

**MODEL KINETIKA REAKSI BERBASIS PING-PONG BI BI UNTUK
SINTESIS BIODIESEL MENGGUNAKAN *CANDIDA RUGOSA* LIPASE
SEBAGAI BIOKATALIS**

SKRIPSI

**ANATTA WAHYU BUDIMAN
0606076091**



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS TEKNIK

**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
DESEMBER 2009**

**MODEL KINETIKA REAKSI BERBASIS PING-PONG BI BI UNTUK
SINTESIS BIODIESEL MENGGUNAKAN *CANDIDA RUGOSA* LIPASE
SEBAGAI BIOKATALIS**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**ANATTA WAHYU BUDIMAN
0606076091**



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 : Anatta Wahyu Budiman

NPM :0606076091

Tanda Tangan :

Tanggal : 31 Desember 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Anatta Wahyu Budiman
NPM : 0606076091
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi :

Model kinetika Reaksi Berbasis Ping-Pong Bi Bi untuk Sintesis Biodiesel
Menggunakan *Candida rugosa* Lipase sebagai Biokatalis

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

DEWAN PENGUJI

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

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 31 Desember 2009

UCAPAN TERIMA KASIH

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

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

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
2. Prof. Dr. Ir Anondho Wijanarko, M. Eng. selaku pembimbing I yang banyak memberikan masukan dan informasi yang bermanfaat.
3. Dr. Heri Hermansyah, ST., M.Eng. selaku pembimbing II untuk segala masukan, saran dan dukungan.
4. Seluruh dosen Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia atas kesabaran dan perhatiannya dalam menanamkan ilmu pengetahuan dan nilai kehidupan untuk penulis.
5. Seluruh keluarga atas segala doa, perhatian dan dukungan.
6. Mandru, Endrika dan Muthia, Rekan satu tim yang senantiasa bekerja keras tiada lelah demi kemajuan Bangsa dan Negara.
7. Rekan-rekan Teknik Kimia 2006 khususnya Diandra, Daus, Dipank, Revy, Herman, Jaywaine, Irwan Paipai, Trio, Tino, Gorby, Farhan, dan Herry atas segala dukungan dan kerjasamanya.

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

Depok, Desember 2009

Penulis

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

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

Nama : Anatta Wahyu Budiman
NPM : 0606076091
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demikian 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 *Candida rugosa* Lipase Sebagai Biokatalis**

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 31 Desember 2009
Yang menyatakan

(Anatta Wahyu Budiman)

ABSTRAK

Nama : Anatta Wahyu Budiman
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Model Kinetika Reaksi Berbasis Ping-Pong Bi Bi untuk
Sintesis Biodiesel Menggunakan *Candida rugosa* Lipase
Sebagai Biokatalis

Model kinetika untuk sintesis biodiesel menggunakan biokatalis telah banyak disusun. Namun model yang telah ada hingga kini belum mampu mendeskripsikan dengan tepat perilaku setiap komponen dalam reaksi interesterifikasi trigliserida untuk memproduksi biodiesel. Penelitian dilakukan dengan penyusunan satu model matematis menyeluruh berbasis Ping-Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi dari sintesis biodiesel menggunakan *Candida rugosa* lipase sebagai biokatalis. Validitas model diuji dengan melakukan fitting terhadap data eksperimen interesterifikasi metil asetat dengan trigliserida menggunakan *Candida rugosa* lipase sebagai biokatalis. Parameter kinetika yang didapat, diestimasi secara numerik menggunakan perangkat lunak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa model kinetika berbasis mekanisme Ping-Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi mampu mendeskripsikan dengan baik perilaku kinetika reaksi setiap elemen dari reaksi interesterifikasi trigliserida dengan *Candida rugosa* lipase tersuspensi.

Kata kunci :

Model kinetika, Biodiesel, Interesterifikasi, Ping-Pong Bi Bi, *Candida rugosa* lipase

ABSTRACT

Name : Anatta Wahyu Budiman
Study Program : Chemical Engineering
Title : Kinetic Model Based On Ping-Pong Bi Bi Mechanism For
Synthesis Biodiesel Using *Candida rugosa* Lipase As Biocatalyst

Kinetic model for biodiesel synthesis using biocatalyst has ever been constructed. Nevertheless, that all models cannot well describe behavior of all component involve interesterification of triglyceride to produce biodiesel. This research done by construct a mathematical model based on Ping-Pong Bi Bi mechanism with combination of adsorption mechanism for biodiesel synthesis using *Candida rugosa* lipase as biocatalyst. Several parameters have been found, are estimated by software. Experimental result showed that kinetic model based on Ping-Pong Bi Bi mechanism with combination of adsorption mechanism well describe behavior of all component involve interesterification of triglyceride using *Candida rugosa* lipase.

Keyword :

Kinetic model, Biodiesel, Interesterification, Ping-Pong Bi Bi, *Candida rugosa* lipase

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
UCAPAN TERIMA KASIH.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan Masalah.....	3
1.3. Tujuan Penelitian.....	3
1.4. Batasan Masalah.....	3
1.5. Sistematika Penulisan.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Biodiesel.....	5
2.1.1. Sejarah Biodiesel.....	5
2.1.2. Definisi Biodiesel.....	5

2.2.	Penggunaan <i>Candida rugosa</i> lipase sebagai Biokatalis.....	9
2.2.1.	<i>Candida rugosa</i> lipase.....	9
2.2.2.	Kekhususan <i>Candida rugosa</i> lipase.....	11
2.3.	Perkembangan Penelitian Metode Sintesis Biodiesel.....	12
2.3.1.	Sintesis Biodiesel Tanpa Katalis.....	13
2.3.2.	Sintesis Biodiesel Menggunakan Katalis Homogen.....	15
2.3.3.	Sintesis Biodiesel Menggunakan Katalis Heterogen.....	17
2.4.	Pemetaan Model Kinetika Reaksi Sintesis Biodiesel.....	21
2.4.1.	Mekanisme Stoikiometri.....	21
2.4.2.	Kinetika Michaelis – Menten.....	24
2.4.3.	Kinetika Reaksi Dua Substrat – Dua Produk.....	26
2.5.	<i>State Of The Arts</i> Penelitian.....	31
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....		35
3.1	Penurunan Model Kinetika Berbasis Mekanisme Ping – Pong Bi Bi Dikombinasikan dengan Mekanisme Adsorpsi.....	36
3.2	Pengumpulan Data Eksperimen.....	41
3.3	Estimasi Parameter Kinetik.....	42
3.4	Uji Sensitivitas Parameter.....	43
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....		44
4.1	Validasi Model Kinetika.....	44
4.1.1	Validasi Data 1[54].....	44
4.1.2	Validasi Data 2[54].....	46
4.1.2	Validasi Data 3[55].....	47
4.1.2	Validasi Data 4[55].....	49

4.1.2 Validasi Data 5[3]	50
4.2 Estimasi Parameter Kinetik	53
4.3 Analisis Sensitivitas Model	57
BAB 5 KESIMPULAN.....	64
DAFTAR REFERENSI	65



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 <i>Candida rugosa</i> [33].....	9
Gambar 2.2 Reaksi enzimatik dari candida rugosa lipase pada hidrolisis substrat trigliserol	11
Gambar 2.3 Pemetaan pnrnlitian metode sintesis biodiesel	13
Gambar 2.4 Reaksi berseri dengan tiga tahapan.....	21
Gambar 2.5 Esterifikasi trigliserida berkatalis lipase dengan inhibisi kompetitif alkohol [6]	26
Gambar 2.6 Skematik diagram untuk mekanisme Ping Pong Bi Bi pada tahapan transesterifikasi minyak sawit	27
Gambar 2.7 Skema konseptual untuk mekanisme I [7]	27
Gambar 2.8 Skema konseptual untuk mekanisme II [7].....	28
Gambar 2.9 Skema konseptual untuk mekanisme III [7]	29
Gambar 2.10 Skema konseptual model berbasis Ping Pong Bi Bi reversible [18]....	30
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian.....	35
Gambar 3.2 Skema konseptual mekanisme ping pong bi bi untuk masing masing elemen pada interesterifikasi trigliserida a) trigliserida b) digliserida dan c) monogliserida	37
Gambar 3.3 Skema konseptual mekanisme Ping-Pong Bi Bi.....	38
Gambar 3.4 Diagram alir untuk perhitungan konstanta model [56]	42
Gambar 4.1 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 1[54]	45
Gambar 4.2 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 2 [54]	47
Gambar 4.3 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 3 [55]	48

Gambar 4. 4 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 4 [55]50

Gambar 4. 5 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 5 [3]52



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Spesifikasi Biodiesel menurut ASTM (USA), EDIN (Eropa) dan SNI (Indonesia) [28,31-32]	7
Tabel 2.2 Karakteristik Biodiesel [31].....	8
Tabel 2. 3 Pemetaan model kinetika sintesis biodiesel.....	31
Tabel 4. 1 Data hasil eksperimen Marno, 2008 [54]	45
Tabel 4. 2 Data hasil eksperimen Mano, 2008 [54].....	46
Tabel 4. 3 Data hasil eksperimen Rizkiyadi, 2009 [55]	48
Tabel 4. 4 Data hasil eksperimen Rizkiyadi, 2009 [55]	49
Tabel 4. 5 Data hasil eksperimen Xu, 2004 [3]	51
Tabel 4. 6 Parameter Kinetik Terestimasi Untuk Model Berbasis Ping Ping Bibi Dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi	55
Tabel 4. 7 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 1	58
Tabel 4. 8 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 2.....	59
Tabel 4. 9 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 3	60
Tabel 4. 10 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 4.....	61
Tabel 4. 11 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 5	62

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Penulisan Alogaritma Simplex dalam Bahasa Fortran.....	71
Lampiran 2. Penulisan Alogaritma Calc dalam Bahasa Fortran.....	80
Lampiran 3. Penulisan Alogaritma MATHLIB dalam Bahasa Fortran.....	90



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar pengganti minyak bumi sangat potensial dilakukan di Indonesia. Selain karena teknologi produksi biodiesel relatif tidak rumit dan mudah untuk dikembangkan, Indonesia juga kaya akan sumber bahan mentahnya dan merupakan salah satu penghasil minyak sawit dan kelapa terbesar di dunia [1].

Riset mutakhir yang dilakukan terhadap sintesis biodiesel yang dilakukan mengarah kepada penggunaan biokatalisis enzimatik untuk menggantikan katalis alkali yang selama ini digunakan di level industri. Penggunaan Biokatalisis ini mampu memperbaiki kelemahan katalis alkali yaitu tidak bercampur homogen sehingga proses pemisahan mudah dilakukan serta mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tidak diinginkan [2] yaitu reaksi penyabunan (Sodium soap) yang terjadi antara katalis alkali dengan asam lemak bebas. Adanya reaksi samping ini mengakibatkan konversi minyak menjadi ester (biodiesel) menjadi kecil. Penggunaan biokatalisis juga lebih ramah lingkungan karena tidak menghasilkan limbah kimia berbahaya. [3]

Namun demikian lingkungan beralkohol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk [3]. Untuk meningkatkan stabilitas biokatalis digunakan tiga tahap proses methanolisis. Namun proses ini juga memiliki kelemahan karena gliserol yang dihasilkan sebagai produk samping dapat terabsorb kedalam lipase sehingga mengakibatkan menurunnya aktivitas biokatalis. [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]. Proses ini dirasakan menguntungkan karena selain deaktivasi enzim oleh lingkungan beralkohol tidak terjadi, produk samping yang dihasilkan berupa *triasetilgliserol* juga memiliki nilai ekonomis yang lebih tinggi daripada gliserol pada rute konvensional.

Mengingat bahwa sintesis biodiesel rute non alkohol dengan menggunakan biokatalis dinilai sangat menjanjikan, maka penelitian terhadap model kinetika reaksi pada sintesis biodiesel melalui reaksi enzimatik dirasakan penting untuk mengetahui perilaku setiap komponen dalam sintesis biodiesel secara enzimatik serta dapat memberikan informasi yang tidak dapat diberikan oleh penelitian secara eksperimental.

Studi tentang kinetika reaksi sintesis biodiesel baik secara trans maupun interesterifikasi telah dilakukan sebelumnya [3,5-26]. Dalam penggunaan biokatalis pada sintesis biodiesel, dipilih model berbasis mekanisme Ping-Pong dengan kombinasi inhibisi kompetitif oleh alkohol [5-10]. Model Ping Pong adalah metode yang spesifik digunakan pada reaksi yang menggunakan biokatalis.

Hingga saat ini penelitian terhadap model kinetika kimia terhadap interesterifikasi trigliserida untuk sintesis biodiesel menggunakan biokatalis belum banyak dilaksanakan. Pendekatan model berbasis Ping-Pong Bi Bi pada interesterifikasi trigliserida berbeda dengan mekanisme sintesis biodiesel pada umumnya karena proses deaktivasi oleh alkohol tidak terjadi [18]. Penelitian terhadap model berbasis Ping Pong Bi Bi pada interifikasi trigliserida untuk sintesis biodiesel menggunakan biokatalis diharapkan dapat memberikan kontribusi yang cukup besar bagi pengembangan riset mengenai sintesis biodiesel.

Dalam penelitian ini, dilakukan penyusunan suatu model kinetika yang mampu untuk menggambarkan jalannya reaksi interesterifikasi pada sintesis biodiesel. Penelitian ini akan menghasilkan beberapa parameter yang berguna untuk memprediksikan tingkat reaksi pada setiap waktu yang diinginkan dengan kondisi reaksi yang telah ditentukan sebelumnya.

1.2. Rumusan Masalah

Permasalahan yang akan dikemukakan pada penelitian ini adalah mengenai penurunan model kinetika reaksi sintesis biodiesel secara enzimatik berbasis Ping-Pong Bi Bi. Dari penurunan model tersebut diketahui suatu model matematika yang mampu merepresentasikan perilaku kinetik setiap komponen dalam reaksi sintesis biodiesel secara enzimatik serta sensitivitas dari masing-masing parameter reaksi pada sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan *Candida Rugosa* lipase sebagai biokatalis.

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan model kinetika berbasis Ping-Pong Bi Bi untuk menjelaskan perilaku reaktan dan produk pada reaksi interesterifikasi trigliserida untuk memproduksi biodiesel. Dari model tersebut dapat diketahui kondisi perilaku kinetik dalam sintesis biodiesel secara enzimatik menggunakan katalis *Candida Rugosa* lipase serta memberikan informasi yang belum pernah atau tidak dapat dilakukan pada penelitian secara eksperimental.

1.4. Batasan Masalah

Penelitian ini dibatasi pada sintesis biodiesel rute non alkohol antara trigliserida dan metil asetat sebagai substrat dengan menggunakan *Candida Rugosa* lipase sebagai biokatalis.

Data penelitian yang digunakan untuk melakukan fitting merupakan data sekunder yang diperoleh dari penelitian di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia dan Publikasi Internasional mengenai sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan *Candida Rugosa* lipase sebagai biokatalis.

Sebagai pembading, untuk menentukan validitas model terhadap kondisi operasi yang berbeda, dilakukan pula fitting dengan menggunakan data yang diperoleh dari publikasi internasional menggunakan enzim *Candida antarctica* lipase sebagai biokatalis.

1.5. Sistematika Penulisan

BAB I: PENDAHULUAN

Menjelaskan tentang latar belakang sebagai dasar dilakukannya penelitian, perumusan masalah, tujuan penelitian, dan sistematika penulisan.

BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Menguraikan tentang penjelasan singkat *state of the art* dari penelitian ini meliputi kajian terhadap biodiesel, sintesis biodiesel dengan berbagai variasi katalis, dan kinetika reaksi biodiesel. Tinjauan pustaka ini diharapkan mampu memberikan gambaran mengenai berbagai riset yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya dan kearah mana penelitian ini akan dilakukan.

BAB III: METODOLOGI PENELITIAN

Berisi penjelasan tentang hal – hal seputar pelaksanaan penelitian, meliputi diagram alir penelitian, model reaksi yang dipilih serta penurunan persamaan kinetiknya, estimasi parameter, dan metode fitting data yang digunakan.

BAB IV: HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini terdiri atas pembahasan terhadap model yang dibuat, hasil validasi, dan analisis sensitivitas parameter kinetik.

BAB V: KESIMPULAN DAN SARAN

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

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

BAB 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 [29]. 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 viskositas yang lebih rendah dari biodiesel. Penyebabnya karena pada waktu itu petrodiesel relatif lebih murah dari pada biodiesel [30].

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 [29]. 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 [30].

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*) [30]

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 [29].

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) [32]. 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 [30].

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 [29].

