

MODEL KINETIKA REAKSI BOLAK BALIK UNTUK INTERESTERIFIKASI MINYAK NABATI MENJADI BIODIESEL**Heri Hermansyah*, Rita Arbianti, Mutia Amida***Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia,
Kampus Baru UI Depok, Depok 16424, Indonesia
Email: heri@chemeng.ui.ac.id***Abstrak**

Interesterifikasi minyak nabati menggunakan alkil asetat sebagai pengganti alkohol telah dilakukan oleh beberapa peneliti, dimana alkil asetat mampu untuk mempertahankan aktivitas dan stabilitas biokatalis selama reaksi berlangsung. Pemodelan kinetika untuk reaksi interesterifikasi menggunakan biokatalis juga telah banyak dilakukan. Pada penelitian ini, dilakukan suatu pemodelan matematis untuk mempelajari mekanisme kinetika reaksi interesterifikasi menggunakan biokatalis pada berbagai kondisi operasi tertentu. Mekanisme pemodelan kinetika reaksi bolak balik untuk interesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel dilakukan. Model kinetika ini digunakan terhadap data hasil eksperimen interesterifikasi secara enzimatis dari minyak nabati yang diperoleh dari skripsi, maupun jurnal ilmiah. Melalui pemodelan tersebut, dilakukan fitting terhadap data yang diperoleh pada berbagai kondisi tertentu dalam rangka mencari parameter-parameter kinetika. Parameter kinetika didapat melalui estimasi secara numerik menggunakan bahasa pemrograman Fortran. Dari penelitian ini, didapatkan bahwa model yang digunakan dengan mekanisme reaksi bolak balik mampu menjelaskan dengan baik perilaku kinetika reaksi setiap komponen yang terlibat pada suatu kondisi tertentu selama reaksi berlangsung. Sehingga, hasil pemodelan yang diperoleh menjadi sangat efektif dalam memprediksikan kondisi yang sesuai untuk memperoleh efisiensi interesterifikasi minyak nabati untuk menghasilkan biodiesel.

Kata Kunci: Biodiesel, Interesterifikasi, Model Kinetika, Reaksi Bolak Balik,

1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan sumber energi alternatif yang menjanjikan untuk dikembangkan. Pada umumnya produksi biodiesel dilakukan melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalis basa atau alkali [1]. Namun, penggunaan katalis alkali ini mempunyai beberapa kekurangan, diantaranya pemurnian produk dari katalis yang bercampur homogen relatif sulit dilakukan serta katalis alkali akan bereaksi dengan trigliserida sehingga terjadi reaksi penyabunan (saponifikasi). Reaksi samping yang tidak diinginkan ini dapat mengakibatkan proses pemisahan produk semakin sulit dan menurunkan *yield* biodiesel sehingga meningkatkan biaya produksi. Untuk mengatasi masalah tersebut, diperlukan katalis yang tidak bercampur homogen dan mampu mengarahkan reaksi secara spesifik sehingga menghasilkan biodiesel tanpa adanya reaksi samping [2]. Maka digunakanlah enzim lipase sebagai biokatalis. Selain kelebihan, lipase mudah terdeaktivasi secara cepat dengan metanol dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk [3]. Untuk menjaga agar aktivitas dan stabilitas enzim tetap tinggi selama reaksi berlangsung, dilakukanlah sintesis biodiesel melalui rute non alkohol.

Pada sintesis biodiesel melalui rute non alkohol, alkohol akan digantikan dengan alkil asetat. Penggantian ini diharapkan dapat menjaga stabilitas dan aktivitas enzim selama

berlangsungnya reaksi, selain itu dihasilkan juga produk samping berupa triasetil gliserol. Peningkatan stabilitas enzim dan produk samping yang bernilai lebih tinggi diharapkan mampu membuat sintesis biodiesel secara enzimatis menjadi lebih layak secara ekonomis bila dibandingkan dengan rute alkohol.

