



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI
"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran
Berdasarkan Pendekatan Saintifik"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ANORGANIK
DAN KIMIA FISIKA**

ISBN : 979363174-0

**MODEL MATEMATIKA KINETIKA PADA REAKSI
TRANSESTERIFIKASI ENZIMATIS MINYAK IKAN TUNA DENGAN
BIOKATALIS LIPASE CANDIDA RUGOSE IMMOBILE MENJADI
LIPID TERSTRUKTUR KAYA OMEGA -3**

WAHYUNINGSIH^{1,*}, MARGARETHA TUTI SUSANTI²

¹*Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang, Indonesia*

²*Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang, Indonesia*

ABSTRAK

Lipid terstruktur dengan *medium chain fatty acid* (MCFA) pada posisi luar dan *polyunsaturated fatty acid* (PUFA) pada posisi sn-2 memiliki nilai gizi dan absorpsi yang sangat baik. Dalam penelitian ini lipid terstruktur disintesis secara langsung melalui asidolisis enzimatis antara minyak ikan dan asam laurat. Reaksi dikatalisis oleh lipase spesifik 1,3 dari *candida rugose terimmobil* (Chiffci,2009).

Tujuan Penelitian ini adalah , untuk mempelajari perilaku dari reaksi sintesis transesterifikasi enzimatis minyak ikan tuna dan asam laurat , dengan kajian pemodelan matematis kinetika reaksi melalui rute transesterifikasi yang diajukan Model yang diajukan diharapkan dapat digunakan untuk mempelajari perilaku reaksi dalam kondisi operasi yang berbeda. (Hermansyah,2010) Tujuan khusus menelaah aktivitas enzim *Candida rugose immobile* untuk melihat optimalisasi kondisi operasi proses terhadap produktifitas lipid terstruktur omega-3, dan model kinetika reaksi.

Pada penelitian ini , dikaji model matematis kinetika reaksi transesterifikasi enzimatis dengan biokatalisator *Candida Rugose immobile*. Faktor yang diteliti adalah perbandingan substrat, dan waktu reaksi,sehingga diperoleh kondisi proses yang optimal.

Kata Kunci: Model matematis kinetika, Lipid tersrukrur Omega-3

PENDAHULUAN

Sintesis lipid terstruktur telah berkembang pesat dalam satu dekade ini dengan memodifikasi lipid terutama untuk meningkatkan sifat fungsional dan nutrisi suatu lemak atau minyak. Lipid terstruktur dengan asam lemak rantai medium (C_6 - C_{12}) pada posisi luar dan *polyunsaturated fatty acid* (PUFA) pada posisi sn-2 memiliki nilai gizi dan absorpsi yang sangat baik (Chiffci et al, 2009). Residu rantai medium dengan mudah terhidrolisis di dalam saluran pencernaan menghasilkan asam lemak yang diabsorpsi dengan cepat dan digunakan sebagai sumber energi yang tinggi di dalam tubuh. PUFA terabsorpsi sebagai 2-MG yang paling siap diabsorpsi diantara senyawa turunan PUFA. Lipid terstruktur dengan residu jenuh pada posisi luar dan PUFA pada posisi sn-2 juga lebih tahan terhadap oksidasi (Idris et al, 2005).

Berbagai metode sintesis lipid terstruktur spesifik secara enzimatik telah dilakukan diantaranya melalui pembentukan triasilgliserol (TAG) dari gliserol dan asam lemak (biasanya PUFA) yang dilanjutkan asidolisis dengan asam lemak tertentu, biasanya *medium chain fatty acid* (MCFA) menggunakan lipase spesifik-1,3 (Jeyarani et al, 2010). Sintesis lipid terstruktur spesifik juga telah diteliti dengan melakukan etanolisis pada minyak ikan untuk memperoleh 2-monogliserida

yang dilanjutkan dengan esterifikasi dengan asam kaprilat secara enzimatik sehingga diperoleh lipid terstruktur dengan asam kaprilat pada posisi luar dan PUFA pada posisi sn-2 (Chiffci et al, 2009), tetapi proses tersebut kurang ekonomis dan perlu pengendalian proses yang rumit.

Hal ini mendorong dilakukannya penelitian untuk memproduksi lipid terstruktur kaya omega 3 secara efisien. Untuk mempelajari perilaku dari reaksi sintesis transesterifikasi enzimatik sebuah model sederhana melalui rute transesterifikasi yang diajukan .Model yang diajukan diharapkan digunakan untuk mempelajari perilaku reaksi dalam kondisi operasi yang berbeda.

