

4-25-2011

MODEL MATEMATIKA REAKSI SINTESIS DIASILGLISEROL MENGUNAKAN BOKATALIS MELALUI MEKANISME ESTERIFIKASI TAK REVERSIBLE

Heri Hermansyah

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia,
heri@chemeng.ui.ac.id

Tania Surya Utami

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

Fajar Achmadi Prianto

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

Follow this and additional works at: <https://scholarhub.ui.ac.id/science>

Recommended Citation

Hermansyah, Heri; Utami, Tania Surya; and Prianto, Fajar Achmadi (2011) "MODEL MATEMATIKA REAKSI SINTESIS DIASILGLISEROL MENGGUNAKAN BOKATALIS MELALUI MEKANISME ESTERIFIKASI TAK REVERSIBLE," *Makara Journal of Science*: Vol. 15: Iss. 1, Article 3.

Available at: <https://scholarhub.ui.ac.id/science/vol15/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by the Universitas Indonesia at UI Scholars Hub. It has been accepted for inclusion in Makara Journal of Science by an authorized editor of UI Scholars Hub.

MODEL MATEMATIKA REAKSI SINTESIS DIASILGLISEROL MENGUNAKAN BIOKATALIS MELALUI MEKANISME ESTERIFIKASI TAK REVERSIBLE

Heri Hermansyah^{*)}, Tania Surya Utami, dan Fajar Achmadi Prianto

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

^{*)}E-mail: heri@chemeng.ui.ac.id

Abstrak

Diasilgliserol, suatu komponen yang terdapat dalam minyak nabati memiliki fungsi fisiologis yang menguntungkan, terutama sebagai minyak yang memiliki efek antiobesitas dan anti peningkatan lemak tubuh. Berbagai studi untuk mensintesis diasilgliserol secara efisien telah dilakukan para peneliti di Jepang. Esterifikasi asam lemak dan gliserol menggunakan biokatalis telah digunakan sebagai proses sintesis yang efisien dalam skala industri. Sebuah model kinetika sintesis diasilgliserol diajukan, namun model ini sangat spesifik sehingga kurang sesuai untuk diaplikasikan dalam kondisi yang berbeda. Pada studi kali ini diajukan sebuah model untuk reaksi sintesis diasilgliserol melalui esterifikasi gliserol oleh asam lemak secara bertahap dengan asumsi dan kondisi yang lebih umum. Metode Runge-Kutta digunakan pada perhitungan konsentrasi substrat secara numerik. Model ini berguna dalam melakukan prediksi terhadap perilaku substrat pada esterifikasi asam lemak dan gliserol yang sulit untuk ditentukan secara eksperimen, serta sebagai prediksi dalam perancangan sistem untuk mensintesis diasilgliserol pada skala berbeda.

Abstract

Mathematical Model for Synthesis Reaction of Diacylglycerol by Irreversible Esterification Mechanism. Diacylglycerol, a component of natural oil has beneficial physiological function, mainly as oil with anti-obesity and anti fat accumulation effect. Several studies for efficient synthesis of diacylglycerol have been done by researchers in Japan. Esterification of fatty acid and glycerol using biocatalyst has been used as an effective synthesis process on it was industrial scale. A kinetics model for diacylglycerol synthesis was proposed, however, it was very specific so that not appropriate to be applied in different condition. In this study, a model for diacylglycerol synthesis by stepwise esterification of glycerol by fatty acid based on general assumption and condition is proposed. Runge-Kutta method is used in numerical calculation of substrate concentration. This model is useful for predicting behaviors of substrate at esterification of fatty acid and glycerol which is difficult to be measure experimentally, also as prediction in system design for diacylglycerol synthesis at different scale.

