

## Pengaruh Fenomena Transfer Massa Terhadap Model Kinetika Berbasis Mekanisme Ping-Pong Bi Bi Untuk Interesterfikasi Trigliserida menjadi Biodiesel

**Anatta Wahyu Budiman, Heri Hermansyah**

Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Indonesia

Email: [Budiman@che.ui.ac.id](mailto:Budiman@che.ui.ac.id)

### Abstrak:

Model kinetika reaksi untuk menggambarkan perilaku reaksi pada interesterfikasi trigliserida untuk memproduksi biodiesel menggunakan mekanisme Ping-Pong Bi Bi secara menyeluruh telah dilakukan. Model kinetika reaksi hingga saat ini tersebut belum mempertimbangkan fenomena transfer massa yang terjadi di permukaan biokatalis pada reaksi interesterfikasi menggunakan enzim yang diimmobilisasi dengan metode adsorpsi. Pada penelitian ini, dilakukan penyelidikan mengenai pengaruh mekanisme transfer massa terhadap model kinetika reaksi berbasis Ping-Pong Bi Bi untuk sintesis biodiesel menggunakan *Candida rugosa* Lipase. Penelitian dilakukan dengan penyusunan dua jenis model yaitu model kinetika reaksi berbasis Ping-Pong Bi Bi secara menyeluruh dan model kinetika reaksi berbasis Ping-Pong Bi Bi secara menyeluruh dengan penambahan mekanisme transfer massa. Validitas kedua model ini akan diuji dengan melakukan fitting pada data eksperimen reaksi interesterfikasi trigliserida dan metil asetat untuk sintesis biodiesel menggunakan *Candida rugosa* lipase sebagai biokatalis. Parameter kinetika yang ada dari kedua model yang didapat diestimasi secara numerik menggunakan perangkat lunak. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pada reaksi interesterfikasi trigliserida menjadi biodiesel fenomena transfer massa memiliki pengaruh yang cukup signifikan terhadap validitas model kinetika reaksi berbasis mekanisme Ping-Pong Bi Bi secara menyeluruh.

### Kata kunci:

Biodiesel, Biokatalis, Interesterfikasi, Model Kinetika Reaksi, Ping-Pong Bi Bi, Transfer Massa

### Pendahuluan

Riset mutakhir terhadap sintesis biodiesel yang dilakukan mengarah kepada penggunaan biokatalisis enzimatis untuk menggantikan katalis alkali yang selama ini digunakan di level industri. Penggunaan Biokatalisis ini mampu memperbaiki kelemahan katalis alkali yaitu tidak bercampur homogen sehingga proses pemisahan mudah dilakukan serta mampu mengarahkan reaksi secara spesifik tanpa adanya reaksi samping yang tidak diinginkan [1] yaitu reaksi penyabunan (Sodium soap) yang terjadi antara katalis alkali dengan asam lemak bebas. Adanya reaksi samping ini mengakibatkan konversi minyak menjadi ester (biodiesel) menjadi kecil. Penggunaan biokatalisis juga lebih ramah lingkungan karena tidak menghasilkan limbah kimia berbahaya [2].

Namun demikian lingkungan beralkohol menyebabkan lipase terdeaktivasi secara cepat dan stabilitasnya dalam mengkatalisis reaksi menjadi buruk [2]. Metode baru yang

dikembangkan untuk mengatasi masalah deaktivasi enzim tersebut adalah dengan mengganti alkohol dengan alkil asetat yang berfungsi sebagai pensuplai gugus alkil [2]. Proses ini dirasakan menguntungkan karena selain deaktivasi enzim oleh lingkungan beralkohol tidak terjadi, produk samping yang dihasilkan berupa *triasetilgliserol* juga memiliki nilai ekonomis yang lebih tinggi daripada gliserol pada rute konvensional.

Studi kinetika telah banyak dilakukan untuk reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel[3-25]. Model yang telah ada menggunakan mekanisme reaksi bertingkat stoikiometrik orde satu[4-6], orde dua[6-11] atau orde empat[6], mekanisme Michaelis-Menten[12], serta mekanisme Ping-Pong Bi Bi baik dengan penyederhanaan [13-14] maupun mekanisme menyeluruh[15].