Beberapa penelitian tentang kajian model kinetika reaksi esterifikasi telah dilakukan oleh peneliti-peneliti terdahulu,dapat dipakai sebagai referensi penelitian ini,antara lain

Rosu et al ,2003 melakukan penelitian Synthetic DAG Esterification with biocatalyst lipase *Lipoze RM IM*, serta mengajukan model kinetika seperti yang diperlihatkan pada gambar 1.

Model ini dikembangkan berdasarkan sistem reaksi yang dilakukan ,yakni pada sistem esterifikasi antara asam lemak bebas dan gliserol pada sistem bebas pelarut yang disertai dengan

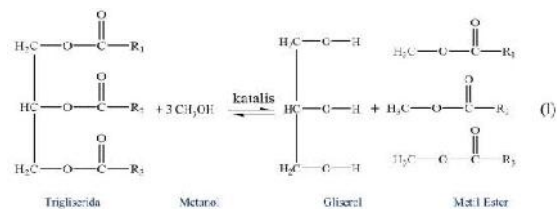
pembuangan air secara simultan. Lebih jauh lagi Wanatabe et al,2004 kemudian melakukan eksperimen reaksi dengan sistem serupa yang dilakukan pada reactor yang berbeda ,yaitu pada reactor packed bed kontinyu menggunakan pompa vakum .Proses yang dikembangkan oleh Wanatebe et al ini telah digunakan untuk memproduksi minyak DAG dalam skala industri di Jepang

Untuk memahami perilaku reaksi pada esterifikasi asam lemak bebas dan gliserol dalam menghasilkan minyak DAG diperlukan simulasi yang dapat menggambarkan perilaku substrat .Pada studi ini ,sebuah simulasi dilakukan dengan menggunakan suatu model kinetika berdasarkan mekanisme yang diusulkan. (Hermansyah,2010)

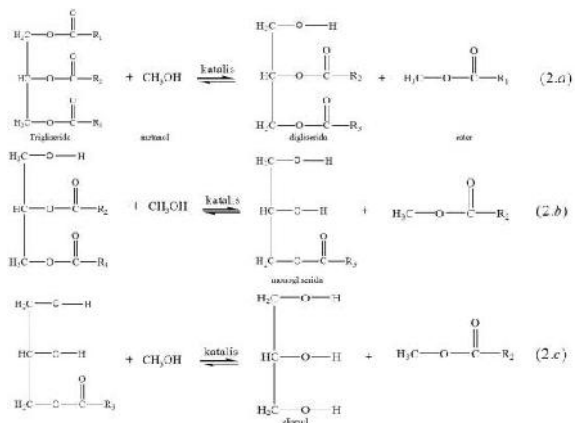
METODE PENELITIAN

Model Kinetika Reaksi

Reaksi transesterifikasi dengan katalisator padat dapat didekati dengan model reaksi pseudohomogen karena tahanan perpindahan massa dan tahanan difusi internal katalisator dapat diabaikan (Rustamaji, 2010). Reaksi Transesterifikasi dapat dituliskan:



Untuk reaksi psedohomogen tiga tahap reaksi metanolisis dapat dituliskan :



Reaksi transesterifikasi dengan katalisator padat dapat didekati dengan model reaksi homogen jika tahanan perpindahan massa dan tahanan difusi internal katalisator dapat diabaikan. Untuk reaksi homogen tiga tahap persamaan (2) dapat dituliskan :



Dari persamaan (3.a) sampai (3.c) dapat dituliskan persamaan neraca mol komponen:

$$\frac{dC_T}{dt} = -mk_1 C_T^2 C_{Me}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = m(k_1 C_T^2 C_{Me} - k_2 C_D^2 C_{Me})$$

$$\frac{dC_M}{dt} = m(k_2 C_D^2 C_{Me} - k_3 C_M^2 C_{Me})$$

$$\frac{dC_G}{dt} = mk_3 C_M^2 C_{Me}$$

$$\frac{dC_E}{dt} = m(k_1 C_T^2 C_{Me} + k_2 C_D^2 C_{Me} + k_3 C_M^2 C_{Me})$$

$$\frac{dC_{Me}}{dt} = -m(k_1 C_T^2 C_{Me} + k_2 C_D^2 C_{Me} + k_3 C_M^2 C_{Me})$$

Persamaan (4) sampai (9) merupakan persamaan diferensial biasa simultan yang dapat diselesaikan secara numerik dan nilai konstanta k_1 , k_2 , k_3 dicari dengan cara optimasi multivariabel sampai memberikan *Sum Square of Errors* (SSE) minimum dari data gliserol terikat terhitung dan data gliserol terikat percobaan.

$$SSE = \sum (C_{gliserol\ terikat, hitung} - C_{gliserol\ terikat, data})^2$$

$$t = 0 : C_T = C_{TO}; \\ C_{MeO} = C_{MeO}, C_D = C_M = C_G = C_E = 0 \\ C_{gliserol\ terikat} = C_T + C_D + C_M$$