Keywords: diacylglycerol, irreversible esterification, Runge-Kutta method, triacylglycerol

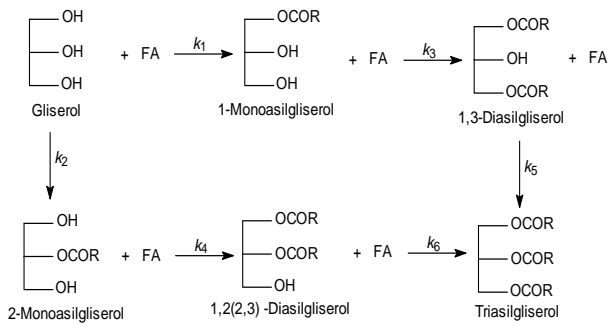
1. Pendahuluan

Konsumsi minyak dan lemak dilakukan setiap hari. Pola konsumsi lemak dan minyak yang tidak sehat membuat resiko terhadap penyakit yang berkaitan dengan gaya hidup dan obesitas meningkat [1].

Konsumsi minyak yang diperkaya dengan diasilgliserol (DAG) dengan kandungan hingga 80% terbukti dapat menurunkan resiko terkena penyakit yang disebabkan oleh peningkatan kadar lemak dalam darah. Hal ini berkaitan dengan pola metabolisme DAG, terutama

komponen 1,3-DAG, di dalam tubuh yang berbeda dengan pola metabolisme minyak konvensional yang kaya akan triasilgliserol (TAG) [2].

Hal ini mendorong dilakukannya penelitian untuk memproduksi DAG secara efisien [3–20]. Untuk mempelajari perilaku dari reaksi sintesis DAG, sebuah model sederhana melalui rute esterifikasi diajukan. Model yang diajukan diharapkan dapat digunakan untuk mempelajari perilaku reaksi dalam kondisi operasi yang berbeda.



Gambar 1. Mekanisme Reaksi untuk Model yang Diusulkan

2. Metode Penelitian

Model matematika reaksi sintesis DAG yang diusulkan dibangun dengan asumsi, sebagai berikut: 1) Reaksi esterifikasi berlangsung secara bertahap, 2) Reaksi esterifikasi dianggap berlangsung searah, 3) Sintesis 1,2-DAG dari 1-monoasilgliserol (1-MAG) diabaikan. Mekanisme reaksi untuk model yang diusulkan diperlihatkan pada Gambar 1.

Dari mekanisme tersebut, persamaan reaksi diturunkan untuk 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG, dan TAG seperti ditunjukkan oleh persamaan (1) hingga (5).

