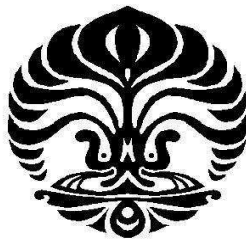


**MODEL KINETIKA BERBASIS MEKANISME
REAKSI BERTINGKAT REVERSIBEL DAN
IRREVERSIBEL UNTUK REAKSI SINTESIS
BIODIESEL SECARA ENZIMATIS MELALUI RUTE
NON ALKOHOL**

SKRIPSI

**MUTIA AMIDA
0706200402**



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2010**

**MODEL KINETIKA BERBASIS MEKANISME
REAKSI BERTINGKAT REVERSIBEL DAN
IRREVERSIBEL UNTUK REAKSI SINTESIS
BIODIESEL SECARA ENZIMATIS MELALUI RUTE
NON ALKOHOL**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**MUTIA AMIDA
0706200402**



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2010**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Mutia Amida

NPM : 0706200402

Tanda Tangan :

Tanggal : Juni 2010



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Mutia Amida
NPM : 07060200402
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi :

Model Kinetika Berbasis Mekanisme Reaksi Bertingkat Reversibel dan Irreversibel untuk Reaksi Sintesis Biodiesel secara Enzimatis melalui Rute Non Alkohol

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

Ditetapkan di : Depok, Jawa Barat, Indonesia

Tanggal : Juni 2010

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji bagi Allah SWT, yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **Model Kinetika Berbasis Mekanisme Reaksi Bertingkat Reversibel dan Irreversibel untuk Reaksi Sintesis Biodiesel secara Enzimatis melalui Rute Non Alkohol**. Shalawat dan salam semoga tercurahkan kepada Rasulullah SAW, keluarga, sahabat dan para pengikutnya.

Skripsi ini dibuat sebagai syarat yang harus dipenuhi untuk menyelesaikan program studi di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

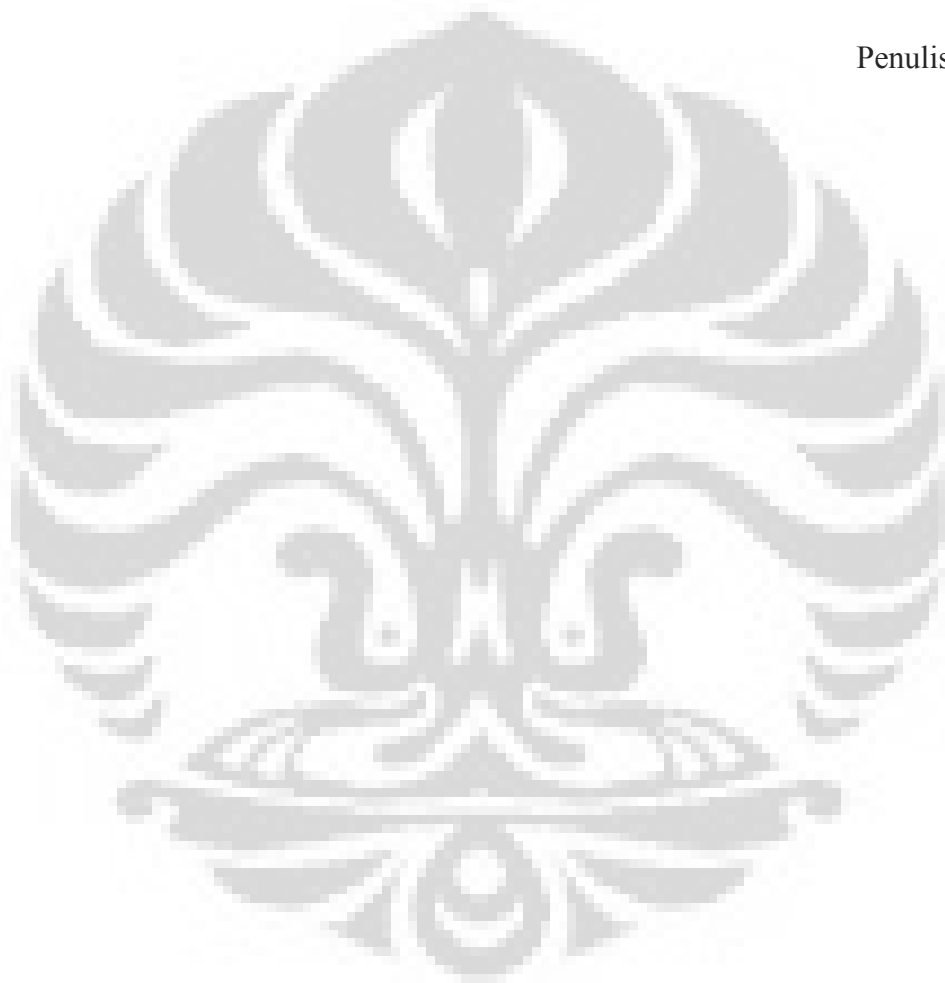
Selama proses penyusunan skripsi ini, penulis telah banyak mendapatkan masukan maupun bantuan dari berbagai pihak. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
2. Dr. Heri Hermansyah, ST., M.Eng., selaku pembimbing I atas bimbingan dan ilmu yang bermanfaat bagi penulis.
3. Ir. Rita Arbianti, M.Si., selaku pembimbing II yang telah membantu penulis dalam penyelesaian skripsi ini.
4. Keluargaku yang sangat penulis sayangi, mama, papa, uda dan adik-adikku yang telah memberikan dukungan materi dan moril, berupa kasih sayang, semangat, cinta dan doa.
5. Rekan-rekan seperjuangan mahasiswa ekstensi angkatan 2007 yang telah memberikan saran dan dukungan kepada penulis.
6. Seluruh pengajar dan civitas Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia yang telah banyak membantu penulis dalam memberikan ilmu pengetahuan.

Akhir kata, penulis berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu penulis. Semoga skripsi ini bermanfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.

Depok, Juni 2010

Penulis



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

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

Nama : Mutia Amida
NPM : 0706200402
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

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

Model Kinetika Berbasis Mekanisme Reaksi Bertingkat Reversibel dan Irreversibel untuk Sintesis Biodiesel secara Enzimatis Melalui Rute Non Alkohol

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok, Jawa Barat

Pada : Juni 2010

Yang menyatakan

(Mutia Amida)

ABSTRAK

Nama : Mutia Amida
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Model Kinetika Berbasis Mekanisme Reaksi Bertingkat Reversibel dan Irreversibel untuk Reaksi Sintesis Biodiesel secara Enzimatis melalui Rute Non Alkohol

Sintesis biodiesel menggunakan alkil asetat sebagai pengganti alkohol telah dilakukan oleh beberapa peneliti, alkil asetat mampu untuk mempertahankan aktivitas dan stabilitas biokatalis selama reaksi berlangsung. Model kinetika untuk sintesis biodiesel menggunakan biokatalis juga telah banyak disusun. Namun model yang telah ada belum mampu mendeskripsikan dengan tepat perilaku setiap komponen yang terlibat untuk memproduksi biodiesel. Penelitian ini, merupakan suatu pemodelan matematis untuk mempelajari mekanisme kinetika reaksi sintesis biodiesel menggunakan biokatalis pada berbagai kondisi operasi tertentu. Mekanisme pemodelan reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel dilakukan. Model kinetika ini dilakukan terhadap data hasil penelitian sintesis biodiesel secara enzimatis yang diperoleh dari skripsi, maupun jurnal ilmiah. Melalui pemodelan tersebut, dilakukan *fitting* terhadap data yang diperoleh melalui percobaan pada berbagai kondisi tertentu dalam rangka mencari parameter-parameter kinetika. Parameter kinetika yang didapat, diestimasi secara numerik menggunakan bahasa pemrograman *Fortran*. Hasil penelitian didapatkan bahwa model yang digunakan untuk sintesis biodiesel dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel maupun irreversibel mampu menjelaskan dengan baik perilaku kinetika reaksi setiap komponen yang terlibat dan juga pengaruh dari konsentrasi mula-mula reaktan yang digunakan serta konsentrasi biodiesel yang dihasilkan pada suatu kondisi tertentu selama reaksi berlangsung. Sehingga, hasil pemodelan yang diperoleh menjadi sangat efektif dalam memprediksikan kondisi yang sesuai untuk memperoleh efisiensi sintesis dari produk biodiesel yang diinginkan.

Kata kunci : biodiesel, model kinetika, reaksi bertingkat reversibel, reaksi bertingkat irreversibel, *Fortran*

ABSTRACT

Name : Mutia Amida
Study Program : Chemical Engineering
Title : Kinetic Model Based On Mechanism Reversible and Irreversible Consecutive Reaction for Enzymatic Biodiesel Synthesis Reaction Non Alcohol Route

Biodiesel synthesis using alkyl acetate for substitute alcohol has been done by scientists, alkyl acetate can support activities and stabilities biocatalyst since reaction occurs. Kinetic model for biodiesel synthesis using biocatalyst has been constructed. Nevertheless, that models cannot well describe behavior of all component involve to produce biodiesel. In this research, done a mathematical modeling describes study about kinetic model of biodiesel synthesis using biocatalyst under various operating conditions. The mechanism reversible and irreversible consecutive reaction model done. This modeling study was applied to the experimental results data from several paper and scientific journal of biodiesel synthesis. The simulation modeling was done by fitting the model equations with the experimental result data in order to obtain the kinetic parameters. Several parameter have been found, were estimated by software Fortran. The results of simulation model for the synthesis of biodiesel using reversible and irreversible consecutive reaction mechanism well described behavior reaction kinetic of all component involve and also the effect of the initial concentrations of reactans and biodiesel on the entire process of biodiesel synthesis. So that, the model can predict the appropriate conditions for the efficient production of biodiesel.

Keyword : biodiesel, kinetic model, reversible consecutive reaction, irreversible consecutive reaction, *Fortran*.

DAFTAR ISI

| | |
|--|------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS..... | ii |
| HALAMAN PENGESAHAN..... | iii |
| KATA PENGANTAR | iv |
| HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI..... | vi |
| ABSTRAK | vii |
| ABSTRACT | viii |
| DAFTAR ISI..... | ix |
| DAFTAR GAMBAR | xi |
| DAFTAR TABEL..... | xiii |
| DAFTAR LAMPIRAN | xv |
| BAB 1 PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah..... | 3 |
| 1.3 Tujuan Penelitian | 3 |
| 1.4 Batasan Penelitian..... | 3 |
| 1.5 Sistematika Penulisan | 4 |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA | 5 |
| 2.1 Sintesis Biodiesel..... | 5 |
| 2.1.1 Sintesis Biodiesel Rute Alkohol | 5 |
| 2.1.2 Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol..... | 7 |
| 2.2 Katalis Enzim (Biokatalis)..... | 9 |
| 2.3 Orde Reaksi | 14 |
| 2.3.1 Reaksi Orde Satu..... | 14 |
| 2.3.2 Reaksi Orde Dua | 15 |
| 2.3.3 Kinetika Orde Dua (Bentuk Integrasi)..... | 15 |
| 2.4 Studi Kinetika Sintesis Biodiesel Enzimatis..... | 16 |
| 2.4.1 Kinetika Reaksi Bertingkat | 16 |
| 2.4.2 Kinetika Michaelis Menten | 19 |
| 2.4.3 Kinetika Mekanisme Kompleks Terner Acak..... | 21 |

| | |
|---|----|
| 2.4.4 Kinetika Mekanisme Kompleks Terner Teratur | 22 |
| 2.4.5 Kinetika Mekanisme Ping Pong Bi Bi | 22 |
| 2.5 Simulasi dan Fitting | 23 |
| 2.6 State of The Art..... | 24 |
| 2.6.1 Riset Rute Non Alkohol..... | 24 |
| 2.6.2 Pemodelan Kinetika Biodiesel | 26 |
| BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN..... | 30 |
| 3.1 Diagram Alir Penelitian | 30 |
| 3.2 Model Reaksi Bertingkat | 31 |
| 3.3 Data Eksperimen..... | 34 |
| 3.4 Estimasi Parameter Kinetika..... | 39 |
| 3.5 Analisis Sensitivitas..... | 40 |
| BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN..... | 42 |
| 4.1 Fitting Kurva | 42 |
| 4.2 Estimasi Parameter Kinetik..... | 60 |
| 4.2.1 Parameter Kinetik untuk Reaksi Bertingkat Reversibel..... | 60 |
| 4.2.2 Parameter Kinetik untuk Reaksi Bertingkat Irreversibel | 62 |
| 4.3 Analisis Sensitivitas | 63 |
| 4.3.1 Analisis Sensitivitas untuk Reaksi Bertingkat Reversibel | 63 |
| 4.3.2 Analisis Sensitivitas untuk Reaksi Bertingkat Irreversibel..... | 68 |
| BAB 5 KESIMPULAN..... | 72 |
| DAFTAR REFERENSI | 73 |
| LAMPIRAN | 77 |

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Gambar 2. 1 | Proses reaksi transesterifikasi [6] | 5 |
| Gambar 2. 2 | Reaksi transesterifikasi dari minyak nabati dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserol [6] | 6 |
| Gambar 2. 3 | Reaksi interesterifikasi minyak nabati melalui rute reaksi non alkohol..... | 7 |
| Gambar 2. 4 | Tahapan reaksi interesterifikasi melalui rute reaksi non alkohol [5]..... | 8 |
| Gambar 2. 5 | Struktur Lipase [13]..... | 8 |
| Gambar 2. 6 | Enzim terikat pada zeolit dalam metode imobilisasi..... | 13 |
| Gambar 2. 7 | Grafik linear dari reaksi orde pertama..... | 184 |
| Gambar 2. 8 | Grafik linear dari reaksi orde kedua. | 175 |
| Gambar 2. 9 | Mekanisme reaksi bertingkat reversibel untuk reaksi transesterifikasi [5]..... | 197 |
| Gambar 2. 10 | Mekanisme reaksi bertingkat irreversibel..... | 18 |
| Gambar 2. 11 | Skema reaksi enzimatik dengan satu substrat..... | 19 |
| Gambar 2. 12 | Skema reaksi enzimatik dengan dua substrat | 21 |
| Gambar 2. 13 | Mekanisme kompleks terner acak | 231 |
| Gambar 2. 14 | Mekanisme kompleks terner teratur | 22 |
| Gambar 2. 15 | Mekanisme Ping Pong Bi Bi | 23 |
| Gambar 3. 1 | Diagram alir penelitian | 30 |
| Gambar 3. 2 | Skema reaksi transesterifikasi dengan mekanisme reaksi bertingkat secara reversibel..... | 31 |
| Gambar 3. 3 | Mekanisme reaksi bertingkat irreversibel dengan tiga tahapan..... | 32 |
| Gambar 3. 4 | Flowchart prosedur perhitungan konstanta pemodelan untuk mekanisme reaksi bertingkat..... | 39 |
| Gambar 4.1 | Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 1 | 42 |
| Gambar 4.2 | Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 1 | 42 |
| Gambar 4.3 | Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 1..... | 43 |
| Gambar 4.4 | Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 2..... | 44 |
| Gambar 4.5 | Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 2 | 44 |

| | |
|---|----|
| Gambar 4.6 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 2..... | 45 |
| Gambar 4.7 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 3..... | 46 |
| Gambar 4.8 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 3..... | 46 |
| Gambar 4.9 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 3..... | 47 |
| Gambar 4.10 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 4..... | 48 |
| Gambar 4.11 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 4..... | 48 |
| Gambar 4.12 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 4 .. | 49 |
| Gambar 4.13 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 5..... | 50 |
| Gambar 4.14 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 5..... | 50 |
| Gambar 4.15 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 5 .. | 51 |
| Gambar 4.16 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 6..... | 52 |
| Gambar 4.17 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 6..... | 52 |
| Gambar 4.18 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 6 .. | 53 |
| Gambar 4.19 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 7..... | 54 |
| Gambar 4.20 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 7..... | 54 |
| Gambar 4.21 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 7 .. | 55 |
| Gambar 4.22 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel data 8..... | 56 |
| Gambar 4.23 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel data 8..... | 56 |
| Gambar 4.24 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat data 8..... | 57 |

DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 2. 1 Perbandingan Kelebihan dan Kekurangan Rute Non-Alkohol[4]..... | 9 |
| Tabel 2. 2 Jenis Biokatalis dan Produk yang Dihasilkan | 11 |
| Tabel 2. 3 Pemetaan Kinetika Sintesis Biodiesel yang telah dilakukan..... | 29 |
| Tabel 3. 1 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida rugosa</i> Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Sawit | 33 |
| Tabel 3. 2 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida rugosa</i> Lipase Terimmobilisasi Metode Adsorpsi Menggunakan Substrat Minyak Sawit..... | 34 |
| Tabel 3. 3 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida antarctica</i> Lipase (Novozym 435) Terimmobilisasi pada <i>Acrylic resin</i> dalam Bentuk Sol-Gel Menggunakan Substrat Minyak Sawit | 34 |
| Tabel 3. 4 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida rugosa</i> Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah | 35 |
| Tabel 3. 5 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida rugosa</i> Lipase Terimmobilisasi Metode Adsorpsi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah..... | 35 |
| Tabel 3. 6 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis Porcine pancreatic Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah..... | 36 |
| Tabel 3. 7 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis Porcine pancreatic Lipase Terimmobilisasi Metode Adsorpsi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah..... | 37 |
| Tabel 3. 8 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis <i>Candida antarctica</i> Lipase (Novozym 435) Menggunakan Substrat Minyak Kedelai..... | 37 |
| Tabel 4.1 Parameter Kinetik Hasil Estimasi Reaksi Bertingkat Reversibel. | 59 |

| | |
|--|----|
| Tabel 4.2 Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat Irreversibel..... | 61 |
| Tabel 4.3 Hasil Analisis Sensitivitas Parameter Kinetik Reaksi Bertingkat Reversibel..... | 63 |
| Tabel 4.4 Hasil Analisis Sensitivitas Parameter Kinetik Reaksi Bertingkat Irreversibel | 68 |



DAFTAR LAMPIRAN

| | |
|---|----|
| Lampiran 1. Algoritma pada Model Reaksi Bertingkat Reversibel | 77 |
| Lampiran 2. Algoritma pada Model Reaksi Bertingkat Irrevesibel | 91 |



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Krisis energi yang terjadi dewasa ini, menuntut peran serta masyarakat dan pemerintah untuk dapat mencari energi alternatif yang ramah lingkungan. Hal tersebut dilakukan bukan hanya karena meningkatnya kebutuhan minyak bumi dunia tetapi juga karena sumber minyak bumi yang dapat dieksploitasi jumlahnya semakin menipis. Oleh karena itu, pencarian terhadap energi alternatif baru selain minyak bumi merupakan solusi untuk mengatasi krisis energi serta permasalahan lingkungan di dunia. Peluang di Indonesia adalah usaha eksploitasi sumber daya alam yang sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan bakar alternatif, mengingat Indonesia memiliki beragam sumber energi alternatif terbarukan, salah satunya adalah biodiesel.

Fatty Acid Methyl Ester (FAME) atau yang biasa disebut dengan biodiesel merupakan sumber energi alternatif yang menjanjikan. Pada umumnya produksi biodiesel dilakukan melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati dengan alkohol (umumnya metanol) menggunakan katalis basa atau alkali^[1]. Namun, penggunaan katalis alkali ini mempunyai beberapa kelemahan, diantaranya pemurnian produk dari katalis yang bercampur homogen relatif sulit dilakukan. Selain itu, katalis alkali tersebut akan bereaksi dengan trigliserida sehingga terjadi reaksi penyabunan. Reaksi samping yang tidak diinginkan ini dapat mengakibatkan proses pemisahan produk semakin sulit dan menurunkan *yield* biodiesel yang pada akhirnya dapat meningkatkan biaya produksi. Untuk mengatasi masalah tersebut, maka diperlukan katalis yang tidak bercampur homogen dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik sehingga menghasilkan produk yang diinginkan tanpa reaksi samping^[2].

Akhir-akhir ini, penelitian sintesis biodiesel menggunakan enzim lipase semakin banyak dilakukan. Penggunaan enzim lipase sebagai biokatalis untuk sintesis biodiesel sangat menjanjikan karena mampu memperbaiki kelemahan katalis alkali, yaitu tidak bercampur homogen, sehingga pemisahannya mudah dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang

tidak diinginkan. Selain kelebihan, penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel masih menyisakan masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol seperti metanol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk ^[3]. Sehingga penting untuk dijaga agar aktivitas dan stabilitas enzim tetap tinggi selama reaksi berlangsung. Untuk itu, dilakukanlah sintesis biodiesel melalui rute non alkohol ^[4].

Pada sintesis biodiesel melalui rute non alkohol, alkohol akan digantikan dengan alkil asetat yang sama-sama berfungsi sebagai pensuplai gugus alkil. Penggantian ini diharapkan dapat menjaga stabilitas dan aktivitas enzim selama berlangsungnya reaksi. Di samping itu, produk samping rute non alkohol ini, yaitu triasetil gliserol, mempunyai nilai jual yang lebih tinggi bila dibandingkan produk samping rute alkohol, yaitu gliserol ^[3]. Peningkatan stabilitas enzim dan produk samping yang bernilai lebih tinggi diharapkan mampu membuat sintesis biodiesel secara enzimatik menjadi lebih layak secara ekonomi bila dibandingkan dengan proses konvensional (rute alkohol).

Untuk mendukung produksi bahan bakar alternatif secara lebih kompetitif dan layak untuk dikomersialkan, maka dalam riset ini diusulkan melakukan pemodelan untuk mendapatkan model mekanisme reaksi yang bisa menggambarkan perilaku sintesis biodiesel dengan menggunakan biokatalis pada rute non alkohol. Penelitian sintesis biodiesel melalui rute non alkohol ini belum banyak dilakukan. Pada tahun 2004, penelitian mengenai kinetika pemodelan baru dilakukan oleh peneliti dari Cina dengan dua hasil publikasi internasional. Grup peneliti ini melakukan penelitian reaksi interesterifikasi antara substrat minyak kedelai dengan metil asetat dengan menggunakan *Candida antarctica* lipase. Du ^[3], melakukan studi komparasi antara rute non alkohol dan alkohol, sementara Xu ^[5], melakukan penurunan persamaan model kinetika sederhana.

Dalam penelitian ini akan dimodelkan reaksi transesterifikasi menggunakan mekanisme reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel. Pemodelan kinetika reaksi bertingkat ini memiliki kelebihan dibandingkan mekanisme reaksi lainnya antara lain, persamaan yang digunakan relatif lebih sedikit dan sederhana sehingga lebih memudahkan dalam menentukan nilai dari parameter yang ingin dicari. Model kinetika reaksi bertingkat dapat menggambarkan profil konsentrasi

dari semua komponen yang terlibat dalam reaksi (reaktan, zat intermediet dan produk). Dari pemodelan ini nantinya didapatkan nilai parameter-parameter kinetik yang berguna dalam memperkirakan laju reaksi pada setiap waktu dengan kondisi operasi yang telah ditentukan sebelumnya.

1.2 RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang yang telah dijelaskan, maka dapat dikemukakan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimanakah model mekanisme kinetika reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel dapat menggambarkan perilaku sintesis biodiesel?
2. Apakah hasil estimasi parameter kinetika pemodelan reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel nantinya dapat menggambarkan dengan baik kondisi reaksi sintesis biodiesel?

1.3 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan yang ingin dicapai dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan model berbasis mekanisme kinetika reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel untuk reaksi sintesis biodiesel.

1.4 BATASAN PENELITIAN

Dalam penelitian ini, pembatasan terhadap masalah yang akan dibahas adalah sebagai berikut:

1. Pemodelan kinetika berbasis kinetika reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel.
2. Data-data riset didapat dari hasil penelitian mengenai sintesis biodiesel secara enzimatis rute non alkohol dengan menggunakan biokatalis di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia serta data dari jurnal internasional oleh peneliti Xu *et al.*(2005)^[5].
3. Proses simulasi kinetika ditentukan dengan menggunakan bahasa pemrograman *Fortran*.

1.5 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan dalam seminar ini adalah sebagai berikut:

BAB I : PENDAHULUAN

Menjelaskan tentang latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

BAB II : TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab ini berisi tentang prinsip dasar ilmu yang berkaitan dengan penelitian. Membahas tentang mekanisme sintesis biodiesel secara enzimatis, model kinetika sintesis biodiesel secara enzimatis rute alkohol dan model kinetika sintesis biodiesel secara enzimatis rute non-alkohol serta *state of the art* dari penelitian yang dilakukan.

BAB III : METODOLOGI PENELITIAN

Menjelaskan mengenai diagram alir penelitian, model reaksi yang dipilih serta penurunan persamaan kinetika, mengestimasi parameter kinetika dan analisis sensitivitas.

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini menjelaskan hasil dari simulasi pemodelan serta pembahasan masing-masing dari hasil yang diperoleh.

BAB V : KESIMPULAN DAN SARAN

Berisi tentang kesimpulan yang didapatkan dari hasil penelitian serta saran-saran yang terkait dengan penelitian.

DAFTAR REFERENSI

BAB II

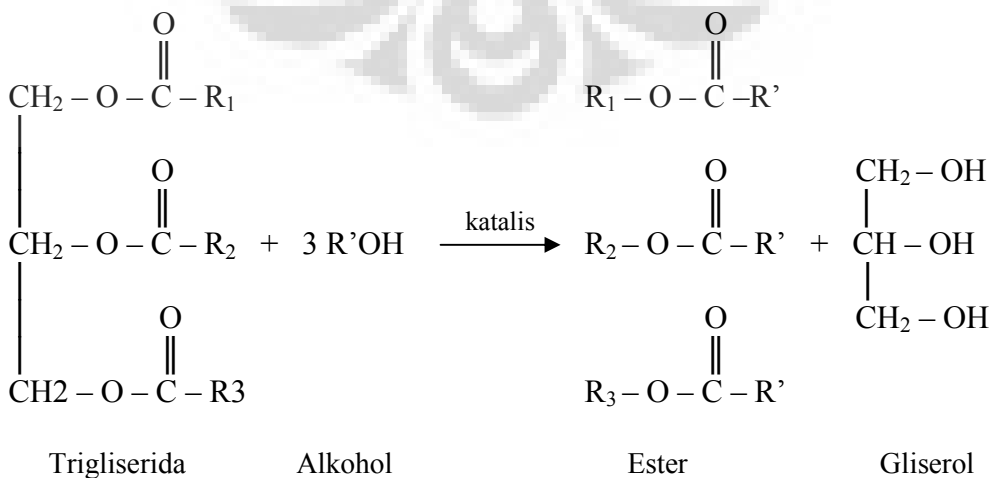
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 SINTESIS BIODIESEL

Sintesis biodiesel dari minyak nabati atau lemak hewan terdiri atas dua rute reaksi, yaitu sintesis biodiesel rute alkohol dan sintesis biodiesel rute reaksi non-alkohol. Pada rute reaksi alkohol, trigliserida akan direaksikan dengan senyawa alkohol seperti metanol ataupun etanol dan hasilnya berupa metil ester atau etil ester dan produk samping berupa gliserol. Sedangkan untuk sintesis biodiesel melalui rute reaksi non-alkohol trigliserida akan direaksikan dengan metil asetat menghasilkan *fatty acid metil ester* (biodiesel) dan triasetil-gliserol sebagai produk samping.