Dalam sintesis biodiesel rute non alkohol, studi kinetika yang pernah dilakukan dibuat dengan menggunakan mekanisme stoikiometrik orde dua [2]. Model ini terlalu sederhana untuk menggambarkan kinetika reaksi enzimatik yang kompleks dalam sintesis biodiesel rute non alkohol. Sementara itu model berbasis mekanisme Ping-Pong Bi Bi menyeluruh dengan inhibisi substrat melalui reaksi hidrolisis trigliserida yang pernah dibuat tidak sesuai dengan kondisi rute non alkohol.

Pada makalah ini dibuat perbandingan dua model berbasis mekanisme Ping-Pong Bi Bi yang mampu menggambarkan perilaku raktan-produk secara menyeluruh. Perbedaan mendasar antara kedua model ini terletak pada fenomena transfer massa. Validitas kedua model ini akan diuji dengan melakukan fitting pada data eksperimen reaksi interesterifikasi metil asetat dengan trigliserida menggunakan *Candida rugosa* lipase sebagai biokatalis.

## Metode Penelitian

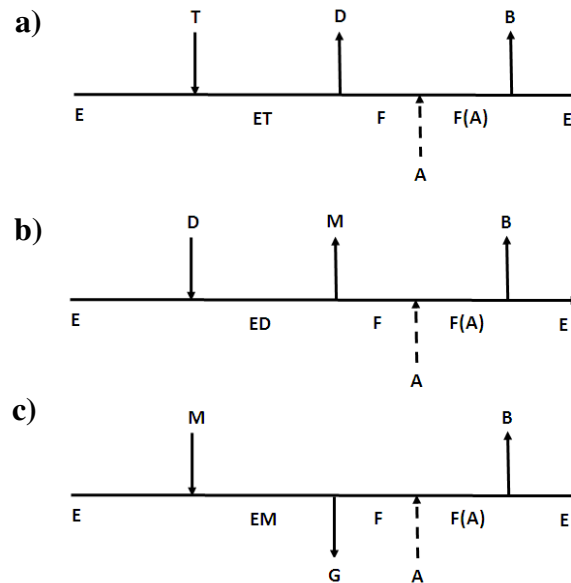
Kedua model kinetik reaksi elementer pada interesterifikasi biodiesel disusun dengan menggunakan beberapa asumsi dasar sebagai berikut:

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



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

(ii) Setiap reaksi elementer mengikuti mekanisme Ping-Pong Bi Bi [4-6]; dengan masing masing reaksi elementer adalah sebagai berikut:



Gambar. 1 Skema konseptual mekanisme ping pong bi bi untuk masing masing elemen pada interesterfikasi trigliserida a) trigliserida b) digliserida dan c) monogliserida

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

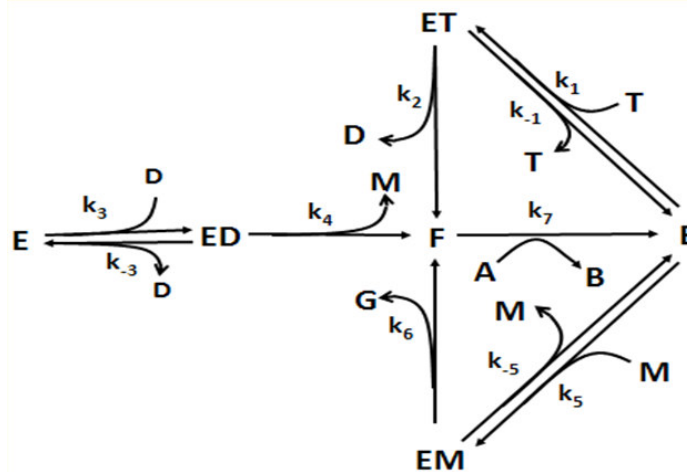
- (iii) Tidak ditemukan kandungan air didalam sistem sehingga pengaruh reaksi hidrolisis diabaikan. Reaksi yang berjalan hanyalah reaksi pada interesterfikasi [2];
- (iv) Enzim mampu mengarahkan secara spesifik reaksi kearah yang diinginkan sehingga enzim hanya bekerja pada gugus acil [2];