Untuk memperkuat asumsi bahwa reaksi benar searah, maka dihitung konversi kesetimbangan reaksi pada berbagai suhu reaksi. Konstanta kesetimbangan reaksi pada suhu referensi dapat dihitung dengan persamaan (Smith dkk., 1996);

$$\Delta G_{298}^o = -RT \ln K_{298}$$

Nilai energi bebas Gibbs reaksi dihitung dengan persamaan:

$$\Delta G_{298}^o = \Delta G_{f,glis}^o + 3\Delta G_{f,ester}^o - \Delta G_{f,trig}^o - 3\Delta G_{f,met}^o \quad (13)$$

Sementara itu, konstanta kesetimbangan reaksi pada suhu tertentu dihitung dengan persamaan:

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = \frac{-\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (14)$$

$$\Delta H^o = \Delta H_{298}^o + \Delta C_p (T - 298)$$

dengan :

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{f,glis}^o + 3\Delta H_{f,ester}^o - \Delta H_{f,trig}^o - 3\Delta H_{f,met}^o \quad (15)$$

Hubungan antara konsentrasi dengan konstanta kesetimbangan reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$K = \frac{C_G C_E^3}{C_T C_M^3} \quad (16)$$

Persamaan (16) dapat dinyatakan dalam konversi kesetimbangan diperoleh persamaan:

$$K = \frac{C_{TO} x_e (3C_{TO} x_e)^3}{C_{TO} (1-x_e) (R_{MT} - 3x_e)^3}$$

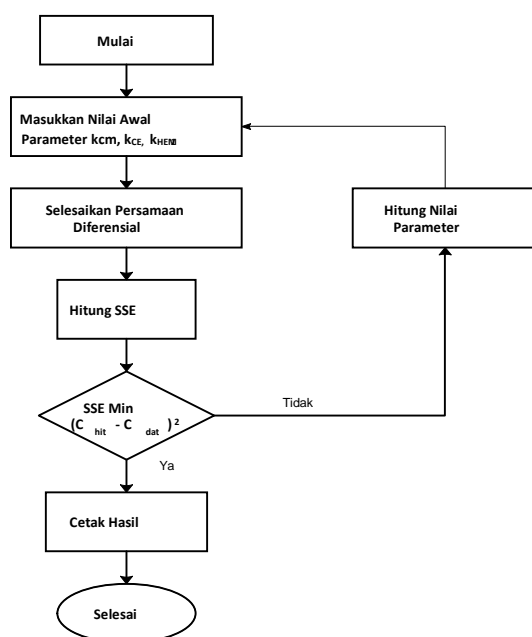
Jika persamaan (17) diselesaikan, maka akan diperoleh konversi kesetimbangan.

Jalannya Penelitian: Oleh Watanabe,2004 dengan kondisi sebagai berikut]: 1) Asam laurat digunakan

sebagai sumber asam lemak, 2) Konsentrasi awal asam lemak adalah 2,59 M, 3) Konsentrasi awal minyak ikan tuna 1,29 M, 4) waktu reaksi 12 jam, 5) Enzim yang digunakan adalah lipase candida rugose immobil 1,3-regioselektif lipase yang diimmobilisasi pada resin kitin), 6) Konsentrasi resin enzim terimmobilisasi 5% (basis kering), 7) Penghilangan air dilakukan dengan kondisi vakum pada 3 mmHg (0,4 kPa).

Validasi dilakukan melalui pencocokan kurva konsentrasi hasil perhitungan menggunakan model yang diajukan dengan hasil eksperimen.[7]

Data-data yang diperoleh pada penelitian ini berupa data kadar trigliserida dan kadar asam lemak sisa versus waktu pada berbagai variabel proses



Gb.4 Pengolahan data MatlabHASIL

Tabel 1. Karakterisasi minyak ikan

Parameter	Nilai
<i>Kadar air (%)</i>	0,05
<i>Angka asam</i>	1,06
<i>Asam lemak bebas (%)</i>	0,55
<i>Angka penyabunan</i>	204,18
<i>Angka peroksida</i>	5,34
<i>Komposisi gliserida</i>	
<i>-monogliserida (%)</i>	14,50
<i>-digliserida (%)</i>	15,10
<i>-trigliserida (%)</i>	70,40
<i>Berat molekul</i>	715,47

Tabel 2. Pengaruh suhu terhadap profil Gliserida Lipida Terstruktur

No	Suhu		% Konsentrasi Gliserida		
	°C	MG	DG	TG	
1.	30	0,52	0,78	0,60	
2.	40	1,97	2,11	1,99	
3.	50	2,65	4,40	2,78	
4.	60	2,03	3,46	2,62	
5	70	1,65	3,08	1,78	