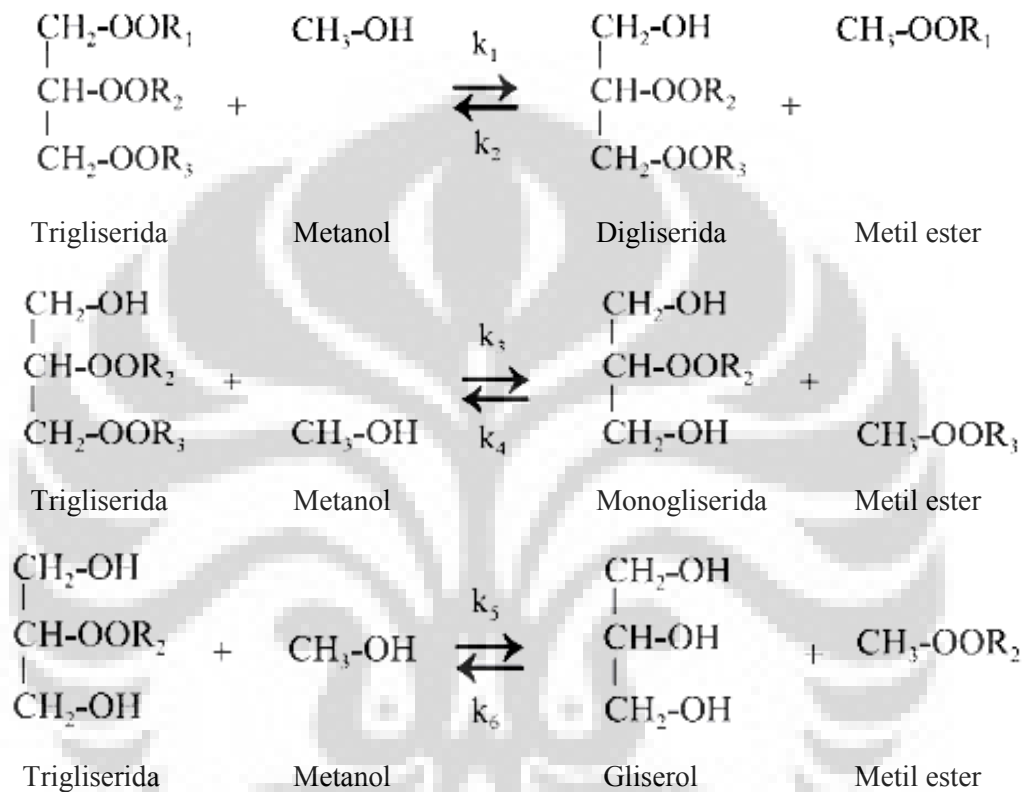
2.1.1 Sintesis Biodiesel Rute Alkohol

Biodiesel diproduksi dengan mereaksikan minyak nabati dan alkohol beserta penggunaan katalis. Prosesnya dinamakan transesterifikasi. Dalam kimia organik, transesterifikasi didefinisikan sebagai proses pertukaran alkoksi suatu ester pada senyawa ester dengan senyawa alkohol yang berbeda. Pada transesterifikasi minyak nabati, proses tersebut merupakan proses yang menggunakan alkohol (seperti metanol dan etanol) dengan keberadaan katalis (asam atau basa), untuk memutuskan secara kimiawi molekul minyak nabati menjadi metil atau etil ester dari minyak tersebut dengan gliserol sebagai produk sampingnya ^[6]. Secara umum proses transesterifikasi dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2. 1 Proses reaksi transesterifikasi ^[6]

Pada reaksi transesterifikasi ada beberapa reaksi yang berhubungan, yaitu reaksi reversibel. Trigliserida dikonversikan menjadi digliserida, monogliserida dan akhirnya menjadi gliserol (gambar 2.2). Satu mol ester terbentuk pada setiap proses. Reaksinya adalah reversibel, reaksi kesetimbangan menuju pembentukan ester asam lemak dan gliserol.



Gambar 2. 2 Reaksi transesterifikasi dari minyak nabati dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserol [6].

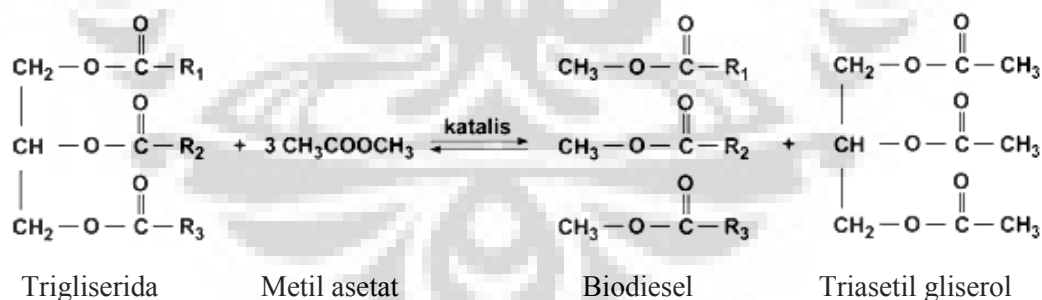
R₁, R₂, dan R₃ yang merupakan asam lemak yang tergantung dari tipe minyak nabati. Rantainya bisa sama atau berlainan. Alkohol yang digunakan juga dapat berbeda. Jika metanol yang digunakan, maka akan dihasilkan asam lemak metil ester, dan jika etanol yang digunakan, maka akan menghasilkan asam lemak etil ester. Yang paling sering digunakan dalam proses produksi biodiesel adalah metanol karena harganya yang lebih ekonomis dan memiliki kelebihan secara fisika (merupakan alkohol rantai terpendek) serta kimia (bersifat polar). Metanol dapat secara cepat bereaksi dengan trigliserida dan mampu melarutkan NaOH.

Agar suatu reaksi transesterifikasi dapat bereaksi dengan sempurna, secara stoikiometri dibutuhkan alkohol dan trigliserida dengan rasio molar 3:1. Pada praktiknya, rasio yang dibutuhkan jauh lebih tinggi untuk mendorong terbentuknya ester secara maksimum.

2.1.2 Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol

Penggunaan lipase memiliki banyak kelebihan, tetapi penggunaan lipase sebagai katalis untuk sintesis biodiesel masih menyisakan masalah yang cukup besar. Lingkungan beralkohol seperti metanol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk. Akibatnya biokatalis tersebut tidak bisa dipakai ulang. Hal ini mengakibatkan biaya produksi yang tinggi sehingga sintesis biodiesel menggunakan biokatalis belum bisa dilakukan secara komersial.

Dari uraian diatas kita bisa mengetahui bahwa lipase mempunyai potensi besar sebagai katalis untuk sintesis biodiesel menggantikan katalis alkali. Tetapi, alkohol berantai pendek seperti metanol yang biasa digunakan sebagai pensuplai gugus alkil mempunyai pengaruh buruk bagi aktivitas dan stabilitas lipase. Untuk menyelesaikan masalah tersebut, maka diusulkan rute baru untuk mensintesis biodiesel menggunakan rute non alkohol.

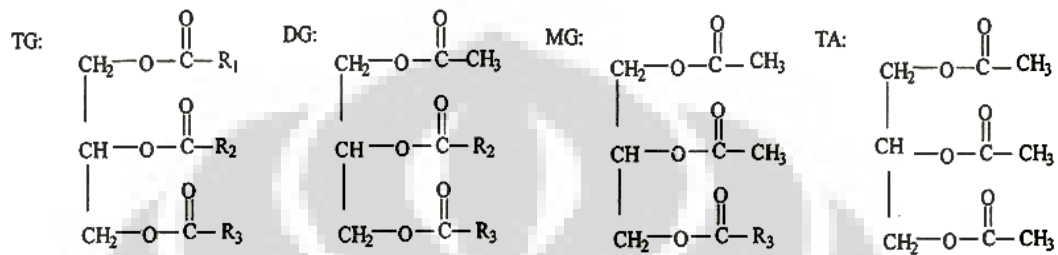


Gambar 2.3 Reaksi interesterifikasi minyak nabati melalui rute reaksi non alkohol ^[3].

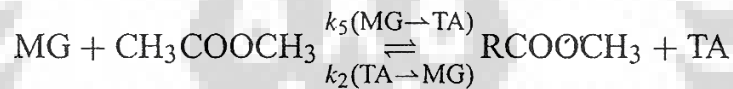
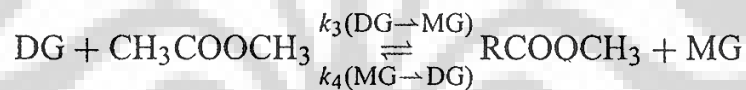
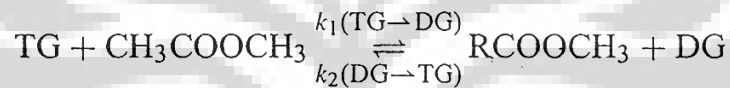
Dalam sintesis biodiesel rute non alkohol, metanol bisa digantikan dengan metil asetat sebagai pensuplai gugus metil seperti yang diperlihatkan dalam gambar 2.3 Penggantian alkohol dengan alkil asetat ini diharapkan mampu meningkatkan stabilitas enzim lipase selama proses reaksi secara signifikan. Disamping itu, produk samping rute non alkohol ini yaitu triasetil gliserol mempunyai nilai jual yang lebih tinggi dibanding produk samping rute alkohol

yaitu gliserol ^[5]. Peningkatan stabilitas enzim dan produk samping yang bernilai lebih tinggi diharapkan mampu membuat sintesis biodiesel secara enzimatik bisa lebih kompetitif.

Dalam sintesis biodiesel menggunakan rute non alkohol, trigliserida (TG) mengalami reaksi interesterifikasi menjadi digliserida (DG), monogliserida (MG) dan triasetil gliserol (TA), dimana disetiap tahap tersebut dihasilkan biodiesel (B), seperti yang dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Tahapan reaksi:



Gambar 2.4 Tahapan reaksi interesterifikasi melalui rute reaksi non alkohol ^[5].

Kelebihan dan kekurangan dari sintesis biodiesel menggunakan rute alkohol dan rute non- alkohol dapat dilihat pada tabel di bawah ini.

Tabel 2.1 Perbandingan Kelebihan dan Kekurangan Rute Alkohol dengan Rute Non-Alkohol ^[4].

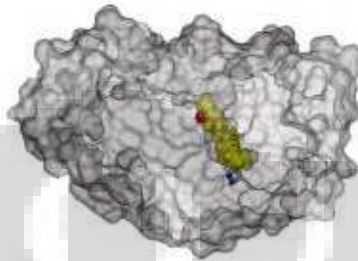
| No | Parameter | Perbandingan | |
|----|-----------------------|---|---|
| | | Rute Non-Alkohol | Rute Alkohol |
| 1 | Hasil samping | Produk samping yang dihasilkan yaitu triasetil gliserol mempunyai nilai jual yang lebih tinggi | Produk samping yang dihasilkan yaitu gliserol mempunyai nilai jual yang lebih rendah dibandingkan dengan triasetil gliserol |
| 2 | Mekanisme reaksi | Mekanisme reaksi yang terjadi lebih rumit dibandingkan dengan rute alkohol karena ada kaitannya dengan tiga reaksi dari trigliserida menjadi produk | Mekanisme reaksi yang terjadi lebih sederhana dibandingkan dengan rute non alkohol |
| 3 | Penggunaan biokatalis | Biokatalis tidak mudah terdeaktivasi dan stabilitasnya selama proses reaksi signifikan | Biokatalis lebih mudah terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalis reaksi menjadi buruk |

2.2 KATALIS ENZIM (BIOKATALIS)

Reaksi kimia dengan menggunakan katalis biologis (biokatalis) merupakan metoda yang tidak asing dalam proses sintesis kimia organik. Enzim hidrolitik saat ini mulai banyak digunakan pada sintesis organik karena penanganannya yang mudah. Enzim ini tidak membutuhkan koenzim yang relatif stabil dan dapat mentoleransi kehadiran pelarut organik. Aspek umum yang dipelajari dalam sintesis biodiesel menggunakan enzim sebagai katalis adalah pelarut, pH dan jenis mikroorganisme yang menghasilkan enzim.

Enzim disebut biokatalisator karena semua perombakan zat makanan dalam organisme hanya dapat terjadi jika didalamnya terdapat enzim. Zat-zat yang diuraikan oleh enzim digolongkan sebagai substrat. Fungsi enzim pada umumnya adalah merombak suatu zat menjadi bentuk yang lebih kecil kemudian diuraikan menjadi zat-zat yang dapat diresorpsi.

Lipase (*Triasil gliserol hidrolase*) adalah enzim yang dapat memecah lemak. Nama lain dari lipase adalah asilgliserol hidrolase, triasilgliserol hidrolase atau gliserol ester hidrolase. Lipase yang berasal dari mikroba merupakan enzim yang disekresikan oleh mikroba ke dalam medium pertumbuhannya untuk mencerna lemak atau minyak. Lipase mengkatalisis lemak atau minyak menjadi diasilgliserol, monoasilgliserol, asam lemak bebas, dan gliserol ^[12].



Gambar 2.5 Struktur lipase ^[13]

Lipase yang diisolasi dari mikroba dapat digolongkan menjadi tiga kelompok ^[12]. Kelompok tersebut antara lain:

1. Lipase yang menghidrolisis triasilgliserol (TAG) secara acak terhadap posisi asam lemak pada triasilgliserol menjadi asam lemak. Kelompok mikroba tersebut antara lain *Candida* sp. dan *Pseudomonas* sp. Enzim dapat menghidrolisis ikatan ester secara sempurna, menghasilkan asam lemak bebas dan gliserol
2. Lipase yang menghidrolisis spesifik pada posisi 1 dan 3 dari triasilgliserol. Contoh mikroba penghasil tersebut adalah *A. niger* dan *Mucor. miehei*. Produk yang dihasilkan berupa asam lemak bebas, 1,2-diasil gliserol, dan 2-monoasil gliserol
3. Lipase yang menghidrolisis secara spesifik asam lemak tertentu dari triasil gliserol. Contoh mikroba penghasil lipase tersebut adalah *G. candidum* yang mempunyai spesifitas terhadap asam lemak rantai panjang.

Enzim mikroorganisme yang banyak digunakan dalam industri umumnya adalah enzim ekstraselular, karena lebih mudah diisolasi dibandingkan enzim intraselular. Metode untuk mengisolasi enzim intraselular lebih rumit karena harus

dilisiskan terlebih dahulu ^[13]. Tabel berikut ini adalah jenis biokatalis, reaksi dan produk yang dihasilkan.

Tabel 2.2 Jenis Biokatalis dan Produk yang Dihasilkan

| Biokatalis | Reaksi | Produk | Referensi |
|---|-------------------|---------------|-------------------------------------|
| <i>Pseudomonas fluorescens</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Iso Mamoru <i>et al</i> (2001) |
| <i>P. cepacia</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Iso Mamoru <i>et al</i> (2001) |
| <i>Mucor javanicus</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Iso Mamoru <i>et al</i> (2001) |
| <i>Rhizopus niveus</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Iso Mamoru <i>et al</i> (2001) |
| <i>Candida antarctica</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Watanabe Yomi <i>et al</i> (2002) |
| <i>Candida cylindracea</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Deng Li <i>et al</i> (2003) |
| <i>Rhizopus arrhizus</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Deng Li <i>et al</i> (2003) |
| <i>Rhizopus usamii</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Deng Li <i>et al</i> (2003) |
| <i>Novozym 435</i> | Interesterifikasi | Metil ester | Du wei <i>et al</i> (2004) |
| <i>Pseudomonas cepacia</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Noureddini. H <i>et al</i> (2005) |
| <i>Porcine pancreatic</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Desai PD <i>et al</i> (2006) |
| <i>Rhizopus oryzae</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Zeng Jing <i>et al</i> (2006) |
| <i>Novozym 435</i> dan <i>Lipozyme</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Wang Li <i>et al</i> (2006) |
| <i>Candida sp</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Nie Kaili <i>et al</i> (2006) |
| <i>Lipozyme TL IM</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Wang Li <i>et al</i> (2006) |
| <i>Burkholderia cepacia</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Xueyan Zhao <i>et al</i> (2007) |
| <i>Pseudomonas fluorescens</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Xueyan Zhao <i>et al</i> (2007) |
| <i>Candida rogosa</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Xueyan Zhao <i>et al</i> (2007) |
| <i>Rhizopus oryzae</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Xueyan Zhao <i>et al</i> (2007) |
| <i>Penicillium requeforti</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Xueyan Zhao <i>et al</i> (2007) |
| <i>Mucor javanicus</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Xueyan Zhao <i>et al</i> (2007) |
| <i>Mucor miehei</i> | Transesterifikasi | Metil ester | Vicenza Calabro <i>et al</i> (2009) |

Walaupun enzim lipase sangat menjanjikan untuk digunakan sebagai biokatalis dalam sintesis biodiesel, tetapi penggunaannya memiliki beberapa kelemahan seperti harga enzim yang sangat mahal, ketidakstabilan enzim, ketersediaan enzim yang sangat sedikit, dan mahal biaya untuk *recovery* enzim yang digunakan pada reaksi dalam media cair karena sifat enzim yang larut dalam media cair.

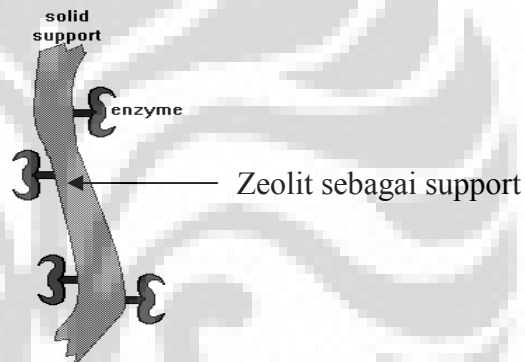
Untuk mengatasi masalah tersebut, maka dapat dilakukan immobilisasi enzim dengan menggabungkan enzim dengan suatu matrik padat (*support*) secara fisik, sehingga enzim dapat digunakan secara berulang kali dan secara kontinu^[14]. Teknik ini dikembangkan untuk memperbaiki beberapa kekurangan penggunaan enzim. Kelebihan enzim yang ter-immobilisasi dari pada enzim yang terlarut yaitu: sejumlah mikro protein yang terlarut akan lebih cepat bereaksi, hasil akhir reaksi hanya pelarut dan produk itu sendiri, produk lebih mudah dipisahkan, katalis dapat digunakan secara berulang sehingga dapat menghemat pembuatan biokatalis yang mahal, dan enzim yang ter-immobilisasi mempunyai kestabilan yang lebih baik dibandingkan dengan katalis yang terlarut.

Bahan *support* untuk biokatalis merupakan bahan tambahan yang digunakan untuk mengikat enzim agar enzim tidak larut didalam air, yang biasanya berupa polimer. Bahan *support* untuk enzim ini sangat mempengaruhi sekali efek dari kestabilan dan keefektifan penggunaan enzim. Bagian paling penting dari media support ini adalah media (bahan) harus mempunyai kekuatan yang baik untuk mengikat enzim, tidak larut dalam air, inert secara kimia, dan mempunyai kestabilan yang bagus. Bahan *support* yang biasa digunakan untuk sintesis biodiesel ialah zeolit karena harganya murah, mudah di dapat, serta zeolit memiliki struktur berongga dan biasanya rongga ini berisi air dan kation-kation yang dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, dan katalisator.

Pada dasarnya, enzim yang diimmobilisasi harus memiliki dua fungsi essensial^[16]. Fungsi pertama *non-catalytic function* (NCF) yang didesain untuk membantu proses pemisahan. *Non-catalytic function* ini berkaitan erat dengan sifat fisik dan kimia dari support enzim, terutama bentuk geometri dari *immobilized enzyme* seperti bentuk, ukuran, ketebalan dan panjang dari suatu

carrier. Fungsi kedua adalah *catalytic function* (CF) yang didesain untuk merubah substrat menjadi produk dalam waktu dan tempat yang diinginkan. Catalytic function ini berhubungan dengan sifat-sifat katalitik seperti aktivitas, selektivitas, stabilitas, pH dan suhu.

Jika dibandingkan dengan penggunaan lipase dalam bentuk tersuspensi sebagai biokatalis, maka untuk konsentrasi biodiesel yang terbentuk menggunakan biokatalis metode immobilisasi mempunyai nilai yang lebih rendah. Dengan teknik immobilisasi ada enzim yang terbuang atau tidak terikat oleh penyangga selama proses immobilisasi. Selain itu, perpindahan massa cairan ke immobilisasi perlu dipertimbangkan agar metode immobilisasi mampu menggambarkan reaksi yang terjadi. Hal ini juga terlihat pada percobaan yang dilakukan oleh Nouredini *et al.* dimana enzim tidak terikat sempurna pada zeolit.



Gambar 2.6 Enzim terikat pada zeolit dalam metode immobilisasi

Dalam laporan Nouredini *et al* ^[27], penggunaan teknik immobilisasi mempunyai keterbatasan terhadap kemampuannya untuk mengikat enzim. Di dalam laporannya, disebutkan bahwa pengujian derajat immobilisasinya berhasil mencapai 95%. Dalam pengukurannya di dapatkan enzim loading dari 3 gr sol-gel setara dengan 475 mg *lipase PS*. Dengan kata lain, dalam reaksi yang dilakukannya 1 gr enzim yang terimmobilisasi setara dengan 158 gr *free* enzim. Dari hal tersebut dapat dijelaskan bahwa dengan menggunakan teknik immobilisasi tidak sepenuhnya enzim terikat sempurna dan mempunyai kualitas aktivitas yang sama dengan *free* enzim.

Ada beberapa metode yang dilakukan dalam mengimmobilisasi enzim, mulai dari ikatan kovalen dari enzim dengan support, intermolecular cross-linking

menggunakan reagen multifungsi, adsorpsi enzim ke dalam suport dan penjebakan enzim ke dalam suatu polimer atau membran semi permeabel ^[14].

2.3 ORDE REAKSI

Orde reaksi merupakan jumlah semua pangkat yang terdapat dalam persamaan laju reaksi yang ditentukan dari hasil percobaan, bisa sama dengan koefisien stoikhiometri (reaksi elementer), bisa juga tidak (reaksi non-elementer).

Contoh:

$$R = k(C_A)^\alpha (C_B)^\beta \quad (2.1)$$

dimana: α = orde reaksi terhadap A

β = orde reaksi terhadap B

$\alpha + \beta$ = orde reaksi keseluruhan

k = konstanta laju reaksi

k biasanya bergantung pada suhu.

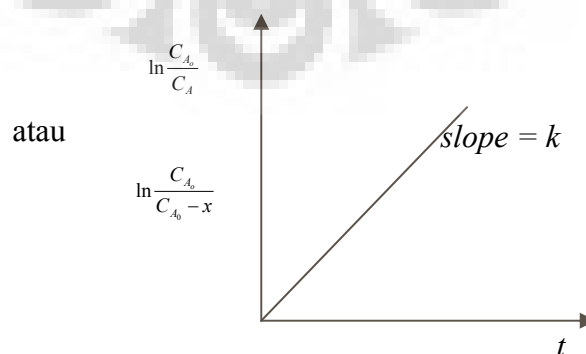
2.3.1 Reaksi Orde Satu

Laju reaksi berbanding lurus dengan konsentrasi reaktan.

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (2.2)$$

Jika pada waktu $t=0$, konsentrasi = c_0 , dan pada waktu t konsentrasi menjadi c , integrasi persamaan di atas:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{c_0}{c} = kt$$

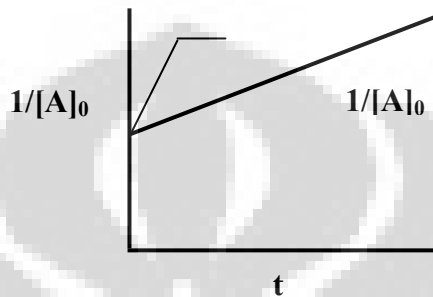


Gambar 2.7. Grafik linear dari reaksi orde pertama

2.3.2 Reaksi Orde Dua

Bila reaksi hipotetik $A \rightarrow B + C$ merupakan reaksi orde kedua terhadap A, berarti bahwa laju reaksinya adalah laju menghilangnya A $= k [A]^2$.

Bila reaksi hipotetik $A \rightarrow B + C$ merupakan reaksi orde pertama terhadap A dan juga terhadap B, orde totalnya adalah orde kedua, dan laju menghilangnya A atau B $= k[A][B]$. Tetapi, orde reaksi tidak dapat diduga dari persamaan reaksi. Orde reaksi hanya dapat ditentukan dari data laju reaksi.



Gambar 2.8. Grafik linear dari reaksi orde kedua A

Kebalikan konsentrasi, $1/[A]$, mempunyai nilai terendah pada awal reaksi. Begitu reaksi berlangsung, $[A]$ berkurang dan $1/[A]$ bertambah secara linear. Kemiringan garis adalah tetapan laju k.

2.3.3 Kinetika Orde Dua (Bentuk Integrasi)

Kinetika Orde 2

$2A \rightarrow$ produk

Hukum laju:

$$\frac{dA}{dt} = k[A]^2 \quad (2.3)$$

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{[A]^2} = -\int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Bentuk lain dari reaksi orde 2 adalah: $r = k [A][B]$. Bentuk persamaan ini lebih sukar diintegrasikan karena memiliki tiga variabel $[A]$, $[B]$, dan t . Supaya persamaan dapat diintegrasikan maka $[B]$ harus dieliminasi dengan menghubungkannya dengan $[A]$.

$$r = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

perbandingan $[A]$ dan $[B]$ yang bereaksi :

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta[B]} = \frac{b}{a} \text{ atau } \frac{b}{a} = \frac{([B_0] - [B])}{([A_0] - [A])} \text{ atau } [B] = [B_0] - \frac{b}{a}[A_0] + \frac{b}{a}[A]$$

Integrasi persamaan hukum laju :

$$\frac{1}{a} \int_1^2 \frac{1}{[A] \left([B_0] - \frac{b}{a}[A_0] + \frac{b}{a}[A] \right)} d[A] = - \int_1^2 k dt$$

Integrasi persamaan hukum laju menghasilkan :

$$\frac{1}{a[B_0] - b[A_0]} \ln \left(\frac{B/B_0}{A/A_0} \right) = kt \quad (2.4)$$

2.4 STUDI KINETIKA SINTESIS BIODIESEL ENZIMATIS

2.4.1 Kinetika Reaksi Bertingkat

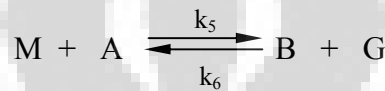
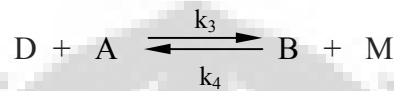
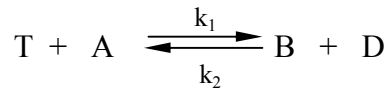
Reaksi bertingkat adalah reaksi dimana produk yang diperoleh akan mengalami beberapa tahapan sebagai zat intermediat. Pada reaksi bertingkat ada dua mekanisme yang terjadi, yaitu mekanisme reversibel dan mekanisme irreversibel.

Ketika suatu reaksi kimia berlangsung, laju reaksi dan konsentrasi pereaksi pun berkurang. Beberapa waktu kemudian reaksi dapat berkesudahan, artinya semua pereaksi habis bereaksi. Namun banyak reaksi tidak berkesudahan dan pada seperangkat kondisi tertentu, konsentrasi pereaksi dan produk reaksi menjadi tetap. Reaksi yang demikian disebut reaksi reversibel dan mencapai kesetimbangan.

Pada reaksi semacam ini produk reaksi yang terjadi akan bereaksi membentuk kembali pereaksi. Ketika reaksi berlangsung laju reaksi ke depan (ke

kanan), sedangkan laju reaksi sebaliknya kebelakang (ke kiri) bertambah, sebab konsentrasi pereaksi berkurang dan konsentrasi produk reaksi semakin bertambah.

Reaksi reversibel didefinisikan sebagai reaksi yang berjalan dua arah. Pada mekanisme ini terdapat enam buah konstanta laju kinetika yaitu, $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ dan k_{-3} . Mekanisme reaksi bertingkat reversibel mengikuti persamaan berikut:



Gambar 2.9 Mekanisme reaksi bertingkat reversibel untuk reaksi interesterifikasi [5].

dimana:

T = trigliserida;

D = digliserida;

M = monogliserida

A = alkohol/metil asetat;

B = biodiesel;

G = gliserol/triasetil gliserol

Disini D dan M sebagai zat intermediet karena ia bukan produk akhir. Dalam sintesis biodiesel, trigliserida (T) mengalami reaksi interesterifikasi menjadi digliserida (D), monogliserida (M) dan gliserol (G), dimana pada setiap tahap tersebut dihasilkan biodiesel (B). Parameter $k_1, k_2,$ dan k_3 merupakan konstanta laju reaksi untuk reaksi maju dan konsanta k_{-1}, k_{-2} dan k_{-3} merupakan kosntanta reaksi untuk reaksi balik.

Laju konsentrasi untuk setiap komponen diberikan sebagai berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T C_A + k_{-1} C_B C_D \quad (2.5)$$

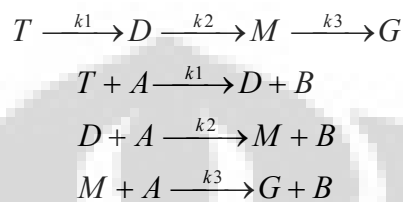
$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D - k_2 C_D C_A + k_{-2} C_B C_M \quad (2.6)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M - k_3 C_M C_A + k_{-3} C_B C_G \quad (2.7)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D + k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M + k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \quad (2.8)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \quad (2.9)$$

Reaksi irreversibel didefinisikan sebagai reaksi yang berjalan satu arah saja atau reaksi yang tidak dapat balik. Reaksi dimulai dengan reaktan awal kemudian menghasilkan zat intermediet atau produk akhir. Reaksi bertingkat dibawah ini dapat dipandang sebagai reaksi irreversibel yang berjalan secara berurutan.



Gambar 2.10 Mekanisme reaksi bertingkat irreversibel.

dimana:

T = trigliserida; D = digliserida; M = monogliserida
A = alkohol/metil asetat; B = biodiesel;
G = gliserol/triasetil gliserol

Pada kasus tersebut, D dan M sebagai zat intermediet karena ia bukanlah produk akhir. Dalam sintesis biodiesel, trigliserida (T) mengalami reaksi interesterifikasi menjadi digliserida (D), monogliserida (M) dan gliserol (G), dimana pada setiap tahap tersebut dihasilkan biodiesel (B). Parameter k_1 , k_2 , dan k_3 merupakan konstanta laju reaksi untuk reaksi transesterifikasi trigliserida, digliserida, dan monogliserida.