Untuk mendukung hal tersebut, dilakukanlah pemodelan kinetika agar didapatkan model mekanisme reaksi yang bisa menggambarkan perilaku sintesis biodiesel pada rute non alkohol. Maka dalam penelitian ini dilakukan pemodelan kinetika menggunakan mekanisme reaksi bolak balik untuk interesterifikasi minyak nabati. Validitas model kinetika reaksi bolak balik dari hasil interesterifikasi minyak nabati akan diteliti dengan cara mengaplikasikan model kinetika tersebut ke dalam data eksperimen. Data-data tersebut berasal dari eksperimen di Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia. Selain itu, digunakan pula data yang berasal dari publikasi internasional mengenai interesterifikasi trigliserida menggunakan *Candida antarctica* lipase untuk menghasilkan biodiesel.

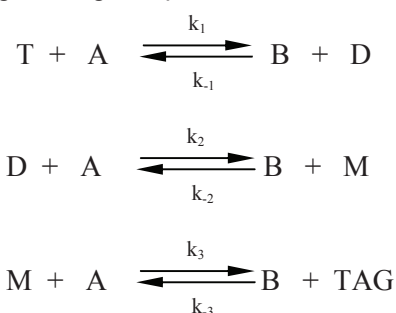
Penelitian mengenai kinetika pemodelan telah dilakukan sebelumnya oleh peneliti dari Cina dengan hasil 2 publikasi internasional. Grup peneliti ini melakukan penelitian reaksi interesterifikasi antara minyak kedelai dengan metil asetat dengan menggunakan *Candida antarctica* lipase. Peneliti Wei Du *et. al.* (2004), melakukan studi

komparasi antara rute non alkohol dan alkohol, sementara peneliti Yuanyuan Xu *et. al.* (2005), melakukan penurunan persamaan model kinetika sederhana.

2. Metodologi

2.1 Model Kinetika

Gambar 1, menunjukkan mekanisme kinetika reaksi bolak-balik dari interesterifikasi antara trigliserida (minyak nabati) dengan metil asetat. Notasi T, D, M, TAG, A, dan B secara berturut-turut menunjukkan trigliserida, *monoacetil diglicerida*, *diacetil monoglicerida*, triasetil gliserol, metil asetat dan biodiesel. Trigliserida sebagai substrat awal akan bereaksi dengan metil asetat menghasilkan *monoacetil diglicerida*, yang kemudian secara bertahap bereaksi menjadi *diacetil monoglicerida*, 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 dari masing-masing komponen.



Gambar 1. Mekanisme Reaksi Bolak Balik untuk Reaksi Interesterifikasi [3].

Turunan persamaan konsentrasi tiap-tiap komponen terhadap waktu untuk reaksi bolak-balik, dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T C_A + k_{-1} C_B C_D \tag{1}$$

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

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

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_T C_A - k_{-1} C_B C_D + k_2 C_D C_A - k_{-2} C_B C_M + k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \tag{4}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_3 C_M C_A - k_{-3} C_B C_G \tag{5}$$

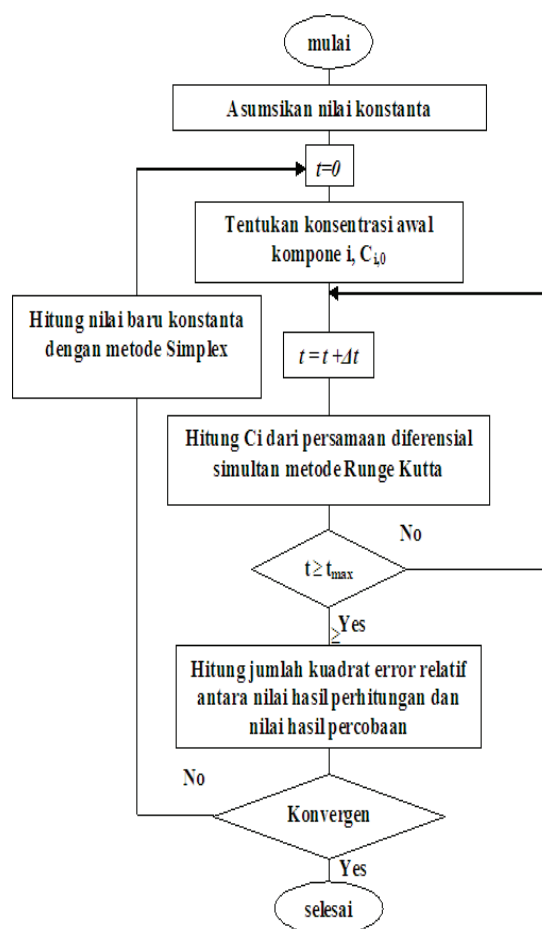
Pemodelan reaksi melalui mekanisme kinetika reaksi bolak-balik diasumsikan sebagai berikut:

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

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

2.2 Estimasi Parameter Kinetika

Parameter kinetika yang akan diestimasi, yaitu $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3,$ dan k_{-3} . Metode estimasi dilakukan dengan cara melakukan *fitting* dari persamaan analitis yang telah diturunkan terhadap data eksperimen yang ada secara numerik menggunakan *Fortran*. Diagram alir untuk melakukan fitting ditunjukkan oleh Gambar 2.

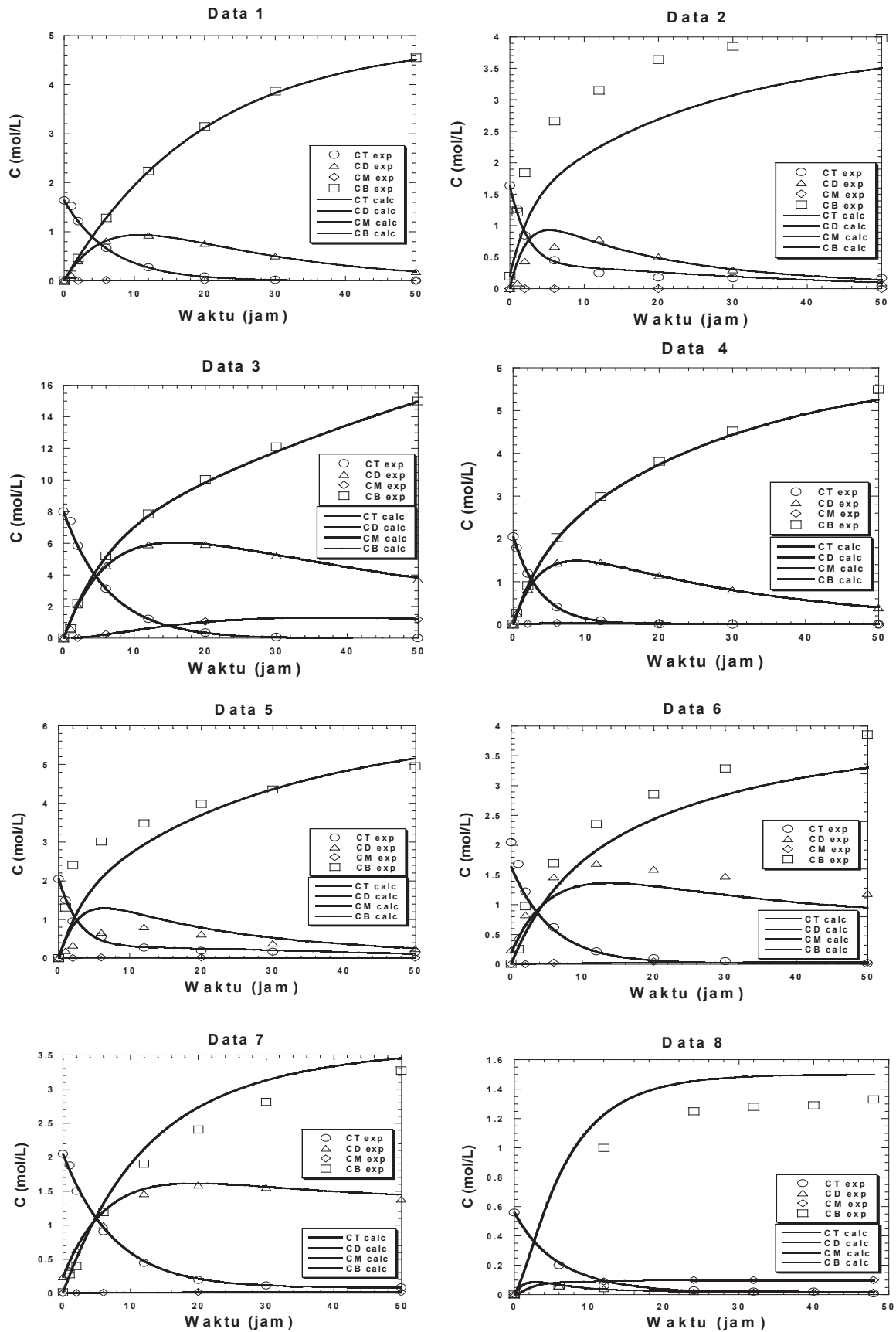


Gambar 2. Diagram Alir untuk Perhitungan Konstanta Kinetik

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil fitting Reaksi Bolak Balik

Hasil fitting kurva model kinetika reaksi bolak balik untuk interesterifikasi minyak nabati, dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Hasil Fitting Kurva dengan Model Kinetika Reaksi Bolak Balik untuk Interesterifikasi Minyak Nabati pada Sintesis

Biodiesel (Data eksperimen (o, Δ, ◇, □); hasil fitting (—); C_T , C_D , C_M dan C_B merupakan konsentrasi trigliserida, monoasetil digliserida, diasetil monogliserida dan biodiesel).

Untuk data (1), (2) dan (3) substrat minyak sawit menggunakan *Candida rugosa* lipase tersuspensi, *Candida rugosa* lipase terimmobilisasi metode adsorpsi dan *Candida antartica* lipase dalam sol gel Novozym 435. Data (4) dan (5) substrat minyak jelantah menggunakan *Candida rugosa* lipase tersuspensi dan terimmobilisasi metode adsorpsi. Data (6) dan (7) substrat minyak jelantah menggunakan *Porcine pancreatic* lipase tersuspensi dan