Produk biodiesel (metilester) 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 2.1 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) [28,31-32]

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. Spesifikasi biodiesel dituliskan secara detail pada tabel 2.2 dibawah ini.

Tabel 2.2 Karakteristik Biodiesel [31]

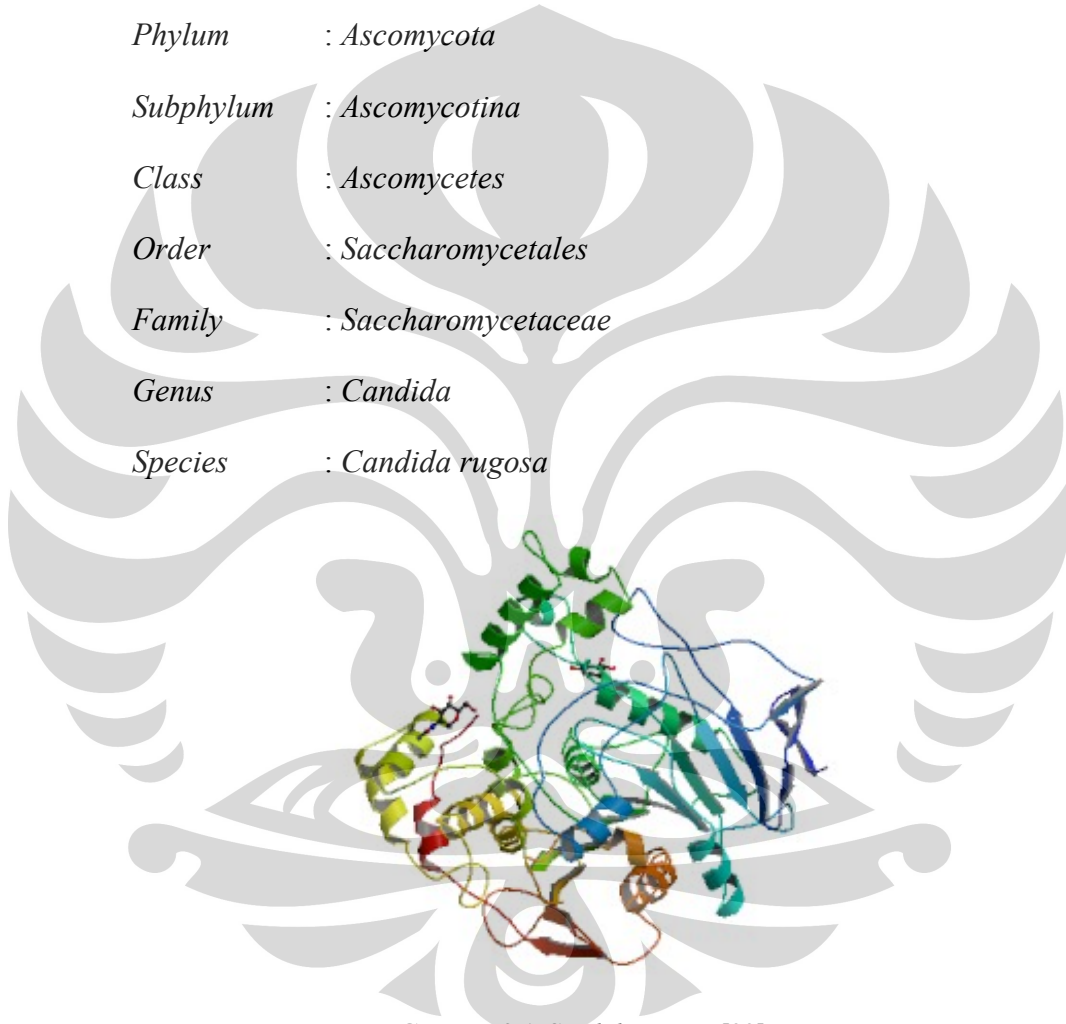
Gravitasi spesifik (gr/mL)	0,87 – 0,89
Viskositas kinematik (mm ² /s) @ 40°C	3,7 – 5,8
Angka setana	46 – 70
Nilai pemanasan tertinggi (btu/lb)	16928 – 17996
Sulfur, wt%	0,0 – 0,0024
Titik asap (<i>Cloud point</i>) °C	-11 – 16
Titik tuang (<i>Pour point</i>) °C	-15 – 13
Angka iodine	60 – 135
Nilai pemanasan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

2.2. Penggunaan *Candida rugosa* lipase sebagai Biokatalis

2.2.1. *Candida rugosa* lipase

Candida sp. merupakan organisme yang tergabung di dalam kingdom fungi. Kelas taksonomi lengkapnya sebagai berikut [33].

Kingdom : *Fungi*
Phylum : *Ascomycota*
Subphylum : *Ascomycotina*
Class : *Ascomycetes*
Order : *Saccharomycetales*
Family : *Saccharomycetaceae*
Genus : *Candida*
Species : *Candida rugosa*



Gambar 2.1 *Candida rugosa* [33]

Candida sp. merupakan fungi yang hampir tersebar di seluruh dunia. Biasanya hidup berkoloni pada kulit manusia, pada daun, bunga, air, tanah, dan membran mukosa. Genus *Candida* terdiri dari 154 spesies yang sudah diketahui. Sebagian besar dari mereka umumnya bersifat patogen dan dapat menginfeksi manusia. Beberapa yang paling berbahaya adalah *Candida albicans*, *Candida*

tropicalis, *Candida glabrata*, *Candida parapsilosis*, *Candida krusei*, dan *Candida lusitanae*. Infeksi yang disebabkan *Candida* adalah *Candidiasis* [33].

Namun ada juga beberapa spesies yang tidak patogen. Salah satunya adalah *Candida rugosa*. Telah dilaporkan oleh *Food Standards Australia New Zealand* (FSANZ) pada 5 Oktober 2005 bahwa *Candida rugosa* adalah organisme non-patogen. Lipase yang dihasilkan dari organisme ini merupakan lipase yang dapat menyerang ketiga gugus lemak pada rantai trigliserida [33].

Koloni *Candida* sp. berupa krim yang berwarna kekuningan, tumbuh dengan cepat dan matang dalam tiga hari. *Candida* sp. termasuk dalam golongan *yeast* atau ragi. Ragi merupakan kelompok fungi yang penting. Fungi, sama seperti bakteri, tersebar banyak di alam, meskipun mereka biasanya hidup di tanah dan pada daerah yang relatif lembab dibanding tempat hidup bakteri. Fungi tidak dapat mengambil energi dari sinar matahari. Walaupun kebanyakan fungi memiliki morfologi yang relatif kompleks, ragi dapat dibedakan karena merupakan mikroorganisme bersel satu, dan berukuran panjang dari 5 sampai 30 μm dengan lebar 1 hingga 5 μm [33].

Candida rugosa lipase biasanya digunakan secara luas untuk reaksi katalitik yang mana termasuk hidrolisis non spesifik dan stereospesifik, kebalikan dari hidrolisis melalui esterifikasi. Sejauh ini, tidak ada lipase yang tersedia yang spesifikasinya (substrat, posisi, asam lemak, dan stereopreference) yang dapat dihubungkan dengan *Candida rugosa* lipase [34].

Pemurnian dan karakterisasi dari berbagai macam lipase yang berasal dari *yeast* (*Candida rugosa*, *Candida antarctica*) dapat menjadi lebih kompleks di dalam biologi molekuler. *Candida rugosa* lipase dan *G. Candidum* telah dilakukan studi secara bersamaan sejak kedua jenis lipase tersebut menunjukkan persamaan-persamaan dalam berbagai aspek. Kedua lipase tersebut mempunyai perbedaan dalam *lipase encoding genes* (lipase pseudogene family), yang mana dapat dihitung untuk membedakan rangkaian urutan asam amino dan kemungkinan untuk sifat-sifat enzimatik dan biokimia.

2.2.2. Kekhususan *Candida rugosa* lipase

Enzim bekerja untuk menentukan ikatan kimia tertentu pada bagian spesifik di dalam molekul, di lain hal untuk reaksi kimia biasa terjadi respon acak terhadap hukum termodinamika. Pengontrolan enzim-enzim terhadap produk-produk yang dihasilkan juga akan meningkatkan *yield* dengan mengurangi produk samping. Keuntungan-keuntungannya adalah saling berikatan di dalam reaksi pada kondisi yang sejuk dan pada *low waste treatment costs*.

Substrate specificity dari *Candida rugosa* lipase seharusnya terjadi pada berbagai macam bentuk lipase, indikasi perkembangan lipase dari proses adaptasi lebih baik untuk pemanfaatan substrat yang ada. *Non-specificity* dari *Candida rugosa* lipase sudah sangat jelas digambarkan pada jurnal-jurnal tentang enzim sebelumnya. Benzonna dan Esposito menemukan bahwa *Candida rugosa* lipase sangat aktif terhadap rantai panjang trigliserida pada pH 8.0 dan pada suhu 30⁰C. Di bawah kondisi tersebut, tiga rantai dari gliserol akan terhidrolisis secara sempurna seperti yang ditunjukkan pada gambar di bawah ini.

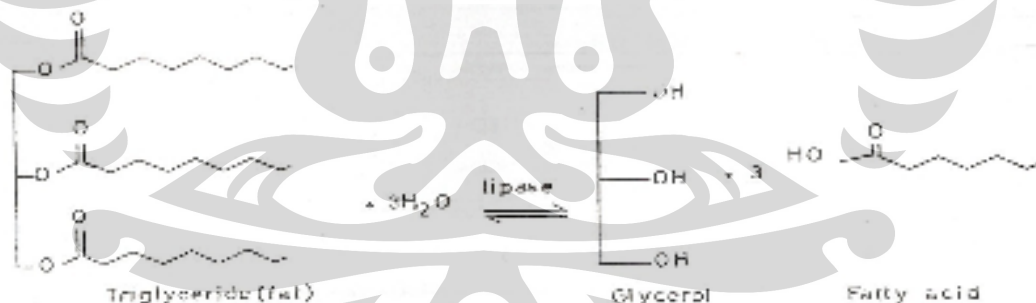


Figure 3. Enzymatic reaction of CRL catalyzing hydrolysis or synthesis of a triglycerol substrate.

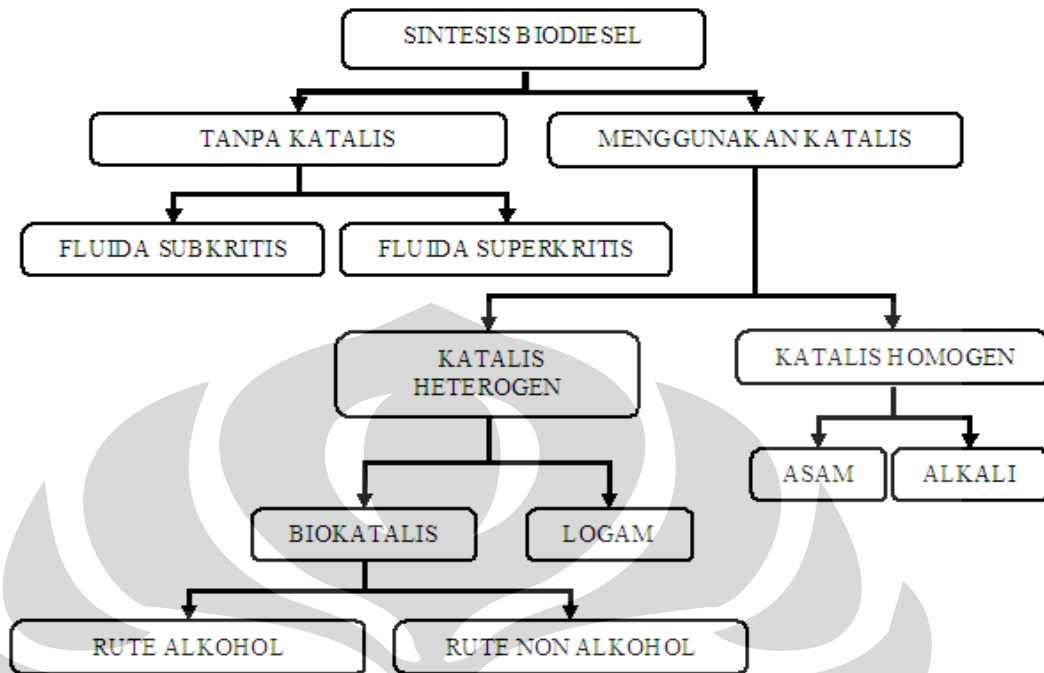
Gambar 2.2 Reaksi enzimatik dari *Candida rugosa* lipase pada hidrolisis substrat trigliserol

Aplikasi yang sangat potensial dari *Candida rugosa* lipase yaitu dalam hal memproduksi asam lemak dan gliserol melalui hidrolisis minyak dan lemak, modifikasi komposisi dan sifat-sifat fisika dari campuran trigliserida melalui reaksi interesterifikasi dan transesterifikasi seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.2 dan sintesis kimia dalam pelarut organik. Sifat-sifat non-hidrolitik (esterifikasi) dapat

terjadi terutama dalam lingkungan perairan yang terbatas. Ikatan lipase pada *interface* antara larutan *aqueous* dan fasa organik akan mengkatalis pada reaksi hidrolisis pada *interface* yang sama. Ikatan tersebut tidak hanya menempatkan *Candida rugosa* lipase dekat dengan substrat, akan tetapi juga meningkatkan kekuatan katalitik dari *Candida rugosa* lipase, dan peristiwa ini disebut dengan *interfacial activation*. Di dalam lingkungan yang terdapat pelarut-pelarut organik, *Candida rugosa* lipase mengkatalis sintesis ester baru dan juga modifikasi dari sakarida, peptida atau membentuk aktif enansiomer untuk produksi kimia.

2.3. Perkembangan Penelitian Metode Sintesis Biodiesel

Biodiesel dapat dihasilkan melalui berbagai metode sintesis melalui reaksi transesterifikasi trigliserida. Kemudian belakangan dikembangkan metode sintesis biodiesel tanpa melalui proses transesterifikasi karena penggunaan methanol dapat mempengaruhi aktivitas katalis. Berbagai metode yang dapat dilakukan untuk sintesis biodiesel digambarkan pada gambar 2.3:



Gambar 2.3 Pemetaan penrlitian 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. Sintesis Biodiesel Tanpa Katalis

2.3.1.2. Sintesis Biodiesel Tanpa katalis pada kondisi subkritis

Sintesis biodiesel tanpa menggunakan katalis pernah dilakukan dengan menggunakan reactor *glass capillary tube* tanpa penggunaan katalis [35]. 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. [46]. 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. [35]

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 [35]

2.3.1.2 Sintesis Biodiesel menggunakan Fluida Superkritis

Penelitian tentang sintesis biodiesel tanpa menggunakan katalis melalui penggunaan methanol superkritis dalam reaktir 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. [35].

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 350°C . Peningkatan suhu diatas suhu optimum mengakibatkan penurunan yield biodiesel [36].

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 [36]. 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. [37]

Penelitian kemudian kembali dilakukan dengan mengkombinasikan proses metil-esterifikasi dalam methanol fase superkritis dengan reaksi hidrolisis dalam air fase subkritis [38]. 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 terlalu tinggi serta mahalnya peralatan yang diperlukan untuk melakukan proses dalam skala industri [37].

2.3.2. Sintesis Biodiesel Menggunakan 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 asamorganik 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:alkohol 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 [41].

Penambahan konsentrasi alkohol dapat meningkatkan yield biodiesel, namun alkohol berlebih menyebabkan gliserol yang dihasilkan akan sulit *direcovery* karena gliserol terlarut homogen dalam alkohol. Namun katalis asam sangat efektif digunakan digunakan untuk proses dengan reaktan yang memiliki kandungan asam lemak bebas dan air cukup tinggi [42].

2.2.2.2 Katalis Alkali

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 alkohol lain dapat digunakan untuk mensintesis biodiesel, methanol dipilih karena sifatnya yang tidak beracun. [40]

Diketahui bahwa rasio molar 1:6 memberikan hasil yang terbaik dibandingkan lainnya. Konsentrasi katalis umumnya digunakan 0.5-1% massa [40]. Sementara itu pada tahun 1999 dipublikasikan hasil penelitian menggunakan konsentrasi katalis sebesar 0.0005 % sampai 0.35% massa [41].

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 seperti yang ditimbulkan pada penggunaan katalis asam, waktu reaksi yang relatif singkat yaitu sekitar 120 menit, biaya operasi yang murah serta konversi biodiesel yang cukup tinggi menjadi keunggulan penggunaan katalis ini.