Pemodelan reaksi dengan mekanisme reaksi bertingkat didasari dengan basis asumsi sebagai berikut:

- Reaksi transesterifikasi berlangsung secara bertahap.
- Tiap tahapan reaksi dianggap berlangsung secara reversibel dan irreversibel.
- Alkohol/ metil asetat yang digunakan secara berlebih dan konsentrasi dalam sistem dianggap konstan.
- Kondisi pada awal reaksi diberikan adalah:
 $t = 0, C_T = C_{T0}, C_D = 0, C_M = 0.$

Laju masing-masing komponen untuk reaksi irreversibel dapat dituliskan dalam persamaan berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T - k_2 C_D \quad (2.11)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D - k_3 C_M \quad (2.12)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T + k_2 C_D + k_3 C_M \quad (2.13)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M \quad (2.14)$$

2.4.2. Kinetika Michaelis Menten

Kasus dari sebuah reaksi yang berkatalis enzim adalah saat hanya terdapat satu substrat tunggal saja, contohnya pada proses hidrolisis ester. Substrat dipengaruhi oleh gaya (dorongan) secara fisik yang diberikan enzim. Sifat kompleks ini kemudian mengarah terhadap terjadinya perubahan kimia, menghasilkan pembentukan produk dan pelepasan produk oleh enzim, dengan orde pertamanya tergantung terhadap konsentrasi enzim substrat yang kompleks. Secara sistematis reaksinya dituliskan sebagai berikut:



Gambar 2.11 Skema reaksi enzimatik dengan satu substrat

Notasi E dan S adalah enzim dan substrat, P merupakan produk, dan ES merupakan kompleks enzim-substrat. Pembentukan senyawa kompleks ES dari E dan S berlangsung dengan konstanta kecepatan k_1 . Kompleks ES kemudian mengalami 2 kemungkinan penguraian yaitu pertama kembali terurai menjadi E dan S dengan konstanta kecepatan k_2 atau melanjutkan reaksi dengan menghasilkan produk P dan E dengan konstanta kecepatan k_3 , dengan asumsi tidak ada P yang dapat diubah lagi menjadi S.

Pada akhirnya, laju reaksi $k_p C_{ES}$ dan dekomposisi $k_2 C_{ES}$ dari kompleks enzim-substrat akan setara dengan laju pembentukan $k_1 C_E C_S$ ^[17], sehingga:

$$k_1 C_E C_S = k_p C_{ES} + k_2 C_{ES} \quad (2.15)$$

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

$$C_{E, Total} = C_E + C_{ES} \quad (2.16)$$

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

Dengan mensubstitusikan hasil ini pada persamaan (2.15) diperoleh

$$k_1(C_{E, Total} - C_{ES})C_S = k_p C_{ES} + k_2 C_{ES} \quad (2.17)$$

Dengan pengaturan ulang diperoleh

$$C_{ES} = \frac{k_1 C_S C_{E, Total}}{k_p + k_2 + k_1 C_S} \quad (2.18)$$

Karena laju pembentukan produk, dituliskan sebagai v , adalah $k_p C_{ES}$ maka

$$v = k_p C_{ES} = \frac{k_1 k_p C_S C_{E, Total}}{k_2 + k_p + k_1 C_S} \quad (2.19)$$

$$v = \frac{k_p C_S C_{E, Total}}{\frac{k_2 + k_p}{k_1} + C_S} \quad (2.20)$$

atau
$$v = \frac{k_p C_S C_{E, Total}}{K_m + C_S} \quad (2.21)$$

Persamaan (2.21) dikenal sebagai persamaan *Michaelis-Menten* dan konstanta K_m , setara dengan $(k_2 + k_p)/k_1$, disebut konstanta *Michaelis Menten*.

Saat C_S jauh sangat kecil, nilainya dapat diabaikan sebagai penyebut dalam perbandingan dengan K_m , sehingga persamaan (2.21) menjadi

$$v = \frac{k_p C_S C_{E, Total}}{K_m} \quad (2.22)$$

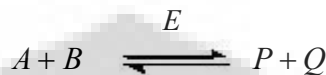
Sehingga reaksi akan mengikuti kinetika orde pertama terhadap konsentrasi substrat. Sebaliknya saat konsentrasi substrat jauh lebih besar dibandingkan K_m , $C_S \gg K_m$, maka:

$$v = k_p C_{E, Total} \quad (2.23)$$

dimana reaksi akan berjalan dengan kinetika reaksi orde nol. Enzim kemudian akan jenuh terhadap substrat, dan lebih jauh kenaikan konsentrasi substrat tidak akan berdampak lagi terhadap laju reaksi.

2.4.3 Kinetika Mekanisme Kompleks Terner Acak

Saat reaksi terjadi antara dua spesies substrat, persamaan laju secara *steady-state* menjadi lebih rumit dibandingkan dengan reaksi yang hanya melibatkan satu substrat. Sebagian besar reaksi biokimiawi melibatkan sedikitnya 2 substrat sehingga enzim yang terlibat tidak hanya mengubah 1 substrat, melainkan dapat mengkatalisis perubahan 2 substrat dan menghasilkan 2 produk [17].

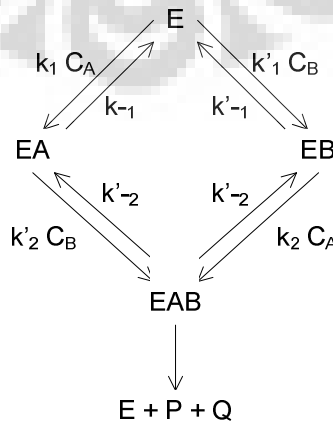


Gambar 2.12 Skema reaksi enzimatik dengan dua substrat

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

$$v = \frac{VC_A C_B}{K_{1A} K_{mB} + K_{mB} C_A + K_{mA} C_B + C_A C_B} \quad (2.24)$$

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



Gambar 2.13 Mekanisme kompleks terner acak

Jika konsentrasi B dipertahankan konstan, variasi v terhadap C_A menjadi mirip dengan bentuk Michaelis. Hal ini dapat diperlihatkan pada kondisi dimana B dalam kondisi yang berlebih. Karena itu jika C_B cukup besar maka dua suku pertama pada penyebut persamaan (2.21) dapat diabaikan, menghasilkan:

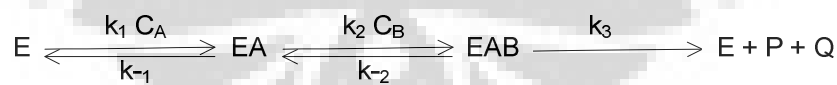
$$v = \frac{VC_A}{K_{mA} + C_A} \quad (2.25)$$

Persamaan (2.25) mirip dengan bentuk persamaan *Michaelis-Menten*. Dengan demikian K_{mA} merupakan konstanta Michaelis untuk substrat A dalam kondisi substrat B yang berlebih. Mirip dengan itu, jika A dalam kondisi yang berlebih maka:

$$v = \frac{VC_B}{K_{mB} + C_B} \quad (2.26)$$

2.4.4 Kinetika Mekanisme Kompleks Terner Teratur

Mekanisme lain yang dapat muncul adalah mekanisme kompleks terner yang teratur. Sebagai contoh, kompleks terner EAB dapat terbentuk dari kompleks biner EA dengan tambahan B, tetapi tidak dari kompleks EB dengan tambahan A. Pada mekanisme ini substrat harus terikat dengan urutan yang khusus dan teratur. Mekanisme ini memiliki bentuk persamaan laju yang sama dengan mekanisme sebelumnya, persamaan (2.21) tetapi memiliki perbedaan pada signifikansi setiap konstantanya.

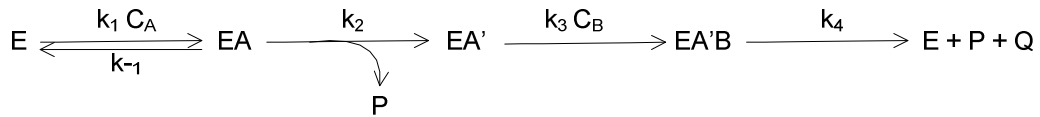


Gambar 2.14 Mekanisme kompleks terner teratur

2.4.5 Kinetika Mekanisme Ping Pong Bi Bi

Mekanisme yang mungkin terjadi untuk reaksi dengan dua substrat dan dua produk disebut sebagai mekanisme *Ping Pong Bi Bi*. Dalam mekanisme ini pertama kali substrat A akan berikatan dengan enzim untuk membentuk kompleks EA yang kemudian akan menghasilkan produk pertama reaksi yaitu P sebelum terjadi reaksi kembali dengan B. B kemudian bereaksi dengan kompleks EA' untuk membentuk produk kedua yaitu Q. Secara eksperimen, mekanisme ini

disebut sebagai mekanisme *Ping Pong Bi Bi*. "Bi" yang pertama mengindikasikan bahwa terdapat dua reaktan pada reaksi ini, dan "bi" yang kedua adalah untuk dua produk yang dihasilkan.



Gambar 2.15 Mekanisme *Ping Pong Bi Bi*

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

$$v = \frac{V C_A C_B}{K_{mB} C_A + K_{mA} C_B + C_A C_B} \quad (2.27)$$

Persamaan ini mirip dengan persamaan (2.24) dengan menghilangkan suku pertama pada penyebutnya.

2.5 Simulasi dan Fitting

Simulasi merupakan teknik atau cara penyelesaian persoalan melalui pengolahan data operasi sistem untuk memperoleh data output penyelidikan atau percobaan penelitian sebagai bahan solusi persoalan ataupun sebagai bahan masukan dalam rangka pengembangan dan perbaikan struktur dan operasi sistem ril. Simulasi dapat dirancang untuk menghasilkan output mengenai kemampuan dan kehandalan sistem serta karakteristik dan keadaan sistem sebagai masukan dalam rangka pengkajian pengembangan sistem dan optimasi hasil operasi sistem. Simulasi dapat diterapkan untuk menggantikan dan mewakili pelaksanaan penyelidikan dan percobaan penelitian ril yang dihadapkan dengan masalah ongkos yang mahal, resiko fatal, waktu yang terbatas dan sarana yang tidak memadai.

Kelebihan simulasi pada penyelesaian persoalan terletak pada pemodelan dan analisis yang disesuaikan dengan bentuk persoalan serta tujuan penyelesaian persoalan, terutama persoalan rumit yang tidak layak diselesaikan dengan menggunakan metode dan model analitik.

Simulasi berlangsung dalam bentuk pengolahan data operasi sistem imitasi. Simulasi pada umumnya berlangsung dalam bentuk rangkaian operasi dengan

iterasi kalkulasi dalam jumlah ulangan yang relatif besar sehingga simulasi layak dan efektif dilakukan dengan menggunakan komputer dan program simulasi. Dengan menggunakan program atau perangkat lunak aplikasi, simulasi berlangsung dalam waktu yang relatif singkat dengan presisi hasil pengolahan data yang relatif tinggi.

Model simulasi merupakan model yang formulanya diturunkan dengan serangkaian operasi. Pada penelitian ini model yang digunakan berbasis mekanisme reaksi bertingkat dan penyelesaian persoalan dengan menggunakan program Fortran.

Fitting model merupakan proses pemilihan parameter (konstanta/koeffisien) yang dapat menghasilkan nilai-nilai ramalan yang paling mendekati dari nilai-nilai sesungguhnya. Pada penelitian ini kita melakukan fitting kurva yaitu dengan cara mencocokkan model yang telah dibuat dengan data kinetika dari penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Fitting kurva dilakukan untuk mencari nilai dari konstanta laju reaksi dari masing-masing persamaan yang telah dibuat.

2.6 STATE OF THE ART

2.6.1 Riset Rute Non Alkohol

Sintesis biodiesel melalui rute alkohol masih menyisakan masalah dengan sulitnya pemurnian produk (dengan katalis alkali) serta terdeaktivasinya enzim sehingga produk biodiesel yang dihasilkan semakin menurun. Dewasa ini, dikembangkan rute baru yaitu rute non alkohol menggunakan enzim sebagai katalis dengan cara mengganti alkohol dengan pendonor alkil lainnya yaitu metil ester. Penelitian sintesis biodiesel melalui rute non alkohol telah dilakukan oleh kelompok penelitian dari Cina dengan hasil 2 hasil publikasi internasional. Penelitian yang dilakukan yaitu reaksi interesterifikasi antara minyak kedelai dengan metil asetat menggunakan *Candida antarctica* lipase. Du *et al.* ^[3], melakukan studi komparasi antara rute alkohol dan non alkohol, dimana dalam laporannya Du mereaksikan 9,65 g minyak kedelai, 30 % *Novozym 435* pada suhu 40 °C menghasilkan yield biodiesel sebesar 92%.

Sementara itu Xu *et al.* ^[5], melakukan studi dan penelitian tentang persamaan model kinetika sederhana untuk reaksi interesterifikasi menggunakan biokatalis *Candida antarctica* lipase (Novozym 435) dengan substrat trigliserida dengan metil asetat sebagai pendonor alkil untuk memproduksi biodiesel.

Penelitian tentang reaksi transesterifikasi dari penggantian etanol yang dilakukan oleh Bhagwat ^[18], dengan menggunakan katalis lipase. Dari penelitian tersebut juga dilakukan studi tentang model kinetika dan molecular dari reaksi transesterifikasi etil asetat dan etanol yang diganti dengan *Porcine pancreatic* lipase (PPL) dan *Candida cylindracea* lipase. Dan disamping itu juga pada penelitian ini dilakukan studi tentang kinetika model dari inhibisi kompetitif dari suatu produk.

Selain menggunakan metil asetat, ada juga peneliti yang menggunakan etil asetat sebagai pendonor alkil. Penelitian ini dilakukan oleh peneliti dari India dan Korea Selatan. Peneliti dari India oleh Kumar ^[19] melakukan penelitian tentang reaksi interesterifikasi antara *Jatropha curcas* (jatropha), *Pongamia pinnata* (karanj) dan *Helianthus annus* (sunflower) dengan menggunakan biokatalis Novozym-435. Maksimum yield metil ester yang didapat 91,3%, 90% dan 92,7% dengan rasio mol etil asetat/ minyak 11:1 reaksi selama 12 jam pada suhu 50 °C. Sedangkan riset grup dari Korea Selatan oleh Kim ^[20], melakukan reaksi interesterifikasi antara minyak kedelai dengan etil asetat menggunakan *Candida antarctica* lipase sebagai katalis dengan melakukan variasi temperatur dari 40 °C sampai 70 °C dengan variasi rasio mol asetat/minyak dari 1:3 sampai 1:12. Dari penelitian ini didapatkan hasil yield terbesar yaitu 92 % pada rasio etil asetat/minyak 1:12 pada suhu 40 °C.

Sintesis biodiesel secara kontinyu dilakukan oleh peneliti asal Malaysia, Fatimah melakukan sintesis biodiesel secara kontinyu di dalam reaktor *packed bed* dengan menggunakan Novozyme 435 melau rute alkohol. Penelitian tersebut dilakukan dengan memvariasikan laju alir dan tinggi *bed*. Yield metil ester yang didapatkan berkisar antara 68,5% sampai dengan 80% dengan rasio mol minyak /metanol 1 : 4 pada suhu 40 °C ^[21].

Penelitian sintesis biodiesel rute non alkohol di Indonesia telah dilakukan. Heri Hermansyah melakukan pengembangan rute sintesis biodiesel non alkohol

menggunakan biokatalis lipase ^[7,8]. Pada laporannya Heri Hermansyah *et al* melakukan sintesa biodiesel dengan mengganti metanol yang biasa digunakan dalam sintesa biodiesel dengan metil asetat sebagai alkil dan lipase sebagai biokatalis. Penggantian alkil dengan metil asetat diharapkan dapat mengatasi kelemahan sintesa biodiesel rute non alkohol seperti kesulitan dalam pemisahan gliserol.

Heri Hermansyah melakukan penelitian sintesis biodiesel dari minyak kelapa sawit melalui rute non-alkohol untuk mengetahui konsentrasi biodiesel (mol/L) yang terbentuk dari reaktan alkil asetat menggunakan biokatalis *Candida rugosa* dalam bentuk tersuspensi, *Candida rugosa* lipase terimmobilisasi metode adsorpsi, dan *Candida antartica* lipase terimmobilisasi dalam bentuk sol-gel (Novozym 435). Penelitian tersebut menyelidiki pengaruh biokatalis terhadap konsentrasi biodiesel yang dihasilkan. Reaksi dilakukan dalam reaktor *batch* dan analisa sampel menggunakan HPLC. Selanjutnya dilakukan pemodelan secara sederhana terhadap laju konsentrasi biodiesel yang terbentuk menggunakan persamaan *Michaelis-Menten*.

Penelitian mengenai sintesis biodiesel rute non alkohol dengan menggunakan substrat yang berasal dari minyak sawit bekas (jelantah), juga telah dilakukan oleh Heri Hermansyah ^[10,11]. Penelitian tersebut menggunakan *Candida rugosa* lipase dan *Porcine pancreatic* lipase dalam bentuk tersuspensi dan terimmobilisasi metode adsorpsi. Untuk *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi diketahui sebesar 89,38% asam lemak dari trigliserida minyak kelapa sawit bekas pakai berhasil dikonversi menjadi biodiesel pada kondisi konsentrasi biokatalis sebesar 4% wt substrat, dengan rasio mol minyak : metil asetat = 1 : 12 selama 50 jam reaksi.

Sedangkan dengan menggunakan biokatalis *Porcine pancreatic* lipase dalam bentuk tersuspensi, hasil penelitian menunjukkan bahwa 62,78 % asam lemak dari trigliserida minyak kelapa sawit bekas pakai berhasil dikonversi menjadi biodiesel pada kondisi konsentrasi biokatalis sebesar 4% wt substrat, dengan rasio mol minyak : metil asetat = 1 : 12 selama 50 jam reaksi.

2.6.2 Pemodelan Kinetika Biodiesel

Ada beberapa penelitian mengenai pemodelan kinetika reaksi untuk produksi biodiesel. Pada Tabel 2.3 dapat terlihat hasil pemetaan kinetika sintesis biodiesel yang telah dilakukan, dimana untuk mekanisme reaksi bertingkat irreversibel melalui rute alkohol non enzimatis, penelitian tersebut antara lain dilakukan oleh Disakou^[22], Karmee^[23], Kusdiana^[24], dan Ognjanovic^[40]. Untuk reaksi bertingkat reversibel dengan rute alkohol non enzimatis, penelitian mengenai kinetika model dilakukan oleh Vicente^[25,26], Nouredini^[27], Colucci^[28], Darnoko^[29], Karmee^[23] dan yang terbaru pada tahun 2010 oleh Pisarello^[41]. Untuk model *Michaelis Menten* melalui rute alkohol secara enzimatis dan mempertimbangkan faktor inhibisi, penelitian dilakukan oleh Bhagwat^[18], dan Torres^[39], sedangkan dengan tidak memperhitungkan adanya faktor inhibisi penelitian dilakukan oleh Zeng^[38]. Untuk mekanisme *Ping Pong Bi Bi* melalui rute alkohol dan mempertimbangkan adanya faktor inhibisi penelitian dilakukan oleh Dossat^[30], Al-Zuhair^[31,36], Cheirsilp^[32] dan Mendes^[33].

Vicente^[25] melakukan penelitian dengan hasil publikasi kinetika methanolysis dari minyak *Brassica carinata*. Eksperimen ini menggunakan *potassium hidroksida* sebagai katalis dengan perbandingan molar metanol dengan minyak = 6 : 1 dan temperatur reaksi 25⁰, 35⁰, 45⁰, 55⁰ dan 65⁰C konsentrasi katalis = 1% wt dan kecepatan impeller 600 rpm. Selain itu, Vicente^[26] juga melakukan penelitian dengan hasil publikasi, kinetika methanolysis dari bunga matahari. Eksperimen ini dilakukan dengan konsentrasi katalis 1 % wt pada temperatur 25⁰ dan 65⁰C serta kecepatan putaran 300 rpm dan 600 rpm. Nouredini^[27] melakukan riset kinetika transesterifikasi dari minyak kedelai. Eksperimen ini dilakukan antara minyak kedelai dengan metanol dengan perbandingan mol = 6 : 1 dan temperatur reaksi 30-70⁰C dengan menggunakan konsentrasi katalis 0,20 % wt.

Colucci^[28] melakukan penelitian dengan hasil publikasi biodiesel dari reaksi transesterifikasi alkali dari minyak kedelai menggunakan pencampuran ultrasonic. Eksperimen ini dilakukan dengan perbandingan molar metanol : minyak = 6 : 1 dan temperatur 25⁰, 40⁰ dan 60⁰C. Darnoko^[29] melakukan riset dengan hasil publikasi kinetika transesterifikasi minyak sawit di dalam reaktor *batch*.

Eksperimen ini dilakukan antara minyak sawit dengan metanol dengan perbandingan mol = 6 :1 dan temperatur reaksi selama 50⁰C dengan menggunakan katalis 1% KOH. Karmee [23] melakukan study kinetika transesterifikasi katalis basa dari monogliserida dari minyak *Pongamia*. Eksperimen ini menggunakan rasio molar minyak dengan metanol = 1 : 10 dengan temperatur 30⁰, 45⁰, 55⁰ dan 60⁰ C dengan katalis KOH. Dari penelitian-penelitian tersebut dilakukan pemodelan kinetika reaksi.

Pada sintesis biodiesel dengan model kinetika *Michaelis Menten* digunakan oleh Bhagwat [18] dan Zeng [38]. Perbedaan dari kedua model yang disusun oleh peneliti tersebut adalah pada mekanisme inhibisi. Bhagwat menyusun model *Michaelis-Menten* dengan kombinasi inhibisi produk dan model *Michaelis-Menten* dengan kombinasi inhibisi substrat. Zeng menurunkan model tersebut tanpa memasukkan adanya faktor inhibisi.

Baru-baru ini beberapa penelitian mengenai kinetika biodiesel juga dilakukan oleh beberapa peneliti, antara lain: Ognjanovic^[40] melakukan pemodelan untuk menghitung lama inaktivasi enzim dengan mekanisme orde satu pada sintesis biodiesel enzimatis dengan substrat metil asetat. Selain itu. Ognjanovic juga membandingkan hasil pemodelan pada substrat alkohol, seperti metanol, 2-propanol dan butanol^[40]. Penelitian yang terbaru dilakukan oleh Pisarello^[42] melakukan esterifikasi *free fatty acids* (FFA) dalam minyak bunga matahari, minyak kelapa dan FFA terkonsentrasi dengan etanol, metanol and etanol 96%, menggunakan katalis asam homogen untuk menghasilkan biodiesel dimana reaksi esterifikasi reversibel menerangkan jalannya reaksi

Jocelia S. Mendes^[33] melakukan penelitian dengan menggunakan mekanisme *Ping Pong Bi Bi*. Dengan hasil publikasi *Simulation of process interesterification in fluidized bed bioreactor for production of biodiesel*. Pada riset ini diselidiki produksi biodiesel menggunakan lipase dan model kinetika sederhana berdasarkan *Ping Pong Bi Bi* dengan mekanisme inhibisi kompetitif substrat dilakukan untuk menggambarkan kinetika reaksi dari transesterifikasi.

Di Indonesia kinetika pemodelan sintesis biodiesel belum banyak dilakukan oleh para peneliti. Penelitian kinetika sintesis biodiesel rute non alkohol di Indonesia telah dilakukan oleh Heri Hermansyah^[37] disertai dengan pemodelan

kinetika. Pemodelan dilakukan menggunakan metode kinetika dengan mekanisme *Ping Pong Bi Bi* dengan faktor inhibisi.

Pada penelitian ini, kinetika dari reaksi interesterifikasi trigliserida dengan menggunakan metil asetat dan berbagai enzim dipelajari, yaitu *Candida antarctica* lipase, *Candida rugosa* lipase dan *Porcine pancreatic* lipase. Model yang dibuat berdasarkan mekanisme *Ping Pong Bi bi*. Model yang dibuat tersebut divalidasi dengan menggunakan data penelitian yang telah dilakukan sebelumnya. Hasil model dapat menggambarkan interesterifikasi dari reaktan dan produk, hasil penelitian berupa konstanta laju reaksi dari setiap reaksi.

Berikut disajikan tabel pemetaan kinetika reaksi sintesis biodiesel rute non-alkohol.

Tabel 2.3 Pemetaan Kinetika Sintesis Biodiesel yang telah dilakukan

| MEKANISME KINETIKA SINTESIS BIODIESEL | | Rute Alkohol | | Rute Non Alkohol | |
|--|--------------|--|---|------------------|-----------------------------------|
| | | Non Enzim | Enzim | Non Enzim | Enzim |
| Ping Pong Bi Bi | Non ihhibisi | | | | |
| | Inhibisi | Produk | | | Hermansyah (2009) ^[37] |
| | | Substrat | Dossat (2002) ^[30] Al-Zuhair (2006) ^[31] Al-Zuhair (2005) ^[36] Al-Zuhair (2009) ^[41] Cheirsilp (2008) ^[32] Joselia S. Mendes (2009) ^[33] | | |
| Michaelis Menten | Non inhibisi | | Zeng (2009) ^[38] | | |
| | Inhibisi | Produk | Bhagwat (2004) ^[18] Torres (2004) ^[39] | | |
| | | Substrat | Baghwat (2004) ^[18] | | |
| Reaksi Bertingkat | Irreversibel | Diasakou (1997) ^[22] Kusdiana (1999) ^[24] Karmee (2004) ^[23] Ognjanovic (2009) ^[40] Pisarello (2010) ^[42] | | | Penelitian ini |
| | Reversibel | Noureddini (1997) ^[27] Darnoko (2000) ^[29] Karmee (2004) ^[23] Colucci (2005) ^[28] Vicente (2005) ^[25] Vicente (2006) ^[26] | | | Penelitian ini |

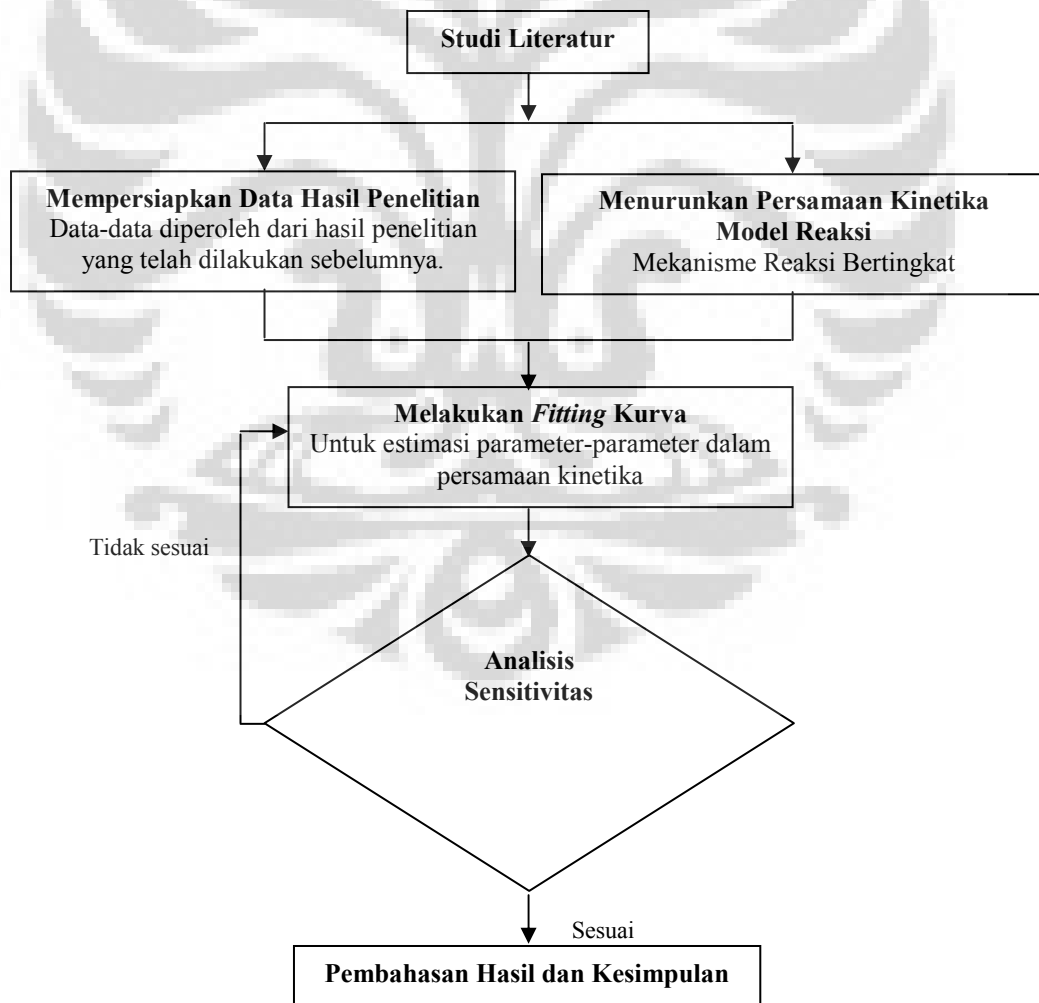
BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Dalam bab ini akan dibahas prosedur penelitian, yang meliputi persiapan penelitian, pelaksanaan penelitian dan pengolahan data hasil penelitian melalui simulasi menggunakan program *Fortran*. Selain itu, juga akan dibahas mengenai model reaksi yang digunakan berupa pemodelan kinetika reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel serta penurunan model reaksi tersebut.