Pada model kedua ditambahkan mekanisme transfer massa dengan asumsi sebagai berikut:

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

$$q_i = K_i C_i \quad (4)$$

Skema konseptual raksi secara menyeluruh digambarkan melalui gambar 3 dibawah ini:



Gambar 2. Skema konseptual mekanisme Ping-Pong Bi Bi

Dengan asumsi ini persamaan laju reaksi komponen berubah menjadi:

$$v_T = -k_1 C_E q_T + k_{-1} C_{ET} \quad (5)$$

$$v_D = k_2 C_{ET} - k_3 C_E q_D + k_{-3} C_{ED} \quad (6)$$

$$v_M = k_4 C_{ED} - k_5 C_E q_M + k_{-5} C_{EM} \quad (7)$$

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

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

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = 0 = k_1 C_E q_T - k_{-1} C_{ET} - k_2 C_{ET} \quad (9)$$

$$\frac{dC_{ED}}{dt} = 0 = k_3 C_E q_D - k_{-3} C_{ED} - k_4 C_{ED} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{EM}}{dt} = 0 = k_5 C_E q_M - k_{-5} C_{EM} - k_6 C_{EM} \quad (11)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 0 = k_2 C_{ET} + k_4 C_{ED} + k_6 C_{EM} - k_7 C_F \quad (12)$$

$$\frac{dC_{EB}}{dt} = 0 = k_8 C_E q_B \quad (13)$$

Konsentrasi total enzim bebas dan enzim kompleks adalah

$$C_{E,tot} = C_E + C_{ET} + C_{ED} + C_{EM} + C_F \quad (14)$$

Penyusunan ulang persamaan (9) – (14) dan substitusi terhadap persamaan (5) – (8) menghasilkan model matematis untuk persamaan pertama sebagai berikut:

$$v_T = \frac{-K_1 q_T C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (15)$$

$$v_D = \frac{(K_1 q_T - K_2 q_D) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (16)$$

$$v_M = \frac{(K_2 q_D - K_3 q_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (17)$$

$$v_B = \frac{(K_1 q_T + K_2 q_D + K_3 q_M) C_{E,tot}}{1 + K_1 K_4 q_T + K_2 K_5 q_D + K_3 K_6 q_M} \quad (18)$$

Dengan konstanta pada persamaan (15)-(18) adalah:

$$K_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (19) \quad K_4 = \frac{k_7 + k_2}{k_2 k_7} \quad (22)$$

$$K_2 = \frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} \quad (20) \quad K_5 = \frac{k_7 + k_4}{k_4 k_7} \quad (23)$$

$$K_3 = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} \quad (21) \quad K_6 = \frac{k_7 + k_6}{k_6 k_7} \quad (24)$$

Khusus untuk model kedua, Neraca massa pada katalis terimmobilisasi digambarkan sebagai:

$$\frac{dC_i}{dt} + \frac{dq_i}{dt} = v_i \quad (25)$$

Penyusunan ulang persamaan (25) ke persamaan (5) menghasilkan:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{v_i}{1 + K_i} \quad (26)$$

Substitusi persamaan (4), (5)-(8) kedalam (26) menghasilkan persamaan:

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{-K_1 K_T C_T C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_T)} \quad (27)$$