$$\frac{d[1 - MAG]}{dt} = k_1 [FA][Glycerol] - k_3 [FA][1 - MAG] \quad (1)$$

$$\frac{d[2 - MAG]}{dt} = k_2 [FA][Glycerol] - k_4 [FA][2 - MAG] \quad (2)$$

$$\frac{d[1,2 - DAG]}{dt} = k_4 [FA][2 - MAG] - k_6 [FA][1,2 - DAG] \quad (3)$$

$$\frac{d[1,3 - DAG]}{dt} = k_3 [FA][1 - MAG] - k_5 [FA][1,3 - DAG] \quad (4)$$

$$\frac{d[TAG]}{dt} = k_5 [FA][1,3 - DAG] + k_6 [FA][1,2 - DAG] \quad (5)$$

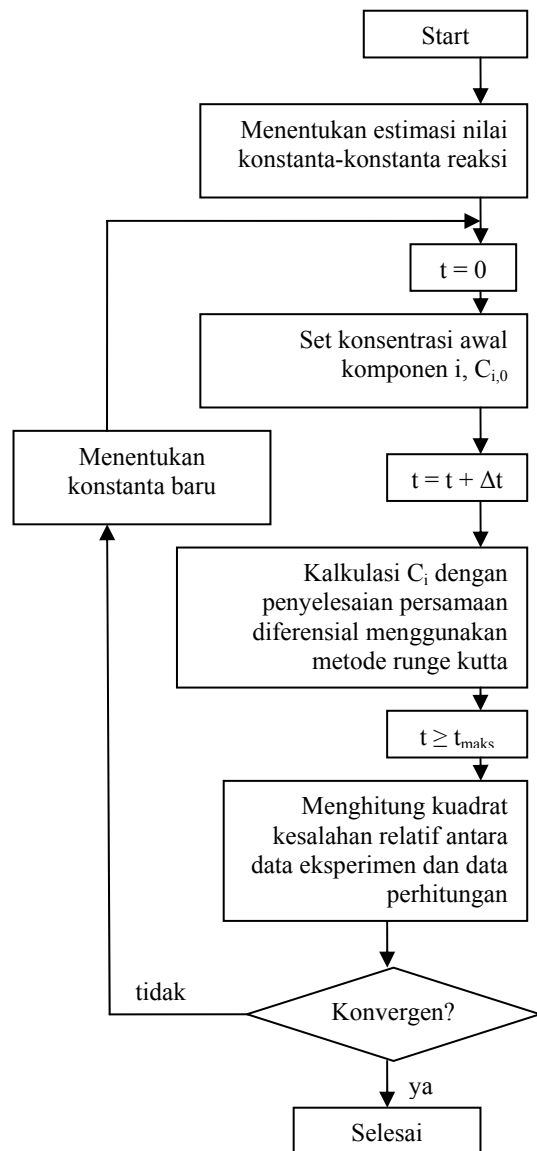
Sedangkan konsentrasi asam lemak (FA), gliserol, dan air dihitung dengan penerapan konsep neraca massa substrat yang terdapat dalam sistem yang diperlihatkan oleh persamaan (6) hingga (8).

$$[FA]_t = [FA]_0 - [1 - MAG]_t - [2 - MAG]_t - 2 [1,2 - DAG]_t - 2 [1,3 - DAG]_t - 3 [TAG]_t \quad (6)$$

$$[glycerol]_t = [glycerol]_0 - [1 - MAG]_t - [2 - MAG]_t - [1,2 - DAG]_t - [1,3 - DAG]_t - [TAG]_t \quad (7)$$

$$[H_2O]_t = [1 - MAG]_t + [2 - MAG]_t + 2 [1,2 - DAG]_t + 2 [1,3 - DAG]_t + 3 [TAG]_t \quad (8)$$

Dari persamaan-persamaan yang telah diperoleh, terdapat enam parameter konstanta reaksi yang tidak diketahui nilainya. Sebuah set data digunakan untuk melakukan validasi untuk menentukan keenam parameter konstanta reaksi tersebut. Data yang digunakan untuk validasi berasal dari esterifikasi asam lemak bebas yang dilakukan



Gambar 2. Diagram Alir Validasi Model

oleh Watanabe dengan kondisi sebagai berikut [7]: 1) Asam oleat digunakan sebagai sumber asam lemak, 2) Konsentrasi awal asam lemak adalah 2,59 M, 3) Konsentrasi awal gliserol 1,29 M, 4) Temperatur reaksi 50 °C, 5) Enzim yang digunakan adalah Lyozime RM IM (*Rhizomucor miehei* 1,3-regioselektif lipase yang diimmobilisasi pada resin penukar ion), 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 yang digunakan merupakan data konsentrasi untuk FA, 1-MAG, 2-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG, dan TAG. Penyelesaian persamaan diferensial dilakukan secara numerik menggunakan metode Runge-Kutta orde 4 dengan *increment* waktu pada perhitungan sebesar 0,1 jam. Gambar 2 memperlihatkan alur validasi untuk menentukan nilai estimasi konstanta kinetika.

3. Hasil dan Pembahasan

Dari validasi yang dilakukan, diperoleh nilai estimasi konstanta reaksi model yang diajukan (k_1-k_6) seperti ditunjukkan pada Tabel 1 dengan kesalahan sebesar 1,257%.

Pada model ini, konstanta reaksi untuk reaksi pembentukan 1-MAG jauh lebih besar dari konstanta reaksi untuk pembentukan 2-MAG dari reaktan yang sama. Hal ini berkaitan dengan kondisi operasi yang digunakan pada eksperimen sebenarnya, dimana digunakan biokatalis yang selektif terhadap ikatan *sn*-1,3 sehingga akan mengakomodir asam lemak bebas untuk berikatan pada ikatan *sn*-1 pada rantai gliserol [7]. Karena reaksi pembentukan 1-MAG dikatalisasi oleh enzim sedangkan reaksi pembentukan 2-MAG tidak dikatalisasi oleh enzim, akibatnya konstanta reaksi yang diperoleh dengan perhitungan menggunakan model untuk pembentukan 1-MAG menjadi jauh lebih besar dari konstanta reaksi pembentukan 2-MAG.