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 [40] Apabila reaksi penyabunan ini terjadi maka sangat sulit untuk memurnikan produk yang diindinkan dari produk sampingnya sehingga membutuhkan biaya yang tinggi. [41]

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 esterifikasi asam lemak bebas dengan alcohol menggunakan asam sulfat kemudian dilanjutkan dengan proses alkali biasa [29].

Perkembangan metode ini mengarah pada pengkombinasia proses yang sudah ada dengan penggunaan *ultrasonic mixing* [42] 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. Sintesis Biodiesel Menggunakan Katalis Heterogen

2.3.3.1 Katalis Logam

Kajian lebih lanjut untuk meminimalisir kesulitan penggunaan katalis homogen dalam tahap purifikasi menimbulkan penelitian tentang katalis heterogen dimana proses purifikasi relatif lebih mudah [43]. Selain proses purifikasi yang lebih mudah, penggunaan katalis heterogen pun mampu memberikan kualitas ester dan gliserol yang lebih tinggi [44]. Salah satu keuntungan katalis heterogen adalah dapat bersifat asam atau basa sehingga dapat digunakan dalam berbagai bahan minyak yang digunakan.

Penggunaan katalis Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ 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 [45].

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 [45].

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 [45].

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% [45].

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 60⁰C dan setelah 90 menit reaksi berlangsung. Kawashima et.al melaporkan bahwa calcium yang CaTiO₃, CaMnO₃, Ca₂Fe₂O₅, CaZrO₃, and Cao-CeO₂ 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 60⁰C dalam 10 jam [45].

Penelitian yang dilakukan mengindikasikan dalam satu tahun 88 ton NaOH diperlukan untuk 8000 ton produksi biodiesel [46] Simulasi yang dilakuakn oleh Dossin et.al. menunjukkan kebutuhan MgO hanya 5,7 ton untuk 100.000 ton produksi biodiesel [47].

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. dengan pemikiran dasar inilah digunakan biokatalis untuk reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel.

Penggunaan lipase sebagai biokatalis lebih ramah lingkungan daripada katalis lain karena bersifat *biodegradable* dan *biocompatible* [47]. Keuntungan lain dari penggunaan lipase sebagai biokatalis adalah sebagai berikut:

- Kemudahan regenerasinya dan penggunaan kembali katalis terimmobilisasi dalam produk akhir [41]
- Biokatalis juga mampu mengarahkan reaksi kearah yang lebih spesifik menuju produk yang diinginkan [41]
- Menghasilkan yield yang tinggi dari katalis lainnya. Proses separasi produk lebih mudah daripada katalis lainnya [41].

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 [46].

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 [47]. Untuk meningkatkan stabilitas biokatalis digunakan tiga tahap proses methanolisis. Namun proses ini juga memiliki kelemahan karena gliserol yang dihasilkan sebagai produk samping dapat terabsorb kedalam lipase sehingga mengakibatkan menurunnya aktivitas biokatalis [47].

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 [9]. 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 [27].

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 molekular dari reaksi transesterifikasi etil asetat dan etanol yang diganti dengan *porcine pancreatic* lipase dan *Candida cylindracea* lipase [9]. 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 [48].

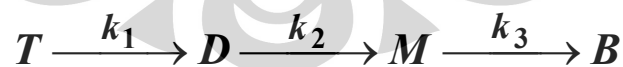
Didalam negeri, penelitian mengenai sintesis biodiesel dilakukan dengan memvariasikan jenis enzim dalam katalis terimmobilisasi menggunakan minyak kelapa sawit sebagai substrat. Hasil penelitian menunjukkan *Candida rugosa* lipase, *Novozym 435* dan *Porcine pancreatic* lipase mampu menghasilkan yield 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. [46]

2.4. Pemetaan Model Kinetika Reaksi Sintesis Biodiesel

Hingga saat ini telah banyak dibuat berbagai model untuk menggambarkan proses sintesis biodiesel [5-26].

2.4.1. Mekanisme Stoikiometri

Pada permodelan reaksi transesterifikasi menggunakan alkohol sebagai penyuplai gugus alkil. Penggambaran reaksi menggunakan pendekatan mekanisme stoikiometri telah disusun berdasarkan orde satu [11-13, 22, 25], orde dua [14-17] dan orde empat [15]. Pada penggambaran reaksi orde satu dan dua, proses reaksi berlangsung secara bertingkat pada eleme-elemen penyusunnya. Skema reaksi bertingkat orde satu dengan yang terdiri atas dua tahapan reaksi ditunjukkan oleh Gambar 2.5 di bawah.



Gambar 2.4 Reaksi berseri dengan tiga tahapan

Dengan **T**, **D**, **M** dan **B** berturut-turut menggambarkan trigliserida, digliserida dan biodiesel. Dalam kasus ini, **D** dan **M** disebut sebagai zat intermediet

karena ia bukanlah produk akhir. Pada mekanisme ini pengaruh reaktan alkohol diabaikan karena berada pada keadaan sangat berlebih [11-13]. Mekanisme di atas dapat dituliskan dalam persamaan laju berikut

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T - k_2 C_D \quad (2.2)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D - k_3 C_M \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_M \quad (2.4)$$

Dengan integrasi dan substitusi persamaan kinetika (2.1)-(2.4) didapatkan persamaan akhir untuk setiap komponen sebagai berikut:

$$C_T = C_{T0} \exp(-k_1 t) \quad (2.5)$$

$$C_D = \frac{k_1 C_{T0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + C_{D0} \exp(-k_2 t) \quad (2.6)$$

$$C_M = \left[\frac{k_1 k_2 C_{T0}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \exp(-k_1 t) + \left[\frac{k_1 k_2 C_{T0}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} \right] \exp(-k_2 t) \right. \\ \left. + \left[\frac{k_1 k_2 C_{T0}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] \exp(-k_3 t) \right] \quad (2.7)$$

dan,

$$C_B = C_{T0} - (C_T + C_D + C_M) \quad (2.8)$$

Untuk reaksi elementer berorde dua, asumsi reaktan yang sangat berlebih tidak lagi digunakan. Penggunaan pendekatan reaksi orde dua inilah yang umum digunakan untuk menggambarkan proses transesterifikasi terigliserida. Mekanisme dapat digunakan ini keadaan alkohol tidak berlebih. Reaksi elementer dari proses ini digambarkan sebagai:





Dengan notasi **A**, **T**, **D**, **M** dan **B** berturut-turut menggambarkan alkohol, trigliserida, digliserida dan biodiesel. Persamaan model dari model berorde dua digambarkan sebagai:

$$\frac{dT}{dt} = -(k_1')[T][A] + (k_2')[B][D] \quad (2.12)$$

$$\frac{dD}{dt} = (k_1')[T][A] - (k_2')[B][D] - (k_3')[D][A] + (k_4')[B][M] \quad (2.13)$$

$$\frac{dM}{dt} = (k_3')[D][A] - (k_4')[B][M] - (k_5')[M][A] + (k_6')[B][G] \quad (2.14)$$

$$\frac{dG}{dt} = (k_5')[M][A] - (k_6')[B][G] \quad (2.15)$$

$$\frac{dE}{dt} = (k_1')[T][A] - (k_2')[B][D] + (k_3')[D][A] - (k_4')[B][M] + (k_5')[M][A] - (k_6')[B][G] \quad (2.16)$$

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1')[T][A] + (k_2')[B][D] - (k_3')[D][A] + (k_4')[B][M] - (k_5')[M][A] + (k_6')[B][G] \quad (2.17)$$

Untuk kondisi alkohol yang hanya sedikit berlebih mekanisme reaksi dapat digambarkan dengan model kinetik orde dua dengan kombinasi reaksi shunt orde empat yaitu reaksi langsung tiga molekul trigliserida menjadi tiga molekul ester. Reaksi shunt ini memiliki kinetika orde empat.

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

$$\frac{dT}{dt} = -(k_1)[T][A] + (k_2)[B][D] - (k_7)[T][A]^3 + (k_8)[A][G]^3 \quad (2.12)$$

$$\frac{dG}{dt} = (k_5)[M][A] - (k_6)[B][G] + (k_7)[T][A]^3 - (k_8)[G][B]^3 \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} = & (k_1)[T][A] - (k_2)[B][D] + (k_3)[D][A] - (k_4)[B][M] + (k_5)[M][A] - (k_6)[B][G] \\ & + (k_7)[T][A]^3 - (k_8)[G][B]^3 \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} \quad (2.15)$$

Sementara itu permodelan yang menggambarkan reaksi interesterifikasi trigliserida untuk memproduksi biodiesel pernah disusun dengan menggunakan mekanisme soikiometri orde dua [3].

$$\frac{dT}{dt} = -k_1[T][A] + k_2[D][M] \quad (2.16)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_1[T][A] - k_2[D][B] - k_3[D][A] + k_4[M][B] \quad (2.17)$$

$$\frac{dM}{dt} = k_3[D][A] - k_4[M][B] - k_5[B][A] + k_6[G][B] \quad (2.18)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1[T][A] - k_2[D][B] + k_3[D][A] - k_4[M][B] + k_5[M][A] - k_6[G][B] \quad (2.19)$$

Meskipun eksperimen dilakukan dengan menggunakan enzim *Candida antartica* lipase, model ini tidak menyertakan perilaku enzimatik pada reaksi [5].

2.4.2. Kinetika Michaelis – Menten

Transesterifikasi trigliserida pernah dimodelkan dengan modifikasi model Michaelis Menten. Model ini dapat dilakukan jika substrat (seperti alkil asetat) yang dipakai sangat berlebih sehingga reaksi dapat disederhanakan menjadi model substrat tunggal [9]. 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:



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.



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

$$\text{rate} = \frac{ds}{dt} = \frac{V_m S}{K_m + S + S^2 / K_i'} \quad (2.22)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan (2.22) dan mensubstitusikan kondisi $S = S_0$ pada $t = t_0$, menghasilkan:

$$V_m t = (S_0 - S) + \frac{S_0^2 - S^2}{2K_i'} + K_m \ln \frac{S_0}{S} \quad (2.23)$$

Inhibisi kompetitif produk akan mengarahkan ke persamaan lain, yaitu



Disini, produk diasumsikan menghambat sisi aktif enzim untuk membentuk *dead-end complex*. Persamaan laju reaksi untuk 2.20 dan 2.24 adalah:

$$\text{rate} = \frac{ds}{dt} = \frac{V_m S}{K_m (1 + (S_0 - S) / K_i) + S} \quad (2.25)$$

Dengan mengintegrasikan persamaan (2.25) dan mensubstitusikan kondisi $S = S_0$ pada $t = t_0$, menghasilkan:

$$V_m t = (S_0 - S) \left(1 - \frac{K_m}{K_i} \right) + K_m \ln \frac{S_0}{S} \left(1 + \frac{S_0}{K_i} \right) \quad (2.26)$$

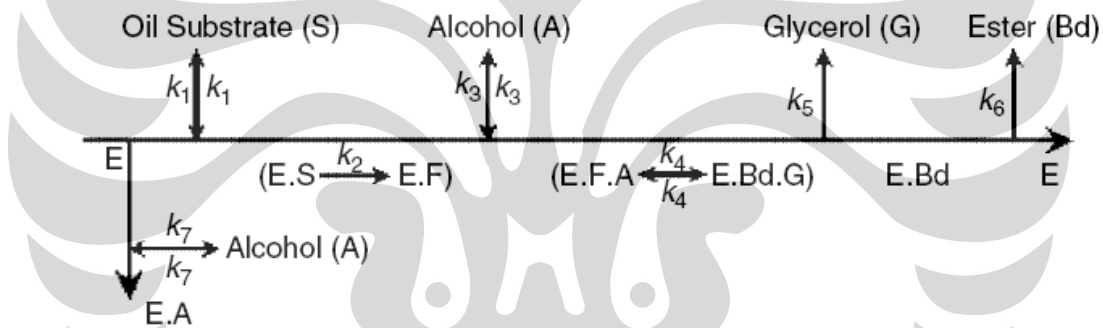
Mekanisme Michaelis-Menten yang lebih sederhana untuk reaksi sintesis biodiesel pernah dilaporkan [21].

$$v = \frac{v_{max} C_S}{K_m + C_S} \quad (2.27)$$

Mekanisme ini belum menyertakan mekanisme inhibisi yang terjadi akibat keberadaan komponen substrat dalam proses transesterifikasi trigliserida untuk memproduksi biodiesel.

2.4.3. Kinetika Reaksi Dua Substrat – Dua Produk

Mekanisme yang mungkin terjadi untuk reaksi dengan dua substrat disebut sebagai mekanisme Ping-Pong Bi Bi. Mekanisme Ping pong Bi Bi dapat dimodifikasi pada esterifikasi trigliserida berkatalis lipase dengan inhibisi kompetitif oleh alkohol [6]. Skema keseluruhan yang diusulkan adalah sebagai berikut.



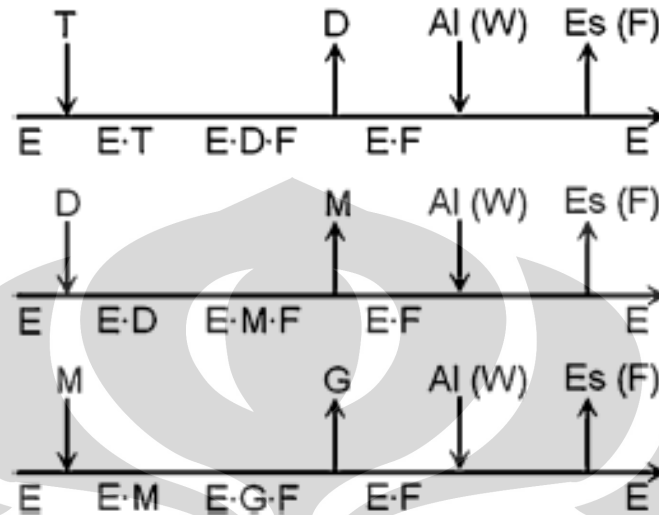
Gambar 2. 5 Esterifikasi trigliserida berkatalis lipase dengan inhibisi kompetitif alkohol [6]

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

$$v = k_6 [E.Bd] = \frac{V_{max} [S]}{1 + K_{IS} [S] + \frac{K_S}{[S]} \left(1 + \frac{[A]}{K_{IA}} \right) + \frac{K_A}{[A]}} \quad (2.27)$$

Selain model diatas, model berbasis Ping-Pong Bi Bi dengan keterlibatan alkohol sebagai substrat digambarkan melalui tiga mekanisme yang berbeda yang

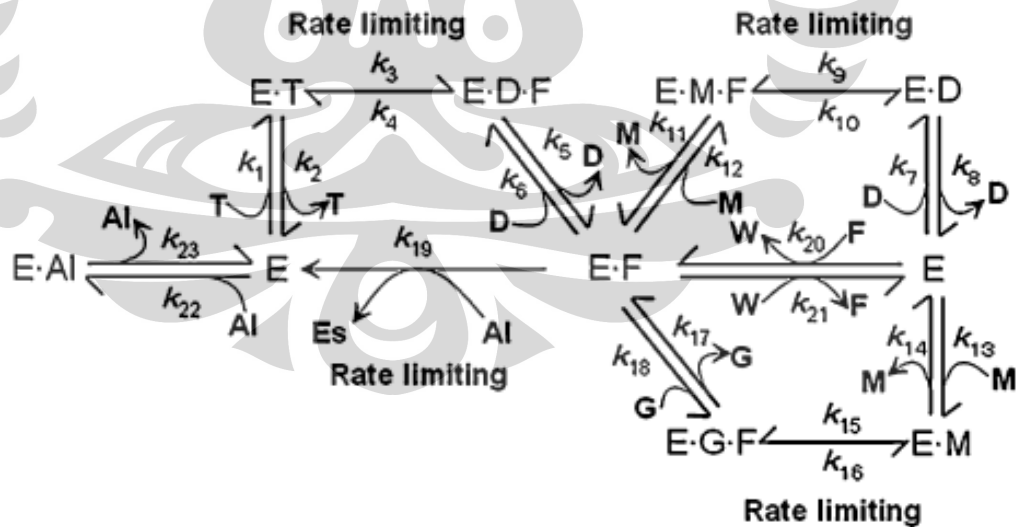
menjelaskan posisi alkohol yang mulai terlibat dalam reaksi [7]. Reaksi elementer pada model ini digambarkan melalui gambar 2.7 dibawah ini:



Gambar 2.6 Skematik diagram untuk mekanisme Ping Pong Bi Bi pada tahapan transesterifikasi minyak sawit

Berikut adalah ketiga mekanisme berdasarkan keterlibatan alkohol dalam reaksi.