3.1 DIAGRAM ALIR PENELITIAN

Penelitian yang akan kita lakukan merupakan rangkaian penelitian pemodelan. Pekerjaan utama dalam riset ini, pada dasarnya seperti yang terlihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

Pada penelitian ini terdapat beberapa prosedur penting yang harus dilakukan, yaitu:

1. Studi literatur dengan melakukan summary untuk mekanisme kinetika reaksi bertingkat reversibel dan irreversibel.

Mencari dan mengumpulkan literatur (*screening paper*) yang dibutuhkan untuk melengkapi proses penelitian. Studi literatur dilakukan dengan menelaah literatur-literatur yang terdapat di jurnal (nasional dan internasional), buku, internet dan lain-lain. Fasilitas perpustakaan di Universitas Indonesia, Fakultas Teknik dan Departemen Kimia serta akses jurnal online yang akan digunakan untuk mendukung pengumpulan literatur-literatur yang dibutuhkan.

2. Mempersiapkan data hasil sintesis biodiesel.

Data-data yang diperoleh merupakan data-data yang dihasilkan dari penelitian transesterifikasi yang telah dilakukan oleh peneliti lain dan dipublikasikan di dalam jurnal. Data-data tersebut antara lain berupa data hasil penelitian dari Septian Marno (*Interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metil asetat menggunakan biokatalis untuk memproduksi biodiesel*), Muhammad Ekky Rizkiyadi (*Reaksi interesterifikasi minyak jelantah dengan metil asetat menggunakan biokatalis *Candida rugosa* lipase untuk memproduksi biodiesel*) dan Risan Aji Surendro (*Reaksi interesterifikasi minyak jelantah dengan metil asetat menggunakan biokatalis *Porcine pancreatic lipase* untuk memproduksi biodiesel*) serta data penelitian dari Xu (*Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor*).

3. Pemodelan reaksi berdasarkan mekanisme reaksi bertingkat.

Model kinetika yang digunakan adalah model kinetika reaksi bertingkat secara reversibel dan irreversibel. Pengolahan secara matematis dilakukan terhadap persamaan kinetika tersebut sehingga diperoleh persamaan analitis yang dapat digunakan untuk memodelkan reaksi transesterifikasi.

4. Melakukan fitting kurva.

Mengaplikasikan model terhadap data kinetika hasil eksperimen untuk mendapatkan konstanta kinetika dengan melakukan fitting kurva. Estimasi parameter kinetika dilakukan secara simultan menggunakan program *Fortran*.

5. Melakukan analisa sensitivitas.

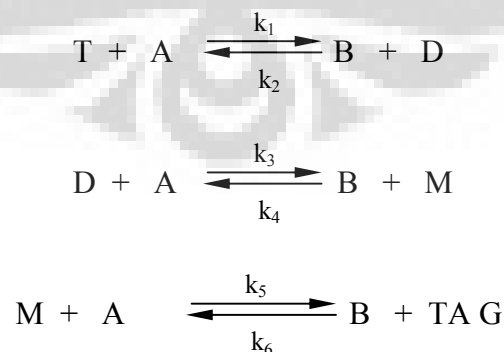
Analisa sensitivitas terhadap parameter-parameter yang diperoleh dari *fitting* antara hasil perhitungan dan hasil eksperimen dilakukan untuk menilai kecocokkan dari model yang diusulkan.

6. Pembahasan hasil penelitian dan pembuatan kesimpulan

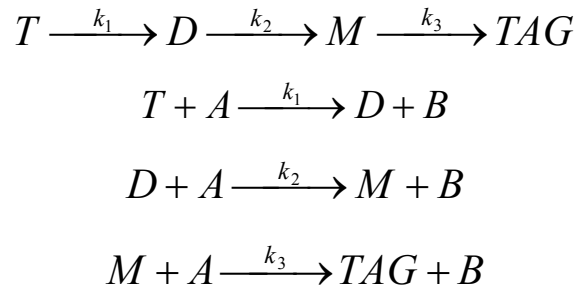
3.2 MODEL REAKSI BERTINGKAT

Pemodelan dilakukan dengan mekanisme reaksi bertingkat secara reversibel dan irreversibel. Gambar 3.2 dan 3.3 menunjukkan mekanisme kinetika reaksi kimia bertingkat secara reversibel dan irreversibel dari reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan metil asetat. Notasi T, D, M, TAG, A, dan B secara berturut – turut menunjukkan *trigliserida*, *monoasetil-digliserida*, *diasetil-monogliserida*, *triacetil-gliserol*, *metil asetat* dan biodiesel.

Trigliserida sebagai substrat awal akan bereaksi dengan metil asetat menghasilkan *monoasetil-digliserida*, yang kemudian secara bertahap bereaksi menjadi *diasetil-monogliserida*, dan triasetil-gliserol. Biodiesel sebagai produk utama terbentuk pada setiap tahap ini. Parameter k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 , dan k_{-3} merupakan konstanta laju reaksi pembentukan dan penguraian dari trigliserida, *monoasetil-digliserida*, dan *diasetil-monogliserida* untuk reaksi reversibel sedangkan untuk reaksi irreversibel terdapat tiga konstanta laju reaksi, yaitu k_1 , k_2 dan k_3 .



Gambar 3. 2 Skema reaksi dengan mekanisme reaksi bertingkat secara reversibel



Gambar 3. 3 Mekanisme reaksi bertingkat irreversibel dengan tiga tahapan

Turunan persamaan konsentrasi tiap-tiap komponen terhadap waktu untuk reaksi bertingkat reversibel, dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T C_A + k_{-1} C_B C_D \quad (3.1)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D - k_2 C_D C_A + k_{-2} C_B C_M \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M - k_3 C_M C_A + k_{-3} C_B C_G \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D + k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M + k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \quad (3.5)$$

Turunan persamaan untuk reaksi bertingkat irreversibel dapat dituliskan berikut ini:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T \quad (3.6)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_T - k_2 C_D \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_D - k_3 C_M \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T + k_2 C_D + k_3 C_M \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M \quad (3.10)$$

Pemodelan reaksi melalui mekanisme kinetika reaksi bertingkat secara reversibel dan irreversibel diformulasikan dengan basis asumsi sebagai berikut:

1. Reaksi transesterifikasi berlangsung secara bertahap dengan urutan seperti yang terlihat pada gambar 3.2 dan 3.3.
2. Metil asetat digunakan secara berlebih dan konsentrasinya dalam sistem dianggap konstan.
3. Kondisi pada awal reaksi diberikan sebagai berikut:

$$t = 0, C_T = C_{T0}, C_D = 0 \text{ dan } C_M = 0.$$

3.3 DATA EKSPERIMEN

Data – data eksperimen yang akan digunakan antara lain hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Septian Marno ^[9], M. Ekky Rizkiyadi ^[10], Risan Aji Surendro ^[11] dan Xu *et al.* ^[5]. Rincian data eksperimen dari masing – masing penelitian adalah sebagai berikut:

Tabel 3.1 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Sawit.

| t (jam) | C _T (mol/Lt) | C _D (mol/Lt) | C _M (mol/Lt) | C _B (mol/Lt) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 1.6400000 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| 0.5 | 1.5215000 | 0.1169500 | 0.0007900 | 0.1208100 |
| 2 | 1.2149400 | 0.4025700 | 0.0039600 | 0.4660700 |
| 6 | 0.6667700 | 0.8163100 | 0.0086500 | 1.2784000 |
| 12 | 0.2710900 | 0.9287000 | 0.0100100 | 2.2393200 |
| 20 | 0.0816500 | 0.7602800 | 0.0082500 | 3.1462500 |
| 30 | 0.0182200 | 0.4974600 | 0.0054100 | 3.8650200 |
| 50 | 0.0009100 | 0.1835700 | 0.0020000 | 4.5475600 |

Eksperimen ini dilakukan antara 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 biokatalis berupa enzim lipase bebas dari *Candida rugosa*. Konsentrasi *free* enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak sawit dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.2 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase Terimmobilisasi Metode Adsorpsi Menggunakan Substrat Minyak Sawit.

| t (jam) | C _T (mol/Lt) | C _D (mol/Lt) | C _M (mol/Lt) | C _B (mol/Lt) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 1.6400000 | 0.0000000 | 0.0001700 | 0.2000000 |
| 0.5 | 1.2600000 | 0.0900000 | 0.0002100 | 1.2200000 |
| 2 | 0.8500000 | 0.4400000 | 0.0003100 | 1.8400000 |
| 6 | 0.4500000 | 0.6700000 | 0.0003700 | 2.6600000 |
| 12 | 0.2500000 | 0.7900000 | 0.0003800 | 3.1500000 |
| 20 | 0.1800000 | 0.5100000 | 0.0003100 | 3.6400000 |
| 30 | 0.1700000 | 0.3000000 | 0.0002200 | 3.8500000 |
| 50 | 0.1700000 | 0.0900000 | 0.0001500 | 3.9800000 |

Eksperimen ini dilakukan antara 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 biokatalis berupa enzim lipase yang terimmobilisasi dengan metode adsorpsi. Konsentrasi enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak sawit dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.3 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida antartica* Lipase (Novozym 435) Terimmobilisasi pada *Acrylic Resin* dalam Bentuk Sol-Gel Menggunakan Substrat Minyak Sawit.

| t (jam) | C _T (mol/Lt) | C _D (mol/Lt) | C _M (mol/Lt) | C _B (mol/Lt) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 8.0070000 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| 0.5 | 7.4037000 | 0.6005000 | 0.0027000 | 0.6060000 |
| 2 | 5.8532000 | 2.1139000 | 0.0381000 | 2.1953000 |
| 6 | 3.1279000 | 4.5895000 | 0.2524000 | 5.2060000 |
| 12 | 1.2219000 | 5.9174000 | 0.6518000 | 7.8687000 |
| 20 | 0.3489000 | 5.9338000 | 1.0520000 | 10.054600 |
| 30 | 0.0728000 | 5.2135000 | 1.2713000 | 12.104200 |
| 50 | 0.0032000 | 3.7057000 | 1.1890000 | 15.017000 |

Eksperimen ini dilakukan antara 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 biokatalis berupa Novozym 435. Konsentrasi enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak sawit dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.4 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah.

| t (jam) | C _T (mol/Lt) | C _D (mol/Lt) | C _M (mol/Lt) | C _B (mol/Lt) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 2.0494214 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| 1 | 1.7906121 | 0.2564420 | 0.0017856 | 0.2617583 |
| 2 | 1.1942968 | 0.8224075 | 0.0126843 | 0.9078746 |
| 6 | 0.4055778 | 1.4373616 | 0.0278734 | 2.0289343 |
| 12 | 0.0802633 | 1.4425849 | 0.0291514 | 2.9931530 |
| 20 | 0.0092564 | 1.1403509 | 0.0232391 | 3.8165542 |
| 30 | 0.0006221 | 0.8023295 | 0.0163718 | 4.5253671 |
| 50 | 0.0000028 | 0.3908819 | 0.0079772 | 5.4953275 |

Eksperimen ini dilakukan antara minyak jelantah dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml), waktu reaksi 50 jam dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah biokatalis berupa enzim *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi. Konsentrasi *free* enzim yang digunakan adalah 4%wt dari substrat campuran minyak jalantah dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.5 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase Terimmobilisasi Metode Adsorpsi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah.

| t (jam) | C _T (mol/Lt) | C _D (mol/Lt) | C _M (mol/Lt) | C _B (mol/Lt) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 2.0494214 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| 0.5 | 1.5039355 | 0.1935466 | 0.0033167 | 1.3134409 |
| 2 | 0.9562120 | 0.3360204 | 0.0098487 | 2.4058764 |
| 6 | 0.5568442 | 0.6650106 | 0.0241812 | 3.0116639 |
| 12 | 0.2751487 | 0.8103341 | 0.0290188 | 3.4830096 |
| 20 | 0.1954023 | 0.6256252 | 0.0224985 | 3.9840301 |
| 30 | 0.1729492 | 0.3846858 | 0.0188188 | 4.3531059 |
| 50 | 0.1611658 | 0.2497821 | 0.0103013 | 4.9527620 |

Eksperimen ini dilakukan antara minyak jelantah dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml), waktu reaksi 50 jam dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah biokatalis berupa enzim *Candida rugosa* lipase terimmobilisasi dengan metode adsorpsi. Konsentrasi *free* enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak jalantah dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.6 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Porcine pancreatic* Lipase dalam Bentuk Tersuspensi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah.

| t (jam) | C _T (mol/Lt) | C _D (mol/Lt) | C _M (mol/Lt) | C _B (mol/Lt) |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 2.0494000 | 0.2426000 | 0.0011000 | 0.0128000 |
| 0.5 | 1.6842000 | 0.4563000 | 0.0220000 | 0.2579000 |
| 2 | 1.2215000 | 0.8320000 | 0.0056000 | 0.9784000 |
| 6 | 0.6209000 | 1.4679000 | 0.0274000 | 1.6996000 |
| 12 | 0.2170000 | 1.6958000 | 0.0445800 | 2.3560000 |
| 20 | 0.1030000 | 1.5983000 | 0.0458900 | 2.8565000 |
| 30 | 0.0534000 | 1.4804000 | 0.0413450 | 2.2898000 |
| 50 | 0.0172500 | 1.1872000 | 0.0332000 | 3.8601000 |

Eksperimen ini dilakukan antara minyak jelantah dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml), waktu reaksi 50 jam dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah biokatalis berupa enzim *Porcine pancreatic* lipase dalam bentuk tersuspensi. Konsentrasi *free* enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak jalantah dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.7 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Porcine pancreatic* Lipase Terimmobilisasi Metode Adsorpsi Menggunakan Substrat Minyak Jelantah.

| t (jam) | C_T (mol/Lt) | C_D (mol/Lt) | C_M (mol/Lt) | C_B (mol/Lt) |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 2.0494000 | 0.2426000 | 0.0011000 | 0.0128000 |
| 0.5 | 1.8762000 | 0.3376000 | 0.0019000 | 0.2828000 |
| 2 | 1.5012000 | 0.6415000 | 0.0051600 | 0.3980000 |
| 6 | 0.9104000 | 0.9966000 | 0.0104000 | 1.1935200 |
| 12 | 0.4468000 | 0.4628000 | 0.0155000 | 1.9043600 |
| 20 | 0.1945000 | 1.5892000 | 0.0181000 | 2.4065000 |
| 30 | 0.1164000 | 1.5535000 | 0.0167000 | 2.8140500 |
| 50 | 0.0851000 | 1.38327000 | 0.0145000 | 3.2747000 |

Eksperimen ini dilakukan antara minyak jelantah dan metil asetat dengan perbandingan mol 1:12 dalam reaktor *batch* (labu erlenmeyer 25 ml), waktu reaksi 50 jam dan temperatur reaksi 37 °C. Katalis yang digunakan adalah biokatalis *Porcine pancreatic* lipase terimmobilisasi dengan metode adsorpsi. Konsentrasi *free* enzim yang digunakan adalah 4% wt dari substrat campuran minyak jalantah dan metil asetat (g enzim/g larutan).

Tabel 3.1 Data Hasil Sintesis Biodiesel Rute Non – Alkohol Menggunakan Biokatalis *Candida antartica* Lipase (Novozym 435) Menggunakan Substrat Minyak Kedelai.

| t (jam) | C_T (mol/Lt) | C_D (mol/Lt) | C_M (mol/Lt) | C_B (mol/Lt) |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | 0.5600000 | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| 6 | 0.2000000 | 0.0600000 | 0.0700000 | 0.6000000 |
| 12 | 0.0600000 | 0.0400000 | 0.0900000 | 1.0000000 |
| 24 | 0.0300000 | 0.0200000 | 0.1000000 | 1.2500000 |
| 32 | 0.0200000 | 0.0200000 | 0.1000000 | 1.2800000 |
| 40 | 0.0200000 | 0.0200000 | 0.1000000 | 1.2900000 |
| 48 | 0.0100000 | 0.0200000 | 0.1000000 | 1.3300000 |

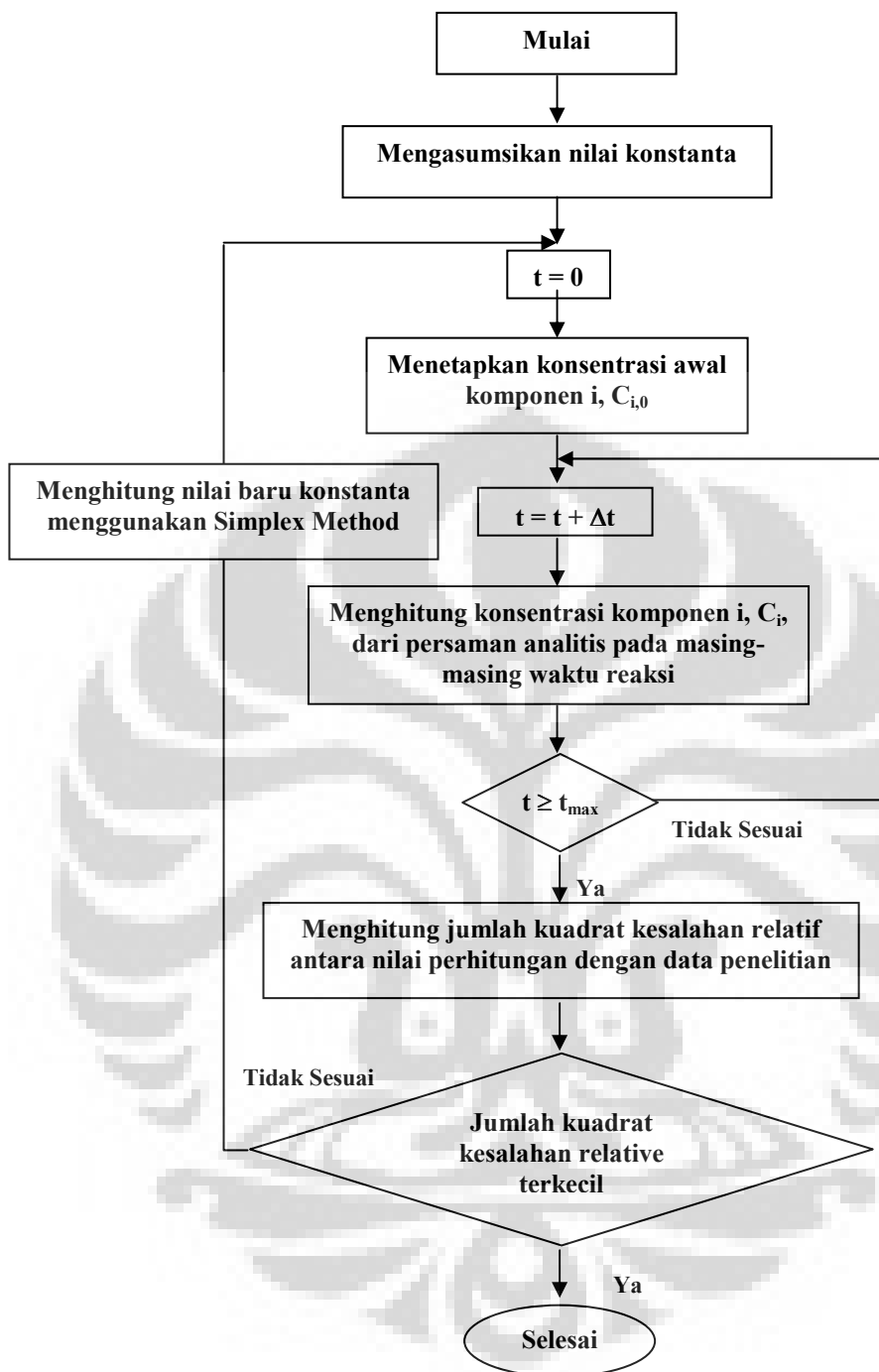
Eksperimen ini dilakukan antara minyak kedelai dengan metil asetat (masing – masing 5 gram) dibantu oleh 0,5 gram katalis Novozym 435 (enzim) pada suhu 40 °C dan osilasi 150 kali/menit.

3.4 ESTIMASI PARAMETER KINETIKA

Data – data penelitian yang diperoleh diolah menggunakan program *Fortran* untuk dilakukan fitting kurva dengan menggunakan persamaan model kinetika dalam rangka mencari parameter-parameter kinetika yang tidak diketahui dari reaksi sintesis biodiesel. Pada reaksi bertingkat reversibel terdapat 6 konstanta kinetika yang tidak diketahui, yaitu k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 dan k_{-3} sedangkan pada reaksi bertingkat irreversibel terdapat 3 konstanta kinetika yang tidak diketahui yaitu k_1 , k_2 dan k_3 .

Prosedur fitting untuk pengolahan data penelitian dengan menggunakan *Fortran*, pada dasarnya ialah seperti yang terlihat pada Gambar 3.4. Prosedur fitting tersebut diawali dengan menetapkan nilai konstanta secara sembarang, selanjutnya memasukkan data-data awal berupa waktu reaksi, konsentrasi enzim dan komponen trigliserida awal dalam program *Fortran*, kemudian gunakan persamaan [3.1] - [3.5] untuk reaksi reversibel dan persamaan [3.6] – [3.10] untuk reaksi irreversibel, lalu dilakukan penghitungan konsentrasi masing-masing komponen (trigliserida, *monoacetil digliserida*, *diacetil monogliserida* dan biodiesel) dari mulai awal reaksi ($t=0$) hingga akhir reaksi dengan rentang waktu, $h = 0,1$. Nilai konstanta tersebut akan diolah secara numeris menggunakan metode *Runge-Kutta* pada program *Fortran*.

Hasil fitting terbaik dari nilai konstanta ditentukan menggunakan metode *simplex* dengan meminimalkan jumlah kuadrat kesalahan relatif antara data hasil perhitungan dengan data hasil penelitian untuk konsentrasi trigliserida, *monoacetil diglycerida*, *diacetil monoglycerida* dan biodiesel.



Gambar 3.4 Flowchart prosedur perhitungan konstanta pemodelan untuk mekanisme reaksi bertingkat.

3.5 ANALISIS SENSITIVITAS

Pada tahap ini, parameter – parameter yang telah terestimasi selanjutnya diuji sensitivitasnya. Tujuan analisis sensitivitas adalah untuk menilai *reliability* dari parameter kinetik yang didapatkan. Uji sensitivitas ini dapat melihat

kelayakan terhadap konstanta - konstanta yang diperoleh melalui *fitting* antara hasil perhitungan dengan hasil eksperimen. 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* (S) dari ketiga nilai konstanta tersebut. Sehingga dapat diketahui bahwa nilai konstanta yang diperoleh adalah nilai yang tepat karena memiliki nilai S paling kecil.

Sum square relative error (jumlah kuadrat error relatif) merupakan suatu metode yang digunakan dalam menganalisis kesalahan relatif yang dihasilkan dari perhitungan terhadap hasil eksperimen. Persamaan untuk perhitungan jumlah kuadrat error relatif diberikan oleh persamaan berikut:

$$S = \sum_{t=0}^{t=n} \left(\frac{C_{t,perhitungan} - C_{t,eksperimen}}{(C_{t,perhitungan} + C_{t,eksperimen})/2} \right)^2 \quad (3.11)$$

Hasil analisis sensitivitas ini selanjutnya akan menjadi bahan untuk dapat mengetahui seberapa besar pengaruh perubahan nilai parameter kinetik yang diperoleh terhadap perubahan profil konsentrasi zat-zat yang terlibat dalam sintesis biodiesel. Sehingga dapat disimpulkan apakah kinetika model telah cukup baik atau belum dalam memodelkan reaksi interesterifikasi sintesis biodiesel.

Perubahan ini selanjutnya dapat terlihat dari nilai deviasi yang dihasilkan. Deviasi atau simpangan baku merupakan ukuran penyebaran yang paling sering digunakan. Singkatnya, ia mengukur bagaimana nilai-nilai data tersebar.

Tujuan deviasi dari percobaan ini adalah untuk menunjukkan bagaimana kecenderungan nilai % error (penyimpangan) yang dihasilkan dari perubahan yang terjadi. Suatu data (konstanta) dikatakan sensitif bila memiliki % error yang besar setelah nilai konstanta tersebut di ubah sebesar 50% lebih rendah atau 50% lebih tinggi dari nilai hasil estimasi.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Mekanisme reaksi bertingkat merupakan suatu model kinetika yang mampu mendeskripsikan perilaku reaktan, produk serta semua produk intermediet yang terlibat selama reaksi. Parameter kinetika diperoleh dengan cara fitting data eksperimen ke model yang telah diturunkan. Dalam penelitian ini, dipakai enzim dalam bentuk tersuspensi dan dalam bentuk immobilisasi metode adsorpsi. Model mekanisme reaksi bertingkat disusun dalam dua bentuk, yaitu reaksi bertingkat reversibel dan reaksi bertingkat irreversibel.

4.1 FITTING KURVA

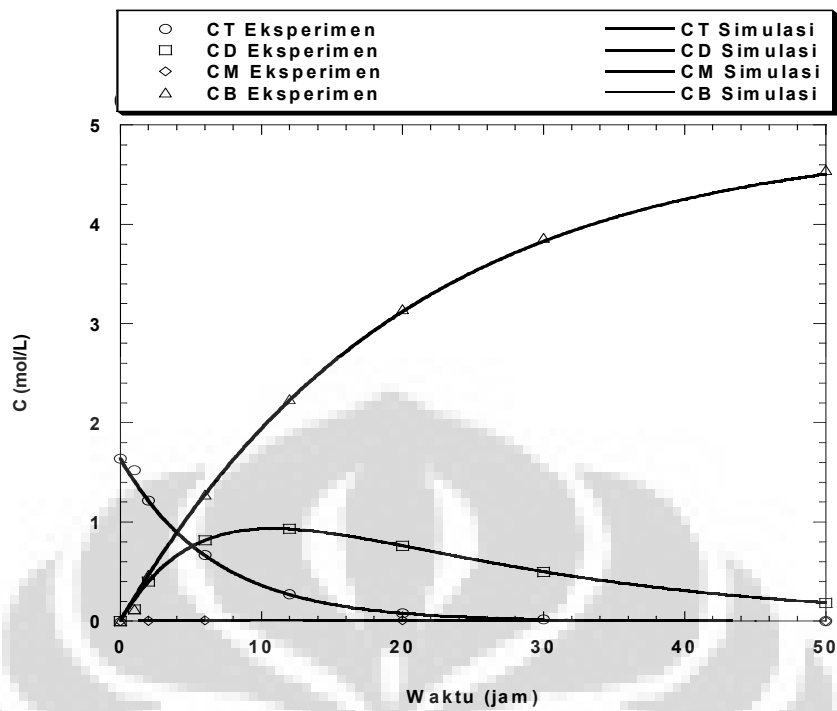
Fitting kurva merupakan suatu cara yang digunakan untuk mengestimasi parameter - parameter yang tidak diketahui berdasarkan model kinetika reaksi bertingkat yang telah dibuat untuk menghasilkan biodiesel. Untuk menentukan parameter tersebut data-data eksperimen yang diperoleh diolah menggunakan program *Fortran*. Dari mekanisme kinetika reaksi bertingkat reversibel, parameter tersebut adalah k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 dan k_{-3} . Sedangkan untuk mekanisme reaksi bertingkat irreversibel, parameter tersebut adalah k_1 , k_2 dan k_3 .

Hasil fitting dari delapan 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.

