr= ',Err(L)
C
  DO 30 I=1,NDP

```

```

DO 35 I=1,M
  EC(I)=C(I,I)
35 CONTINUE
  CALL CENTER(M,J,EC,CO(I))
30 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,CO,Err0)
C -----
C Convergion
C -----
  Nturn=Nturn+1
  SumE=0d0
  DO 40 I=1,M
    SumE=SumE+(Err(I)-Err0)**2.0
40 CONTINUE
  SumE=(SumE/dble(M-1))**0.5
  WRITE(*,*) 'N=',Nturn,' SumE=',SumE
C PAUSE
IF(SumE.LE.EPS) THEN
  GO TO 500
END IF
IF(MOD(Nturn,NN).EQ.0) THEN
  WRITE(*,*) 'Making File'
  IF(ABS((SumE-SumErr)/SumE).LT.1.0D-10) THEN
    WRITE(*,*) 'Stop calculation'
    GO TO 500
  END IF
  CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
  SumErr=SumE
END IF
C -----
C Parameter Re-Assume!
C -----
  WRITE(*,*) 'Calculation of Reflex'
  DO 50 I=1,NDP
    CALL REFLEX(ALPHA(1),CO(I),C(I,J),Cr(I))
50 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,Cr,ErrR)
C
IF((Err(K).GE.ErrR).and.(ErrR.GE.Err(L))) THEN
  DO 60 I=1,NDP
    C(I,J)=Cr(I)
60 CONTINUE
  Err(J)=ErrR
  GO TO 100
END IF
C
IF(ErrR.LT.Err(L)) THEN
  WRITE(*,*) 'Calculation of Expans'
  DO 70 I=1,NDP
    CALL EXPANS(ALPHA(3),CO(I),Cr(I),Ce(I))

```

```

70 CONTINUE
   CALL CALC(NDP,Ce,ErrE)
C
   IF(ErrE.LT.Err(L)) THEN
     DO 80 I=1,NDP
       C(I,J)=Ce(I)
80   CONTINUE
     Err(J)=ErrE
     GO TO 100
   END IF
C
   IF(ErrE.GE.Err(L)) THEN
     DO 90 I=1,NDP
       C(I,J)=Cr(I)
90   CONTINUE
     Err(J)=ErrR
     GO TO 100
   END IF
END IF
C
   IF((Err(K).LT.ErrR).and.(ErrR.LT.Err(J))) THEN
     DO 110 I=1,NDP
       C(I,J)=Cr(I)
110  CONTINUE
     WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
     DO 120 I=1,NDP
       CALL CNTRCT(ALPHA(2),CO(I),C(I,J),Cc(I))
120  CONTINUE
     CALL CALC(NDP,Cc,ErrC)
C
     IF(ErrC.LT.Err(J)) THEN
       DO 130 I=1,NDP
         C(I,J)=Cc(I)
130  CONTINUE
       Err(J)=ErrC
       GO TO 100
     END IF
C
     IF(ErrC.GE.Err(J)) THEN
       WRITE(*,*) 'Calculation of Exchge'
       DO 140 I=1,NDP
         DO 145 II=1,M
           EC(II)=C(I,II)
145  CONTINUE
         CALL EXCHGE(M,L,EC)
         DO 150 II=1,M
           C(I,II)=EC(II)
150  CONTINUE
140  CONTINUE
       GO TO 400
     END IF

```

```

      END IF
    END IF
  C
    IF(ErrR.GE.Err(J)) THEN
  C    WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
      DO 160 I=1,NDP
        CALL CNTRCT(ALPHA(2),CO(I),C(I,J),Cc(I))
  160  CONTINUE
      CALL CALC(NDP,Cc,ErrC)
  C
    IF(ErrC.LT.Err(J)) THEN
      DO 170 I=1,NDP
        C(I,J)=Cc(I)
  170  CONTINUE
      Err(J)=ErrC
      GO TO 100
    END IF
  C
    IF(ErrC.GE.Err(J)) THEN
      DO 180 I=1,NDP
        DO 185 II=1,M
          EC(II)=C(I,II)
  185  CONTINUE
          CALL EXCHGE(M,L,EC)
          DO 190 II=1,M
            C(I,II)=EC(II)
  190  CONTINUE
  180  CONTINUE
          GO TO 400
        END IF
      END IF
  C#####
  C#####
  C-----
  C Display Result of Optimum Parameters
  C-----
  500 CONTINUE
    WRITE(*,*) 'We can get optimum parameter!'
    DO 510 I=1,NDP
      DC(I)=C(I,L)
  510 CONTINUE
    CALL CALC(NDP,DC,Err(L))
    WRITE(*,*) 'Err =',Err(L)
    DO 520 I=1,NDP
      WRITE(*,*) 'C(',I,')=',C(I,L)
  520 CONTINUE
  C 600 FORMAT(E12.5)
    CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
  C-----
  C Ending Procedure

```