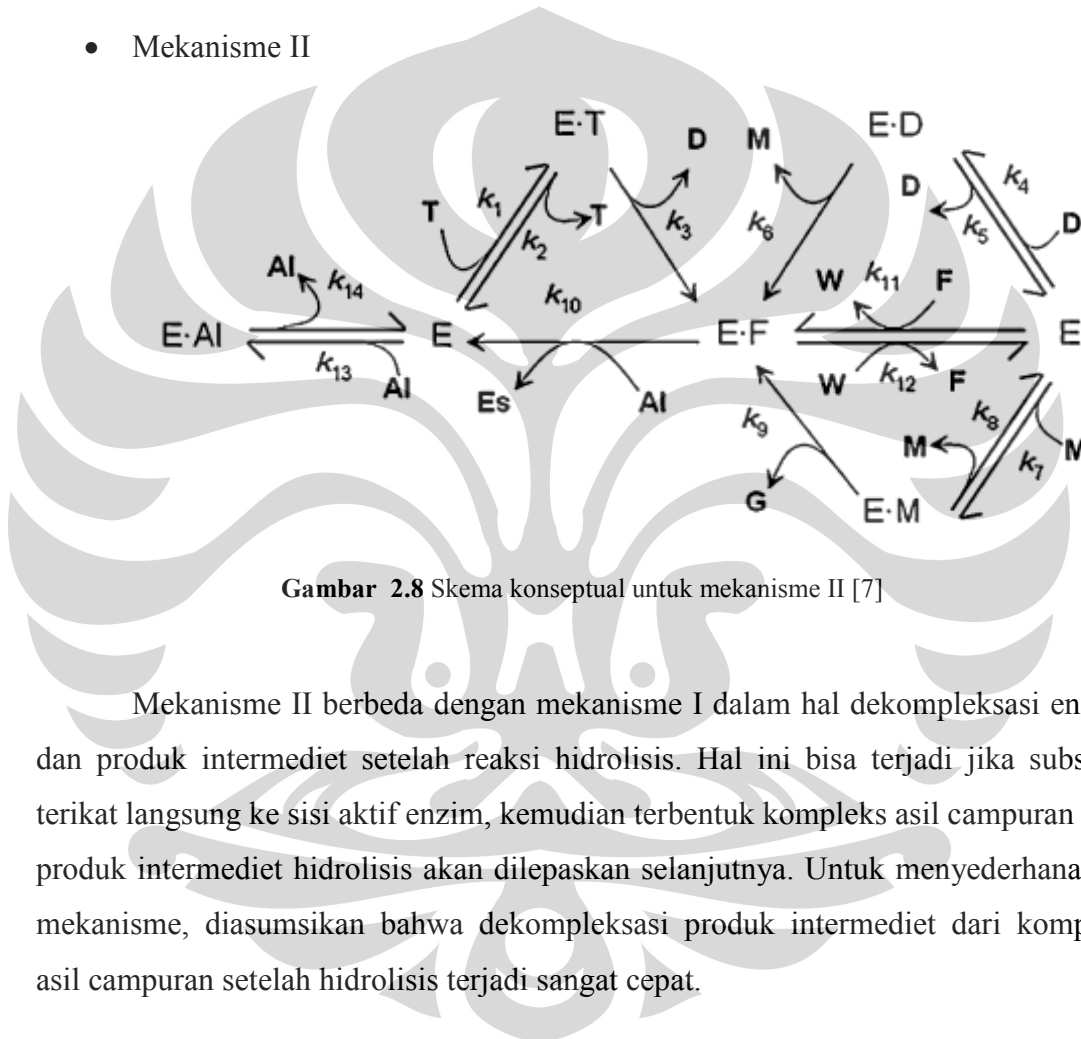
- Mekanisme I



Gambar 2.7 Skema konseptual untuk mekanisme I [7]

Pada mekanisme I, reaksi untuk produksi ester diklasifikasikan menjadi dua kelompok: hidrolisis dan esterifikasi. mekanisme ini mempertimbangkan reaksi pembentukan asam lemak bebas melalui hidrolisis termasuk proses hidrolisis trigliserida, digliserida, dan monogliserida. Reaksi esterifikasi berlangsung pada fatty acid ethyl ester dengan etanol berlebih.

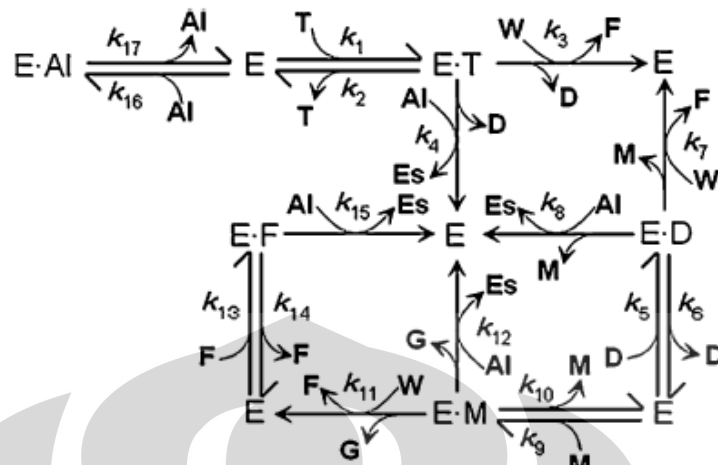
- Mekanisme II



Gambar 2.8 Skema konseptual untuk mekanisme II [7]

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.

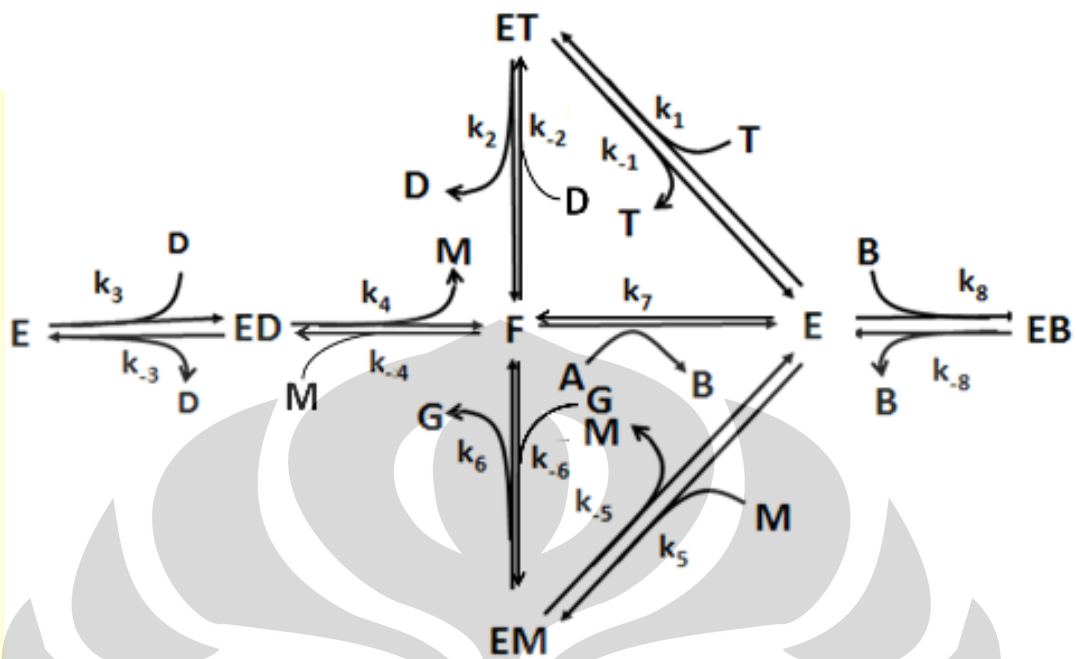
- Mekanisme III



Gambar 2. 9 Skema konseptual untuk mekanisme III [7]

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.

Reaksi interesterifikasi trigliserida untuk sintesis biodiesel menggunakan methyl asetat menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi dengan asumsi reaksi berjalan secara reversible pernah disusun. Reaksi ini tidak mengasumsikan proses reaksi lain dalam sistem selain proses interesterifikasi trigliserida. Penggambaran mekanisme reaksi dilakukan secara menyeluruh untuk setiap elemen yang terlibat dengan kombinasi inhibisi kompetitif oleh biodiesel. Model ini digambarkan pada seperti pada gambar 2.11:



Gambar 2.10 Skema konseptual model berbasis Ping Pong Bi Bi reversible [18]

2.5. State Of The Arts Penelitian

Pemetaan model kinetika sintesis biodiesel yang telah digambarkan pada sub-bab sebelumnya dapat dipetakan secara sederhana dalam tabel 2.3 dibawah ini

Tabel 2. 3 Pemetaan model kinetika sintesis biodiesel

PEMETAAN KINETIKA SINTESIS BIODIESEL	Rute Alkohol		Rute Non Alkohol		Mekanisme adsorpsi
	Non Enzim	Enzim	Non Enzim	Enzim	
PPBB	non inhibisi			RISET INI	ADSORPSI
	inhibisi	Produk		Rahmatullah (2009) ^[18] Hermansyah (2009) ^[24-25]	
		Substrat	Dossat (2002) ^[8] Al-Zuhair (2006) ^[5] Al-Zuhair (2005) ^[6] Cheirsilp (2008) ^[7] Al-Zuhair (2009) ^[19] Kraai (2009) ^[20] Zeng (2009) ^[21] Bhagwat (2004) ^[9] Torres (2004) ^[26]		
Michaelis Menten	non inhibisi				NON ADSORPSI
	inhibisi	Produk			

	Substrat		Baghawat (2004) ^[9]		
Stoikio- metri	orde 1	Diasakou (1997) ^[12] ,	Baghawat (2004) ^[9]	Ognjanovic (2009) ^[23]	
		Kusdiana (1999) ^[11] ,			
		Karmee (2004) ^[13]			
	orde 2	Ognjanovic (2009) ^[23]	Paola (2009) ^[22]	Xu (2004) ^[3]	
		Noureddini (1997) ^[15]			
		Darnoko (2000) ^[14] ,			
		Karmee (2004) ^[13] ,			
		Colucci (2005) ^[17] ,			
		Vicente (2005) ^[10] ,			
		Vicente (2006) ^[16]			
orde 4	Noureddini (1997) ^[15]				

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.

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 enzimatik belum tergambar secara menyeluruh.

Ogjanivic menyusun model kinetika sederhana berbasis mekanisme stoikiometrik orde satu dengan memvasiasikan gugus penyuplai alkil pada reaksi sintesis biodiesel menggunakan minyak bunga matahari dalam reaktor *packed bed* [23].

Adapun model berbasis Ping Pong Bi Bi yang dilakukan oleh Al Zuhair [6,8] belum bisa diterapkan pada sintesis biodiesel rute non alkohol karena perbedaan penggunaan substrat. Selain itu model ini juga tidak mampu memberikan deskripsi terhadap elemen-elemen intermediet didalamnya berupa digliserida dan monogliserida.

Sementara itu model Ping-Pong Bi Bi yang disusun oleh Cheirsilp [7] 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].

Penelitian dalam berbasis Ping-Pong Bi Bi untuk interesterfikasi trigliserida tanpa melibatkan asumsi terjadinya mekanisme hidrolisis pernah dilakukan oleh Rahmatullah [18]. Model yang disusun bersifat reversible pada setiap reaksi elementernya dengan kombinasi inhibisi kompetitif oleh produk biodiesel.

Model berbasis Ping-Pong Bi Bi dengan mekanisme inhibisi produk dilaporkan oleh Hermansyah [24-25] untuk reaksi interesterfikasi trigliserida

menjadi biodiesel. Namun demikian model ini mengasumsikan bahwa laju transfer massa dalam katalis dapat diabaikan karena sistem berada pada satu fasa.

Penelitian yang akan dilakukan akan melengkapi penelitian yang sudah ada dengan model kinetika reaksi enzimatik menyeluruh berbasis Ping-Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi katalis pada reaksi interesterifikasi trigliserida untuk menghasilkan biodiesel. Inhibisi enzim oleh substrat tidak dapat digambarkan dalam model ini karena diketahui kehadiran substrat metil asetat tidak berpengaruh terhadap reaktivitas enzim. [19]. Mekanisme inhibisi oleh produk tidak ditambahkan dalam model ini karena hingga kini belum terdapat laporan mengenai inhibisi kompetitif yang dilakukan biodiesel terhadap *Candida rugosa* lipase.

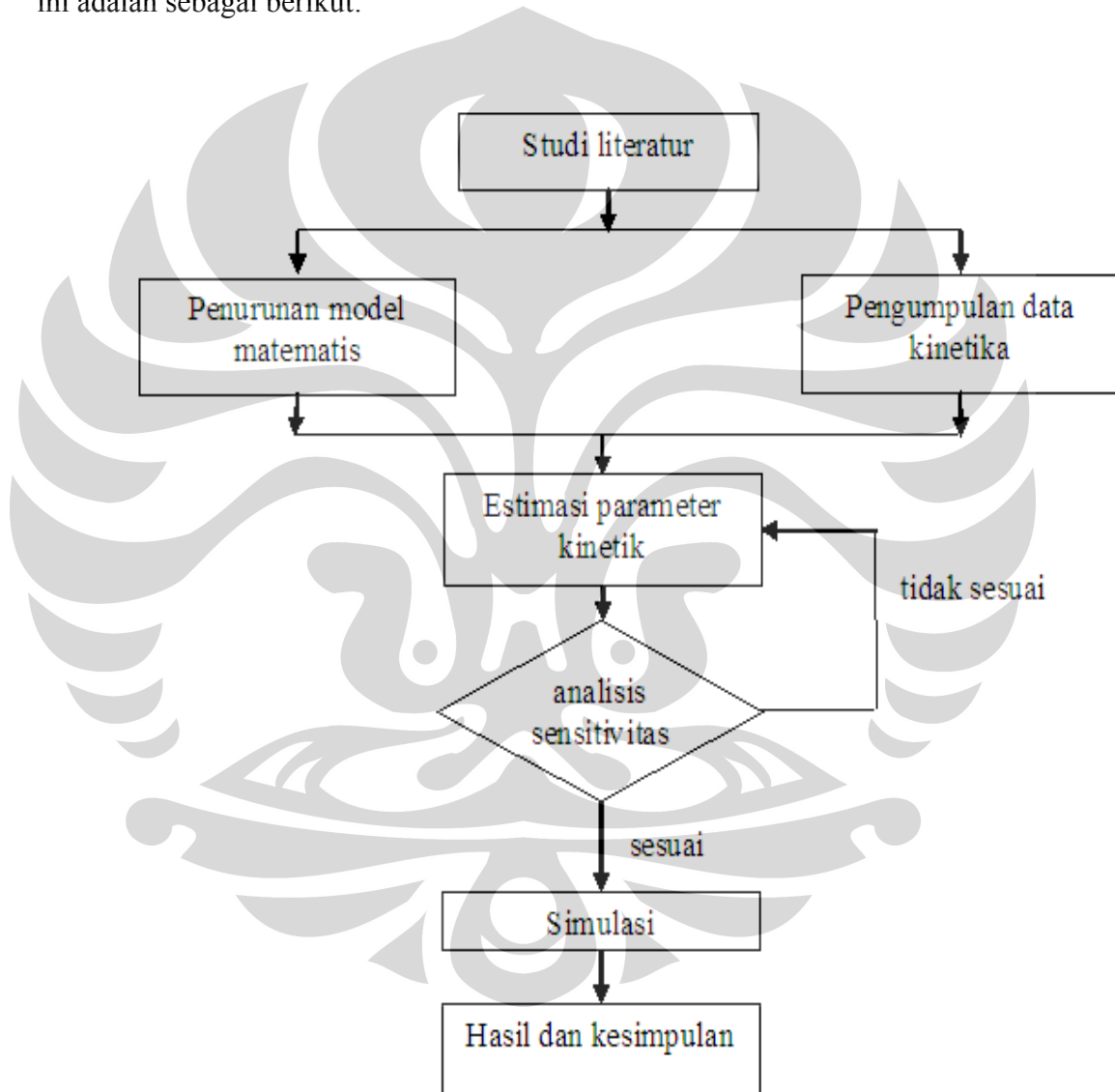
Dengan orisinalitas dan pembaruan yang ada maka model kinetik ini sangat berpeluang untuk dipublikasikan dalam jurnal berskala nasional maupun internasional.

Hasil penelitian diharapkan mampu menggambarkan perilaku setiap elemen yang terlibat dalam reaksi interesterifikasi biodiesel rute non alkoholik dalam persamaan differensial non linear. Bentuk persamaan differensial non linear digunakan karena dapat menggambarkan jalannya reaksi dengan validitas yang cukup baik.