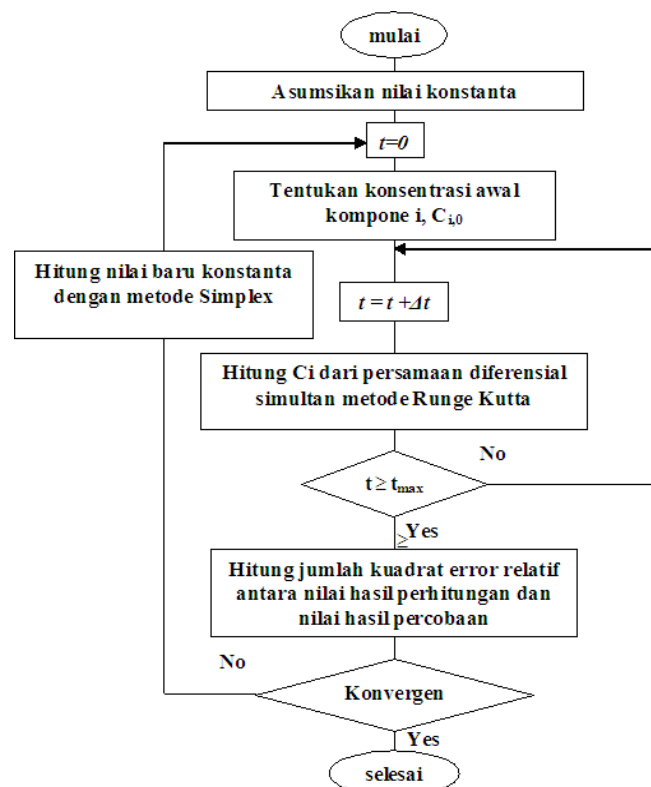
$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T - K_2 K_D C_D) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_D)} \quad (28)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{(K_2 K_D C_D - K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_M)} \quad (29)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{(K_1 K_T C_T + K_2 K_D C_D + K_3 K_M C_M) C_{E,tot}}{(1 + K_1 K_4 K_T C_T + K_2 K_5 K_D C_D + K_3 K_6 K_M C_M)(1 + K_B)} \quad (30)$$

Enam parameter pada model pertama (persamaan 15-18) dan sepuluh parameter kinetik pada model kedua (persamaan 27-30) yang didapatkan dari persamaan akan diestimasi dengan data interesterfikasi trigliserida menggunakan *Candida rugosa* lipase menggunakan perangkat lunak.

Diagram alir estimasi parameter ditunjukkan oleh gambar 3.

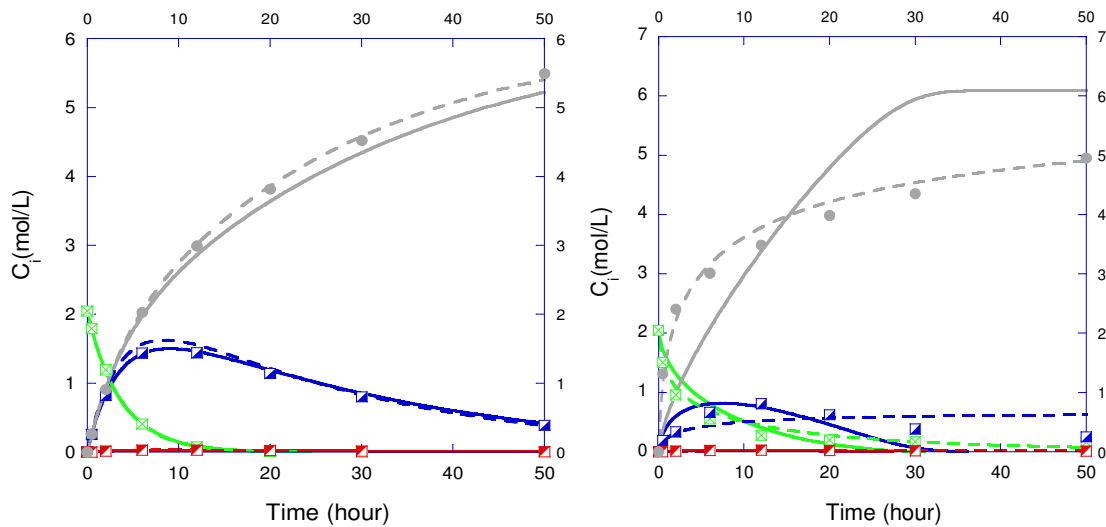


Gambar 3 Diagram alir estimasi parameter kinetik

Dengan mengasumsikan setiap nilai konstanta kemudian menyelesaikan persamaan diferensial (persamaan 15-18 dan 27 – 30) secara numerik dengan metode Runge – Kutta. Kenaikan waktu diatur 0.1 jam. Nilai fitting konstanta yang paling baik ditentukan dengan metode Simplex dengan meminimalisasi jumlah kuadrat error dari error relatif antara nilai yang dihitung dengan nilai pada data percobaan untuk trigliserida, digliserida, monogliserida, dan biodiesel.