Dengan membandingkan data yang diperoleh dengan hasil penelitian sebelumnya, konstanta kinetika untuk sintesis 1,3-DAG dari 1-MAG dalam model ini bernilai

Tabel 1. Nilai Estimasi Konstanta Kinetika dari Model Yang Diusulkan (dalam L mol⁻¹ s⁻¹).

Konstanta Kinetika	Nilai Estimasi
k_1	$2,01 \times 10^{-04}$
k_2	$1,17 \times 10^{-06}$
k_3	$2,85 \times 10^{-04}$
k_4	$2,63 \times 10^{-04}$
k_5	$3,48 \times 10^{-06}$
k_6	$2,36 \times 10^{-04}$

$2,85 \times 10^{-4}$, hampir sama dengan nilai yang diperoleh dari literatur yaitu $2,91 \times 10^{-4}$, di mana terdapat perbedaan mekanisme reaksi dengan model yang diajukan [7]. Model literatur hasil penelitian sebelumnya mengikuti mekanisme pada Gambar 3.

Perbedaan antara model yang diusulkan dengan model literatur terlihat pada mekanisme reaksi, di mana mekanisme reaksi yang terdapat pada literatur merupakan reaksi esterifikasi *reversible* [7]. Hal ini didasari oleh perbedaan asumsi terhadap kondisi tidak terjadinya kesetimbangan dalam sistem. Model literatur mengasumsikan tidak terjadinya kesetimbangan reaksi sebagai akibat dari adanya pembuangan air secara simultan dari sistem, sehingga model tersebut juga menghitung laju pembuangan air seperti yang dapat dilihat pada Gambar 3 [7-8].

Sedangkan pada model yang diajukan laju pembuangan air tidak diperhitungkan. Asumsi ini didasari pada pertimbangan bahwa air yang dibuang dari sistem secara kontinyu menyebabkan tidak adanya reaksi balik yang mengarahkan pada terjadinya hidrolisis minyak yang terbentuk, atau dengan kata lain, reaksi yang terjadi merupakan reaksi *irreversible*.

Pada Gambar 4 diperlihatkan hasil pencocokan perhitungan menggunakan model dengan data eksperimen [7]. Pada gambar tersebut, terlihat bahwa produk yang memiliki laju reaksi yang teramati hanya 1-MAG dan 1,3-DAG. Hal ini sesuai jika mengacu pada konstanta kinetika reaksi yang diperlihatkan Tabel 1, karena konstanta kinetika yang diperoleh dari model untuk pembentukan 1-MAG jauh lebih besar dari 2-MAG, maka laju sintesis 1-MAG jauh lebih tinggi dibandingkan laju sintesis 2-MAG.

Meskipun konstanta untuk pembentukan 1,2-DAG dan 1,3-DAG memiliki nilai yang sebanding, namun karena jumlah 2-MAG dalam sistem sangat sedikit, maka laju reaksi pembentukan 1,2-DAG menjadi sangat kecil dibandingkan laju reaksi pembentukan 1,3-DAG.

TAG, sebagai produk akhir esterifikasi total juga memiliki laju reaksi pembentukan yang tidak signifikan. Ada dua alasan yang menyebabkan hal ini: 1) Pembentukan TAG melalui 1,2-DAG meski memiliki konstanta kinetika yang besar dibatasi oleh jumlah reaktan (1,2-DAG) yang sangat sedikit, 2) Pembentukan TAG melalui jalur 1,3-DAG tidak dikatalisis oleh enzim sehingga konstanta reaksinya menjadi kecil, akibatnya meski jumlah 1,3-DAG dalam sistem sangat banyak, reaksi pembentukan TAG melalui konsumsi 1,3-DAG menjadi tidak signifikan.