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini berisi tentang diagram alir proses penelitian dan penjelasan mengenai setiap langkah yang dilakukan dalam penelitian. Adapun diagram alir pada penelitian ini adalah sebagai berikut:



Gambar 3. 1 Diagram alir penelitian

Penjelasan dari diagram alir di pada gambar 3.1 adalah sebagai berikut:

3.1 Penurunan Model Kinetika Berbasis Mekanisme Ping – Pong Bi Bi Dikombinasikan dengan Mekanisme Adsorpsi

Pada tahap ini, dilakukan penurunan persamaan kinetika berbasis Ping Pong Bi Bi dengan dua mekanisme, yaitu mekanisme dengan asumsi terjadi inhibisi oleh produk dan mekanisme tanpaasumsi terjadinya mekanisme inhibisi oleh produk. Mekanisme serupa pernah diajukan oleh Chierslip pada produksi biodiesel dengan lipase terimmobilisasi.

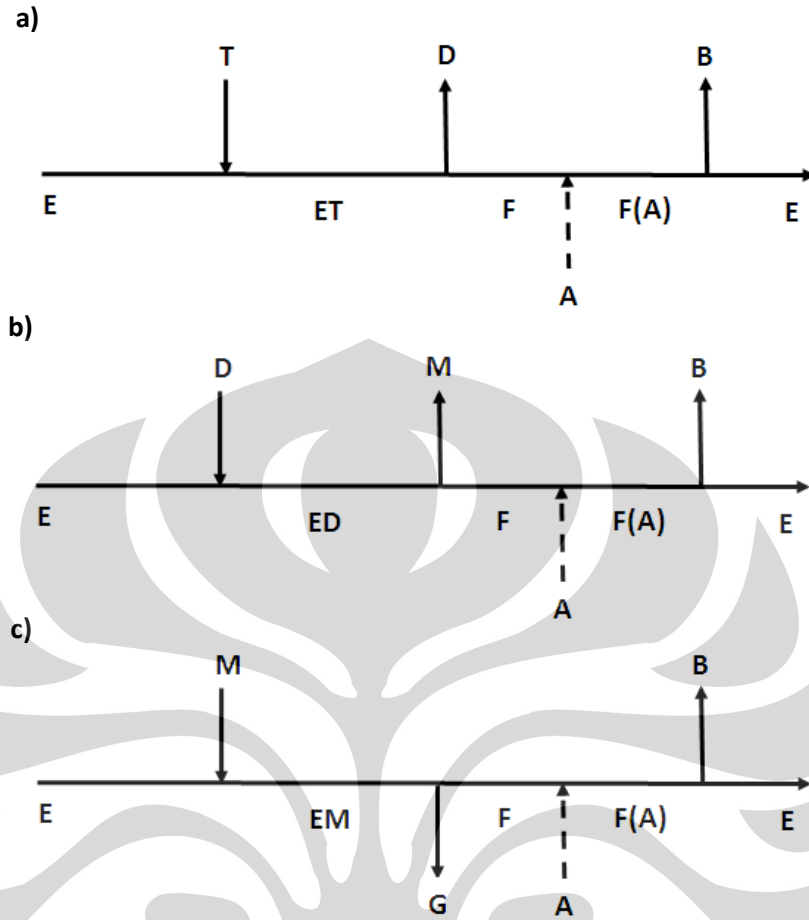
Model Kinetik yang mendeskripsikan reaksi elementer pada interesterifikasi biodiesel disusun dengan menggunakan beberapa asumsi dasar sebagai berikut:

- (i) Proses keseluruhan dari sintesis biodiesel terjadi melalui tiga tahapan reaksi elementer berurutan. Masing-masing reaksi merupakan reaksi irreversible.



Dengan **T** menunjukkan trigliserida, **D** menunjukkan Monoasetil-digliserida, **M** menunjukkan Diacetil-monoliserida, **B** menunjukkan Biodiesel dan **G** menunjukkan triacetyl-glycerol;

- (ii) Setiap reaksi elementer mengikuti mekanisme Ping-Pong Bi Bi [5-7]; dengan masing masing reaksi elementer adalah sebagai berikut:



Gambar 3. 2 Skema konseptual mekanisme ping pong bi bi untuk masing masing elemen pada interesterifikasi trigliserida: a) trigliserida b) Monoasetil digliserida dan c) Diasetil monogliserida

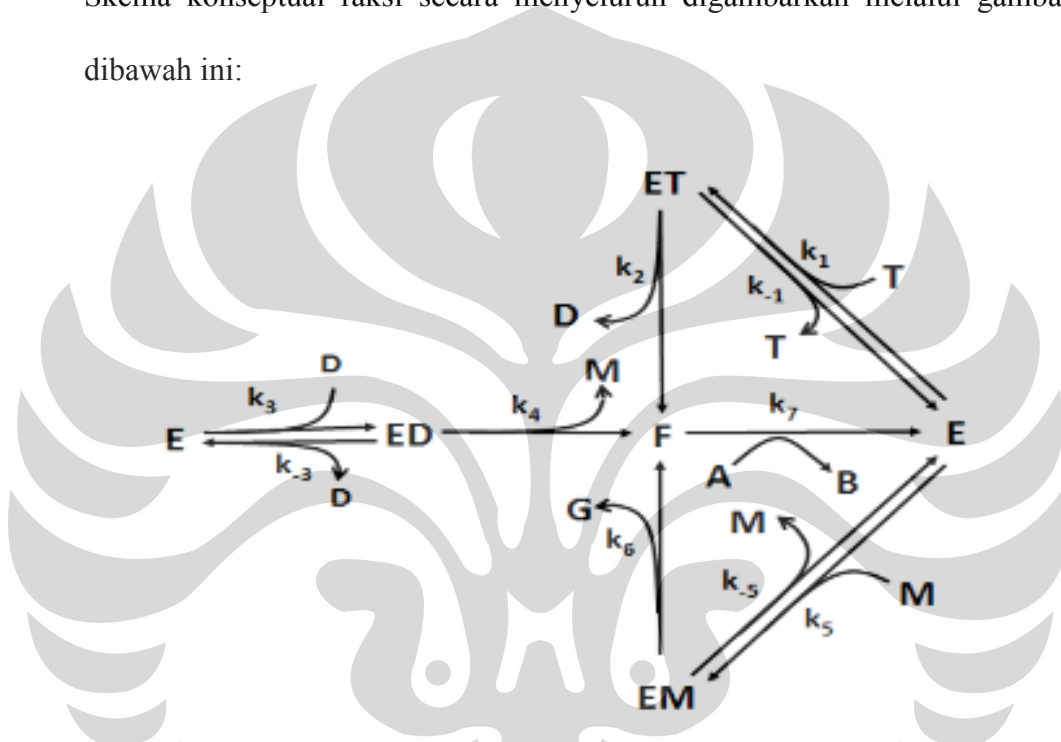
Dengan **E** menunjukkan Enzim, **ET**, **ED**, **EM**, dan **F** menunjukkan kompleks enzim substrat;

- (iii) Tidak ditemukan kandungan air didalam sistem sehingga pengaruh reaksi hidrolisis diabaikan. Reaksi yang berjalan hanyalah reaksi pada interesterifikasi [3];
- (iv) Enzim mampu mengarahkan secara spesifik reaksi kearah yang diinginkan sehingga enzim hanya bekerja pada gugus acil [3];

- (v) Perpindahan massa pada permukaan dan bagian dalam katalis diasumsikan mengikuti mekanisme adsorpsi isothermis. Persamaan laju transfer massa pada adsorpsi isothermis digambarkan sebagai:

$$q_i = K_i C_i \quad (3.4)$$

Skema konseptual raksi secara menyeluruh digambarkan melalui gambar 3.3 dibawah ini:



Gambar 3.3 Skema konseptual menyeluruh mekanisme Ping-Pong Bi Bi

Dengan asumsi ini persamaan laju reaksi komponen berubah menjadi:

$$v_T = -k_1 C_E q_T + k_{-1} C_{ET} \quad (3.5)$$

$$v_D = k_2 C_{ET} - k_3 C_E q_D + k_{-3} C_{ED} \quad (3.6)$$

$$v_M = k_4 C_{ED} - k_5 C_E q_M + k_{-5} C_{EM} \quad (3.7)$$

$$v_B = k_7 C_F - k_8 C_E q_B + k_{-8} C_{EB} \quad (3.8)$$

Dengan asumsi pseudo steady state untuk setiap konsentrasi enzim kompleks, maka persamaan enzim kompleks dapat digambarkan sebagai:

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = 0 = k_1 C_E q_T - k_{-1} C_{ET} - k_2 C_{ET} \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_{ED}}{dt} = 0 = k_3 C_E q_D - k_{-3} C_{ED} - k_4 C_{ED} \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_{EM}}{dt} = 0 = k_5 C_E q_M - k_{-5} C_{EM} - k_6 C_{EM} \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 0 = k_2 C_{ET} + k_4 C_{ED} + k_6 C_{EM} - k_7 C_F \quad (3.12)$$

$$\frac{dC_{EB}}{dt} = 0 = k_8 C_E q_B \quad (3.13)$$

Konsentrasi total enzim bebas dan enzim kompleks adalah

$$C_{E,tot} = C_E + C_{ET} + C_{ED} + C_{EM} + C_F \quad (3.14)$$

Penyusunan ulang persamaan (3. 9) – (3.14) dan substitusi terhadap persamaan (3.5) – (3.8) menghasilkan model matematis:

$$v_T = \frac{-K_1 q_T C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.15)$$

$$v_D = \frac{(K_1 q_T - K_2 q_D) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.16)$$

$$v_M = \frac{(K_2 q_D - K_3 q_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.17)$$

$$v_B = \frac{(K_1 q_T + K_2 q_D + K_3 q_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (3.18)$$

Dengan konstanta pada persamaan (3.15)-(3.18) adalah:

$$K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (3.19)$$

$$K_2 = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} \quad (3.20)$$

$$K_3 = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} \quad (3.21)$$

$$K_4 = \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} \quad (3.22)$$

$$K_5 = \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} \quad (3.23)$$

$$K_6 = \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} \quad (3.24)$$

Neraca massa pada katalis terimmobilisasi digambarkan sebagai:

$$\frac{dC_i}{dt} + \frac{dq_i}{dt} = v_i \quad (3.25)$$

Menyusun ulang persamaan (3.25) ke persamaan (3.5) menghasilkan:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{v_i}{1 + K_i} \quad (3.26)$$

Substitusi persamaan (3.4), (3.5)-(3.8) kedalam (3.26) menghasilkan persamaan:

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 K_T C_T C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_T)} \quad (3.27)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T - K_2 K_D C_D) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_D)} \quad (3.28)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 K_D C_D - K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_M)} \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T + K_2 K_D C_D + K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_B)} \quad (3.30)$$

Dari penurunan model ini didapatkan sepuluh parameter kinetika yang akan dicari, yaitu tujuh parameter kinetik $K_1 - K_6$, parameter inhibisi K_I dan empat parameter parameter adsorpsi K_T , K_D , K_M , dan K_B .

3.2 PENGUMPULAN DATA EKSPERIMEN

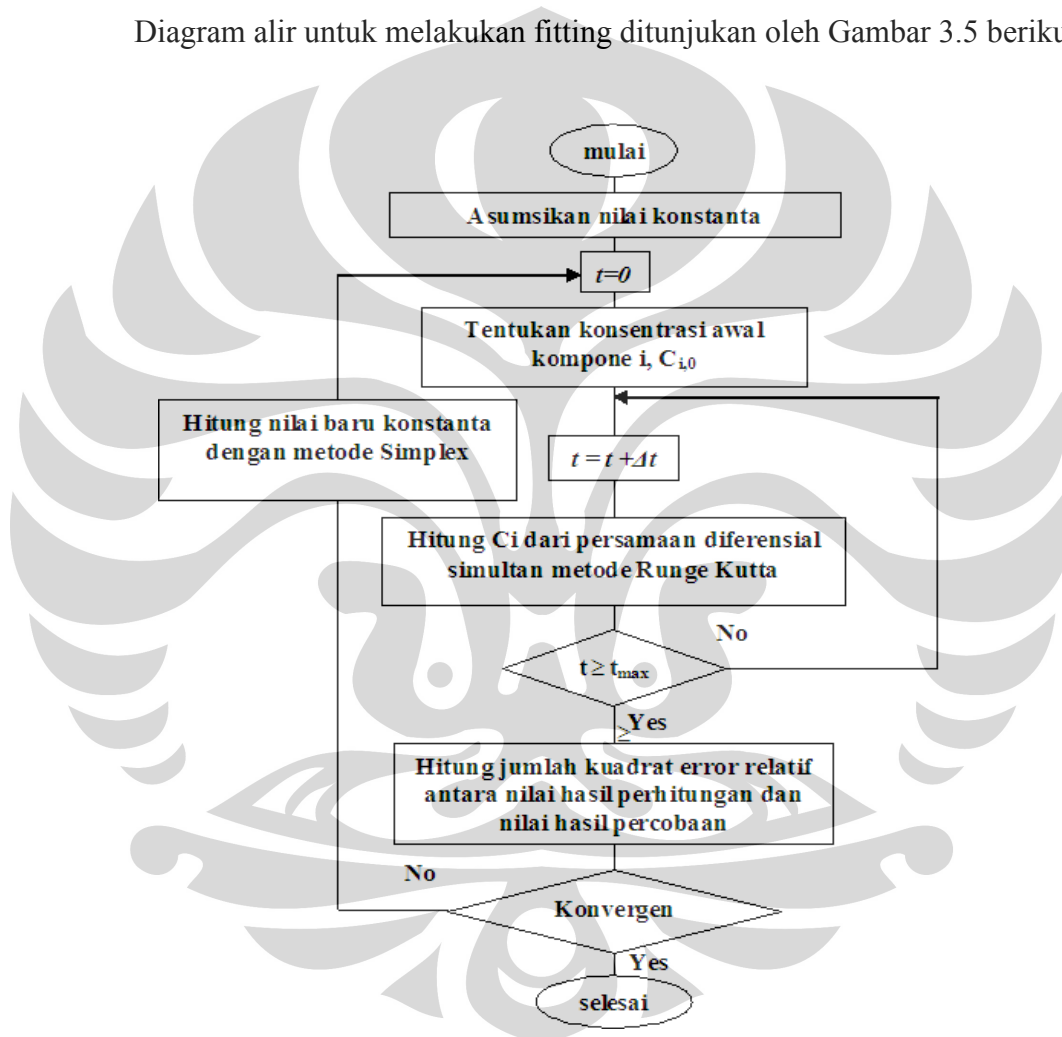
Model yang akan menghasilkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan komponen komponen intermedietnya selama waktu raksi tertentu. Untuk mengetahui parameter kinetik yang sesuai dengan persamaan dari proses yang terjadi, dibutuhkan data eksperimen yang mencantumkan profil konsentrasi semua elemen yang terlibat, yaitu trigliserida, digliserida, monogliserida, dan biodiesel pada periode waktu yang sama.

Data kinetik yang digunakan dalam Sensitivitas model merupakan data hasil interesterfikasi trigliserida menggunakan biokatalis *Candida rugosa* lipase baik tersuspensi maupun terimmobilisasi untuk memproduksi biodiesel. Data penelitian ini berasal dari eksperimen di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia. Sebagai pembanding, digunakan pula data yang berasal dari publikasi internasional mengenai interesterfikasi trigliserida menggunakan *Candida antartica* lipase untuk menghasilkan biodiesel.

3.3 ESTIMASI PARAMETER KINETIK

Tujuan dilakukannya fitting adalah untuk mendapatkan nilai konstanta kinetik yang terdapat pada model yang telah diturunkan. Terdapat 10 konstanta kinetik pada model. Konstanta tersebut akan diestimasi secara numeris dengan cara fitting persamaan model dengan data percobaan.

Diagram alir untuk melakukan fitting ditunjukkan oleh Gambar 3.5 berikut.



Gambar 3. 4 Diagram alir untuk perhitungan konstanta model [56]

Langkah pertama adalah mengasumsikan nilai konstanta, kemudian menyelesaikan persamaan diferensial (persamaan 3.27 – 3.30) 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.