MG = Mono gliserida; DG = di gliserida ; TG =trigliserida

Tabel 4. Pengaruh perbandingan substrat terhadap profil Gliserida Lipida Terstruktur

No	Perbanding	% konsentrasi Gliserida		
		MG	DG	TG
	AnSubstrat (Minyak ikan tuna: asam stearat			
1.	1:1	18,7	46,1	26,2
2.	1:2	19,1	38,2	19,7
3.	1:3	14,4	58,4	34,2
4.	1:4	13,7	41,1	22,3
5	1:5	10,3	28,24	18,75

KESIMPULAN

Lipase *candida rugose immobile*, dapat digunakan dengan baik untuk sintesa Lipid Terstruktur dari minyak ikan tuna dengan asam laurat. Kondisi optimum reaksi adalah pada suhu 50°C, konsentrasi lipase 10%, perbandingan ratio substrat (Minyak ikan tuna : asam laurat)1:3

selama 12 jam .Profil gliserida dari hasil asidolisis enzimatis adalah 58,24 % trigliserida, 34,22 % Digliserida dan 10,23% Monogliserida

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan Terma kasih ditujukan pada: rektor Universitas Diponegoro

,Dekan Fakultas Teknik Undip yang telah memberikan dana untuk penelitian ini dan Ketua Program Studi Diploma III Teknik Kimia yang sudah memberikan fasilitas Laboratorium

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Endo, J. R., D. H. Pence, S. Scheinsach, P. R. D'Amelia, L. P. Klemann, N. H. Wilson, and J. W. Finkey. 2007. *Review of Triacylglycerols Digestion, Absorption, and Metabolism With Respect to Salatrim Triacylglycerols*. J. Agri. Food. Chem. 42,473-483
- [2] Chiffci, R., K. Furihata, K. Hata, Y. Iwasaki, dan T. Yamane. 2009. *Two-Step Enzymatic Synthesis of Docosahexaenoic Acid-Rich Symmetrical Structured Triacyl glycerol Via 2-Monoacylglycerols*. J. Am. Oil. Chem. Soc. 78 (7) :743 – 748
- [3] H., Hermansyah, Tania, S., T., Rita, A., dan Fajar, A., Simulasi reaksi Esterifikasi Asam lemak bebas dan gliserol untuk menghasilkan minyak diasilgliserol, Reaktor vol 13 no 2, Desember 2010, hal 95-102
- [4] Idris, R., K. Furihata, K. Hata, Y. Iwasaki, dan T. Yamane. 2005. *Utilization Of Reaction Medium-Dependent Regio specificity Of Candida Antartica Lipase (Novozyme 435) For The Synthesis Of 1,3-Dicapryloyl-2- Docosahexaenoyl (Or Eicosapen taenoyl) Glycerol*. J. Am. Oil. Chem. Soc. 78 (3) :285 – 289
- [5] Jeyarani, S., Y. Iwasaki, dan C. T. Hou. 2010. *Study of Ethanolysis to 2-MAG by Immobilized Candida Antartica Lipase and Synthesis of Symmetrically Structured TAG*. J. Am. Oil. Chem. Soc. 79 (9) : 879 – 883
- [6] Monisvea A., Y. Shimada, M. Yamamoto, A. Sugihara, T. Nagao, S. Komemushi, dan Y. Tominaga. 2009. *Enzymatic Synthesis of High-Purity Structured Lipids Caprylic Acid at 1,3-*

Positions and Polyunsaturated Fatty Acid at 2-Position. J. Am. Oil. Chem. Soc. 78 (6) : 611 – 616

Aktivitas katalis imobile yaitu seberapa jauh pengaruh Lipase pada struktur Lipid. Yang diKaji lebih jauh adalah waktu enzim merubah struktur Lipid

[7] Rosu, C., H. Austin, L. Porsorske, dan J. Gonziez. 2007. *Charachteristic of an Immobilized Lipase for the Commercial synthesis of Ester.* J. Am. Oil. Chem. Soc. 65 (6): 927-935

[8] Wanatebe, T., Sugiara, M., Sato, M., Yamada, N and Nakanishi, K., (2004), Diacyl glycerol production in a packed bed bioreactor, Process chemistry 40, pp 637-643

TANYA JAWAB

Pmakalah : Wahyuningsih

Penanya : Endang

Pertanyaan:

Penelitian Anda adalah penelitian awal aktivitas enzim apa yang diteliti, kondisi apa dari penelitian Anda yang akan dioptimalisasi?

Jawaban