4.1.1 Data 1

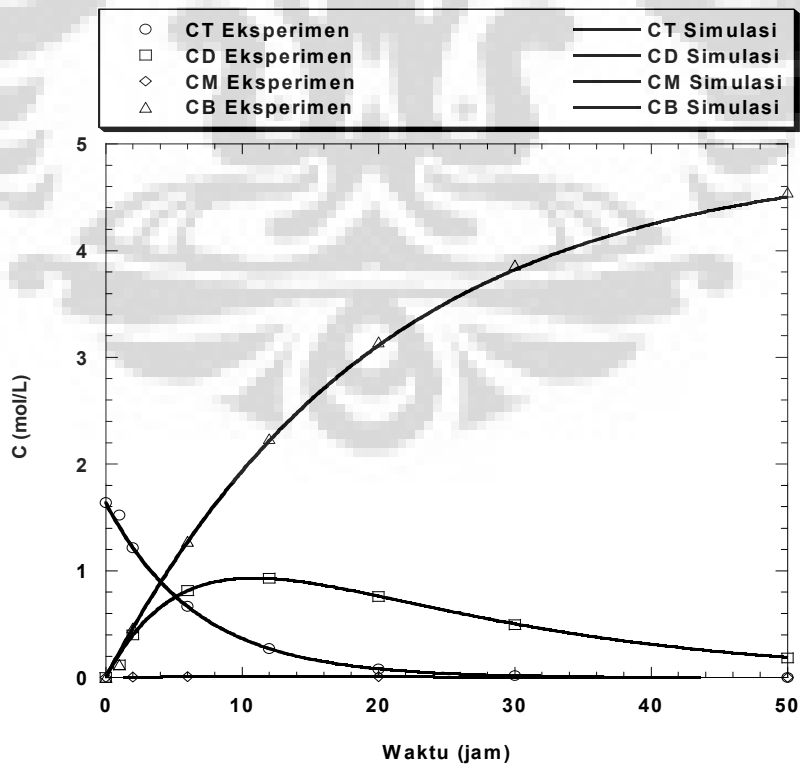
Dengan melakukan fitting kurva dari data 1 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- a. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



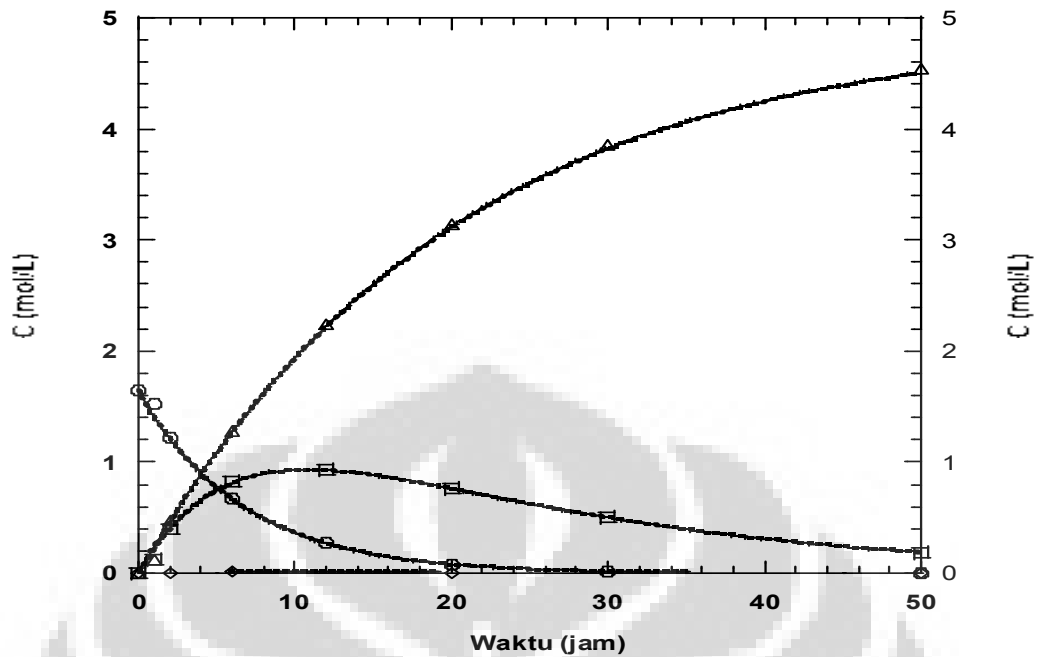
Gambar 4.1 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 1 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* dalam bentuk tersuspensi substrat minyak sawit).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.2 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 1 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* dalam bentuk tersuspensi substrat minyak sawit).

c. Perbandingan kedua model

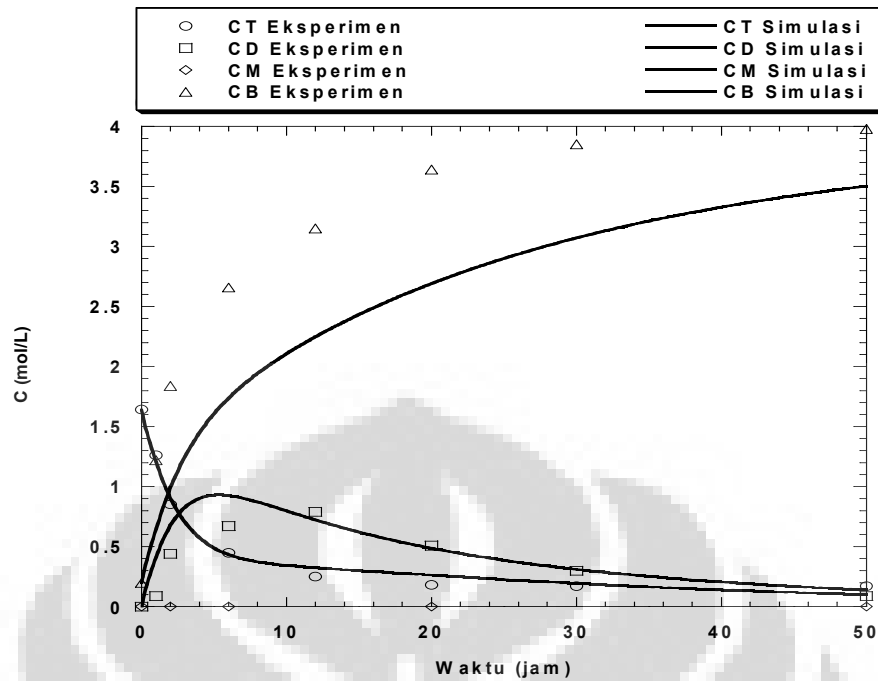


Gambar 4.3 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 1. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.2 Data 2

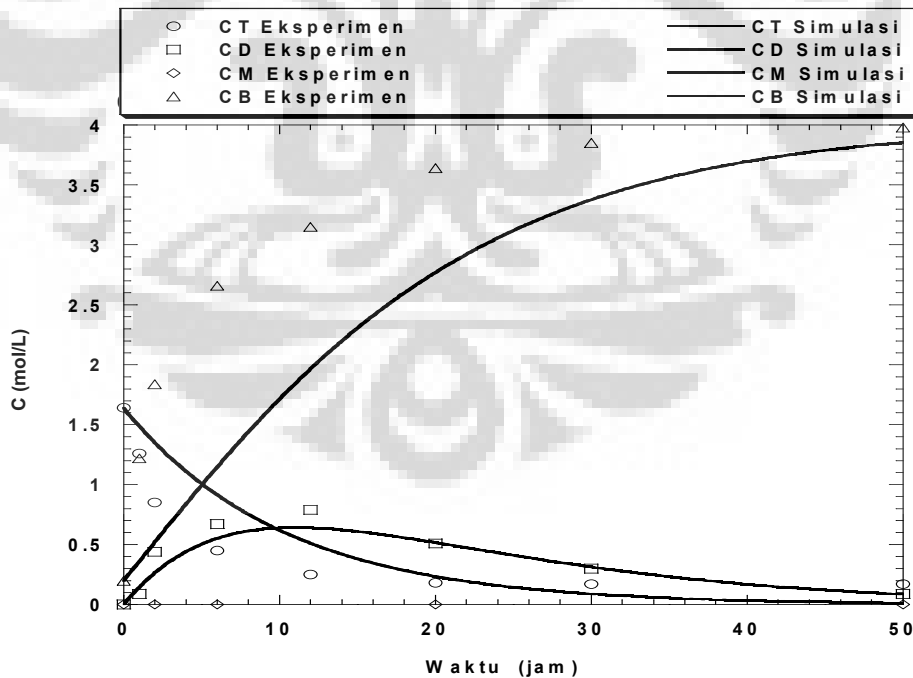
Dengan melakukan fitting kurva dari data 2 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- a. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



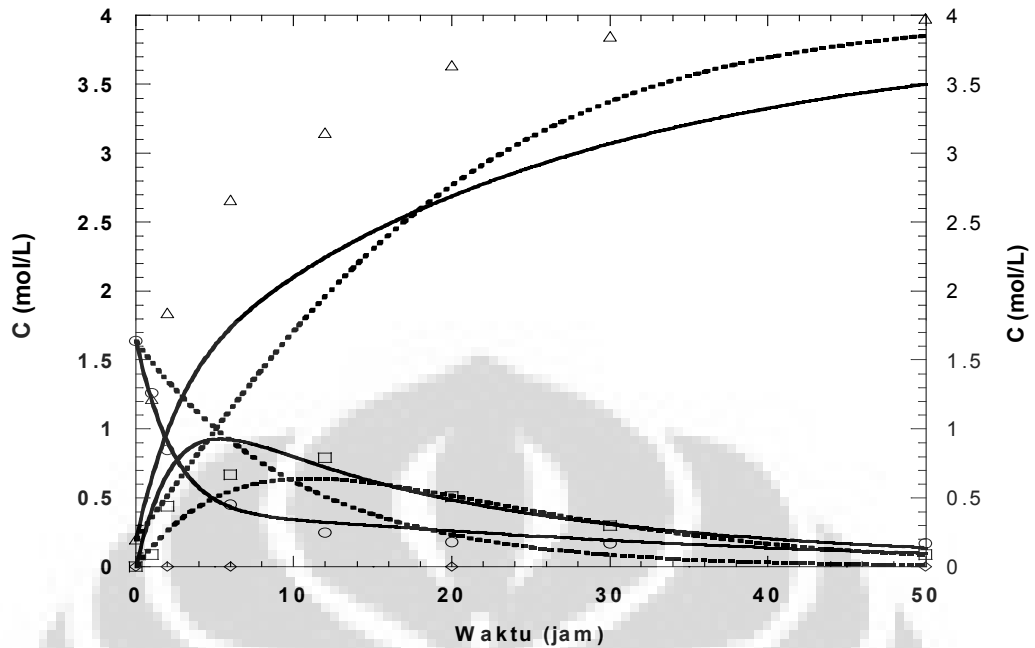
Gambar 4.4 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 2 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* terimmobilisasi metode adsorpsi substrat minyak sawit).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.5 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 2 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* terimmobilisasi metode adsorpsi substrat minyak sawit).

c. Perbandingan kedua model

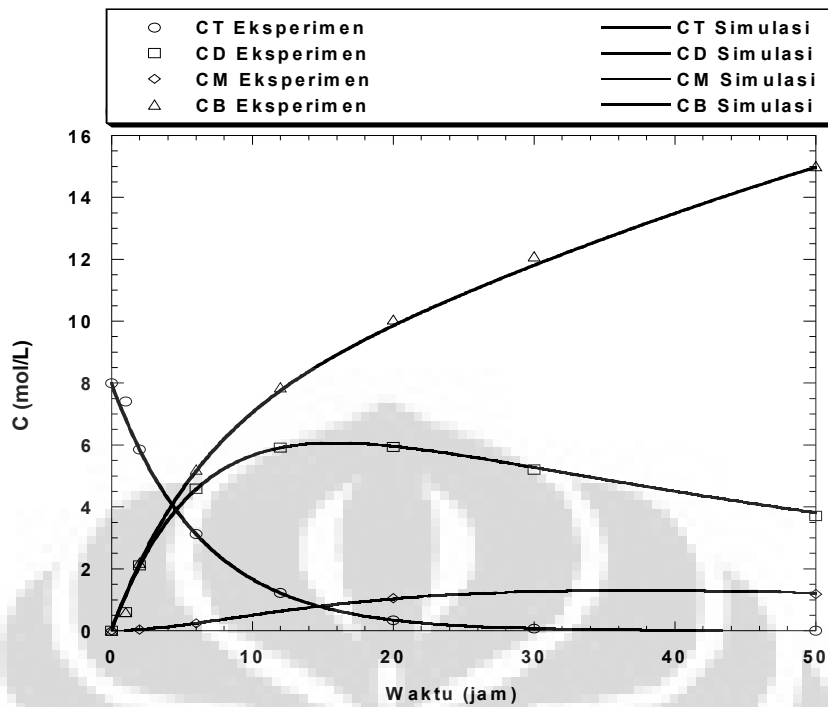


Gambar 4.6 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 2. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.3 Data 3

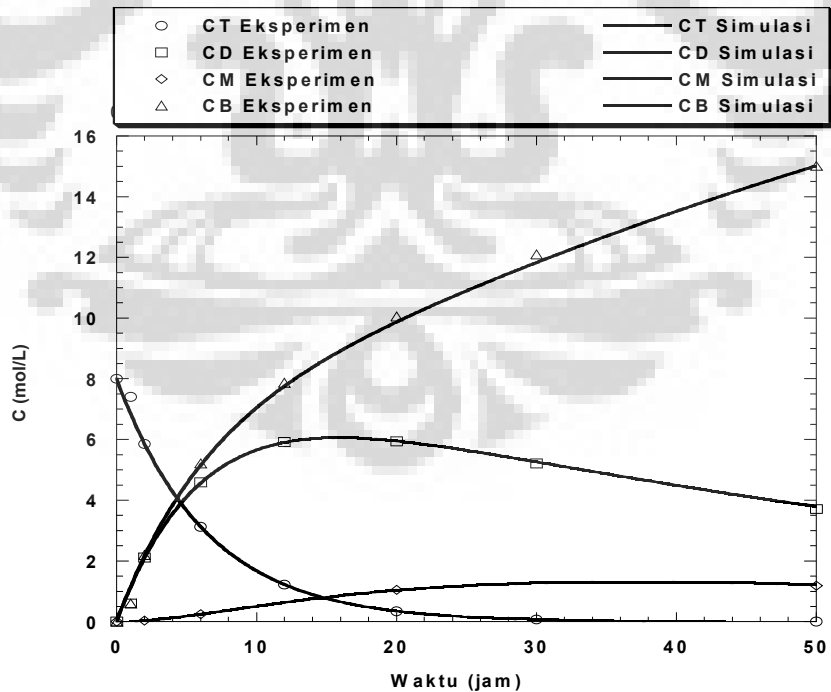
Dengan melakukan fitting kurva dari data 3 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- a. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



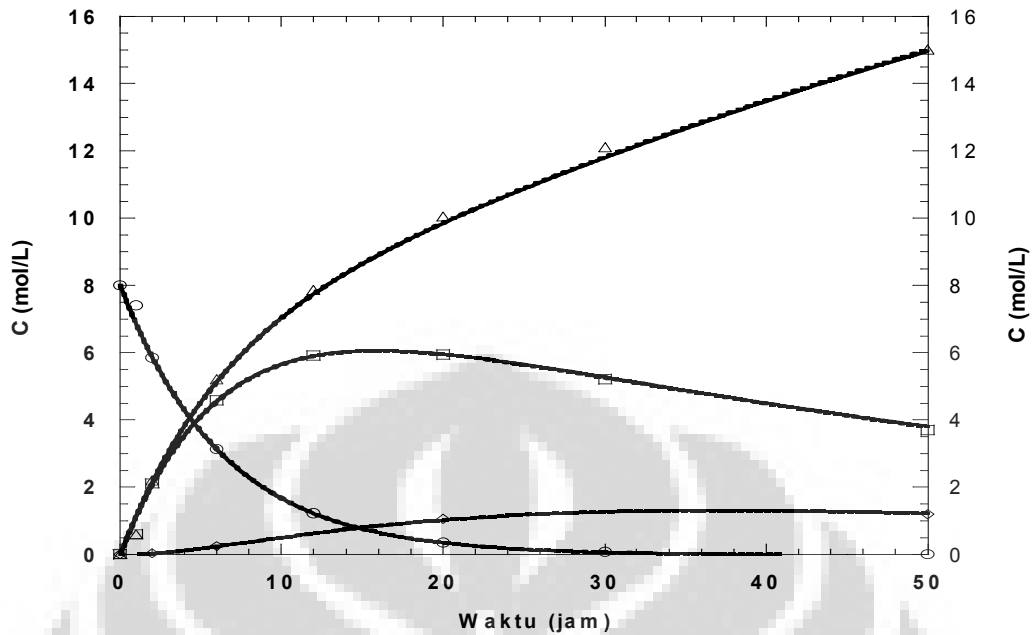
Gambar 4.7 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 3 (menggunakan biokatalis *Candida Antartica lipase* dalam bentuk sol gel Novozym 435 substrat minyak sawit).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.8 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 3 (menggunakan biokatalis *Candida Antartica lipase* dalam bentuk sol gel Novozym 435 substrat minyak sawit).

c. Perbandingan kedua model

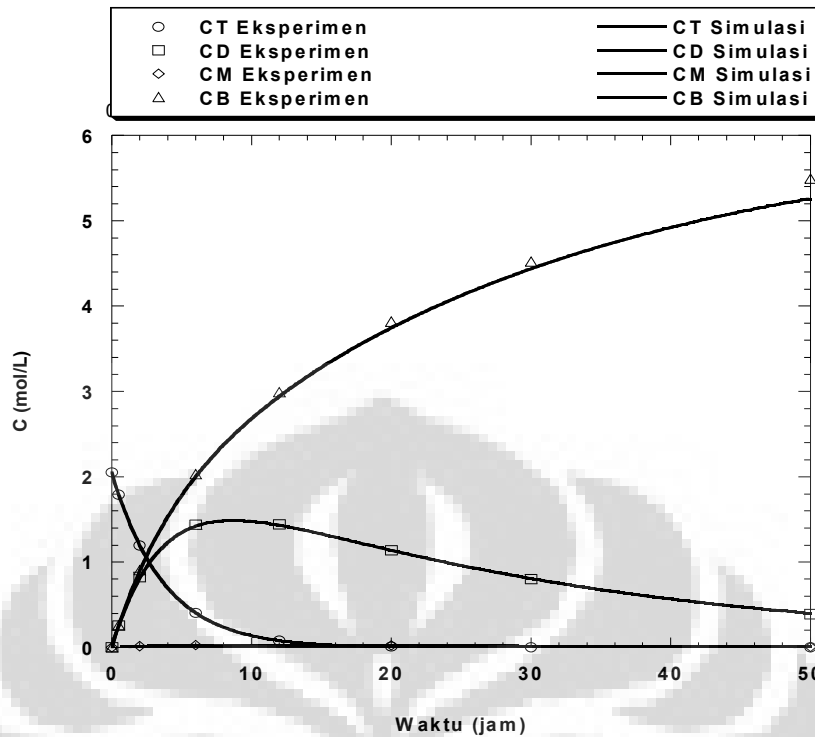


Gambar 4.9 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 3. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.4 Data 4

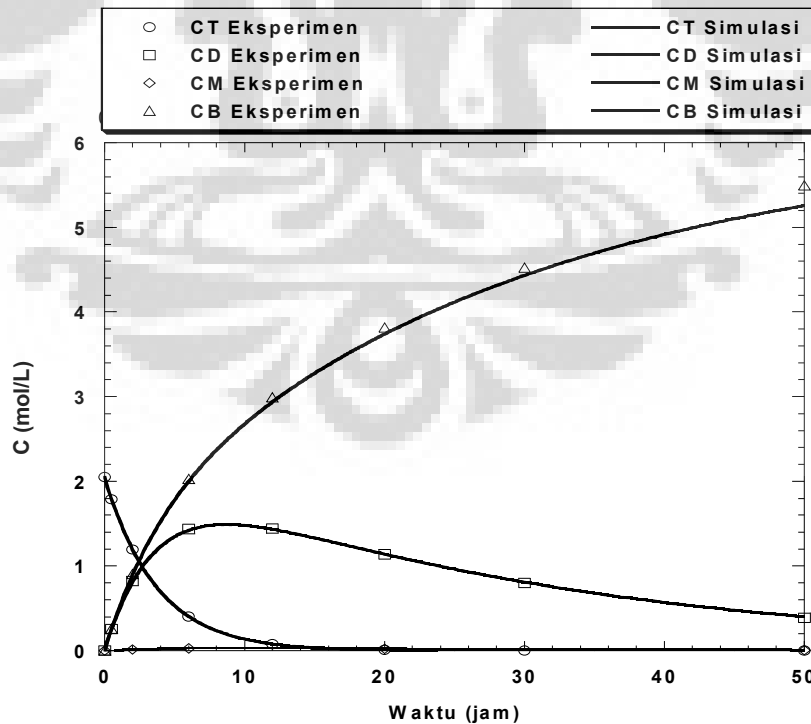
Dengan melakukan fitting kurva dari data 4 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



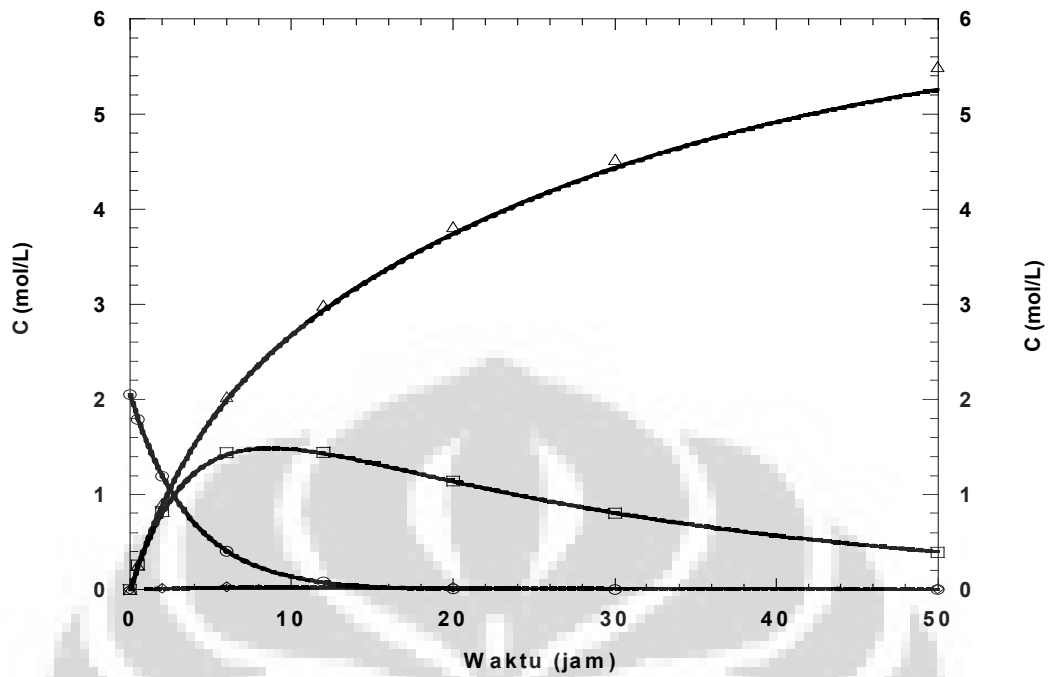
Gambar 4.10 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 4 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi substrat minyak jelantah)

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.11 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 4 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa* lipase dalam bentuk tersuspensi substrat minyak jelantah).

c. Perbandingan kedua model

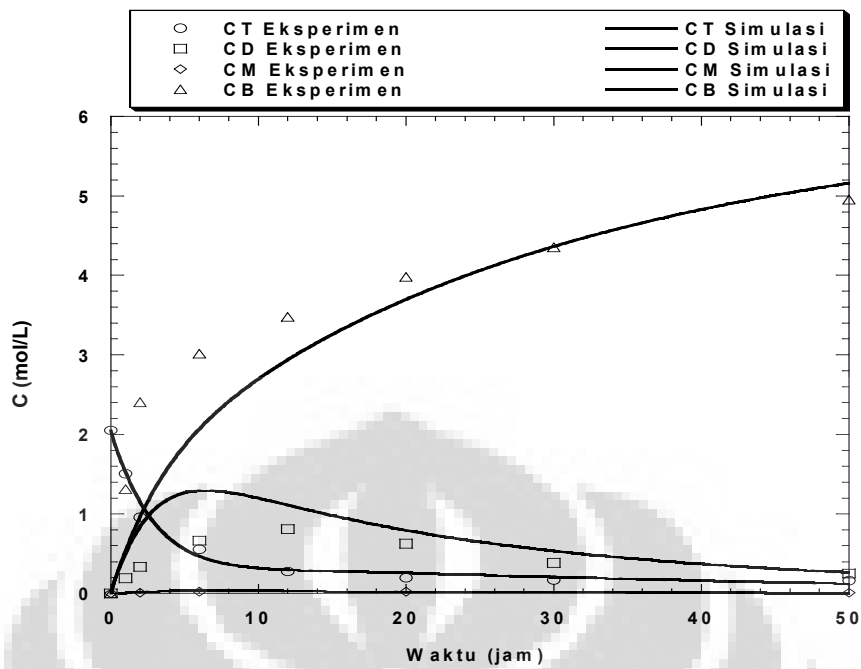


Gambar 4.12 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 4. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.5 Data 5

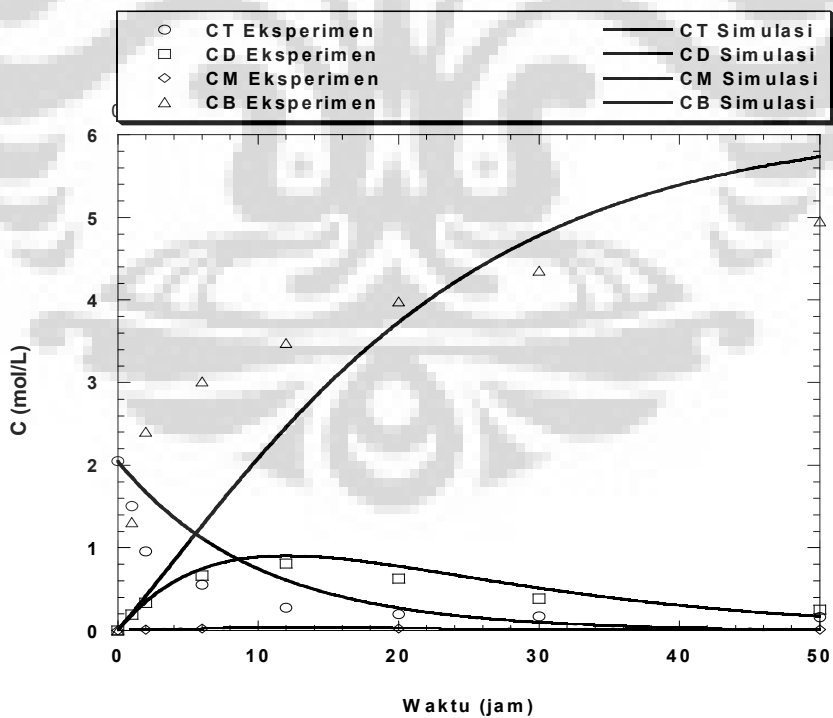
Dengan melakukan fitting kurva dari data 5 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



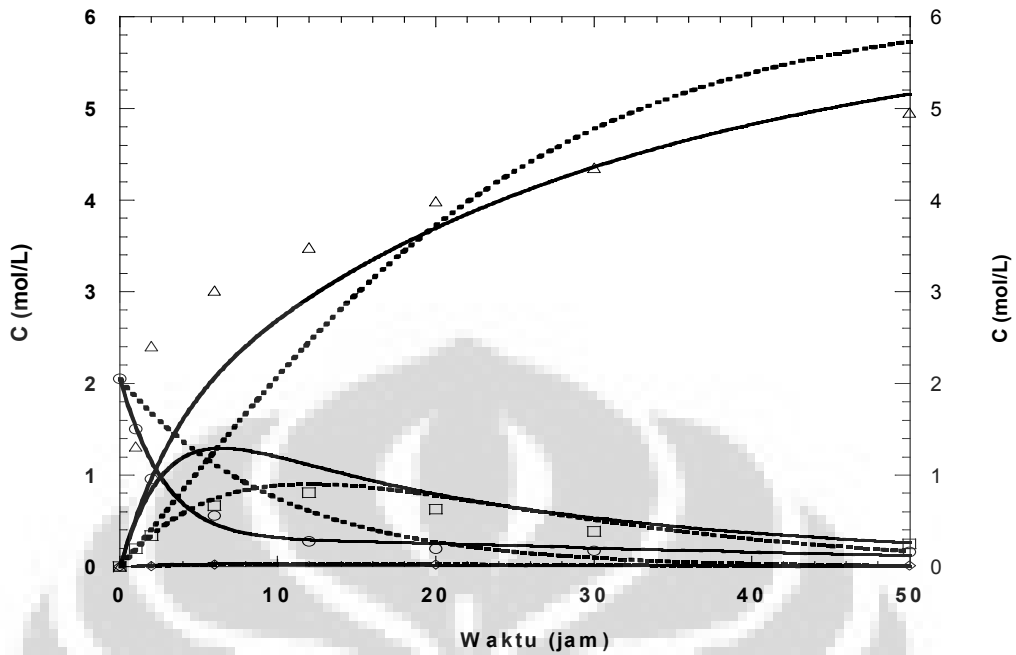
Gambar 4.13 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 5 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* terimmobilisasi metode adsorpsi substrat minyak jelantah).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.14 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 5 (menggunakan biokatalis *Candida rugosa lipase* terimmobilisasi metode adsorpsi substrat minyak jelantah).