3.4 UJI SENSITIVITAS PARAMETER

Uji sensitivitas bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh perubahan nilai parameter kinetik yang diperoleh terhadap 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 *sum square relative error* relatif, 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 *sum square relative error*, S, dihitung dengan persamaan berikut.

$$SErr = Err T + Err D + Err M + Err B \quad (3.31)$$

$$Err T = [(CT_{cal} - CT_{exp}) / (CT_{cal} - CT_{exp})]^2 \quad (3.32)$$

$$Err D = [(CD_{cal} - CD_{exp}) / (CD_{cal} - CD_{exp})]^2 \quad (3.33)$$

$$Err M = [(CM_{cal} - CM_{exp}) / (CM_{cal} - CM_{exp})]^2 \quad (3.34)$$

$$Err B = [(CB_{cal} - CB_{exp}) / (CB_{cal} - CB_{exp})]^2 \quad (3.35)$$

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

4.1 Validasi Model Kinetika

Untuk mengetahui tingkat validasi model terhadap set data penelitian, dilakukan fitting kurva berdasarkan model yang telah dibuat menggunakan empat set data yang diperoleh dari eksperimen interesterifikasi trigliserida untuk menghasilkan biodiesel menggunakan katalis *Candida rugosa* lipase [54-55] pada kondisi operasi optimum yakni temperatur 37⁰C, konsentrasi biokatalis 4% dan perbandingan minyak: metil asetat adalah 1:12 [54-55]. Sebagai pembanding, dilakukan fitting terhadap data eksperimen yang didapat dari penelitian internasional [3] menggunakan model yang ada. Hasil fitting dari kelima set data tersebut akan ditunjukkan dengan grafik sehingga dapat diketahui validitas model yang telah dibuat untuk menggambarkan profil konsentrasi setiap komponen yang terlibat dalam sintesis biodiesel rute non alkohol menggunakan biokatalis.

Gambar 4.1 - 4.5 merupakan hasil fitting terhadap beberapa data yang telah didapat beserta hasil estimasi parameter dari model yang telah disusun. Hasil eksperimen dan kalkulasi yang dilakukan oleh model akan digambarkan sebagai symbol dan garis lurus.

4.1.1 Validasi Data 1[54]

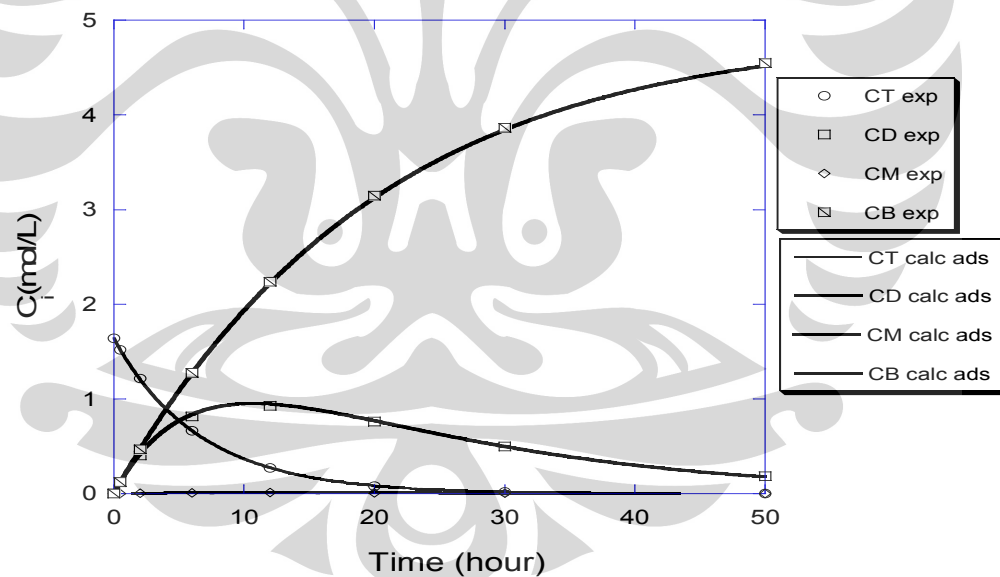
Eksperimen ini dilakukan menggunakan substrat berupa minyak kelapa sawit dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml) dan temperatur reaksi 37 ⁰C. Katalis yang digunakan adalah *Candida rugosa* lipase tersuspensi dengan konsentrasi enzim 4%wt dari substrat campuran minyak goreng dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Data hasil eksperimen digambarkan oleh tabel 4. 1 berikut ini:

Tabel 4. 1 Data hasil eksperimen Marno, 2008 [54]

Time (hour)	C_T	C_D	C_M	C_B
0	1.64	0	0	0
0.5	1.52149932	0.11694854	0.00079465	0.12081033
2	1.21494188	0.40257135	0.00395961	0.46607205
6	0.66677424	0.81631256	0.00865345	1.2783987
12	0.27109018	0.92869703	0.01001421	2.23932119
20	0.08165079	0.76027738	0.00824688	3.14624597
30	0.01821875	0.49745837	0.00540827	3.86501874
50	0.00090706	0.183573	0.00199779	4.54756

Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data eksperimen yang dilakukan oleh Marno [54] menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi digambarkan oleh gambar 4.1 berikut



Gambar 4. 1 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data I[54]

4.1.2 Validasi Data 2[54]

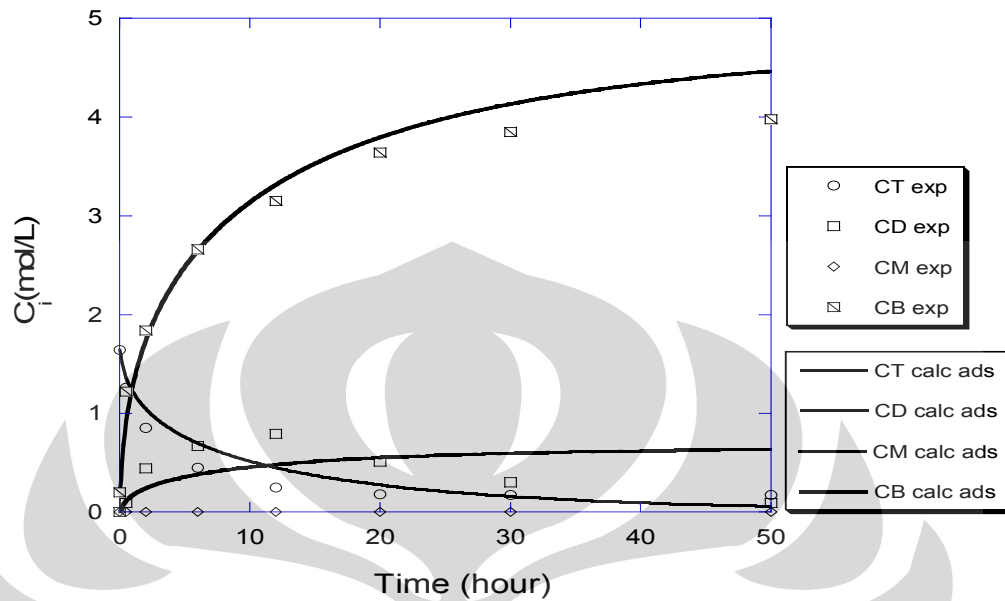
Eksperimen ini dilakukan menggunakan substrat berupa minyak kelapa sawit dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml) dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah *Candida rugosa* lipase terimmobilisasi dengan metode adsorpsi dengan konsentrasi enzim 4%wt dari substrat campuran minyak goreng dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Data hasil eksperimen digambarkan oleh tabel 4. 3 berikut ini:

Tabel 4. 2 Data hasil eksperimen Mano, 2008 [54]

Time (hour)	C_T	C_D	C_M	C_B
0	1.64	0	0.00017	0.2
0.5	1.26	0.09	0.00021	1.22
2	0.85	0.44	0.00031	1.84
6	0.45	0.67	0.00037	2.66
12	0.25	0.79	0.00038	3.15
20	0.18	0.51	0.00031	3.64
30	0.17	0.3	0.00022	3.85
50	0.17	0.09	0.00015	3.98

Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data eksperimen yang dilakukan oleh Marno [54] menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi digambarkan oleh gambar 4.2 berikut



Gambar 4. 2 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 2 [54]

4.1.2 Validasi Data 3[55]

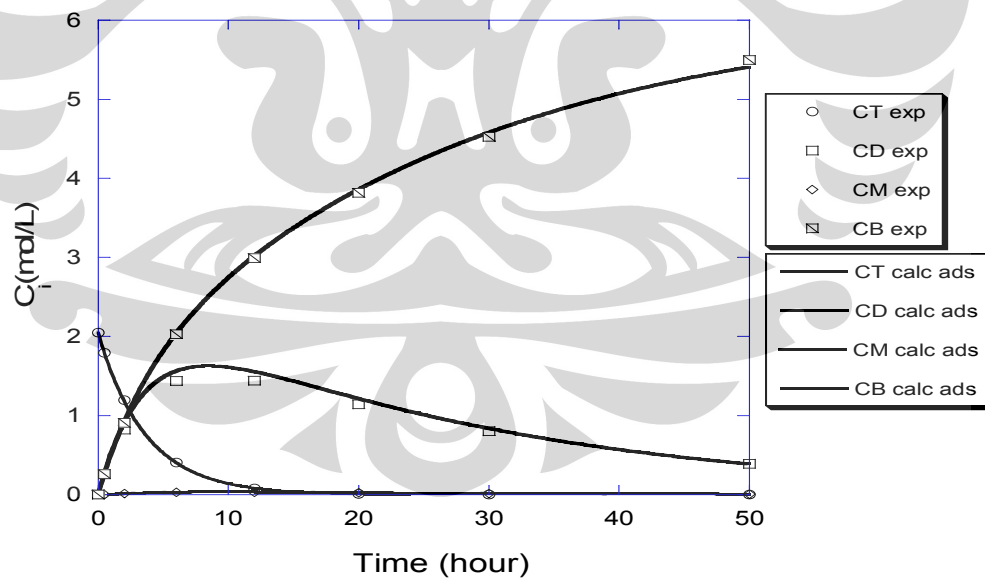
Eksperimen ini dilakukan menggunakan substrat berupa minyak jelantah dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml) dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah *Candida rugosa* lipase tersuspensi dengan konsentrasi enzim 4%wt dari substrat campuran minyak jelantah dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Data hasil eksperimen digambarkan oleh tabel 4. 3 berikut ini:

Tabel 4. 3 Data hasil eksperimen Rizkiyadi, 2009 [55]

Time (hour)	C_T	C_D	C_M	C_B
0	2.04942143	0	0	0
0.5	1.79061211	0.25644202	0.00178557	0.26175834
2	1.19429676	0.82240754	0.01268431	0.90787463
6	0.40557783	1.43736157	0.0278734	2.02893425
12	0.08026333	1.44258494	0.02915145	2.99315298
20	0.00925638	1.14035092	0.02323913	3.81655419
30	0.00062208	0.80232954	0.01637183	4.52536714
50	2.8097E-06	0.39088185	0.00797717	5.49532753

Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data eksperimen yang dilakukan oleh Rizkiyadi [55] menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi digambarkan oleh gambar 4.3 berikut



Gambar 4. 3 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 3 [55]

4.1.2 Validasi Data 4[55]

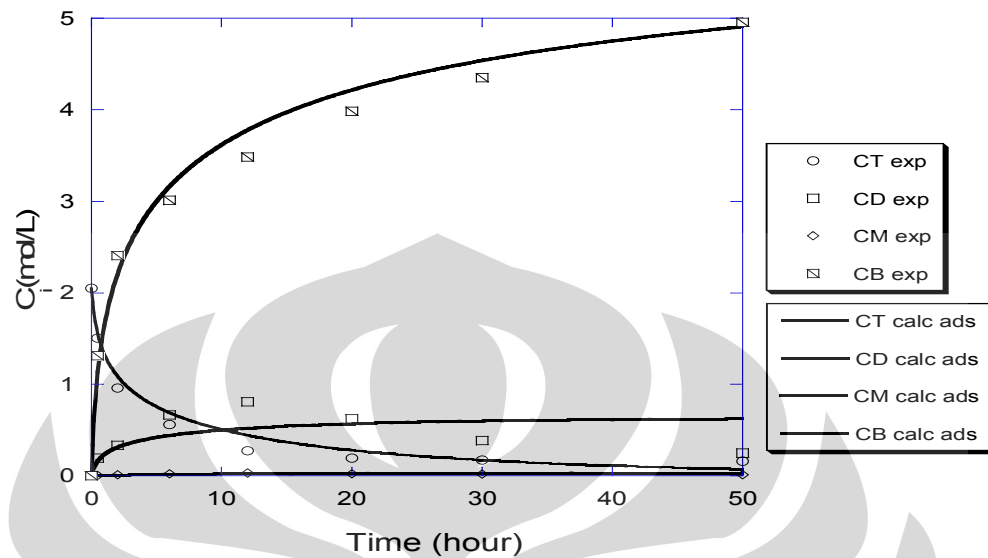
Eksperimen ini dilakukan menggunakan substrat berupa minyak jelantah dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml) dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah *Candida rugosa* lipase terimmobilisasi metode adsorpsi dengan konsentrasi enzim 4%wt dari substrat campuran minyak jelantah dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Data hasil eksperimen digambarkan oleh tabel 4. 4 berikut ini:

Tabel 4. 4 Data hasil eksperimen Rizkiyadi, 2009 [55]

Time (hour)	C_T	C_D	C_M	C_B
2.04942143	0	0	0	2.04942143
1.5039355	0.19354657	0.0033167	1.3134409	1.5039355
0.95621195	0.3360204	0.00984869	2.40587643	0.95621195
0.5568442	0.66501064	0.02418118	3.0116639	0.5568442
0.27514869	0.81033414	0.02901884	3.48300963	0.27514869
0.19540226	0.62562522	0.02249846	3.9840301	0.19540226
0.17294921	0.38468583	0.01881876	4.35310585	0.17294921
0.16116581	0.24978208	0.01030132	4.95276204	0.16116581

Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data eksperimen yang dilakukan oleh Rizkiyadi [55] menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi digambarkan oleh gambar 4.4 berikut



Gambar 4. 4 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 4 [55]

4.1.2 Validasi Data 5[3]

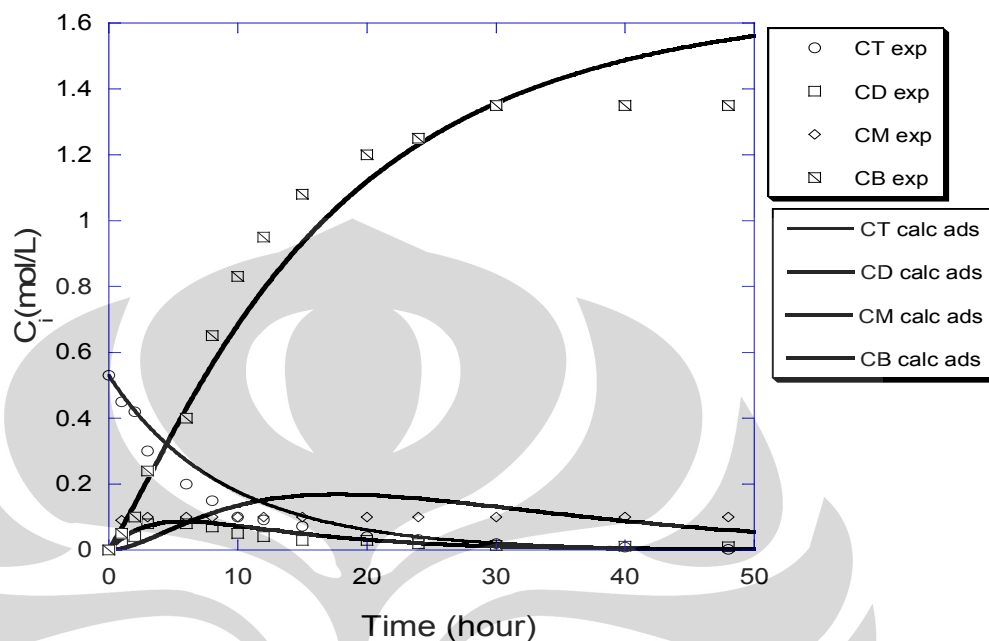
Eksperimen ini dilakukan dengan menggunakan substrat berupa minyak kedelai dengan metil asetat (masing – masing 5 gram) dengan menggunakan katalis *Candida antarctica* lipase terimmobilisasi seberat 0,5 gram pada suhu 40 °C dan osilasi 150 kali/menit.

Data hasil eksperimen digambarkan oleh tabel 4. 5 berikut ini:

Tabel 4. 5 Data hasil eksperimen Xu, 2004 [3]

Time (hour)	C_T	C_D	C_M	C_B
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 dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data eksperimen yang dilakukan oleh Xu [3] menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi digambarkan oleh gambar 4.3 berikut



Gambar 4.5 Hasil Fitting Model Ping Pong Bi Bi dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi Terhadap Data 5 [3]

Dari profil laju reaksi konsentrasi trigliserida (mol/L) yang terbentuk maka didapatkan trend profil konsentrasi yang terus menurun. Penurunan konsentrasi trigliserida menunjukkan adanya laju reaksi pembentukan komponen lain selama reaksi. Hal ini terlihat dari profil konsentrasi biodiesel yang semakin terus meningkat seiring dengan meningkatnya waktu. Berdasarkan teori laju reaksi dengan semakin lamanya waktu reaksi maka reaktan akan terdekomposisi menjadi komponen lain dengan jumlah yang semakin meningkat.