Untuk mengetahui kesensitivan parameter kinetika yang telah diperoleh dari model ini, dilakukan analisis sensitivitas parameter kinetika dengan cara mengubah

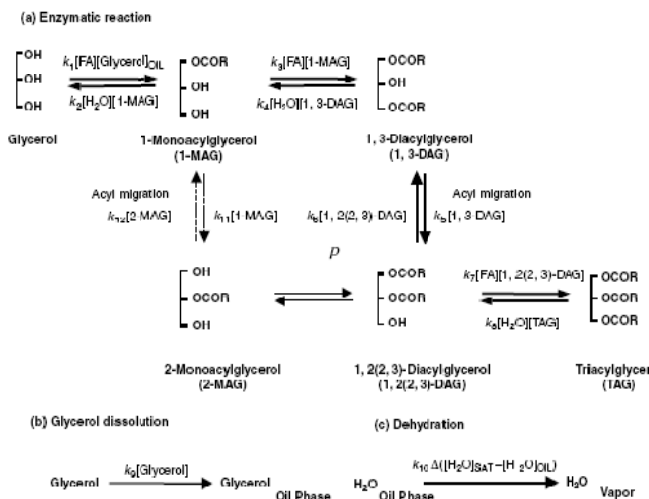
nilai salah satu konstanta kinetika menjadi setengah atau dua kali lipatnya tanpa mengubah nilai konstanta lainnya.

Dari perubahan nilai parameter kinetika tersebut diamati deviasi yang terjadi untuk menentukan apakah parameter tersebut memiliki sensitivitas yang baik atau tidak. Parameter dikatakan memiliki sensitivitas yang baik jika perubahan nilainya menghasilkan *error* yang signifikan (cukup besar). Tabel 2 memperlihatkan hasil analisis sensitivitas konstanta kinetika untuk model yang diajukan.

Dapat dilihat pada Tabel 2 bahwa parameter dari model ini yang memiliki sensitivitas yang cukup baik adalah k_1 , k_3 , dan k_6 . k_1 dan k_3 merupakan konstanta kinetika yang mengakomodir reaksi utama, yaitu reaksi sintesis 1-MAG dan 1,3-DAG yang merupakan produk utama dalam reaksi yang dikatalisis oleh enzim 1,3-regioselektif lipase. Konstanta reaksi ini memiliki sensitivitas yang baik karena perubahan yang terjadi padanya akan mempengaruhi sebagian besar distribusi konsentrasi substrat yang terdapat di dalam sistem, sedangkan k_6 merupakan konstanta untuk reaksi utama pembentukan TAG merupakan konstanta penentu pembentukan produk samping sebagai hasil reaksi lanjutan yang tidak memerlukan katalisasi oleh enzim.

Ketiga konstanta lainnya tidak memiliki sensitivitas yang baik disebabkan konstanta-konstanta tersebut merupakan konstanta untuk reaksi yang sangat lambat, sehingga perubahan nilainya tidak menghasilkan perubahan laju reaksi yang signifikan. Akibatnya, deviasi konsentrasi substrat yang terjadi juga tidak signifikan.

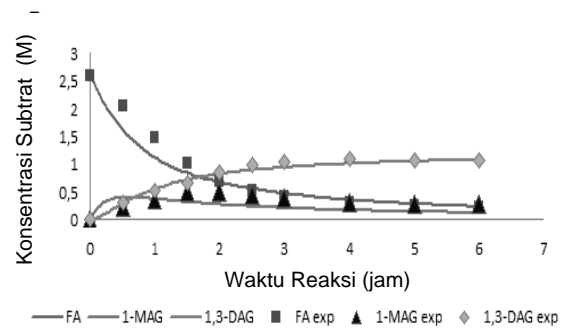
Sebuah simulasi dilakukan untuk mengetahui efek kondisi reaksi terhadap konsentrasi DAG. Pada studi ini, variasi yang dapat dilakukan hanya variasi rasio awal konsentrasi asam lemak : gliserol.