c. Perbandingan kedua model

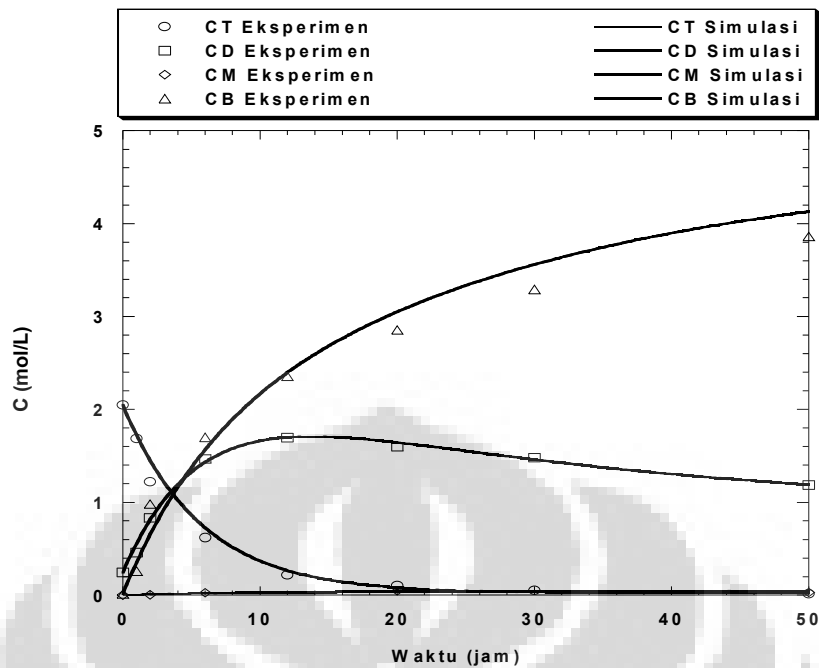


Gambar 4.15 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 5. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.6 Data 6

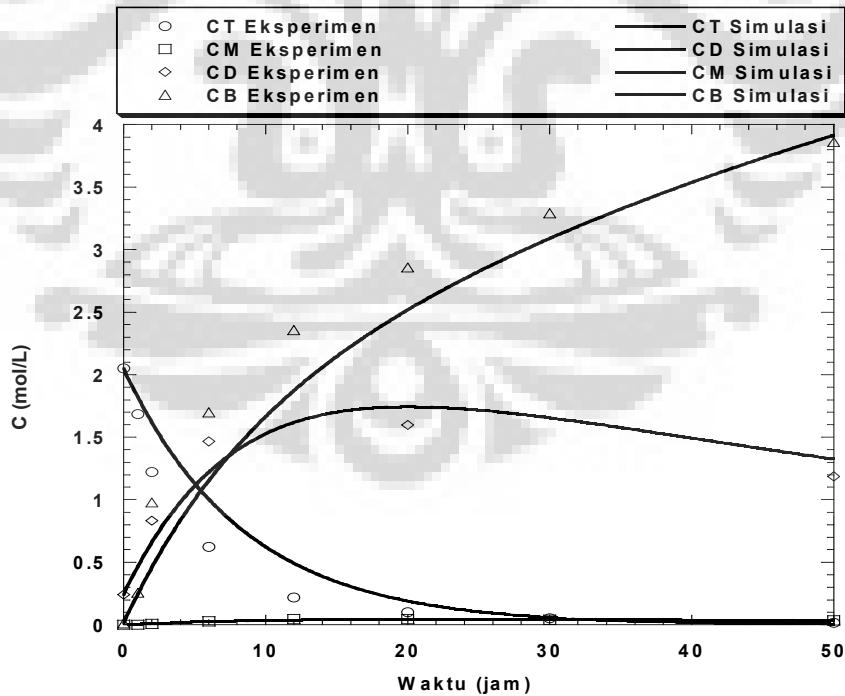
Dengan melakukan fitting kurva dari data 6 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



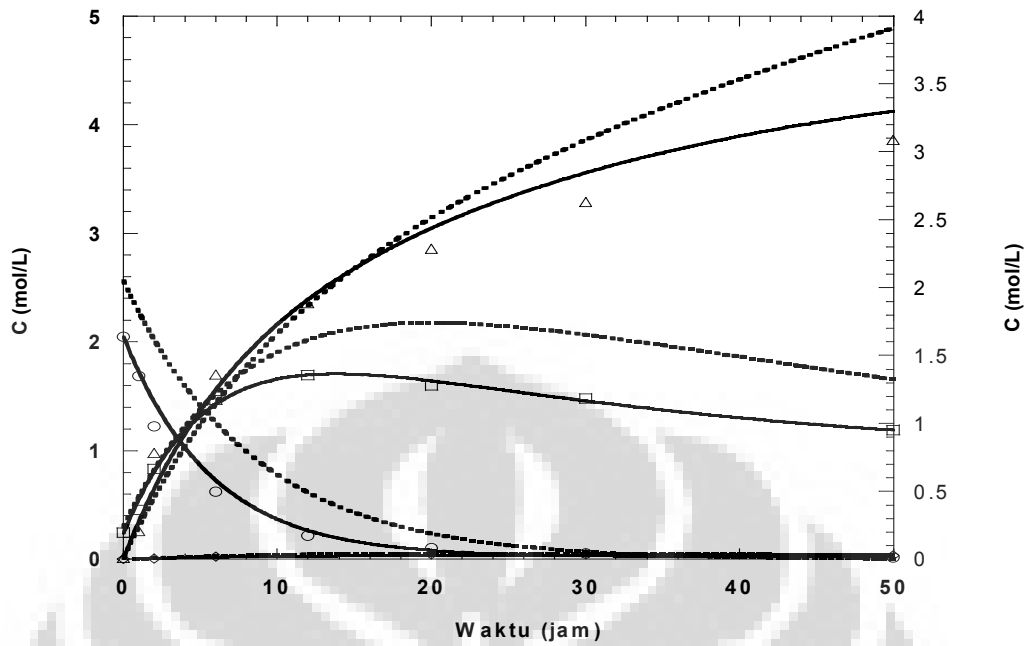
Gambar 4.16 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 6 (menggunakan biokatalis *Porcine pancreatic* lipase dalam bentuk tersuspensi substrat minyak jelantah).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.17 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 6 (menggunakan biokatalis *Porcine pancreatic* lipase dalam bentuk tersuspensi substrat minyak jelantah).

c. Perbandingan kedua model

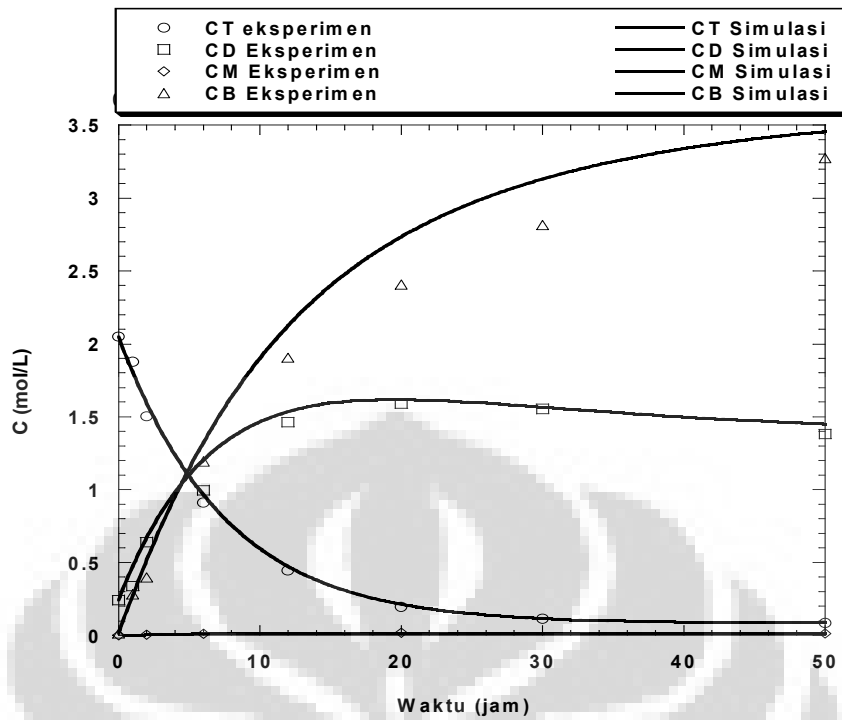


Gambar 4.18 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 6. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.7 Data 7

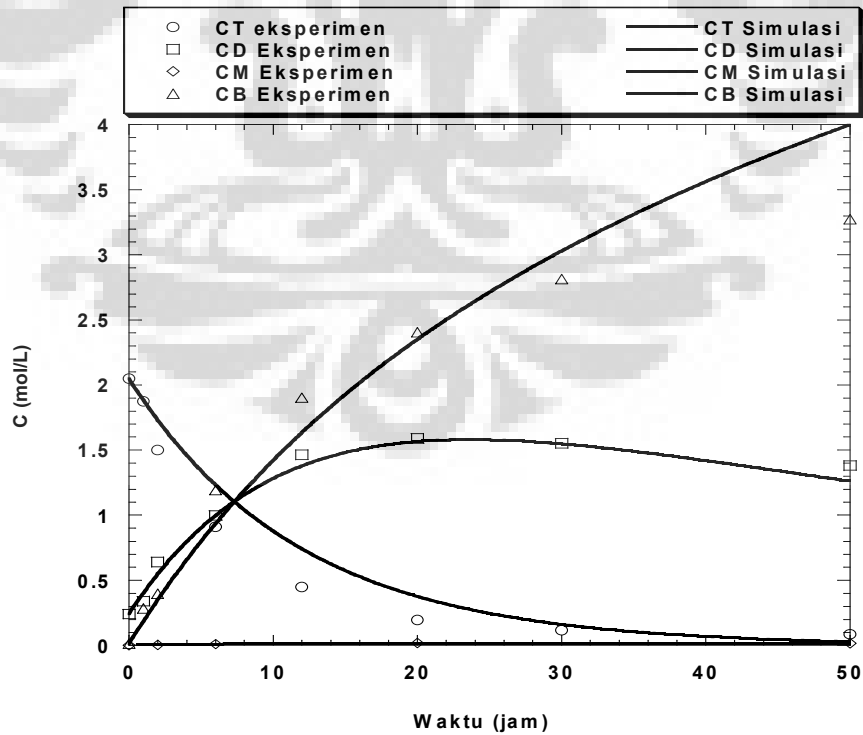
Dengan melakukan fitting kurva dari data 7 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



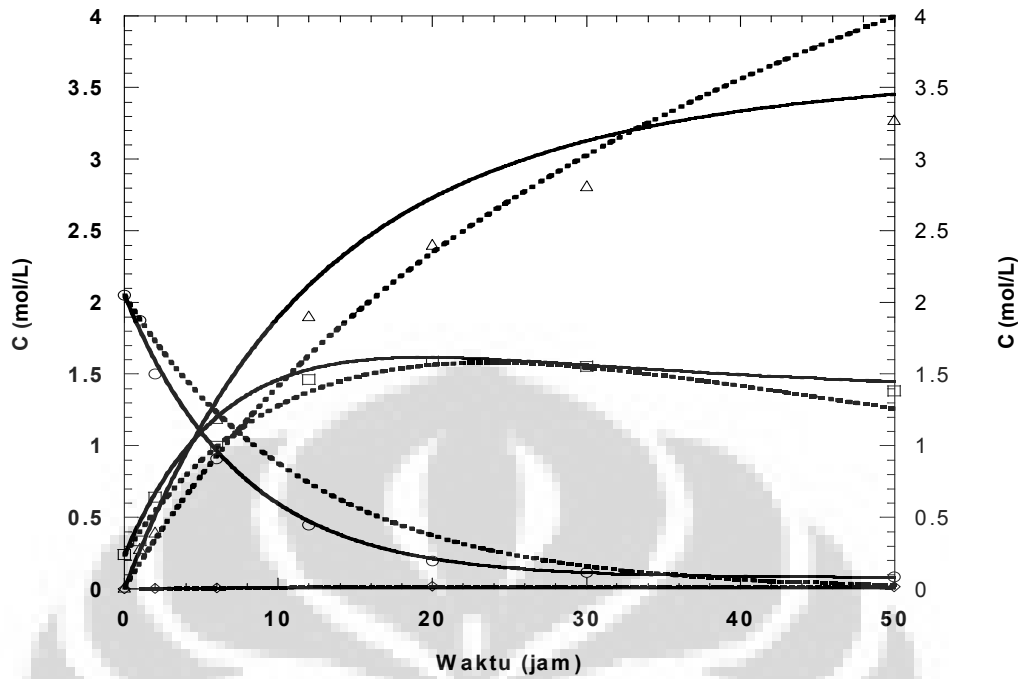
Gambar 4.19 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 7 (menggunakan biokatalis *PPL* dalam bentuk immobilisasi metode adsorpsi substrat minyak jelantah).

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.20 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 7 (menggunakan biokatalis *PPL* dalam bentuk immobilisasi metode adsorpsi substrat minyak jelantah)

c. Perbandingan kedua model

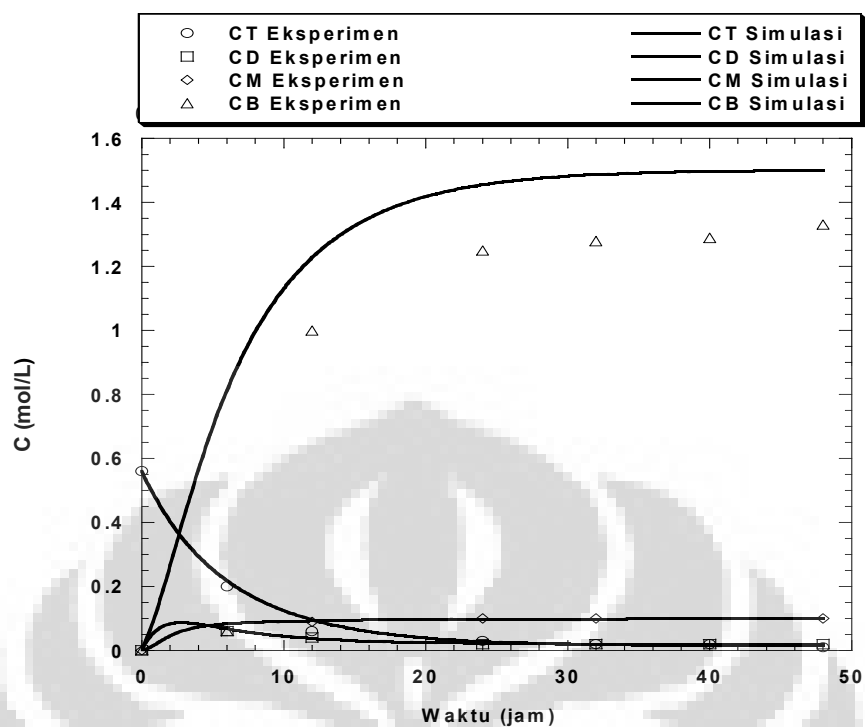


Gambar 4.21 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 7. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

4.1.8 Data 8

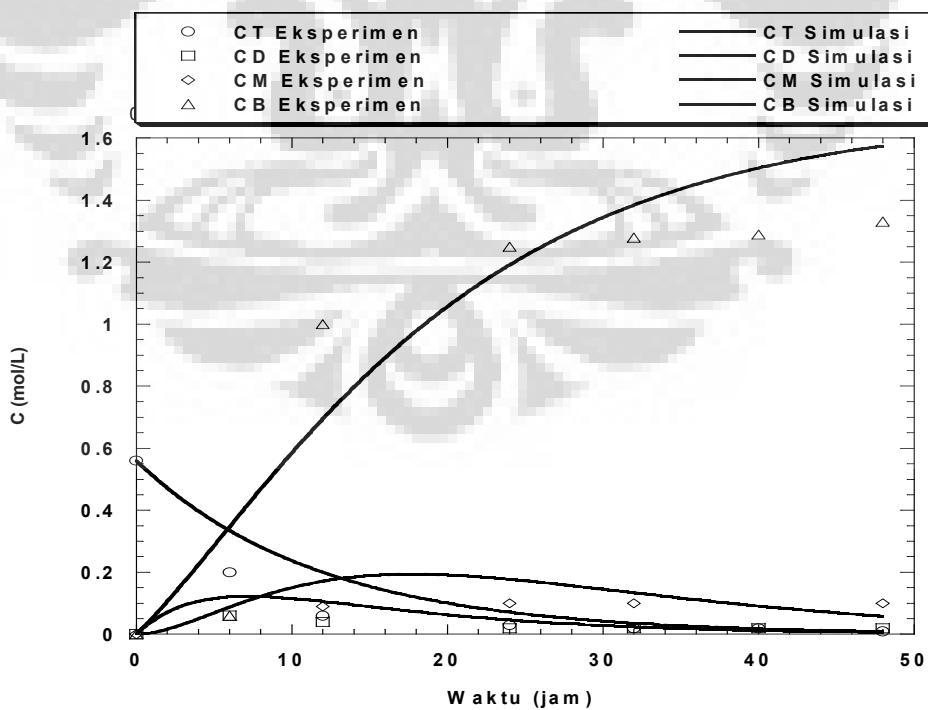
Dengan melakukan fitting kurva dari data 8 dengan menggunakan model mekanisme reaksi bertingkat, maka dihasilkan:

- Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat reversibel



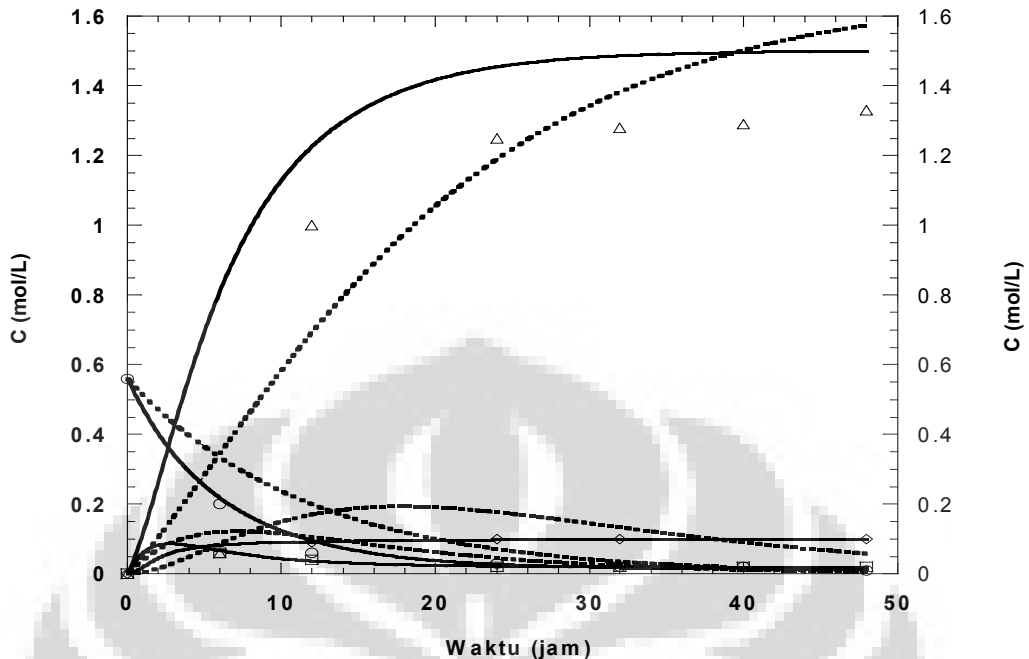
Gambar 4.22 Hasil fitting model reaksi bertingkat reversibel terhadap data 8 (menggunakan *Candida antarctica* lipase terimmobilisasi substrat minyak kedelai)

b. Fitting kurva dengan mekanisme reaksi bertingkat irreversibel



Gambar 4.23 Hasil fitting model reaksi bertingkat irreversibel terhadap data 8 (menggunakan *Candida antarctica* lipase terimmobilisasi substrat minyak kedelai).

c. Perbandingan kedua model



Gambar 4.24 Perbandingan fitting kedua model reaksi bertingkat terhadap data 8. Reaksi bertingkat reversibel (—), reaksi bertingkat irreversibel (...).

Dari kurva-kurva di atas, menunjukkan hasil fitting dari data-data eksperimen dan data hasil simulasi dengan menggunakan program *Fortran*. Disini terlihat konsentrasi biodiesel sebagai produk terus mengalami kenaikan seiring dengan berjalannya reaksi, sedangkan konsentrasi trigliserida sebagai substrat mengalami penurunan. Hal ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya penambahan jumlah substrat yang digunakan selama reaksi berlangsung maka laju pembentukan produk (biodiesel) yang terbentuk akan semakin meningkat. Kemudian semakin lama akan mendekati nilai yang konstan, ini terlihat dari kurva biodiesel yang dihasilkan semakin landai yang mengindikasikan bahwa reaksi telah mencapai kesetimbangan.

Dari kurva terlihat konsentrasi trigliserida terus mengalami penurunan selama reaksi sampai akhirnya habis. Penurunan konsentrasi ini terjadi karena trigliserida bereaksi dengan metil asetat membentuk *monoacetyl diglicerida*, *monoacetyl diglicerida* bereaksi dengan molekul metil asetat lain untuk menghasilkan *diacetyl monoglicerida* dan selanjutnya *diacetyl monoglicerida* bereaksi dengan molekul metil asetat untuk menghasilkan biodiesel dan triasetilgliserol.

Konsentrasi zat intermediet, *monoacetyl diglicerida* dan *diacetyl monoglicerida*, selama reaksi selalu rendah. Hal ini dikarenakan kedua zat intermediet tersebut tidak terakumulasi tetapi langsung bereaksi kembali untuk membentuk zat baru. Konsentrasi *monoacetyl diglicerida* menunjukkan kenaikan tidak terlalu signifikan pada awal reaksi kemudian mengalami penurunan. Ini mengindikasikan bahwa zat ini terkonversi menjadi produk tanpa kesulitan yang berarti. Kurva *monoacetyl diglicerida* pada hampir keseluruhan data eksperimen menunjukkan konsentrasi tertinggi lebih diatas dari konsentrasi tertinggi *diacetyl monoglicerida*, artinya terjadi akumulasi *monoacetyl diglicerida* sebelum akhirnya zat itu terkonversi menjadi *diacetyl monoglicerida*. Sedangkan *diacetyl monoglicerida* konsentrasinya selalu rendah selama reaksi, artinya setiap *diacetyl monoglicerida* yang terbentuk langsung bereaksi kembali dengan cepat untuk membentuk produk.

Kurva-kurva hasil percobaan sintesis biodiesel dengan menggunakan rutenon alkohol yang terbentuk hampir seluruhnya mengikuti bentuk kurva *linier signoid* seperti pada umumnya mekanisme reaksi enzimatik yang pernah dilakukan. Hal ini mengindikasikan adanya kelambatan atau laju reaksi yang rendah pada tahap awal yang kemudian diikuti oleh kenaikan tajam dan akhirnya melambat kembali saat mendekati akhir. Secara umum, hasil fitting antara data eksperimen dengan hasil simulasi pemodelan menunjukkan kesesuaian yang cukup baik untuk seluruh komponen.

Pada kurva-kurva diatas terlihat bahwa peningkatan laju pembentukan produk berlangsung sangat cepat di menit-menit awal reaksi. Hal ini mengindikasikan bahwa di menit-menit awal akan terjadi peningkatan laju produk yang sangat signifikan. Pada menit-menit awal reaksi, laju pembentukan produk mengikuti persamaan laju reaksi orde satu, setelah $t > 30$ jam laju pembentukan produk mengikuti laju reaksi orde nol. Ketika kurva sudah mengikuti orde nol maka kecepatan reaksi sudah mencapai kecepatan maksimalnya sehingga peningkatan laju pembentukan produk tidak akan berlangsung signifikan. Kurva yang terbentuk seperti inilah yang pada umumnya terjadi pada reaksi enzimatik. Untuk enzim yang diimobilisasi menyebabkan enzim tidak dapat mengkonversi substrat trigliserida secara total menjadi biodiesel maupun produk intermediet

sehingga konsentrasi trigliserida pada eksperimen di atas tidak habis dan cenderung tetap setelah reaksi mencapai waktu 50 jam.

Jika dibandingkan dengan penggunaan lipase dalam bentuk tersuspensi sebagai biokatalis, maka untuk konsentrasi biodiesel yang terbentuk menggunakan biokatalis metode immobilisasi mempunyai nilai yang lebih rendah. Hal ini dikarenakan dengan teknik immobilisasi ada enzim yang terbuang atau yang tidak terikat oleh penyangga selama proses immobilisasi terjadi. Selain itu, untuk enzim yang dipadatkan tahanan perpindahan massanya besar, sehingga perpindahan massa cairan ke immobilisasi perlu dipertimbangkan agar metode immobilisasi mampu menggambarkan jalannya reaksi yang terjadi.

4.2 ESTIMASI PARAMETER KINETIK

4.2.1 Parameter Kinetik untuk Reaksi Bertingkat Reversibel

Suatu kenyataan bahwa semua reaksi kimia terjadi dalam dua arah, yaitu reaksi pembentukan dan reaksi penguraian akan tetapi konstanta untuk reaksi penguraian cenderung kecil. Proses dimana kecenderungan reaksi pembentukan dan reaksi penguraian terjadi, dinamakan reaksi reversibel. Pada pemodelan melalui mekanisme reaksi bertingkat reversibel terdapat 6 parameter yang tidak diketahui pada, yaitu k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 dan k_{-3} .

Parameter k_1 , k_2 dan k_3 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 besar dibandingkan laju pembentukan komponen intermediet. Sedangkan kecilnya nilai konstanta mengindikasikan bahwa laju reaksi yang diwakili oleh konstanta tersebut berlangsung lambat. Parameter k_{-1} , k_{-2} dan k_{-3} merupakan laju penguraian *monoacetyl diglicerida*, *diacetyl monoglicerida* dan triasetil gliserol.

Besarnya parameter kinetik tiap data dapat dilihat pada tabel dibawah ini.

Tabel 4.1 Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat Reversibel.

| Sumber Data | Parameter Kinetika | | | | | |
|------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| | k_1 | k_{-1} | k_2 | k_{-2} | k_3 | k_{-3} |
| Data 1 ^[9] | 0.15108742 | 0.00001339 | 0.051506918 | 1.32165E-10 | 4.87933159 | 1.5466E-10 |
| Data 2 ^[9] | 0.31396711 | 0.057424627 | 0.061965063 | 0.048917193 | 28.1331787 | 0.00000394 |
| Data 3 ^[9] | 0.15683715 | 1.97E-10 | 0.016932286 | 7.87E-11 | 0.06182466 | 0.0000511 |
| Data 4 ^[10] | 0.2699925 | 3.87E-10 | 0.035377033 | 0.001929126 | 1.79456675 | 1.15E-10 |
| Data 5 ^[10] | 0.29647973 | 0.024373513 | 0.048452947 | 0.01582416 | 1.81103408 | 9.38E-10 |
| Data 6 ^[11] | 0.17390591 | 0.000818613 | 0.022640891 | 0.093182407 | 7.05773926 | 0.07525662 |
| Data 7 ^[11] | 0.12678903 | 0.002080606 | 0.029061785 | 0.65305537 | 5.9563036 | 0.02776181 |
| Data 8 ^[5] | 0.16649857 | 0.0804758 | 0.665279448 | 0.086130902 | 1.21100843 | 0.07962408 |

Nilai konstanta laju reaksi yang diperoleh menunjukkan nilai parameter yang beragam untuk setiap set data yang divalidasi menggunakan model reaksi bertingkat reversibel dan disini nilai k_3 pada set data 2 merupakan nilai yang tertinggi. Secara umum parameter kinetik yang tertinggi adalah k_1 dan k_3 . Ini mengindikasikan bahwa dengan besarnya laju reaksi k_1 maka produk yang dihasilkan berupa *monoacetil diglycerida* dan biodiesel serta laju reaksi k_3 untuk produk yang dihasilkan berupa triasetil gliserol dan biodiesel memberikan hasil yang lebih banyak.

Nilai k_{-3} 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.

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

Nilai konstanta laju reaksi yang rendah menunjukkan reaksi tersebut mengalami akumulasi atau sulit untuk terurai. Sedangkan nilai konstanta laju reaksi yang tinggi menunjukkan reaksi berlangsung cepat dan tidak terjadi akumulasi. Jika memperhatikan mekanisme reaksi, maka terlihat bahwa secara umum, parameter yang memiliki nilai yang sangat kecil merupakan parameter yang mengarahkan reaksi pada reaksi penguraian, yakni k_{-1} , k_{-2} dan k_{-3} .

4.2.2 Parameter Kinetik untuk Reaksi Bertingkat Irreversibel

Untuk reaksi irreversibel terdapat 3 parameter yang tidak diketahui yaitu k_1 , k_2 dan k_3 . Hasil estimasi parameter kinetik dari masing-masing eksperimen diberikan pada tabel berikut.