## Hasil dan Pembahasan

### 1. Hasil Fiting Data



Gambar 4. Fitting model kinetika dengan eksperimen menggunakan substrat berupa minyak jelantah dan metil asetat; perbandingan mol 1:12; temperatur reaksi 37 °c; konsentrasi enzim 4% wt. Katalis yang digunakan adalah candida rugosa lipase tersuspensi (kiri) dan terimmobilisasi (kanan).

garis lurus menunjukkan model pertama dan garis putus-putus menunjukkan model kedua

Pada fitting data menggunakan kedua model, penyimpangan hampir tidak terjadi pada eksperimen menggunakan biokatalis tersuspensi. Sementara itu dalam penggunaan biokatalis terimmobilisasi, penyimpangan yang cukup signifikan terjadipada fitting data menggunakan model pertama..

Dari hasil fitting menggunakan data biokatalis terimmobilisasi, diketahui bahwa model kedua jauh lebih valid daripada model pertama. Hal ini menunjukkan bahwa transfer massa terjadi secara dominan pada perlakuan biokatalis yang diimmobilisasi.

### 2. Hasil Estimasi Parameter Kinetik

PARAMETER KINETIKA		Nilai parameter kinetik terestimasi			
		Tersuspensi		Terimmobilisasi	
		Model 1	Model 2	Model 1	Model 2
$K_1$	$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$	0.1499	1.0410	0.3379	10.2263
$K_2$	$\frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4}$	1.8763e-02	0.5632	0.2798	1.0381

PARAMETER KINETIKA		Nilai parameter kinetik terestimasi			
		Tersuspensi		Terimmobilisasi	
		Model 1	Model 2	Model 1	Model 2
$K_3$	$\frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6}$	0.9829	1.9616	10.6344	12.9998
$K_4$	$\frac{k_7 + k_2}{k_7 k_2}$	0.2816	0.0060	1.0000e-10	0.0007
$K_5$	$\frac{k_7 + k_4}{k_7 k_4}$	1.5897e-02	0.0588	1.6596e-03	3.8571
$K_6$	$\frac{k_7 + k_6}{k_7 k_6}$	6.8962	1.3640	22.8123	68.7401
$K_T$		-	0.1499	-	1.9569
$K_D$		-	0.0352	-	6.9937
$K_M$		-	0.5326	-	10.8623
$K_B$		-	0.1400	-	0.4946

Pada fitting data menggunakan biokatalis tersuspensi, nilai konstanta transfer ,massa ( $K_T$ - $K_B$ ) jauh lebih kecil daripada nilai konstanta pada fitting menggunakan biokatalis terimmobilisasi. Hal ini menunjukkan bahwa transfer massa lebih dominan terjadi pada perlakuan immobilisasi enzim.



## Kesimpulan

- Model kinetika berbasis mekanisme Ping-Pong Bi Bi dikombinasikan dengan mekanisme transfer massa mampu mendeskripsikan perilaku setiap komponen reaktan-produk secara lebih baik daripada model ping-pong bi tanpa kombinasi fenomena transfer massa.
- Transfer massa berpengaruh terhadap validitas model dengan perlakuan immobilisasi.