```

C -----
  STOP
  END
C#####
C
C -----
C Subroutine ShellSort
C -----
  SUBROUTINE SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-N)
  DIMENSION RES(1:M)
c write(*,*) 'M=',M
  DO 20 I=1,M
    DO 20 J=1,I
      IF(RES(J).GT.RES(J+M-I))THEN
        RBuffer=RES(J)
        RES(J)=RES(J+M-I)
        RES(J+M-I)=RBuffer
      END IF
    20 CONTINUE
  DO 30 I=1,M
  30 CONTINUE
  RESMax=RES(M)
  RESMax2=RES(M-1)
  RESMin=RES(1)
  RETURN
  END
C -----
C#####
C Optimatimization Procedures of Simplex
C#####
C -----
C Subroutine Calculation of the Center
C -----
  SUBROUTINE CENTER(n,J,X,X0)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-N)
  DIMENSION X(1:n)
  SUM=0d0
  DO 20 I=1,n
    SUM=SUM+X(I)
  20 CONTINUE
  X0=(SUM-X(J))/dble(n-1)
  IF(X0.LE.0) X0=1.0D-10
  RETURN
  END
C -----
C Subroutine Reflex
C -----

```



```

SUBROUTINE REFLEX(ALPHA,X0,Xh,Xr)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xr=(1+ALPHA)*X0-ALPHA*Xh
IF(Xr.LE.0) Xr=1.0D-10
RETURN
END

```

```

C -----
C Subroutine Expansion

```

```

C -----
SUBROUTINE EXPANS(ALPHA,X0,Xr,Xe)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xe=ALPHA*Xr+(1-ALPHA)*X0
IF(Xe.LE.0) Xe=1.0D-10
RETURN
END

```

```

C -----
C Subroutine Contraction

```

```

C -----
SUBROUTINE CNTRCT(ALPHA,X0,Xh,Xc)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xc=ALPHA*Xh+(1-ALPHA)*X0
IF(Xc.LE.0) Xc=1.0D-10
RETURN
END

```

```

C -----
C Subroutine Exchange

```

```

C -----
SUBROUTINE EXCHGE(n,L,X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
DIMENSION X(1:n)
DO 50 I=1,n
  X(I)=0.5*(X(I)+X(L))
  IF(X(I).LE.0) X(I)=1.0D-10
50 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C #####

```

```

C -----
C Subroutine Make Data Files

```

```

C -----
C #####

```

```

SUBROUTINE MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
PARAMETER (Nd=1,nc=150000)
DIMENSION Err(1:M),C(1:NDP,1:M)

```

```

CHARACTER FRN(1:Nd)*30
COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&      CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C-----
C Input File Name of Result
C-----
FRN(1)='result/rCRLi-A50E10CT10old.data'
C-----
C Save calculated results down to Files
C-----
DO 100 J=1,Nd
OPEN(2,FILE=FRN(J),STATUS='unknown')
DO 200 I=0,Ncdata(J)

WRITE(2,*) tc(J,I), CVc(J,I), CUc(J,I),
& CPc(J,I), COc(J,I), Balc(J,I)
C WRITE(2,*) tc(J,I),CVc(J,I),CUc(J,I),CPc(J,I),COc(J,I)

200 CONTINUE
100 CONTINUE
CLOSE(2)
C-----
C Save Parameter down to Files
C-----
OPEN(2,FILE='para/para.data',STATUS='unknown')
WRITE(2,*) 'N=',Nturn,'SumErr=',SumE
DO 600 I=1,NDP
WRITE(2,*) 'C(',I,')=',C(I,L)
600 CONTINUE
C 500 FORMAT( ,E12.5)
WRITE(2,*) 'Err=',Err(L)
CLOSE(2)
C-----
C Ending Procedure
C-----
RETURN
END

```

b. File Calc.F

Algoritma pada file ini sama dengan algoritma file calc.f pada model ping pong bi bi sebelumnya.

c. File Mathlib.F

Algoritma pada file ini sama dengan algoritma file mathlib.f pada model ping pong bi bi sebelumnya.