Tabel 4.2 Parameter Kinetik Hasil Estimasi Untuk Reaksi Bertingkat Irreversibel.

| Sumber | Parameter Kinetika | | |
|------------------------|--------------------|--------------|--------------|
| | k_1 | k_2 | k_3 |
| Data 1 ^[9] | 0.15004757 | 5.129450E-02 | 4.87913513 |
| Data 2 ^[9] | 9.72127E-02 | 8.448496E-02 | 28.0452938 |
| Data 3 ^[9] | 0.1565677 | 1.70486E-02 | 6.175207E-02 |
| Data 4 ^[10] | 0.2702012 | 3.53943E-02 | 1.77314186 |
| Data 5 ^[10] | 0.101222676 | 6.791811E-02 | 1.802284955 |
| Data 6 ^[11] | 0.118930734 | 1.282221E-02 | 0.507613003 |
| Data 7 ^[11] | 8.43605E-02 | 1.455675E-02 | 1.3011291027 |
| Data 8 ^[5] | 8.57606E-02 | 0.2102884793 | 8.059970E-02 |

Reaksi tahap pertama yang melibatkan parameter k_1 merupakan reaksi penguraian trigliserida membentuk *monoacetyl diglicerida* dan biodiesel. Berdasarkan hasil *fitting* kurva memiliki nilai yang bervariasi mulai dari 8,43605E-02 hingga 0,2702012 dimana nilai terkecil tersebut diperoleh pada data 7^[11] dan nilai terbesar diperoleh pada data 4^[10].

Secara teori, pada reaksi tahap kedua ini akan berlangsung lebih cepat dari reaksi tahap awal (nilai konstanta laju reaksi besar), karena hambatan transfer massa yang terjadi pada tahap awal reaksi seharusnya telah berkurang. Biodiesel yang telah terbentuk sejak tahap awal akan bertindak sebagai co-solvent yang akan membantu terjadinya reaksi antara *monoacetyl diglicerida* dengan metil asetat membentuk *diacetyl monoglicerida* dan biodiesel. Tetapi teori ini tidak terbukti, karena nilai k_2 yang dihasilkan cenderung lebih kecil bila dibandingkan dengan nilai k_1 . Nilai parameter k_2 yang diperoleh berdasarkan hasil *fitting* kurva memiliki nilai yang bervariasi mulai dari 1,282221E-02 hingga 0,2102884793 dimana nilai terkecil tersebut diperoleh pada data 6^[11] sedangkan nilai terbesar diperoleh pada data 8^[5].

Nilai k_3 yang dihasilkan cukup besar bila dibandingkan dengan nilai k_1 dan k_2 , ini mengindikasikan bahwa pembentukan biodiesel dan triasilgliserol dari *diacetyl monoglicerida* berlangsung lebih cepat. Hanya pada data 3 dan data 8,

dihasilkan nilai k_3 yang lebih rendah bila dibandingkan dengan nilai k_1 . Nilai parameter k_3 yang diperoleh juga memiliki nilai yang bervariasi mulai dari $6,175207E-02$ hingga $28,0452938$ dimana nilai terkecil tersebut diperoleh pada data 3^[4] sedangkan nilai terbesar diperoleh pada data 2^[4].

Meskipun nilai parameter yang dimiliki oleh model reversibel dan irreversibel sedikit berbeda, namun secara keseluruhan hasil kurva yang diperoleh tidak tampak berbeda, sebagaimana terlihat pada grafik- grafik diatas.

4.3 ANALISIS SENSITIVITAS

Setelah didapatkan nilai-nilai dari konstanta laju reaksi, selanjutnya dapat dilakukan pengujian nilai dari masing-masing konstanta tersebut untuk mengetahui seberapa sensitif konstanta laju reaksi.

Sensitivitas parameter-parameter hasil estimasi, pengujiannya dilakukan dengan merubah nilai dari konstanta laju reaksi dengan cara menaikkan dan menurunkannya menjadi setengah dari nilai semula. Dari pengujian ini dilihat besarnya nilai error (penyimpangan) dan deviasi yang terjadi. Konstanta kinetika dikatakan baik jika memiliki nilai S minimum terhadap nilai konstanta yang telah disimpangkan dan cukup sensitif, yaitu perubahan nilai konstanta tersebut menghasilkan eror yang signifikan.

4.3.1 Analisis Sensitivitas untuk Reaksi Bertingkat Reversibel

Untuk reaksi reversibel dengan menggunakan program *Fortran* ternyata dari hasil sensitivitas menunjukkan besarnya nilai deviasi terhadap error bervariasi. Tabel 4.3 berikut memperlihatkan hasil analisis sensitivitas parameter dari masing- masing data percobaan. Terlihat bahwa parameter hasil estimasi memiliki sensitivitas yang cukup baik, kecuali pada beberapa parameter saja yang nilainya rendah.

Tabel 4.3 Hasil Analisis Sensitivitas Parameter Kinetik Reaksi Bertingkat Reversibel

| Data 1 ^[9] | | | | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|------------|----------|------------|
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.0755437 | 12.419218 | 67886.777 | k ₁ | 6.70E-06 | 0.015612 | 14.535134 |
| | 0.1510874 | 0.018267 | minimum | | 1.34E-05 | 0.018267 | minimum |
| | 0.2266311 | 9.21238 | 50331.522 | | 2.01E-05 | 0.026278 | 43.856279 |
| k ₂ | 2.58E-02 | 3.312006 | 18030.981 | k ₂ | 6.61E-11 | 0.018267 | 6.72E-08 |
| | 5.15E-02 | 0.018267 | minimum | | 1.32E-10 | 0.018267 | minimum |
| | 7.73E-02 | 2.20223 | 11955.715 | | 1.98E-10 | 0.018267 | 1.46E-07 |
| k ₃ | 2.4396658 | 2.658498 | 14453.471 | k ₃ | 7.73E-11 | 0.018268 | 5.39E-06 |
| | 4.8793316 | 0.018267 | minimum | | 1.55E-10 | 0.018267 | minimum |
| | 7.3189974 | 1.033022 | 5555.0913 | | 2.32E-10 | 0.0183 | 0.180064 |
| Data 2 ^[9] | | | | | | | |
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.1569836 | 7.35243 | 71.241248 | k ₁ | 0.02871231 | 5.475896 | 27.535965 |
| | 0.3139671 | 4.293609 | minimum | | 0.05742463 | 4.293609 | minimum |
| | 0.4709507 | 5.494749 | 27.975069 | | 0.08613694 | 4.718455 | 9.8948473 |
| k ₂ | 3.10E-02 | 7.571359 | 76.340203 | k ₂ | 0.0244586 | 4.281511 | -0.281775 |
| | 6.20E-02 | 4.293609 | minimum | | 0.04891719 | 4.293609 | minimum |
| | 9.29E-02 | 6.592134 | 53.533618 | | 0.07337579 | 4.317919 | 0.5661883 |
| k ₃ | 14.066589 | 18.374699 | 327.95461 | k ₃ | 1.97E-06 | 4.294298 | 0.0160495 |
| | 28.133179 | 4.293609 | minimum | | 3.94E-06 | 4.293609 | minimum |
| | 42.199768 | 31.755151 | 639.59108 | | 5.92E-06 | 4.29 | -0.0160028 |
| Data 3 ^[9] | | | | | | | |
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.0784186 | 12.80756 | 63678.793 | k ₁ | 9.85E-11 | 0.020465 | 1.9131882 |
| | 0.1568372 | 0.020081 | minimum | | 1.97E-10 | 0.020081 | minimum |
| | 0.2352557 | 10.199607 | 50691.773 | | 2.96E-10 | 0.020465 | 1.9091612 |
| k ₂ | 8.47E-03 | 2.782973 | 13758.583 | k ₂ | 3.93E-11 | 0.020465 | 1.9111738 |
| | 1.69E-02 | 0.020081 | minimum | | 7.87E-11 | 0.020081 | minimum |
| | 2.54E-02 | 1.063802 | 5197.4945 | | 1.18E-10 | 0.020465 | 1.9111742 |
| k ₃ | 0.0309123 | 0.489508 | 2337.6384 | k ₃ | 2.55E-05 | 0.019794 | -1.4320017 |
| | 6.18E-02 | 0.020081 | minimum | | 5.11E-05 | 0.020081 | minimum |
| | 0.092737 | 0.312066 | 1454.0195 | | 7.66E-05 | 0.019794 | -1.4320017 |
| Data 4 ^[10] | | | | | | | |
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.1349963 | 15.920663 | 75815.119 | k ₁ | 1.94E-10 | 0.020966 | -0.0269688 |
| | 0.2699925 | 0.020972 | minimum | | 3.87E-10 | 0.020972 | minimum |
| | 0.4049888 | 13.979829 | 66560.562 | | 5.81E-10 | 0.020978 | 0.0303674 |
| k ₂ | 0.0176885 | 2.87777 | 13622.181 | k ₂ | 9.65E-04 | 0.020546 | -2.0305856 |
| | 0.035377 | 0.020972 | minimum | | 1.93E-03 | 0.020972 | minimum |
| | 0.0530656 | 1.6203 | 7626.1401 | | 2.89E-03 | 0.021439 | 2.2276268 |
| k ₃ | 0.8972834 | 2.363274 | 11168.891 | k ₃ | 5.73E-11 | 0.020972 | 1.92E-06 |
| | 1.7945668 | 0.020972 | minimum | | 1.15E-10 | 0.020972 | minimum |
| | 2.6918501 | 0.977055 | 4558.9298 | | 1.72E-10 | 0.021 | -1.92E-06 |

| Data 5 ^[10] | | | | | | | |
|------------------------|-----------|----------|-----------|----------------|------------|-----------|-----------|
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.1482399 | 8.548623 | 68.19635 | k ₁ | 0.01218676 | 6.262351 | 23.213354 |
| | 0.2964797 | 5.082526 | minimum | | 0.02437351 | 5.082526 | minimum |
| | 0.4447196 | 6.338174 | 24.705199 | | 0.03656027 | 5.465595 | 7.5369759 |
| k ₂ | 0.0242265 | 8.214489 | 61.622187 | k ₂ | 0.00791208 | 5.075869 | 0.1309836 |
| | 0.048453 | 5.082526 | minimum | | 0.01582416 | 5.082526 | minimum |
| | 0.0726794 | 6.900745 | 35.773932 | | 0.02373624 | 5.092527 | 0.1967805 |
| k ₃ | 0.905517 | 7.243617 | 42.520027 | k ₃ | 4.69E-10 | 5.082526 | 3.48E-06 |
| | 1.8110341 | 5.082526 | minimum | | 9.38E-10 | 5.082526 | minimum |
| | 2.7165511 | 5.919671 | 16.471037 | | 1.41E-09 | 5.082527 | 3.48E-06 |
| Data 6 ^[11] | | | | | | | |
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.086953 | 9.173927 | 558.86246 | k ₁ | 0.00040931 | 1.918314 | 37.771424 |
| | 0.1739059 | 1.392389 | minimum | | 0.00081861 | 1.392389 | minimum |
| | 0.2608589 | 4.284439 | 207.70418 | | 0.00122792 | 1.571746 | 12.88122 |
| k ₂ | 0.0113205 | 2.007316 | 44.16348 | k ₂ | 0.0465912 | 1.440096 | 3.4262983 |
| | 0.0226409 | 1.392389 | minimum | | 0.09318241 | 1.392389 | minimum |
| | 0.0339613 | 1.750409 | 25.71267 | | 0.1397736 | 1.418695 | 1.8892929 |
| k ₃ | 3.5288696 | 3.575557 | 156.79298 | k ₃ | 0.03762831 | 3.001375 | 115.55582 |
| | 7.0577393 | 1.392389 | minimum | | 0.07525662 | 1.392389 | minimum |
| | 10.586609 | 2.226757 | 59.923497 | | 0.1128849 | 2.04 | 46.799346 |
| Data 7 ^[11] | | | | | | | |
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.0633945 | 6.614028 | 266.00265 | k ₁ | 0.0010403 | 2.307226 | 27.67576 |
| | 0.126789 | 1.807098 | minimum | | 0.00208061 | 1.807098 | minimum |
| | 0.1901836 | 4.004762 | 121.61287 | | 0.00312091 | 2.004542 | 10.925983 |
| k ₂ | 0.0145309 | 2.782957 | 54.00142 | k ₂ | 0.3265277 | 1.988584 | 10.042943 |
| | 0.0290618 | 1.807098 | minimum | | 0.6530554 | 1.807098 | minimum |
| | 0.0435927 | 2.213156 | 22.470132 | | 0.9795831 | 1.916526 | 6.0554535 |
| k ₃ | 2.9781518 | 3.692433 | 104.32938 | k ₃ | 0.01388091 | 2.667154 | 47.593166 |
| | 5.9563036 | 1.807098 | minimum | | 0.02776181 | 1.807098 | minimum |
| | 8.9344554 | 2.610238 | 44.443626 | | 0.04164272 | 2.19 | 21.449628 |
| Data 8 ^[5] | | | | | | | |
| Parameter | Nilai | S | Deviasi | Parameter | Nilai | S | Deviasi |
| k ₁ | 0.0832493 | 6.144550 | 766.56183 | k ₁ | 0.0402379 | 1.802636 | 154.22455 |
| | 0.1664986 | 0.709072 | minimum | | 0.0804758 | 0.709072 | minimum |
| | 0.2497479 | 2.553513 | 260.12035 | | 0.1207137 | 1.113426 | 57.025777 |
| k ₂ | 0.3326397 | 4.025363 | 467.69432 | k ₂ | 0.04306545 | 2.786227 | 292.93981 |
| | 0.6652794 | 0.709072 | minimum | | 0.0861309 | 0.709072 | minimum |
| | 0.9979192 | 2.006281 | 182.94456 | | 0.12919635 | 1.407523 | 98.502022 |
| k ₃ | 0.6055042 | 3.972547 | 460.24571 | k ₃ | 0.03981204 | 4.190549 | 490.99045 |
| | 1.2110084 | 0.709072 | minimum | | 0.07962408 | 0.709072 | minimum |
| | 1.8165126 | 2.107093 | 197.16193 | | 0.11943611 | 1.8677427 | 163.40654 |

Pada tabel untuk data pertama terlihat bahwa seluruh nilai S dari konstanta kinetika pada data menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan S_{\min}

yang diperoleh berdasarkan hasil *fitting*, dimana nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara $6,72E-08$ hingga $67886,77$. Deviasi minimum sebesar $6,72E-08$ yaitu nilai error (S) yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_2 . Lebih rendahnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k_2 , menunjukkan bahwa konstanta k_2 pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $67886,77$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Untuk data kedua terlihat bahwa nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara $-0,281775$ hingga $639,59108$. Deviasi minimum sebesar $-0,281775$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_2 . Lebih rendahnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k_2 , menunjukkan bahwa konstanta k_2 pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya tanda minus menunjukkan nilai tersebut diketahui terletak pada parameter yang bersifat kurang sensitif sehingga tidak terlalu berpengaruh pada keakuratan nilai parameter terestimasi. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $639,59108$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_3 . Lebih besarnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k_3 , menunjukkan bahwa konstanta k_3 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Untuk data ketiga terlihat bahwa nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara $-1,4320017$ hingga $63678,793$. Deviasi minimum sebesar $-1,4320017$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_3 . Nilai minus tersebut diketahui terletak pada parameter-parameter yang bersifat kurang sensitive sehingga tidak terlalu berpengaruh pada keakuratan nilai parameter yang terestimasi. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $63678,793$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data keempat terlihat bahwa nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara $-1,92E-06$ hingga $75815,119$. Deviasi minimum sebesar $-1,92E-06$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_3 . Lebih

rendahnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_3 , menunjukkan bahwa konstanta ini pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta lainnya. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 75815,119 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data kelima terlihat bahwa seluruh nilai S dari konstanta kinetika pada data menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan S_{\min} yang diperoleh berdasarkan hasil *fitting*, dimana nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara 3,48E-06 hingga 68,19635. Deviasi minimum sebesar 3,48E-06 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_2 . Lebih rendahnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_2 , menunjukkan bahwa konstanta k_2 pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 68,19635 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data keenam terlihat bahwa seluruh nilai S dari konstanta kinetika pada data menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan S_{\min} yang diperoleh berdasarkan hasil *fitting*, dimana nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara 3,42629 hingga 558,86246. Deviasi minimum sebesar 3,42629 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_2 . Lebih rendahnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_2 , menunjukkan bahwa konstanta k_2 pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 558,86246 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data ketujuh terlihat bahwa seluruh nilai S dari konstanta kinetika pada data menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan S_{\min} yang diperoleh berdasarkan hasil *fitting*, dimana nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara 6,0554 hingga 266,00265. Deviasi minimum sebesar 6,0554 yaitu

nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_2 . Lebih rendahnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k_2 , menunjukkan bahwa konstanta k_2 pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 266,00265 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data kedelapan terlihat bahwa seluruh nilai S dari konstanta kinetika pada data menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan S_{min} yang diperoleh berdasarkan hasil *fitting*, dimana nilai deviasi yang diperoleh berkisar antara 57,0257 hingga 766,56183. Deviasi minimum sebesar 57,0257 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_1 . Lebih rendahnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut kurang sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 766,56183 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel 4.3 terlihat bahwa parameter kinetika yang sensitif adalah k_1 disusul dengan k_3 dan k_5 . sedangkan konstanta yang kurang sensitif adalah k_2 . Hasil ini cukup wajar, mengingat k_1 merupakan konstanta untuk pembentukan *monoacetyl diglicerida* dari trigliserida serta k_2 untuk pembentukan *diacetyl monoglicerida* dari *monoacetyl diglicerida* dan k_3 merupakan laju pembentukan biodiesel dari *diacetyl monoglicerida*. Senyawa tersebut merupakan komponen utama yang dihasilkan dalam reaksi yang dilakukan sehingga konstanta laju reaksinya memiliki efek yang cukup signifikan.

4.3.2 Analisis Sensitivitas untuk Reaksi Bertingkat Irreversibel

Terlihat bahwa parameter hasil estimasi memiliki sensitivitas yang tinggi, kecuali pada beberapa parameter saja yang sensitivitasnya rendah. Hasil analisis sensitivitas untuk setiap data ditunjukkan oleh tabel berikut.

Tabel 4.4 Hasil Analisis Sensitivitas Parameter Kinetik Reaksi Bertingkat Irreversibel

| Data | P | Nilai | s | Deviasi | Data | P | Nilai | s | Deviasi |
|------------------------|----------------|--------------|-----------|-------------|------------------------|----------------|-------------|-----------|-------------|
| Data 1 ^[9] | k ₁ | 0.0755437 | 12.436821 | 92044.461 | Data 2 ^[9] | k ₁ | 0.02871231 | 5.475896 | 27.535965 |
| | | 0.1510874 | 0.013497 | minimum | | | 0.05742463 | 4.293609 | minimum |
| | | 0.2266311 | 10.056016 | 74405.065 | | | 0.08613694 | 4.718455 | 9.8948473 |
| | k ₂ | 0.02564725 | 3.345912 | 24689.875 | | k ₂ | 0.0244586 | 4.281511 | -0.281775 |
| | | 5.12945E-02 | 0.013497 | minimum | | | 0.04891719 | 4.293609 | minimum |
| | | 0.07694175 | 2.122039 | 15622.199 | | | 0.07337579 | 4.317919 | 0.5661883 |
| | k ₃ | 2.439568E | 2.633532 | 19411.851 | | k ₃ | 1.97E-06 | 4.294298 | 0.0160495 |
| | | 4.879135 | 0.013497 | minimum | | | 3.94E-06 | 4.293609 | minimum |
| | | 7.318703 | 1.042557 | 7624.3130 | | | 5.92E-06 | 4.29 | -0.0160028 |
| Data 3 ^[9] | k ₁ | 0.078283876 | 12.820802 | 66105.849 | Data 4 ^[10] | k ₁ | 0.1351 | 15.9876 | 779765 |
| | | 0.156567752 | 0.019365 | minimum | | | 0.270230 | 0.019998 | minimum |
| | | 0.234851629 | 10.161399 | 52372.852 | | | 0.4050 | 14.98876 | 68775 |
| | k ₂ | 0.008524328 | 2.787101 | 14292.421 | | k ₂ | 0.017564 | 2,8765 | 139876,65 |
| | | 1.7048E-02 | 0.019365 | minimum | | | 0.003539 | 0.019998 | minimum |
| | | 0.025572985 | 1.081309 | 5483.8164 | | | 0.05342 | 1.67654 | 87566,98 |
| | k ₃ | 3.0876E-02 | 0.488251 | 2421.2969 | | k ₃ | 0.08865 | 2.456553 | 125643,89 |
| | | 6.1752E-02 | 0.019365 | minimum | | | 1.7731 | 0.019998 | minimum |
| | | 9.2628E-02 | 0.313354 | 1518.1404 | | | 2.6597 | 0.912343 | 4489,20 |
| Data 5 ^[10] | k ₁ | 0.050611338 | 17.711789 | 47.58623669 | Data 6 ^[11] | k ₁ | 0.059465367 | 14.222890 | 261.2317885 |
| | | 0.101222676 | 12.000976 | minimum | | | 0.118930735 | 3.937331 | minimum |
| | | 0.151834015 | 13.691326 | 14.08510089 | | | 0.178396102 | 6.818184 | 73.1676763 |
| | k ₂ | 0.033959057 | 15.388698 | 28.22872087 | | k ₂ | 0.006411106 | 6.239542 | 58.47137738 |
| | | 6.791811E-02 | 12.000976 | minimum | | | 1.28222E-02 | 3.937331 | minimum |
| | | 0.101877172 | 13.649632 | 13.73768587 | | | 0.019233317 | 4.721399 | 19.9136947 |
| | k ₃ | 9.011425E-01 | 14.304351 | 19.19323093 | | k ₃ | 2.53806E-01 | 5.745692 | 45.92860671 |
| | | 1.802285E+00 | 12.000976 | minimum | | | 5.07613E-01 | 3.937331 | minimum |
| | | 2.703427E+00 | 12.882233 | 7.343208804 | | | 7.61419E-01 | 4.675480 | 18.74746555 |
| Data 7 ^[11] | k ₁ | 0.042180296 | 10.453567 | 168.2906031 | Data 8 ^[5] | k ₁ | 0.04288033 | 14.831847 | 103.5599238 |
| | | 8.436059E-02 | 3.896360 | minimum | | | 8.57606E-02 | 7.286231 | minimum |
| | | 0.126540888 | 6.210930 | 59.40340745 | | | 0.128640991 | 14.333546 | 96.72098165 |
| | k ₂ | 0.00727838 | 6.330338 | 62.46800009 | | k ₂ | 0.10514424 | 10.571013 | 45.08203461 |
| | | 1.455676E-02 | 3.896360 | minimum | | | 2.10288E-01 | 7.286231 | minimum |
| | | 0.02183514 | 4.723505 | 21.22868009 | | | 0.315432719 | 7.974751 | 9.449603883 |
| | k ₃ | 6.505646E-01 | 6.161722 | 58.14048927 | | k ₃ | 4.02998E-02 | 9.141280 | 25.45964161 |
| | | 1.301129E+00 | 3.896360 | minimum | | | 8.05997E-02 | 7.286231 | minimum |
| | | 1.951694E+00 | 4.802811 | 23.26404352 | | | 1.20899E-01 | 8.211865 | 12.70386875 |

Pada tabel untuk data pertama terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar 7624,3130 yaitu nilai error (S) yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k₂. Lebih rendahnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k₃. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 92044,461 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k₁. Lebih besarnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k₁, menunjukkan bahwa konstanta k₁ pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Untuk data kedua terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar $-0,0160028$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_3 . Tanda minus menunjukkan nilai tersebut diketahui terletak pada parameter yang bersifat kurang sensitif sehingga tidak terlalu berpengaruh pada keakuratan nilai parameter terestimasi. Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $27,525965$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Untuk data ketiga terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar $1518,1404$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_3 . Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $66105,849$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data keempat terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar $4489,20$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_3 . Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 779765 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data kelima terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar $7,34320880$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_3 . Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $47,58623669$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data keenam terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar $18,747465$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_3 . Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar $261,231788$ yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data ketujuh terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar 21,228600 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih kecil untuk k_2 . Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 168,290603 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Pada tabel untuk data kedelapan terlihat bahwa nilai deviasi minimum sebesar 9,44960 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_2 . Sedangkan nilai deviasi maksimum sebesar 103,55999 yaitu nilai S yang disimpangkan menjadi 50% lebih besar untuk k_1 . Lebih besarnya deviasi nilai error (S) yang dihasilkan untuk k_1 , menunjukkan bahwa konstanta k_1 pada data tersebut lebih sensitif dibandingkan dengan konstanta yang lainnya.

Secara umum konstanta kinetika pada set data 1,3,4,6,7 dan 8 memiliki sensitivitas yang cukup tinggi. Sementara itu sensitivitas pada set data 2 dan 5 cukup rendah akibat nilai error yang tinggi.

Dari nilai error yang dihasilkan, dapat diketahui bahwa model reaksi bertingkat reversibel memiliki hasil yang paling memuaskan dibandingkan dengan model reaksi bertingkat irreversibel. Ini terlihat dari error yang dihasilkan dimana nilainya minimum.

BAB V

KESIMPULAN

5.1 KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Model kinetika berbasis mekanisme bertingkat reversibel khususnya untuk data tersuspensi memiliki validitas yang cukup tinggi dalam menggambarkan profil konsentrasi reaktan, produk, dan intermediet dalam sintesis biodiesel rute non-alkohol bila dibandingkan dengan reaksi bertingkat irreversibel.
2. Reaksi bertingkat reversibel memiliki konstanta laju reaksi yang lebih banyak dibandingkan reaksi bertingkat irreversibel, sehingga nilai error yang dihasilkan cenderung kecil dan analisa sensitivitas menunjukkan nilai yang cukup tinggi.
3. Mekanisme reaksi bertingkat yang dihasilkan memberikan gambaran sintesis biodiesel rute non alkohol yang lebih baik bila menggunakan biokatalis tersuspensi daripada biokatalis terimmobilisasi.

5.2 SARAN

Untuk data yang menggunakan biokatalis terimmobilisasi, dari fitting kurva menunjukkan hasil yang kurang baik. Hal ini bisa dikarenakan adanya halangan transfer massa pada reaksi yang terjadi. Untuk itu perlu dipertimbangkan fenomena transfer massa dan juga fenomena adsorpsi pada reaksi yang terjadi sehingga diharapkan hasil pemodelan nantinya menjadi lebih baik.

DAFTAR REFERENSI

- [1]. Freedman B, Butterfield R, Pryde E. (1986). "Transesterification Kinetics of Soybean Oil". *JAACS*. 63(10):1375-80.
- [2]. Hideki Fukuda, A. Kondo, and H. Noda. (2001). "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils". *J. Biosci. Bioeng.*, 92(2001):405–416.
- [3]. Wei Du, et al. (2004). "Comparative Study on Lipase – Catalyzed Transformation of Soybean Oil for Biodiesel Production with Different Acyl Acceptor". *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 30(2004): 125–129.
- [4]. Heri Hermansyah, dkk. (2008). "Pengembangan Rute Sintesis Biodiesel Non Alkohol Menggunakan Biokatalis: State of the Art". Depok: Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- [5]. Yuanyuan Xu, Wei Du, and Dehua Liu. (2005). "Study on the Kinetics of Enzymatic Interesterification of Triglycerides for Biodiesel Production with Methyl Acetate as the Acyl Acceptor". *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 32(2005): 241–245.
- [6]. Fangrui Ma and Milford A. Hanna. (1999). "Biodiesel Production: A Review". *Bioresourche Technology*, 70 (1999): 1-15.
- [7]. Heri Hermansyah, dkk. (2008). "Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol Menggunakan *Candida rugosa* lipase dalam Bentuk Tersuspensi". Depok: Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- [8]. Heri Hermansyah, dkk. (2008). "Sintesis Biodiesel Rute Non Alkohol Menggunakan *Candida rugosa* lipase yang diimobilisasi melalui Metode Adsorpsi". Depok: Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- [9]. Sephian Marno, "Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis untuk Memproduksi Biodiesel", Skripsi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik UI, Depok 2008.
- [10]. M. Ekky Rizkiyadi, "Reaksi Interesterifikasi Minyak Jelantah dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis *Candida rugosa* Lipase untuk Memproduksi Biodiesel", Skripsi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik UI, Depok, 2008.
- [11]. Risan A. Surendro, "Reaksi Interesterifikasi Minyak Jelantah dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis *Porcine pancreatic* Lipase Untuk Memproduksi Biodiesel" Skripsi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik UI, Depok, 2008.