terimmobilisasi metode adsorpsi. Untuk data (8) substrat minyak kedelai menggunakan *Candida antartica* lipase terimmobilisasi. Terlihat bahwa profil konsentrasi trigliserida semakin menurun selama berlangsung reaksi. Setelah reaksi berjalan 50 jam, profil konsentrasi trigliserida tidak mengalami penurunan yang cukup signifikan dan dapat dianggap reaksi telah selesai. Sebaliknya, konsentrasi biodiesel terus meningkat seiring bertambahnya waktu. Hal ini terjadi karena trigliserida berubah menjadi biodiesel. Konsentrasi *monoacetil digliserida* dan *diacetil monogliserida* tidak begitu terlihat karena reaksi berjalan sangat cepat sehingga produk intermediet ini langsung dikonversi menjadi biodiesel dalam waktu singkat.

3.2 Hasil Estimasi Parameter Kinetika dan Analisis Sensitivitas

Model yang terbentuk merupakan model matematis dengan persamaan differensial nonlinier dengan nilai parameter yang diestimasi menggunakan *Fortran*. Parameter kinetika yang telah terestimasi, selanjutnya dilakukan analisis sensitivitas 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. Sehingga dapat diketahui seberapa besar pengaruh perubahan nilai parameter kinetik yang diperoleh terhadap perubahan profil konsentrasi zat-zat yang terlibat dari sintesis biodiesel.

Hal ini dilakukan dengan mengubah nilai satu konstanta kinetik sebesar 50% lebih rendah dan 50% lebih tinggi dari nilai estimasi tanpa mengubah nilai konstanta yang lain. Suatu konstanta kinetik dikatakan sensitif (baik) jika memiliki nilai error minimum terhadap nilai konstanta yang telah disimpangkan.