Dalam eksperimen menggunakan enzim tersuspensi laju penguraian trigliserida menjadi *Monoacetyl Diglicerida* berlangsung sangat cepat. Hal ini diakibatkan oleh sangat kecilnya halangan transfer massa komponen dalam katalis. Sementara penguraian trigliserida pada eksperimen menggunakan enzim terimmobilisasi tidak berjalan secara mulus dikarenakan hambatan yang terjadi akibat transfer massa pada katalis yang diimmobilisasi secara adsorpsi

Konsentrasi *Monoacetyl Diglicerida* meningkat pada awal reaksi dan mengalami penguraian menjadi *Diacetyl Monoglicerida* sesaat dengan periode kesetimbangan konsentrasi trigliserida. Sementara *Diacetyl Monoglicerida* hampir tidak terakumulasi dalam sistem karena *Diacetyl Monoglicerida* yang terbentuk akibat penguraian *Monoacetyl Diglicerida* akan dengan cepat terurai menjadi triasetil gliserol.

Banyaknya jumlah konsentrasi biodiesel yang terbentuk dalam waktu tertentu dapat menunjukkan kinerja optimal dari suatu enzim sebagai biokatalis. Konsentrasi biodiesel pun akan terus mengalami peningkatan seiring berjalannya reaksi untuk kemudian akhirnya konstan yang menandakan reaksi telah mencapai kesetimbangan.. Biodiesel diketahui terbentuk di setiap reaksi elementer yang terjadi dalam proses sintesis biodiesel.

Kurva-kurva hasil pemodelan yang terbentuk diatas hampir seluruhnya mengikuti bentuk kurva hiperbola yang rectangular seperti pada umumnya mekanisme reaksi enzimatik. Hasil kalkulasi menunjukkan bahwa model yang telah disusun mampu merepresentasikan perilaku setiap komponen yang terlibat dalam interesterifikasi menggunakan enzim tersuspensi baik dengan substrat berupa minyak kelapa sawit maupun minyak jelantah.

Penyimpangan hampir tidak terjadi pada eksperimen menggunakan biokatalis tersuspensi sementara dalam penggunaan biokatalis terimmobilisasi terdapat penyimpangan yang cukup signifikan pada komponen intermediet yang terlibat dalam proses interesterifikasi. Akibat penyimpangan deskripsi komponen intermediate, tingkat kesalahan pada data eksperimen menggunakan biokatalis terimmobilisasi cukup besar.

4.2 Estimasi Parameter Kinetik

Model yang terbentuk merupakan model matematis dengan persamaan differensial nonlinier dengan nilai parameter yang diestimasi secara menggunakan *software*. Keenam parameter kinetik K_1 - K_6 merupakan ekspresi sederhana dari konstanta kinetik pada reaksi enzimatik yang terjadi. Sementara

itu parameter K_T , K_D , K_M , dan K_B merupakan ekspresi konstanta laju transfer massa adsorpsi.

Parameter kinetik K_1 - K_7 merupakan ekspresi konstanta kinetik dari reaksi enzimatik berbasis Ping Pong Bi Bi. Profil komponen trigliserida akan sebanding dengan nilai K_1 , semakin besar nilai K_1 maka trigliserida akan cepat mengalami penguraian menjadi komponen Monoacetyl Diglicerida. Profil komponen Monoacetyl Diglicerida secara langsung dipengaruhi oleh parameter K_1 , K_2 pembentukan Monoacetyl Diglicerida akan sebanding dengan nilai K_1 sementara laju penguraiannya akan sebanding dengan nilai K_2 yang merupakan laju pembentukan Diacetyl Monoglicerida. Parameter K_3 merupakan ekspresi penguraian Diacetyl Monoglicerida menjadi triasetil gliserol. parameter K_4 - K_6 merupakan laju pembentukan komponen Monoacetyl Diglicerida, Diacetyl Monoglicerida dan triasetil gliserol relatif terhadap laju pembentukan biodiesel. Semakin besar nilai parameter kinetik ini akan menunjukkan laju pembentukan biodiesel jauh lebih kecil dibandingkan laju pembentukan komponen intermediet.

Besarnya parameter kinetik untuk setiap data ditunjukkan oleh tabel 4.6

Tabel 4. 6 Parameter Kinetik Terestimasi Untuk Model Berbasis Ping Pong Bibi Dengan Kombinasi Mekanisme Adsorpsi

PARAMETER KINETIKA	Nilai parameter kinetik terestimasi					
	Data 1	Data 2	Data 3	Data 4	Data 5	
K_1	$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$	0.9379331	6.506608	1.04103	10.22634678	0.10805
K_2	$\frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4}$	0.5913973	0.04149500	0.563240	1.038117042	0.1927539
K_3	$\frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6}$	2.2867973	538.657304	1.961612	12.9998102	0.04182964
K_4	$\frac{k_7 + k_2}{k_7 k_2}$	0.005159	0.00007	0.0060892	0.00071230	0.0094073
K_5	$\frac{k_7 + k_4}{k_7 k_4}$	0.041705	0.0000000001	0.05888	3.85719130	0.130213
K_6	$\frac{k_7 + k_6}{k_7 k_6}$	1.3632775	1155.639145	1.364097	68.7401298	4.16662
K_T		0.0867522	1.605584	0.149918	1.9569087164	1.03639
K_D		0.0476323	5.3614232	0.0352338	6.9937365697	1.88803
K_M		1.1370669	0.545233	0.532628	10.862320846	1.9857862
K_B		0.0917403	0.0014146	0.140035	0.4946487000	0.9465205

Hasil yang telah diperoleh menunjukkan nilai parameter yang beragam untuk setiap set data yang divalidasi menggunakan model berbasin Ping Pong Bi Bi dengan kombinasi mekanisme adsorpsi. Nilai K_1 pada set data 2 memiliki nilai yang tertinggi, artinya laju pembentukan trigliserida bernilai paling tinggi dari set data lainnya. Dengan nilai K_2 yang besar ini berarti proses penguraian trigliserida cepat terjadi, namun dengan nilai K_T yang juga tinggi, trigliserida pada set data 2 semakin sulit teradsorpsi dalam katalis dan mengalami reaksi.

Nilai K_2 umumnya kecil sehingga akumulasi *Diacetyl Monoglycerida* untuk setiap set data hampir tidak terjadi. Konsentrasi *Diacetyl Monoglycerida* dalam setiap waktu reaksi hampir tidak terjadi pada setiap set data karena parameter pembentukannya jauh lebih kecil daripada konstanta penguraian *Diacetyl Monoglycerida* menjadi gliserol.

Nilai K_3 bervariasi untuk setiap set data antara 0.04 hingga 538.6. set data dengan nilai K_3 yang besar adalah set data 2. Dengan nilai K_6 untuk kedua set data yang juga besar maka pembentukan biodiesel dari reaksi elementer penguraian *Diacetyl Monoglycerida* cukup dominan untuk reaksi set data 2.

Pada set data ke 2 nilai K_5 sangat kecil, dengan nilai K_2 yang juga cukup kecil pada set data ini, pembentukan biodiesel dari reaksi elementer penguraian *Monoacetyl Diglycerida* sangat kecil sehingga bersifat *rate limiting step*. Nilai ini menunjukkan bahwa dalam proses ini pembentukan biodiesel oleh *Monoacetyl Diglycerida* dapat diabaikan.

Berbeda dengan set data ke 4 nilai K_2 yang kecil tidak diimbangi dengan nilai K_5 yang juga kecil. Hal ini membuktikan bahwa reaksi elementer penguraian *Monoacetyl Diglycerida* memegang peranan yang cukup penting dalam pembentukan biodiesel.

Nilai K_4 pada set data 1, 3 dan 5 memiliki nilai yang hampir sama. dengan nilai K_1 yang tidak juga kecil pada ketiga set set data ini berarti penguraian trigliserida bukan merupakan reaksi yang dominan terhadap pembentukan biodiesel.

Konstanta adsorpsi K_T , K_D , K_M , dan K_B pada pada set data pertama dan ketiga bernilai tidak terlalu besar, hal ini menjadikan dasar pembenaran bahwa transfer massa untuk penggunaan biokatalis tersuspensi dapat diabaikan.

Dalam plot grafik diketahui bahwa pembentukan biodiesel pada awal reaksi pada set data kedua dan keempat lebih cepat dibandingkan set data yang lainnya. Pada kedua set data ini, reaksi penguraian trigliserida yang berperan penting dalam pembentukan biodiesel sehingga biodiesel lebih cepat setimbang daripada set data lainnya.

Khusus untuk set data kelima nilai konstanta K_1 . K_6 bernilai tidak terlalu besar sementara nilai konstanta adsorpsi cukup besar. Dengan kondisi seperti ini berarti tidak ada reaksi elementer yang dominan dalam membentuk biodiesel.

4.3 Analisis Sensitivitas Model

Setelah nilai parameter kinetika reaksi dari setiap set data diperoleh, selanjutnya dilakukan analisis sensitivitas untuk menguji sensitivitas dan kelayakan setiap parameter yang diperoleh untuk menilai *reliability* dari model yang digunakan.

Uji sensitivitas pada umumnya bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh perubahan nilai parameter kinetik yang diperoleh dengan perubahan profil konsentrasi zat-zat yang terlibat dari sintesis biodiesel. 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 jumlah kuadrat error relatif, 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.

Hasil analisis sensitivitas untuk setiap data ditunjukkan oleh tabel 4.7 - 4.11

Tabel 4. 7 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 1

	Parameter	Error	Deviasi
K ₁	0.46896655	12.58	296.469851
	0.9379331	0.04229	minimum
	1.40689965	9.64	226.9498699
K ₂	0.29569865	3.54	82.70773232
	0.5913973	0.04229	minimum
	0.88709595	2.189	50.76164578
K ₃	1.14339865	2.512	58.3993852
	2.2867973	0.04229	minimum
	3.43019595	1.026	23.26105462
K ₄	0.0025795	0.0423	0.000236463
	0.005159	0.04229	minimum
	0.0077385	0.0424	0.002601088
K ₅	0.0208525	0.04421	0.045400804
	0.041705	0.04229	minimum
	0.0625575	0.0424	0.002601088
K ₆	0.68163875	0.0552	0.305273114
	1.3632775	0.04229	minimum
	2.04491625	0.0552	0.305273114
K _T	0.0433761	12.256	288.8084654
	0.0867522	0.04229	minimum
	0.1301283	8.7086	204.9257508
K _D	0.02381615	3.465	80.93426342
	0.0476323	0.04229	minimum
	0.07144845	2.016	46.67084417
K _M	0.56853345	2.6745	62.24190116
	1.1370669	0.04229	minimum
	1.70560035	1.1476	26.13643887
K _B	0.04587015	0.059	0.395128872
	0.0917403	0.04229	minimum
	0.13761045	0.055326	0.308252542

Tabel 4.8 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 2

	Parameter	Error	Deviasi
K ₁	3.253304	11.3738	0.370211884
	6.506608	8.30076	minimum
	9.759912	10.7655	0.296929438
K ₂	0.0207475	12.316	0.483719563
	0.041495	8.30076	minimum
	0.0622425	10.936	0.317469726
K ₃	269.328652	12.638	0.522511192
	538.657304	8.30076	minimum
	807.985956	9.452	0.138690915
K ₄	0.000035	9.19713	0.107986498
	0.00007	8.30076	minimum
	0.000105	9.19716	0.107990112
K ₅	5E-11	9.19716	0.107990112
	1E-10	8.30076	minimum
	1.5E-10	9.19712	0.107985293
K ₆	577.8195725	13.081	0.575879799
	1155.639145	8.30076	minimum
	1733.458718	10.0241	0.207612315
K _T	0.802792	11.8271	0.424821342
	1.605584	8.30076	minimum
	2.408376	123.081	13.82767843
K _D	2.6807116	17.0526	1.054342012
	5.3614232	8.30076	minimum
	8.0421348	8.8846	0.070335728
K _M	0.2726165	10.4948	0.264317966
	0.545233	8.30076	minimum
	0.8178495	8.30076	0
K _B	0.0007073	8.3	-9.15579E-05
	0.0014146	8.30076	minimum
	0.0021219	8.30076	0

Tabel 4.9 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 3

	Parameter	Error	Deviasi
K ₁	0.520515	15.5088	291.073297
	1.04103	0.053099	minimum
	1.561545	14.0918	264.3872954
K ₂	0.28162	3.0049	55.5905196
	0.56324	0.053099	minimum
	0.84486	1.8009	32.91589295
K ₃	0.980806	2.422	44.61291173
	1.961612	0.053099	minimum
	2.942418	0.9506	16.90240871
K ₄	0.0030446	0.05342	0.006045312
	0.0060892	0.053099	minimum
	0.0091338	0.05279	-0.005819319
K ₅	0.02944	0.05301	-0.001676114
	0.05888	0.053099	minimum
	0.08832	0.05341	0.005856984
K ₆	0.6820485	0.271	4.103674269
	1.364097	0.053099	minimum
	2.0461455	0.118	1.222264073
K _T	0.074959	15.0506	282.4441327
	0.149918	0.053099	minimum
	0.224877	12.61	236.4809318
K _D	0.0176169	2.954	54.6319328
	0.0352338	0.053099	minimum
	0.0528507	1.6876	30.78214279
K _M	0.266314	2.579	47.56965291
	0.532628	0.053099	minimum
	0.798942	1.004	17.90807736
K _B	0.0700175	0.0889	0.674231153
	0.140035	0.053099	minimum
	0.2100525	0.07066	0.330721859

Tabel 4. 10 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 4

	Parameter	Error	Deviasi
K ₁	5.113173	8.2352	1.04094176
	10.22635	4.035	minimum
	15.33952	6.339	0.571003717
K ₂	0.519059	7.8409	0.943221809
	1.038117	4.035	minimum
	1.557176	5.043	0.249814126
K ₃	6.499905	6.3524	0.574324659
	12.99981	4.035	minimum
	19.49972	4.8776	0.2088228
K ₄	0.000356	4.0353	7.43494E-05
	0.000712	4.035	minimum
	0.001068	4.3047	0.066840149
K ₅	1.928596	4.03202	-0.000738538
	3.857191	4.035	minimum
	5.785787	4.03202	-0.000738538
K ₆	34.37006	7.429	0.841140025
	68.74013	4.035	minimum
	103.1102	5.1565	0.277942999
K _T	0.978454	6.23115	0.544275093
	1.956909	4.035	minimum
	2.935363	5.06102	0.25428005
K _D	3.496868	6.1537	0.525080545
	6.993737	4.035	minimum
	10.4906	4.795	0.188351921
K _M	5.43116	6.115	0.515489467
	10.86232	4.035	minimum
	16.29348	4.8398	0.199454771
K _B	0.247324	4.0365	0.000371747
	0.494649	4.035	minimum
	0.741973	4.035	0

Tabel 4. 11 Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetik Data 5

	Parameter	Error	Deviasi
K ₁	0.054025	18.213	0.350567723
	0.10805	13.48544	minimum
	0.162075	16.521	0.22509907
K ₂	0.09637695	13.891	0.030073917
	0.1927539	13.48544	minimum
	0.28913085	14.211	0.053803213
K ₃	0.02091482	15.789	0.170818305
	0.04182964	13.48544	minimum
	0.06274446	17.645	0.308448223
K ₄	0.00470365	14.0354	0.040781762
	0.0094073	13.48544	minimum
	0.01411095	14.1945	0.052579671
K ₅	0.0651065	13.5214	0.00266658
	0.130213	13.48544	minimum
	0.1953195	13.5214	0.00266658
K ₆	2.08331	21.5784	0.600125765
	4.16662	13.48544	minimum
	6.24993	25.5634	0.895629657
K _T	0.518195	16.2344	0.203846519
	1.03639	13.48544	minimum
	1.554585	15.7345	0.166776909
K _D	0.944015	16.812	0.246677899
	1.88803	13.48544	minimum
	2.832045	15.2789	0.132992324
K _M	0.9928931	14.0013	0.038253109
	1.9857862	13.48544	minimum
	2.9786793	13.5673	0.006070251
K _B	0.47326025	13.486	4.15263E-05
	0.9465205	13.48544	minimum
	1.41978075	13.485	-3.26278E-05

Secara umum konstanta kinetik pada set data 1 dan 3 memiliki sensitivitas yang cukup tinggi. Sementara itu sensitivitas pada set data 2, 4 dan 5 cukup rendah akibat nilai error yang tinggi.