Gambar 3. Mekanisme Reaksi Sintesis 1,3-Diasilgliserol Penelitian Sebelumnya [7]

Tabel 2. Hasil Analisis Sensitivitas Konstanta Kinetika

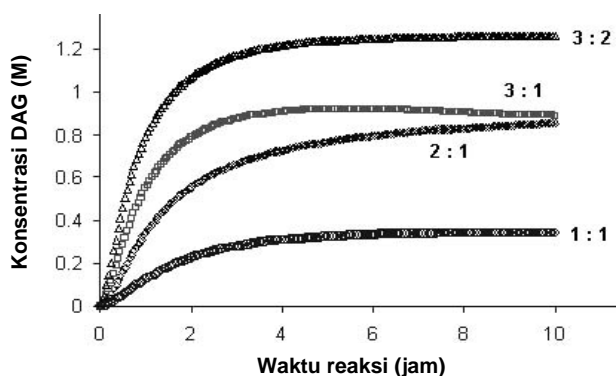
Konstanta	Nilai	SSE	Deviasi
k_1	$1,01 \times 10^{-04}$	2,15	71,16%
	$2,01 \times 10^{-04}$	1,26	Minimum
	$4,03 \times 10^{-04}$	1,92	52,50%
k_2	$5,83 \times 10^{-07}$	1,28	1,84%
	$1,17 \times 10^{-06}$	1,26	Minimum
	$2,33 \times 10^{-06}$	1,27	1,13%
k_3	$1,42 \times 10^{-04}$	1,86	32,57%
	$2,85 \times 10^{-04}$	1,26	Minimum
	$5,69 \times 10^{-04}$	1,50	19,75%
k_4	$1,32 \times 10^{-04}$	1,27	0,78%
	$2,63 \times 10^{-04}$	1,26	Minimum
	$5,26 \times 10^{-04}$	1,27	0,95%
k_5	$1,74 \times 10^{-06}$	1,25	0,52%
	$3,48 \times 10^{-06}$	1,26	Minimum
	$6,96 \times 10^{-06}$	1,28	1,61%
k_6	$1,18 \times 10^{-04}$	1,40	11,12%
	$2,36 \times 10^{-04}$	1,26	Minimum
	$4,72 \times 10^{-04}$	1,49	18,35%



Gambar 4. Kurva Pencocokan (Fitting) Hasil Perhitungan dengan Data Eksperimen untuk Komponen 1-MAG (▲), 1,3-DAG (◆), dan FA (■), Garis Yang Bersesuaian Merupakan Konsentrasi Substrat Hasil Perhitungan. Konsentrasi 2-MAG, 1,2-DAG, dan TAG tidak Disertakan Dalam Grafik Karena Terlalu Kecil (Jangkauan Konsentrasi Berturut-Turut 0–0,015 M; 0–0,114 M; serta 0–0,164 M)

Gambar 5 menunjukkan hasil simulasi menggunakan model. Pada gambar terlihat konsentrasi 1,3-DAG meningkat hingga mencapai kondisi tertentu kemudian bergerak menjadi stasioner.

Pada awal reaksi, 1,3-DAG dengan cepat terbentuk karena banyak 1-MAG yang dihasilkan dari reaksi asam



Gambar 5. Simulasi Efek Rasio Awal Asam Lemak dan Gliserol Terhadap Konsentrasi DAG pada Perbandingan 1 : 1 (O), 2 : 1 (◇), 3 : 1 (□), dan 3 : 2 (Δ)

lemak dengan gliserol. Reaksi ini berlangsung dengan cepat ditandai dengan kenaikan konsentrasi DAG yang tinggi, dikarenakan enzim memiliki aktivitas yang tinggi. Kondisi stasioner mungkin terjadi akibat salah satu reaktan telah habis bereaksi.

Meskipun pada dasarnya reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang bersifat reversible, namun asumsi reaksi berlangsung tak reversible dapat diterima dengan alasan pada eksperimen yang dilakukan digunakan sistem untuk mengeluarkan air yang terbentuk secara simultan, sehingga kesetimbangan tidak tercapai dan reaksi kebalikan tidak terjadi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa kondisi stasioner terjadi akibat habisnya salah satu atau kedua reaktan.