Secara keseluruhan dari analisis sensitivitas hasil yang didapat baik dengan nilai error yang kecil. Disini hasil estimasi parameter kinetik dan analisa sensitivitas diambil contoh untuk data 1. Dari analisis sensitivitas untuk keseluruhan data didapatkan bahwa data 1 memiliki nilai sensitivitas yang paling baik (optimum) dibanding data yang lainnya. Hal ini terlihat dari error yang dihasilkan lebih kecil. Selain itu, hasil fitting kurva juga mendekati nilai pada data eksperimen. Nilai sensitivitas yang tinggi ini menunjukkan bahwa perubahan sedikit pada nilai konstanta tersebut akan menyumbang error yang signifikan. Hasil estimasi dan analisis sensitivitas dapat dilihat pada tabel 1.

Secara umum konstanta kinetika yang dihasilkan memiliki nilai yang cukup besar. Ini mengindikasikan bahwa laju reaksi yang diwakili oleh konstanta kinetik tersebut berlangsung cepat. Sedangkan untuk konstanta kinetik yang nilainya kecil mengindikasikan bahwa laju reaksi yang diwakili oleh konstanta tersebut berlangsung lambat

Tabel 1. Hasil Estimasi Parameter Kinetik dan Analisis Sensitivitas untuk Data 1

Data 1							
Parameter	Nilai	% Error	Deviasi	Parameter	Nilai	% Error	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

4. Kesimpulan

1. Model kinetika berbasis mekanisme reaksi bolak balik memiliki validitas yang cukup tinggi dalam menggambarkan parameter kinetik yang terlibat dalam sintesis biodiesel rute non-alkohol terlihat dari error yang dihasilkan kecil dan analisis sensitivitas menunjukkan nilai yang cukup tinggi.
2. Mekanisme reaksi bolak balik memberikan gambaran sintesis biodiesel rute non alkohol yang lebih baik bila menggunakan biokatalis tersuspensi daripada biokatalis terimmobilisasi. Hal ini dikarenakan adanya halangan transfer massa pada biokatalis yang terimmobilisasi.

Daftar Pustaka

- B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts. 1984. *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1638.
- Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda. 2001. *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. *J. Biosci. Bioeng.*, 92(2001): 405–416.
- Du, W., Xu, Y., Liu, D. & Zeng, J. 2004. *Comparative Study on Lipase Catalyzed Transformation of Soybean Oil for Biodiesel Production with Different Acyl Acceptors*, *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*, 30: 125–129.
- Marno, Septian. 2008. *Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Metil Asetat*

Menggunakan Biokatalis untuk Memproduksi Biodiesel. Skripsi Program Sarjana Fakultas Teknik UI. Depok.

- Rizkiyadi, Ekky M. 2008. *Reaksi Interesterifikasi Minyak Jelantah dengan Metil Asetat menggunakan Candida rugosa lipase untuk Memproduksi Biodiesel*. Skripsi Program Sarjana Fakultas Teknik UI. Depok.
- Surendro, Risan Aji. 2008. *Reaksi Interesterifikasi Minyak Jelantah dengan Metil Asetat Menggunakan Biokatalis Porcine pancreatic Lipase Untuk Memproduksi Biodiesel*. Skripsi Program Sarjana Fakultas Teknik UI. Depok.
- Xu Yuanyuan. *et al.* (2004). *Study on Kinetics of Enzymatic Interesterification of Triglycerides for Biodiesel Production with Methyl Acetate as the Alkyl Acceptor*. *J Mol Cat. Elsevier*. 32, 241-245.

TANYA JAWAB

Penanya : Djumhawan Ratman-LIPI

Pertanyaan :

Perbedaan proses enzim tersuspensi dan enzim termobilisasi? Bagaimana kelemahan proses terimmobilisasi tadi, apakah memakai aktivator dalam katalis zeolit tersebut?

Jawaban :

Suspensi = free lipase

Immobilisasi = lipase + zeolit → tanpa menggunakan aktivator → proses immobilisasi → physical adsorption