Pada umumnya nilai konstanta kinetik yang diperoleh berada pada simpangan terkecil dari nilai konstanta yang muncul akibat perubahan. Namun demikian

adapula nilai konstanta yang memiliki simpangan yang lebih besar daripada nilai konstanta yang muncul akibat perubahan.. Nilai tersebut diketahui terletak pada parameter-parameter yang bersifat kurang sensitive sehingga tidak terlalu berpengaruh pada keakuratan nilai parameter terestimasi. .



BAB 5

KESIMPULAN

KESIMPULAN

1. Model Kinetika reaksi berbasis Ping-Pong Bi Bi mampu mendeskripsikan dengan tepat perilaku setiap komponen dalam interesterfikasi trigliserida menjadi biodiesel menggunakan *Candida rugosa* lipase tersuspensi.
2. Perilaku komponen intermediet dalam penggunaan Enzim terimmobilisasi belum mampu terdeskripsi dengan baik menggunakan model ini.
3. Sebagian besar konstanta kinetika yang dihasilkan dari model kinetika Ping Pong Bi Bi adsorpsi memiliki tingkat sensitivitas yang tinggi.



DAFTAR REFERENSI

- [1] Tatang H Soerawidjaja. (2005) *Membangun Industri Biodiesel Di Indonesia, beberapa skenario dan persoalan pengembangan yang perlu dicermati*". Bandung: 16 Desember 2005. www.bahanbakarnabati.com (Diakses tanggal 6 Juni 2009)
- [2] Heri Hermansyah. *et al.* (2008). Pengembangan Rute Sintesis Biodiesel Non Alkohol Menggunakan Biokatalis: State of The Art. *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008*.
- [3] Xu Yuanyuan. *et al.* (2004). Study on Kinetics of Enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the alkyl acceptor. *J Mol Cat. Elsevier*. 32, 241-245
- [4] Y. Shimada., *et al.* (2002). Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *J. Mol. Catal B: Enz*. 17, 133-142
- [5] Sulaiman Al-Zuhair. (2005). Production of biodiesel by lipase-catalyzed transesterification of vegetable oils : A kinetics study. *Biotechnol. Prog.* 21, 1442 – 1448.
- [6] Sulaiman 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.
- [7] Benjamas Cheirsilp, *et al.* (2008). Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase, *Biochemical Engineering Journal*, xx , xxx-xxx
- [8] V. Dossat, *et.al.* (2002). Lipase-catalyzed transesterification of high oleic sunflower oil. *Enzyme and Microbial Technology*. 30, 90 – 94.

- [9] Sunil S. Bhagwat, (2005). Transesterification of Substituted ethanols-modelling studies. *Biochemical Engineering Journal* 22, 253-259.
- [10] Gemma Vicente, et.al. (2005) Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447-5454.
- [11] D. Kusdiana, et.al. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693 – 698 (2001).
- [12] M. Diasakou, et.al. (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel* Vol. 77, No.12, 1297 – 1302.
- [13] S.K. Karmee, et.al. (2004). Kinetic studi of the base catalyzed transesterification of monoglycerides from Pongamia oil. *JAACS* 81, 425 – 430.
- [14] D. Darnoko, Munir Cheryan. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAACS* 77, 1263 – 1267.
- [15] Nouredini H, et.al. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *JAACS*, Vol. 74, no. 11
- [16] Gemma Vicente, et.al. (2005) Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447-5454.
- [17] Colluci, Jose A. et al. (2005). Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing. *JAACS* 82, 525–530
- [18] N. Rahmatulloh. (2009). Kinetic model based on Ping Pong Bi Bi mechanism for enzymatic interesterification to produce biodiesel. *Seminar nasional UPN Bandung*.
- [19] Sulaiman Al-Zuhair.(2009). Dynamic modeling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase. *Biochemical Engineering Journal.* 44, 256–262.
- [20] 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

- [21] Hong-yan 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
- [22] 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
- [23] 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
- [24] H.Hermansyah dan Anatta Wahyu Budiman. (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.
- [25] H.Hermansyah dan Ryan Indra Mukti. (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*.
- [26] Carlos F. Torres. (2004). Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic Study, *Biotechnol. Prog.*, 20, 756-763
- [27] Du, Wei. *et al* (2004). Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. *J Mol Cat B: Enzymatic*. 30, 125–129
- [28] Anonim. “Spesification for biodiesel”. www.biodiesel.org. Diakses tanggal 25 Juni 2009
- [29] Timothy Lawrance Turner. (2005). Modelling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel. *Thesis: Department of mechanical engineering North Carolina State University*.
- [30] Fangrui Ma, Milford A. Hanna (1999). Biodiesel Production: a review. *Bioresorce Tech J*. 70, 1-15

- [31] Roland Ferhe. “*Biodiesel production and utilization*”. www.rrbconference.com. Diakses tanggal 25 Juni 2009
- [32] Anonim. “Spesifikasi biodiesel”. pustakadewa.blogspot.com. Diakses tanggal 25 Juni 2009
- [33] Anonim, <http://www.proteindatabank.com> diakses 15 Desember 2008
- [34] Benjamin Sailas. (1998). *Candida rugosa Lipase : Molecular Biology and Versatility in Biotechnology. Biotechnology Division, Regional Research Laboratory, Trivandrium – 695 019*
- [35] Dasari, Mohanprasad A., *et al* (2003). Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil. *JAOCS*, Vol. 80, no. 2
- [36] Saka A. and Kusdiana D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*. 80, 225-231
- [37] Nabetani, Hiroshi. *et al.* (2008). “Non - Catalytic Alcoholysis of Vegetable Oils for Production of Biodiesel Fuel”. *Biocatalysis and Bioenergy*, edited by Ching T. Hou and Jei-Fu Shaw . John Wiley & Sons, Inc.
- [38] D Kusdiana and Saka.(2004). Two - Step Preparation for Catalyst - Free Biodiesel Fuel Production . *Appl. Biochem. Biotechnol.* 115, 781 – 792 .
- [39] Freedman B, Butterfield R, Pryde E.(1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *JAOCS*. 63(10):1375–80.
- [40] Fukuda, Hideki. *et al.* (2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. BIOSCI BIOENG*. Vol. 92,405-416.
- [41] Marchetti, JM. *et al.* (2005). Possible method for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2005.08 006
- [42] Colluci, Jose A. *et al.* (2005). Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing. *JAOCS* 82, 525–530
- [43] Di Serio M., *et al.* (2006). Transesterification of Soybean oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Base Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3009-3014
- [44] Singh, A., K., Fernando, S., D. (2008). Transesterification of Soybean Oil using Heterogeneous Catalyst. *Energy & Fuels*, 22, 2067–2069

- [45] Enayati N. *et al* (2006). Catalyst in Production Biodiesel:A review. *Am.Sci. and Tech.Chicago*
- [46] Zhang, Y., *et al.* (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *J. Bio.Tech.* 89, 1-6
- [47] J.M. Marchetti, *et al.* (2008). Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *J. Fuproc.* 2008.01.007
- [48] Hermansyah, Heri. *et al.* (2008). Pengembangan Rute Sintesis Biodiesel Non Alkohol Menggunakan Biokatalis: State of The Art. *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008.*
- [49] Hermansyah, Heri. *et al.* (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 Chemicals* 23 April 2009. Page 55-63
- [50] Shimada Yuji, *et.al.*(2002). Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of thereaction to oil processing. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* 17, 133-142.
- [51] Modi, Mukesh Kumar. (2007). Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor. *Bioresource Technology* 98, 1260-1264.
- [52] Hermansyah, Heri. *et al.* (2008). Interesterification of Fried Palm Oil with Methyl Acetate using *Candida rugosa* Lipase To Produce Biodiesel. *Prociding Symposium ICCBPE/SOMChE 2009.*
- [53] H. Hermansyah, *et al* (2006). Mathematical model for stepwise hydrolysis of triolein using *Candida rugosa* lipase in biphasicoil–water system. *Biochem. Eng. J.* 31, 125–132.
- [54] Septhian Marno. (2008). Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis untuk Memproduksi Biodiesel. *Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok,*

- [55] M. Ekky Rizkiyadi. (2009). Reaksi Intesterfikasi Minyak Jelantah dengan Metil Asetat menggunakan *Candida rugosa* lipase untuk Memproduksi Biodiesel. *Skripsi, Program Sarjana Fakultas Teknik UI, Depok*



LAMPIRAN 1

ALGORITMA SOFTWARE

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

Lampiran 1. Penulisan Alogaritma Simplex dalam Bahasa Fortran

```

C -----
C Subroutine Calc. for suspended system
C   modified by ANT (19-2-2009) PPBB model
C -----
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),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
C      10 CONTINUE
C-----
C      Ending Procedure
C-----
C      RETURN
C      END
C-----
C#####
C      Subroutine Runge
C#####
C-----
C      SUBROUTINE Runge(NDP,L,TC,CV,CU,B,CP,CO,Bal,SErr)
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
C      IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
C      PARAMETER (ND=1,ne=20,nn=150000, EPS=1.0d-6)
C      DIMENSION tc(0:nn),CV(0:nn),saV(0:nn),sbV(0:nn),scV(0:nn),
C      &      CU(0:nn),saU(0:nn),sbU(0:nn),scU(0:nn),
C      &      CP(0:nn),saP(0:nn),sbP(0:nn),scP(0:nn),
C      &      CO(0:nn),saO(0:nn),sbO(0:nn),scO(0:nn),
C      &      B(1:NDP),Bal(0:nn)
C      COMMON /const/k(1:10)
C      COMMON /NUM/Nedata(1:ND),Nedata(1:Nd)
C      COMMON /expdata/CEe(ND),Tmax(1:ND),CT0(1:ND),
C      &      te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
C      &      CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C-----
C      Set Model Parameters
C-----
C      ---unkown parameter---
C      --K1--[]
C      k(1)=B(1)
C      --K2--[]
C      k(2)=B(2)
C      --K3--[]
C      k(3)=B(3)
C      --K4--[]
C      k(4)=B(4)
C      --K5--[]
C      k(5)=B(5)
C      --K6--[]
C      k(6)=B(6)
C      --K6--[]
C      k(7)=B(7)

```

```

C  --K7--[]
k(8)=B(8)
C  --K8--[]
k(9)=B(9)
C  --K9--[]
k(10)=B(10)
C  --K10--[]
C  -----
C  Time Incrementor
C  -----
C  --tmax-- [h]
ttmax=Tmax(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),CE,COa)
C  WRITE(*,*) 'VA=',VA
VB=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VA,CE,COa)
C  WRITE(*,*) 'VB=',VB
VC=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VB,CE,COa)
C  WRITE(*,*) 'VC=',VC

```



```

VD=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+VC,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),CE,COa)
C WRITE(*,*) 'UA=',UA
UB=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UA,CV(n),CE,COa)
C WRITE(*,*) 'UB=',UB
UC=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UB,CV(n),CE,COa)
C WRITE(*,*) 'UC=',UC
UD=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+UC,CV(n),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),CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PA=',PA
PB=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PA,CU(n),CV(n),CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PB=',PB
PC=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PB,CU(n),CV(n),CE,COa)
C WRITE(*,*) 'PC=',PC
PD=h*dCPdt(CP(n-1)+PC,CU(n),CV(n),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),CE,CO(n-1))
C  WRITE(*,*) 'OA=',OA
  OB=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CE,CO(n-1)+0.5d0*OA)
C  WRITE(*,*) 'OB=',OB
  OC=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CE,CO(n-1)+0.5d0*OB)
C  WRITE(*,*) 'OC=',OC
  OD=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),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
C   END IF
C -----
C   Increment Time
C -----
C   WRITE(*,*) 'tc(',n,')=',tc(n), 'tmax=',ttmax
C   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'
C   ErrV=0d0
C   DO 110 J=1,Nedata(L)
C     t=te(L,J)
C     write (*,*) 'L=',L
C     CALL Spline(nn,tc,CV,saV,sbV,scV,Nedata(L))
C     CVcal=eoyspl(nn,t,tc,CV,saV,sbV,scV,Nedata(L))
C     write (*,*) 't=',t
C     write (*,*) 'CVexp=', CVe(L,J), 'CVcal=', CVcal
C     ErrV=ErrV+((CVcal-CVe(L,J))/((CVcal+CVe(L,J))/2d0))**2d0
C     PAUSE
C   110 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrV= ',ErrV
C   PAUSE
c -----
c CU(J) diolein
C -----
C   WRITE (*,*) 'calculation of CU Error'
C   ErrU=0d0
C   DO 120 J=1,NedATA(L)
C     t=te(L,J)
C     CALL Spline(nn,tc,CU,saU,sbU,scU,Nedata(L))
C     CUcal=eoyspl(nn,t,tc,CU,saU,sbU,scU,Nedata(L))
C     WRITE (*,*) 'T=',T
C     WRITE (*,*) 'CUexp=', CUe(L,J), 'CUcal=',CUcal
C     IF (CUe(L,J).GT.0d0) THEN
C       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(1:10)
  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(7)*k(4)*CV)+(k(2)*k(8)*k(5)*CU)
  Z3=Z2+(k(3)*k(9)*k(6)*CP)
  ZCT=-k(1)*k(7)*CV*Z1
  dCVdt=(ZCT/Z3)/(1+k(7))
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(1:10)
  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(7)*k(4)*CV)+(k(2)*k(8)*k(5)*CU)
  Z3=Z2+(k(3)*k(9)*k(6)*CP)
  ZCD=((k(1)*k(7)*CV)-(k(2)*k(8)*CU))*Z1
  dCUdt=(ZCD/Z3)/(1+k(8))
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(1:10)
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(7)*k(4)*CV)+(k(2)*k(8)*k(5)*CU)
Z3=Z2+(k(3)*k(9)*k(6)*CP)
ZCM=((k(2)*k(8)*CU)-(k(3)*k(9)*CP))*Z1
dCPdt=(ZCM/Z3)/(1+k(9))
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(1:10)
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(7)*k(4)*CV)+(k(2)*k(8)*k(5)*CU)
Z3=Z2+(k(3)*k(9)*k(6)*CP)
Z4=(k(1)*k(7)*CV)+(k(2)*k(8)*CU)+(k(3)*k(9)*CP)
ZCO=Z4*Z1
dCOdt=(ZCO/Z3)/(1+k(10))
C  WRITE(*,*) 'dCOdt=',dCOdt
C  PAUSE
RETURN
END

```

Lampiran 2. Penulisan Alogaritma Calc dalam Bahasa Fortran

```

C -----
C #####
C Simplex Estimation Method
C modified by ANT (9-2-2005) PP model
C #####
C -----
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C IMPLICIT INTEGER (I-N)
C PARAMETER (NDP=10,Nd=1,ne=20,nc=150000)
C PARAMETER (M=NDP+1,NN=10,EPS=1.0D-3,q=1.01d0)
C DIMENSION ALPHA(1:3)
C DIMENSION Err(1:M),RES(1:M),C(1:NDP,1:M),DC(1:NDP),EC(1:M),
C & C0(1:NDP),Cr(1:NDP),Cc(1:NDP),Ce(1:NDP)
C CHARACTER FEN(1:ND)*30
C DATA ALPHA(1),ALPHA(2),ALPHA(3)/1.0, 0.5, 2.0/
C COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
C COMMON /expdata/CEe(1:nd),Tmax(1:nd),CT0(1:nd),
C & te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
C & CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
C & CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C Input File Name of Experimental Data
C -----
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 -----
C CEe(1)=2.04942143d0
C Tmax(1)=50d0
C CT0(1)=2.04942143
C
C -----
C Read experimental data
C -----
C DO 200 J=1,ND
C OPEN(2,FILE=FEN(J),STATUS='old')
C i=0
C 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)=1
          C(2,I)=1
          C(3,I)=1
          C(4,I)=1
          C(5,I)=1
          C(6,I)=1
          C(7,I)=1
          C(8,I)=1
          C(9,I)=1
          C(10,I)=1
315 CONTINUE
C
      DO 320 I=1,NDP
          C(I,I+1)=q*C(I,I)
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,C0(I))
30 CONTINUE
  CALL CALC(NDP,C0,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),C0(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),C0(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 Cntret'
    DO 120 I=1,NDP
        CALL CNTRCT(ALPHA(2),C0(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 Cntret'
    DO 160 I=1,NDP

```

```

        CALL CNTRCT(ALPHA(2),C0(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**



Lampiran 3. Penulisan Alogaritma MATHLIB dalam Bahasa Fortran

```

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

```