Pada rasio asam lemak dan gliserol 2 : 1, kondisi stasioner tidak terlihat. Hal ini mungkin disebabkan karena rasio konsentrasi awal reaktan sesuai dengan rasio stoikiometris antara kedua reaktan untuk menghasilkan DAG, yaitu 2 mol asam lemak untuk 1 mol gliserol. Dengan demikian, meski konsentrasi DAG yang dihasilkan bukan yang tertinggi, namun rasio ini merupakan rasio yang paling efisien.

4. Simpulan

Model matematika untuk sintesis DAG melalui mekanisme esterifikasi yang disederhanakan telah dikembangkan dengan baik. Parameter yang dihasilkan memiliki sensitivitas yang cukup baik. Model ini dapat menggambarkan perilaku reaksi sebagai pengaruh dari rasio awal reaktan dengan baik.

Daftar Acuan

[1] B.D. Flickinger, N. Matsuo, *Lipids* 38 (2003) 129.
 [2] H. Kondo, T. Hase, T. Murase, I. Tokimitsu, *Lipids* 38 (2001) 25.

[3] T. Yamane, S.T. Kang, K Kawahara, Y. Koizumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (1994) 339.
 [4] J.F. Plou, M. Barandiarn, V.M. Calvo, A. Ballesteros, E. Paster, *Enzyme Microb Technol* 18 (1996) 66.
 [5] M. Berger, K. Laumen, M. Schneider, *J Am Oil Chem Soc* 69 (1992) 955.
 [6] R. Rosu, M. Yasui, Y. Iwasaki, T. Yamane, *J. Am. Oil Chem. Soc* 76 (1999) 839.
 [7] T. Watanabe, M. Shimizu, M. Sugiura, M. Sato, J. Kohori, N. Yamada, K. Nakanishi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (2003) 1201.
 [8] T. Watanabe, M. Sugiura, M. Sato, N. Yamada, K. Nakanishi, *Process Biochemistry* 40 (2004) 637.
 [9] H. Hermansyah, A. Wijanarko, Dianursanti, M. Gozan, P.P.D.K. Wulan, R. Arbianti, R.W. Soemantojo, T.S. Utami, Yuliusman, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Jurnal Makara Seri Teknologi* 11 (2007) 30.
 [10] H. Hermansyah, A. Wijanarko, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 33/7 (2010) 787.
 [11] H. Hermansyah, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Biochemical Engineering Journal* 31 (2006) 125.
 [12] H. Hermansyah, A. Wijanarko, M. Gozan, R. Arbianti, T.S. Utami, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Jurnal Teknologi XXI* (2007) 151.
 [13] H. Hermansyah, M. Gozan, A. Wijanarko, P.P.D.K. Wulan, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Proceeding The 2nd Biannual Meeting on Bioprocess Engineering, Yogyakarta, Indonesia, 2006*, p. 83-89.
 [14] H. Hermansyah, A.P. Fajar, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia USU 2009*, Medan, Indonesia, 2009.
 [15] H. Hermansyah, S. Kartoharjono, R. Arbianti, A. Wijanarko, A. Budiman, D. Novita, M. Firdaus, *Prosiding Seminar Teknik Kimia Unpar 2010*, Bandung, Indonesia, 2010.
 [16] K.C. Maki, M.H. Davidson, R. Tsushimas, N. Matsuo, I. Tokimitsu, D.M. Umporowicz, M.R. Dicklin, G.S. Foster, K.A. Ingram, B.D. Anderson, S.D. Frost, M. Bell, *Am. J. Clin. Nutr.* 76 (2002) 1230.
 [17] Y. Nakajima, J. Fukasawa, A. Shimada, *Physicochemical Properties of Diacylglycerol*, AOCS Press, U.S.A., 2004, p.182-196.
 [18] H. Taguchi, H. Watanabe, K. Onizawa, *J. Am. Coll Nutr.* 79 (2000) 789.
 [19] Y. Ohno, *J. Oleo Sci. Jpn.* 51 (2002) 275.
 [20] Y. Ohno, *J. Cookery Sci. Jpn.* 36 (2002) 397.