- [12]. MacRae, A.R. (1983). "Lipase Catalysed Interesterification of Oil and Fats". *JAOAC*, 60(2):291-294.
- [13]. Ward. O. P. *Hydrolitic Enzyme*. 1985 *Dalam*: Moo-Young, M. (ed). "Comprehensive Biotechnology: The Principles, Application, and Regulation of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine". Pergamon Press, Oxford: 830-835. 1985
- [14]. P. J. Worsfold, *Classification and Chemical Characteristic of Immobilized Enzymes*, (United Kingdom: Department of Environmental Sciences, University of Plymouth, Plymouth, Devon, 1995).
- [15]. Anonim. *Ilustrasi Metode Immobilisasi Enzim*. Diakses tanggal 15 Maret 2009. <http://www.las.ac.in/biology/enztech/immethod.html>
- [16]. Tambun, Rondang. (2002) "Proses Pembuatan Asam Lemak Langsung dari Buah Kelapa Sawit". (Sumatera: USU digital library, 2002)
- [17]. H.S. Fogler. 1984 "Element of Chemical Engineering Third Edition". Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
- [18]. Sunil S. Bhagwat. (2005). "Transesterification of Substituted Ethanol-Modelling Studies". *Biochemical Engineering Journal*, 22 (2005) 253-259
- [19]. Mukesh Kumar Modi. (2007). 'Lipase-Mediated Conversion of Vegetable Oils Into Biodiesel Using Ethyl Acetate as Acyl Acceptor'. *Bioresource Technology*, 98 (2007): 1260-1264.
- [20]. Kim, Sok Jong, Sang Ming Jung, Yong Cheol Park, Kyungmoon Park. 2007. "Lipase Catalyzed Transesterification of Soybean Oil Using Ethyl Acetate an Alternative Acyl Acceptor". *Journal of Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 12:441-445.
- [21]. Halim, Siti Fatimah Abdul, Azlina Harun Kamaluddin, W.J.N. Fernando. 2008. "Continuous Biosynthesis from Waste Cooking Palm Oil in a Packed bed Reactor: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Mass Transfer Studies. *Bioresource Technology*, 100:710-716.
- [22]. M. Diasakou, A. Louloudi, and N. Papayannakos. (1997). "Kinetics of the Non - catalytic Transesterification of Soybean Oil". *Elsevier Science*, 16-2361 (98) 25-8.
- [23]. K.S. Karmee, et al. (2004). "Kinetic Study of the Base - Catalyzed Transesterification of Monoglycerides from Pongamia Oil". *JAOCS*, 8 (2004): 425 -430.

- [24]. D. Kusdiana, and S. Saka. (1999). "Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol". *Elsevier Science, Fuel* 80 (2001): 693±698.
- [25]. G. Vicente, *et al.* (2005). "Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005): 5447-5454.
- [26]. G. Vicente, Mercedes Martinez, and Jose Aracil. (2006). "Kinetics of *Brassica carinata* Oil Methanolysis". *Energy and Fuels*, 2006, 20, 1722-1726.
- [27]. H. Nouredini and D.Zhu. (1997). "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil". *JAOCS*, 74 (1997): 1457–1463.
- [28]. José A., Colucci, Ernesto E. Borrero, and Fabio Alape. (2005). "Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing". *JAOCS*, 82(2005): 525–530.
- [29]. D. Darnoko. and Munir Cheryan. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor". *JAOCS*, 77(2000): 1263–1267.
- [30]. Valerie Dossat, Didier Combes, and Alain Marty. (2002). "Lipase-catalysed Transesterification of High Oleic Sunflower Oil". *Enzyme and Microbial Technology*, 30 (2002): 90–94.
- [31]. Sulaiman Al-Zuhair. (2006). "The Effect of Substrate Concentrations on the Production of Biodiesel by Lipase-catalysed Transesterification of Vegetable Oils". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81 (2006): 299–30.
- [32]. Benjamas Cheirsilp, Aran H-Kittikuna, and Suchart Limkatanyub. (2008). "Impact of Transesterification Mechanisms on the Kinetic Modeling of Biodiesel Production by Immobilized Lipase". *Biochemical Engineering Journal* , xxx (2008) xxx–xxx.
- [33]. Joselia S Mendes. (2009)." Simulation of Process Interesterification in Fluidized Bed Bioreactor for Production of Biodiesel". *Biochemical Engineering Journal* , xxx (2009) xxx–xxx.
- [34]. Debora de Olivera. (2009)." Kinetics Enzyme-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil in N-Hexane". *Biochemical Engineering Journal* , xxx (2009) xxx–xxx.
- [35]. Vicenza Calabro *et al.* (2009). " Kinetic of Enzymatic Transeseterification of Glycerides for Biodiesel Production". *Biochemical Engineering Journal* , xxx (2009) xxx–xxx.
- [36]. Sulaiman Al-Zuhair. (2005). "Production of Biodiesel by Lipase-Catalyzed Transesterification of Vegetable Oils: A Kinetics Study". *Biotechnol. Prog.*, 21(2005): 1442-1448.

- [37]. Heri Hermansyah, dkk. (2009). “Kinetic Model Based on Ping Pong Bi-Bi Mechanism for Enzymatic Interesterification to Produce Biodiesel”. Depok: Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- [38]. Carlos F. Torres. (2004). “Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic Study”, *Biotechnol. Prog.*, 20, 756-763
- [39]. 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
- [40]. 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
- [41]. S.Al-Zuhair. (2009). Dynamic modelling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase. *Biochemical Engineering Journal*. 44 256-262.
- [42]. M.L. Pisarello. (2010). Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials: Kinetic studies and analysis of secondary reactions. *Biochemical Engineering Journal*.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Algoritma pada Model Reaksi Bertingkat Reversibel

a. File Calc.F

```
C-----
C Subroutine Calc. for suspended system
C   modified by MA (24-10-2009) model bertingkat reversibel
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),CT0(1:ND),
&   te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUE(1:nd,0:ne),
&   CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C-----
C Set Initial Condition
C-----
C   DO 5 II=1,NDP
C     write(*,*)B(',II,')=',B(II)
C 5 CONTINUE
SErr=0.0d0
DO 10 I=1,ND
  CALL Runge(NDP,I,DTC,DCV,DCU,B,DCP,DCO,DBal,SE)
  DO 20 J=0,Ncdata(I)
    TC(I,J)=DTC(J)
    CVc(I,J)=DCV(J)
    CUc(I,J)=DCU(J)
    CPc(I,J)=DCP(J)
    COc(I,J)=DCO(J)
    Balc(I,J)=DBal(J)
20 CONTINUE
  SErr=SErr+SE
C   write(*,*) 'SumErr=',SErr
C   PAUSE
10 CONTINUE
C-----
C Ending Procedure
C-----
RETURN
END
C-----
C #####
C Subroutine Runge
C #####
C-----
SUBROUTINE Runge(NDP,L,TC,CV,CU,B,CP,CO,Bal,SErr)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
PARAMETER (ND=1,ne=20,nn=150000, EPS=1.0d-6)
DIMENSION tc(0:nn),CV(0:nn),saV(0:nn),sbV(0:nn),scV(0:nn),
```

```

&      CU(0:nn),saU(0:nn),sbU(0:nn),scU(0:nn),
&      CP(0:nn),saP(0:nn),sbP(0:nn),scP(0:nn),
&      CO(0:nn),saO(0:nn),sbO(0:nn),scO(0:nn),
&      B(1:NDP),Bal(0:nn)
COMMON /const/k(1:6)
COMMON /NUM/Nedata(1:ND),Ncdata(1:Nd)
COMMON /expdata/Tmax(1:ND),CT0(1:ND),
&      te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
&      CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C -----
C Set Model Parameters
C -----
C ---unkown parameter---
C --K1--[ ]
k(1)=B(1)
C --K-1--[ ]
k(2)=B(2)
C --K2--[ ]
k(3)=B(3)
C --K-2--[ ]
k(4)=B(4)
C --K3--[ ]
k(5)=B(5)
C --K-3--[ ]
k(6)=B(6)
C -----
C Time Incrementor
C -----
C --tmax-- [h]
ttmax=Tmax(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),COa)
C WRITE(*,*) 'VA=',VA
VB=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VA,COa)

```

```

C  WRITE(*,*) 'VB=',VB
VC=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VB,COa)
C  WRITE(*,*) 'VC=',VC
VD=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+VC,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),COa)
C  WRITE(*,*) 'UA=',UA
UB=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UA,CV(n),COa)
C  WRITE(*,*) 'UB=',UB
UC=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UB,CV(n),COa)
C  WRITE(*,*) 'UC=',UC
UD=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+UC,CV(n),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),COa)
C  WRITE(*,*) 'PA=',PA
PB=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PA,CU(n),CV(n),COa)
C  WRITE(*,*) 'PB=',PB
PC=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PB,CU(n),CV(n),COa)
C  WRITE(*,*) 'PC=',PC
PD=h*dCPdt(CP(n-1)+PC,CU(n),CV(n),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),CO(n-1))
  C   WRITE(*,*) 'OA=',OA
    OB=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CO(n-1)+0.5d0*OA)
  C   WRITE(*,*) 'OB=',OB
    OC=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CO(n-1)+0.5d0*OB)
  C   WRITE(*,*) 'OC=',OC
    OD=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),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-----
    Nedata(L)=n
    IF (MOD(tc(n),1d0).EQ.0d0) THEN
  C   WRITE(*,*) 't =',tc(n)
  C   WRITE(*,*) 'CV =',CV(n)
  C   WRITE(*,*) 'CU =',CU(n)
  C   WRITE(*,*) 'CP =',CP(n)
  C   WRITE(*,*) 'CO =',CO(n)
  C   WRITE(*,*) 'Bal,n', =',Bal(n)
  C   PAUSE
    END IF
  C-----
  C Increment Time
  C-----
    WRITE(*,*) 'tc(',n,')=',tc(n), 'tmax=',tmax
    IF (tc(n).LT.tmax) GO TO 20
  C-----
  c #####
  c calculation of Error
  c #####
  C-----
  c CV(J) triolein
  C-----
  C   WRITE(*,*) 'calculation of CV Error'
    ErrV=0d0
    DO 110 J=1,Nedata(L)
      t=te(L,J)
  C   write (*,*) 'L=',L

```



```

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

```

```

140 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrO=' ,ErrO

c -----
c   calculate Error
c -----
      SErr=ErrV+ErrU+ErrP+ErrO
C   write (*,*) 'SErr=',SErr
C   pause
c -----
C Ending Procedure
C -----
      RETURN
      END
C -----
C Function
C --Vaq-- [m3]
C -----
      DOUBLE PRECISION FUNCTION dCVdt(CP,CU,CV,CO)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
      IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
      COMMON /const/k(1:6)
      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 ---CT---
      dCVdt=-(k(1)*CV)+(k(2)*CU*CO)
C   WRITE(*,*) 'dCVdt=',dCVdt
C   PAUSE
      RETURN
      END
C
      DOUBLE PRECISION FUNCTION dCUdt(CP,CU,CV,CO)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,M,O-Z)
      IMPLICIT INTEGER (I-J,L,N)
      COMMON /const/k(1:6)
      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 ---CD---
      dCUdt=-(k(3)*CU)+(k(4)*CP*CO)+(k(1)*CV)-(k(2)*CU*CO)
C   WRITE(*,*) 'dCUdt=',dCUdt
C   PAUSE
      RETURN
      END
C
      DOUBLE PRECISION FUNCTION dCPdt(CP,CU,CV,CO)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
      IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
      COMMON /const/k(1:6)
      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 ---CM---
      dCPdt=-(k(5)*CP)+(k(6)*CO)+(k(3)*CU)-(k(4)*CP*CO)

```

```

C WRITE(*,*) 'dCPdt=',dCPdt
C PAUSE
RETURN
END

C
DOUBLE PRECISION FUNCTION dCOdt(CP,CU,CV,CO)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
COMMON /const/k(1:6)
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 ---CO---
dCOdt=(k(1)*CV)-(k(2)*CU*CO)+(k(3)*CU)-(k(4)*CP*CO)+
& (k(5)*CP)-(k(6)*CO)
C WRITE(*,*) 'dCOdt=',dCOdt
C PAUSE
RETURN
END

```

b. File Simplex.F

```

C -----
C #####
C Simplex Estimation Method
C modified by MA (24-10-2009) model bertingkat reversibel
C #####
C -----
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
PARAMETER (NDP=6,Nd=1,ne=20,nc=150000)
PARAMETER (M=NDP+1,NN=6,EPS=1.0D-3,q=1.01d0)
DIMENSION ALPHA(1:3)
DIMENSION Err(1:M),RES(1:M),C(1:NDP,1:M),DC(1:NDP),EC(1:M),
& C0(1:NDP),Cr(1:NDP),Cc(1:NDP),Ce(1:NDP)
CHARACTER FEN(1:ND)*30
DATA ALPHA(1),ALPHA(2),ALPHA(3)/1.0, 0.5, 2.0/
COMMON /num/Nedata(1:Nd),Nedata(1:Nd)
COMMON /expdata/Tmax(1:nd),CT0(1:nd),
& te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
& CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUC(1:ND,0:nc),
& CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C Input File Name of Experimental Data
C -----
FEN(1)='data/CRLi-A50E10CT10old.data'
C -----
C Set Initial Condition
C Tmax:maximum time [hour]
C -----
Tmax(1)=50d0
CT0(1)=1.64
C -----
C Read experimental data
c -----

```

```

DO 200 J=1,ND
  OPEN(2,FILE=FEN(J),STATUS='old')
  i=0
300  READ(2,*,END=310) te(J,i),CVe(J,i),CUe(J,i),CPe(J,i),COe(J,i)
C   pause
      i=i+1
C   write (*,*) 'i=',i
      GO TO 300
310  continue
      Nedata(J)=i-1
C   write (*,*) 'Nedata=',Nedata(J)
C   pause
      close(2)
200  CONTINUE
C-----
C   Assuming Initial Point
C-----
      DO 315 I=1,M
          C(1,I)=1
          C(2,I)=1
          C(3,I)=1
          C(4,I)=1
          C(5,I)=1
          C(6,I)=1
315  CONTINUE
C
      DO 320 I=1,NDP
          C(I,I+1)=q*C(I,1)
320  CONTINUE
C-----
C   Terminal of Assumption
C-----
      Nturn=0
      SumErr=1d0
400  CONTINUE
      DO 10 I=1,M
          DO 15 II=1,NDP
              DC(II)=C(II,I)
15   CONTINUE
          CALL CALC(NDP,DC,Err(I))
10   CONTINUE
C-----
C   Comparison
C-----
100  CONTINUE
      DO 20 I=1,M
          RES(I)=Err(I)
20   CONTINUE
C
      CALL SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
      DO 25 I=1,M
          IF(RESMax.EQ.Err(I)) THEN
              J=I
              GO TO 26
          END IF
25  CONTINUE
26  CONTINUE
      DO 27 I=1,M

```

```

        IF(RESMax2.EQ.Err(I)) THEN
            IF(I.NE.J) THEN
                K=I
                GO TO 28
            END IF
        END IF
27 CONTINUE
28 CONTINUE
    DO 29 I=1,M
        IF(RESMin.EQ.Err(I)) L=I
29 CONTINUE
    WRITE(*,*) 'J=',J,' Max1Err=',Err(J)
    WRITE(*,*) 'K=',K,' Max2Err=',Err(K)
    WRITE(*,*) 'L=',L,' MinErr= ',Err(L)
C
    DO 30 I=1,NDP
        DO 35 II=1,M
            EC(II)=C(I,II)
35 CONTINUE
        CALL CENTER(M,J,EC,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/dble(M-1))**0.5
    WRITE(*,*) 'N=',Nturn,' SumE=',SumE
C PAUSE
    IF(SumE.LE.EPS) THEN
        GO TO 500
    END IF
    IF(MOD(Nturn,NN).EQ.0) THEN
        WRITE(*,*) 'Making File'
        IF(ABS((SumE-SumErr)/SumE).LT.1.0D-10) THEN
            WRITE(*,*) 'Stop calculation'
            GO TO 500
        END IF
        CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
        SumErr=SumE
    END IF
C-----
C Parameter Re-Assume!
C-----
    WRITE(*,*) 'Calculation of Reflex'
    DO 50 I=1,NDP
        CALL REFLEX(ALPHA(1),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
    END IF
C
    IF(ErrR.GE.Err(J)) THEN
C        WRITE(*,*) 'Calculation of Cntrct'
        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 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),Nedata(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 2. Algoritma pada Model Reaksi Bertingkat Irreversibel

a. File Calc.F

```

C -----
C Subroutine Calc. for suspended system
C modified by MA (17-12-2009) model bertingkat irreversibel
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,nm=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),Nedata(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),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,Nedata(I)
    TC(I,J)=DTC(J)
    CVc(I,J)=DCV(J)
    CUc(I,J)=DCU(J)
    CPc(I,J)=DCP(J)
    COc(I,J)=DCO(J)
    Balc(I,J)=DBal(J)
  20 CONTINUE
  SErr=SErr+SE
C write(*,*) 'SumErr=' ,SErr
C PAUSE
  10 CONTINUE
C -----
C Ending Procedure

```

```

C-----
  RETURN
  END
C-----
C #####
C Subroutine Runge
C #####
C-----
  SUBROUTINE Runge(NDP,L,TC,CV,CU,B,CP,CO,Bal,SErr)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
  PARAMETER (ND=1,ne=20,nn=150000, EPS=1.0d-6)
  DIMENSION tc(0:nn),CV(0:nn),saV(0:nn),sbV(0:nn),scV(0:nn),
  &    CU(0:nn),saU(0:nn),sbU(0:nn),scU(0:nn),
  &    CP(0:nn),saP(0:nn),sbP(0:nn),scP(0:nn),
  &    CO(0:nn),saO(0:nn),sbO(0:nn),scO(0:nn),
  &    B(1:NDP),Bal(0:nn)
  COMMON /const/k(1:3)
  COMMON /NUM/Nedata(1:ND),Ncdata(1:Nd)
  COMMON /expdata/Tmax(1:ND),CT0(1:ND),
  &    te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUe(1:nd,0:ne),
  &    CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
C-----
C Set Model Parameters
C-----
C   ---unkown parameter---
C   --K1--[ ]
  k(1)=B(1)
C   --K2--[ ]
  k(2)=B(2)
C   --K3--[ ]
  k(3)=B(3)
C-----
C Time Incrementor
C-----
C --tmax-- [h]
  ttmax=Tmax(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),COa)
C WRITE(*,*) 'VA=',VA
VB=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VA,COa)
C WRITE(*,*) 'VB=',VB
VC=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+0.5d0*VB,COa)
C WRITE(*,*) 'VC=',VC
VD=h*dCVdt(CPa,CUa,CV(n-1)+VC,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),COa)
C WRITE(*,*) 'UA=',UA
UB=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UA,CV(n),COa)
C WRITE(*,*) 'UB=',UB
UC=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+0.5d0*UB,CV(n),COa)
C WRITE(*,*) 'UC=',UC
UD=h*dCUdt(CPa,CU(n-1)+UC,CV(n),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),COa)
C WRITE(*,*) 'PA=',PA
PB=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PA,CU(n),CV(n),COa)
C WRITE(*,*) 'PB=',PB
PC=h*dCPdt(CP(n-1)+0.5d0*PB,CU(n),CV(n),COa)
C WRITE(*,*) 'PC=',PC
PD=h*dCPdt(CP(n-1)+PC,CU(n),CV(n),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),CO(n-1))
C WRITE(*,*) 'OA=',OA
OB=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CO(n-1)+0.5d0*OA)
C WRITE(*,*) 'OB=',OB
OC=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CO(n-1)+0.5d0*OB)
C WRITE(*,*) 'OC=',OC
OD=h*dCOdt(CP(n),CU(n),CV(n),CO(n-1)+OC)
C WRITE(*,*) 'OD=',OD
CO(n)=CO(n-1)+(OA+2d0*OB+2d0*OC+OD)/6d0
C WRITE(*,*) 'CO(',n,')=',CO(n)
IF(CO(n).LE.1d-10) CO(n)=1d-10
C PAUSE
C-----
C CONVERSION
C-----
IF(ABS((COa-CO(n))/((COa+CO(n))/2d0)).GT.EPS) THEN
  COa=CO(n)
  GO TO 10
END IF
C-----
C Mass Balance Check
C-----
Bal(n)=(3d0*CV(n)+2d0*CU(n)+CP(n)+CO(n))/(3d0*CV(0)+CO(0))
C-----
C Output
C-----
Ncdata(L)=n
IF (MOD(tc(n),1d0).EQ.0d0) THEN
C WRITE(*,*) 't =',tc(n)
C WRITE(*,*) 'CV =',CV(n)
C WRITE(*,*) 'CU =',CU(n)
C WRITE(*,*) 'CP =',CP(n)
C WRITE(*,*) 'CO =',CO(n)
C WRITE(*,*) 'Bal,n', =',Bal(n)
C PAUSE
END IF
C-----
C Increment Time
C-----
C WRITE(*,*) 'tc(',n,')=',tc(n), 'tmax=',tmax
IF (tc(n).LT.tmax) GO TO 20
C-----
c #####
c calculation of Error
c #####
C-----

```

```

c CV(J) triolein
C -----
C   WRITE(*,*) 'calculation of CV Error'
   ErrV=0d0
   DO 110 J=1,Nedata(L)
     t=te(L,J)
C     write (*,*) 'L=',L
     CALL Spline(nn,tc,CV,saV,sbV,scV,Nedata(L))
     CVcal=eoyspl(nn,t,tc,CV,saV,sbV,scV,Nedata(L))
C     write (*,*) 't=',t
C     write (*,*) 'CVexp=', CVe(L,J), 'CVcal=', CVcal
     ErrV=ErrV+((CVcal-CVe(L,J))/((CVcal+CVe(L,J))/2d0))**2d0
C     PAUSE
110 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrV= ',ErrV
C   PAUSE
c -----
c CU(J) diolein
C -----
C   WRITE (*,*) 'calculation of CU Error'
   ErrU=0d0
   DO 120 J=1,NedATA(L)
     t=te(L,J)
     CALL Spline(nn,tc,CU,saU,sbU,scU,Nedata(L))
     CUcal=eoyspl(nn,t,tc,CU,saU,sbU,scU,Nedata(L))
C   WRITE (*,*) 'T=',T
C   WRITE (*,*) 'CUexp=', CUe(L,J), 'CUcal=', CUcal
   IF (CUe(L,J).GT.0d0) THEN
     ErrU=ErrU+((CUcal-CUe(L,J))/((CUcal+CUe(L,J))/2d0))**2d0
   END IF
120 CONTINUE
C   WRITE (*,*) 'ErrU=',ErrU
C   PAUSE
c -----
c CP(J) monoolein
C -----
C   WRITE (*,*) 'calculation of CP Error'
   ErrP=0d0
   DO 130 J=1,NedATA(L)
     t=te(L,J)
     CALL Spline(nn,tc,CP,saP,sbP,scP,Nedata(L))
     CPcal=eoyspl(nn,t,tc,CP,saP,sbP,scP,Nedata(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(mn,tc,CO,saO,sbO,scO,Ncdata(L))
        COcal=eoyspl(mn,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,CO)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
    IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
    COMMON /const/k(1:3)
    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---CT---
    dCVdt=(k(1)*CV)
C   WRITE(*,*) 'dCVdt=',dCVdt
C   PAUSE
    RETURN
    END

```

```

C
    DOUBLE PRECISION FUNCTION dCUdt(CP,CU,CV,CO)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,M,O-Z)
    IMPLICIT INTEGER (I-J,L,N)
    COMMON /const/k(1:3)
    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---CD---
    dCUdt=(k(1)*CV)-(k(2)*CU)
C   WRITE(*,*) 'dCUdt=',dCUdt
C   PAUSE
    RETURN
    END

```

```

C
    DOUBLE PRECISION FUNCTION dCPdt(CP,CU,CV,CO)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
    IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)

```

```

COMMON /const/k(1:3)
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 ----CM----
  dCPdt=(k(2)*CU)-(k(3)*CP)
C   WRITE(*,*) 'dCPdt=',dCPdt
C   PAUSE
  RETURN
  END
C
  DOUBLE PRECISION FUNCTION dCOdt(CP,CU,CV,CO)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-J,L-N)
  COMMON /const/k(1:3)
  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 ----CO----
  dCOdt=(k(1)*CV)+(k(2)*CU)+(k(3)*CP)
C   WRITE(*,*) 'dCOdt=',dCOdt
C   PAUSE
  RETURN
  END

```

b. File Simplex.F

```

C -----
C #####
C   Simplex Estimation Method
C   modified by MA (17-12-2009) model bertingkat irreversibel
C #####
C -----
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  IMPLICIT INTEGER (I-N)
  PARAMETER (NDP=3,Nd=1,ne=20,nc=150000)
  PARAMETER (M=NDP+1,NN=6,EPS=1.0D-3,q=1.01d0)
  DIMENSION ALPHA(1:3)
  DIMENSION Err(1:M),RES(1:M),C(1:NDP,1:M),DC(1:NDP),EC(1:M),
&    C0(1:NDP),Cr(1:NDP),Cc(1:NDP),Ce(1:NDP)
  CHARACTER FEN(1:ND)*30
  DATA ALPHA(1),ALPHA(2),ALPHA(3)/1.0, 0.5, 2.0/
  COMMON /num/Nedata(1:Nd),Nedata(1:Nd)
  COMMON /expdata/Tmax(1:nd),CT0(1:nd),
&    te(1:nd,0:ne),CVe(1:nd,0:ne),CUE(1:nd,0:ne),
&    CPe(1:nd,0:ne),COe(1:nd,0:ne)
  COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&    CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C   Input File Name of Experimental Data
C -----
  FEN(1)='data/CRLi-A50E10CT10old.data'
C -----
C   Set Initial Condition
C   Tmax:maximum time [hour]

```



```

C -----
  Tmax(1)=50d0
  CT0(1)=1.64
C -----
C Read experimental data
c -----
  DO 200 J=1,ND
    OPEN(2,FILE=FEN(J),STATUS='old')
    i=0
  300 READ(2,*,END=310) te(J,i),CVe(J,i),CUe(J,i),CPe(J,i),COe(J,i)
C   pause
    i=i+1
C   write (*,*) 'i=',i
    GO TO 300
  310 continue
    Nedata(J)=i-1
C   write (*,*) 'Nedata=',Nedata(J)
C   pause
    close(2)
  200 CONTINUE
C -----
C Assuming Initial Point
C -----
  DO 315 I=1,M
    C(1,I)=1
    C(2,I)=1
    C(3,I)=1
  315 CONTINUE
C
  DO 320 I=1,NDP
    C(I,I+1)=q*C(I,1)
  320 CONTINUE
C -----
C Terminal of Assumption
C -----
  Nturn=0
  SumErr=1d0
  400 CONTINUE
    DO 10 I=1,M
      DO 15 II=1,NDP
        DC(II)=C(II,I)
      15 CONTINUE
      CALL CALC(NDP,DC,Err(I))
    10 CONTINUE
C -----
C Comparison
C -----
  100 CONTINUE
    DO 20 I=1,M
      RES(I)=Err(I)
    20 CONTINUE
C
  CALL SORT(M,RES,RESMax,RESMax2,RESMin)
  DO 25 I=1,M
    IF(RESMax.EQ.Err(I)) THEN
      J=I
      GO TO 26
    END IF
  25 CONTINUE
  26 CONTINUE

```

```

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/dble(M-1))**0.5
  WRITE(*,*) 'N=',Nturn, ' SumE=',SumE
C PAUSE
  IF(SumE.LE.EPS) THEN
    GO TO 500
  END IF
  IF(MOD(Nturn,NN).EQ.0) THEN
    WRITE(*,*) 'Making File'
    IF(ABS((SumE-SumErr)/SumE).LT.1.0D-10) THEN
      WRITE(*,*) 'Stop calculation'
      GO TO 500
    END IF
    CALL MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
    SumErr=SumE
  END IF
C-----
C Parameter Re-Assume!
C-----
  WRITE(*,*) 'Calculation of Reflex'
  DO 50 I=1,NDP
    CALL REFLEX(ALPHA(1),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 Cntrct'
  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 Cntrct'
      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) Xc=1.0D-10
RETURN
END
C -----
C Subroutine Contruction
C -----
SUBROUTINE CNTRCT(ALPHA,X0,Xh,Xc)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
Xc=ALPHA*Xh+(1-ALPHA)*X0
IF(Xc.LE.0) Xc=1.0D-10
RETURN
END
C -----
C Subroutine Exchange
C -----
SUBROUTINE EXCHGE(n,L,X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
DIMENSION X(1:n)
DO 50 I=1,n
  X(I)=0.5*(X(I)+X(L))
  IF(X(I).LE.0) X(I)=1.0D-10
50 CONTINUE
RETURN
END
C #####
C -----
C Subroutine Make Data Files
C -----
C #####
SUBROUTINE MAKEFILE(M,NDP,L,Nturn,SumE,C,Err)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
PARAMETER (Nd=1,nc=150000)
DIMENSION Err(1:M),C(1:NDP,1:M)
CHARACTER FRN(1:Nd)*30
COMMON /num/Nedata(1:Nd),Ncdata(1:Nd)
COMMON /caldata/tc(1:ND,0:nc),CVc(1:ND,0:nc),CUc(1:ND,0:nc),
&      CPc(1:ND,0:nc),COc(1:ND,0:nc),Balc(1:ND,0:nc)
C -----
C Input File Name of Result
C -----
FRN(1)='result/rCRLi-A50E10CT10old.data'
C -----
C Save calculated results down to Files
C -----
DO 100 J=1,Nd
  OPEN(2,FILE=FRN(J),STATUS='unknown')
  DO 200 I=0,Ncdata(J)

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

200 CONTINUE
100 CONTINUE

```

```

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

```