## Daftar Notasi

T	: Trigliserida		E	: Enzim
D	: Digliserida		$K_1 - K_6$	: Parameter Reaksi
M	: Monogliserida		$K_T - K_B$	: Parameter Adsorpsi
B	: Biodiesel			
A	: Metil Asetat			
$C_T$	: Konsentrasi Trigliserida	(mol/L)		
$C_D$	: Konsentrasi digliserida	(mol/L)		
$C_M$	: Konsentrasi Monogliserida	(mol/L)		
$C_B$	: Konsentrasi Biodiesel	(mol/L)		

## Daftar Pustaka

- [1] Hermansyah, Heri. *et al.*, 2008., “*Pengembangan Rute Sintesis Biodiesel Non Alkohol Menggunakan Biokatalis: State of The Art*”. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008.
- [2] Xu, Yuanwei. *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 (2005) 241-245
- [3] Y. Shimada., et al. (2002). Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. J. Mol. Catal B: Enz. 17, 133-142
- [4] Sulaiman Al-Zuhair. (2005). Production of biodiesel by lipase-catalyzed transesterification of vegetable oils : A kinetics study. Biotechnol. Prog. 21, 1442 – 1448.
- [5] Sulaiman Al-Zuhair, et.al. (2006). The effect of fatty acid concentration and water content on the production of biodiesel by lipase. Biochem. Eng. J. 30, 212 – 217.

- [6] Benjamas Cheirsilp, et al. (2008). Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase, *Biochemical Engineering Journal*, xx , xxx-xxx
- [7] V. Dossat, et.al. (2002). Lipase-catalyzed transesterification of high oleic sunflower oil. *Enzyme and Microbial Technology*. 30, 90 – 94.
- [8] Sunil S. Bhagwat, (2005). Transesterification of Substituted ethanols-modelling studies. *Biochemical Engineering Journal* 22, 253-259.
- [9] Gemma Vicente, et.al. (2005) Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447-5454.
- [10] D. Kusdiana, et.al. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693 – 698 (2001).
- [11] M. Diasakou, et.al. (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel* Vol. 77, No.12, 1297 – 1302.
- [12] S.K. Karmee, et.al. (2004). Kinetic studi of the base catalyzed transesterification of monoglycerides from Pongamia oil. *JAOCS* 81, 425 – 430.
- [13] D. Darnoko, Munir Cheryan. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAOCS* 77, 1263 – 1267.
- [14] Nouredini H, et.al. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *JAOCS*, Vol. 74, no. 11
- [15] Gemma Vicente, et.al. (2005) Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5447-5454.
- [16] Colluci, Jose A. et al. (2005). Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing. *JAOCS* 82, 525–530
- [17] N. Rahmatulloh. (2009). Kinetic model based on Ping Pong Bi Bi mechanism for enzymatic interesterification to produce biodiesel. *Seminar nasional UPN Bandung*.
- [18] Sulaiman Al-Zuhair.(2009). Dynamic modeling of biodiesel production from simulated waste cooking oil using immobilized lipase. *Biochemical Engineering Journal*. 44, 256–262.
- [19] G.N. Kraai, J.G.M. Winkelmana, J.G. de Vries, H.J. Heeres. (2008). Kinetic studies on the *Rhizomucor miehei* lipase catalyzed esterification reaction of oleic acid with 1-butanol in a biphasic system. *Biochemical Engineering Journal* 41, 87–94

- [20] 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
- [21] M.G. De Paola, E. Ricca, V. Calabrò, S. Curcio, G. Iorio. (2009). Factor analysis of  
Transesterification reaction of waste oil for biodiesel production. *Bioresource  
Technology* 100, 5126–5131
- [22] 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
- [23] H.Hermansyah dan Anatta Wahyu Budiman. (2009). Estimasi Parameter Model  
Kinetika Berbasis Mekanisme Ping-Pong Bi Bi dan Inhibisi Produk Untuk Sintesis  
Biodiesel Menggunakan *Candida rugosa* lipase. *Prosiding Seminar Tjipto Utomo  
Volume 6 Tahun 2009. ISSN:1693-1750.*
- [24] H.Hermansyah dan Ryan Indra Mukti. (2009). Model Kinetika Berbasis  
Mekanisme Ping-Pong Bi Bi dan Inhibisi Produk Untuk Sintesis Biodiesel dari  
Minyak Kelapa Sawit Menggunakan Porcine Pancreatic lipase. *Seminar Tahunan  
MAKSI.*
- [25] Carlos F. Torres. (2004). Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Borage Oil: A Kinetic  
Study, *Biotechnol. Prog.*, 20, 756-763