
PEMODELAN EKSTRAKSI FLUIDA SUPERKRITIS

Margono

Jurusan Teknik Kimia

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Kampus Sukolilo Surabaya 60111

Telp. 031-5947118, Fax. 031-5999282, E-mail : kristanto@indo.net.id

Naskah diterima 21 Mei 2004, dinilai 22 Mei 2004, dan disetujui 20 September 2004

Abstrak

Ekstraksi fluida superkritis telah dipergunakan secara luas dalam industri-industri hasil alam, karena sifat-sifat perpindahan panasnya sangat baik dan mudahnya pengontrolan suhu dan tekanan. Model matematik yang dipergunakan adalah model shrinking-core dan simulasi dari proses ekstraksi. Mekanisme suatu proses ekstraksi meliputi pelarutan, difusi ke arah permukaan partikel padat di dalam daerah porous (difusi intrapartikel), dan perpindahan massa melalui film stagnan yang mengelilingi partikel padat. Penyelesaian persamaan dari model ini menggunakan anggapan steady-state dengan konveksi ke arah aksial dan adanya perpindahan massa dari permukaan padatan melalui film yang mengelilinginya. Juga dipelajari pengaruh kondisi operasi dibandingkan kurva bilangan Peclet, bilangan Biot pada konsentrasi terekstrak terhadap hasil dari pemodelan. Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat suatu model, dimana model yang dikembangkan ini dapat dipergunakan untuk menghitung dan menggambarkan grafik secara keseluruhan, yang kalau dari hasil eksperimen saja tidak mungkin dilakukan. Dapat disimpulkan bahwa model "Shrinking-Core" dari proses ekstraksi superkritis dapat dipergunakan untuk mengukur pengaruh dari ukuran partikel yang dipakai untuk penelitian, pengaruh panjang ekstraktor dan mengetahui efektivitas difusi intrapartikel.

Kata Kunci : Shrinking-core Model, Ekstraksi Fluida Superkritis, Dispersi, Film Stagnan.

Abstract

Supercritical Fluid Extraction have been used widely in the natural material industries ,because it produced excellent mass transfer properties, ease solubility control due to temperature and pressure. A mathematical model based on shrinking-core model of the extraction process and simulation were used. Mechanism of the extraction process involves dissolution of solute, diffusion to the surface of a solid particle in the porous region (intraparticle diffusion), and mass transfer across stagnant film around the solid particle. Partial differential equation involves steady-state, axial convection and mass transfer from surface of the particle through a film around it were used to solve this model equation. The curves of Peclet number, Biot number on the extracted concentrations are compared to study the effects of operating conditions on concentration extracted of modeling. A developing model is the aim of this work where it could be used to get data and plot the whole curves, while the result of experiments could not work well. It is concluded that a "Shrinking-Core" model of supercritical extraction could be used to know the effect of particle size, length of extractor and also intraparticle diffusion effective.

Key Words : Shrinking-Core Model, Supercritical Fluid Extraction, Dispersion, Stagnant Film.

1. Pendahuluan

Suatu campuran dari komponen-komponen disebut superkritis terhadap tekanan, suhu atau konsentrasi, jika kondisi dari keadaan suatu campuran (tekanan, suhu, komposisi) adalah di luar titik kritis campurannya. Suatu campuran biner pada suhu konstan adalah superkritis bila tekanannya lebih tinggi daripada tekanan kritis campuran binernya.

Ekstraksi fluida superkritis dilakukan dengan menggunakan gas CO₂ superkritis. Daya pelarutan gas CO₂ dalam keadaan superkritis sangat tergantung pada suhu dan tekanannya. Pada tekanan yang lebih rendah yaitu di dekat titik kritis, yang dapat diekstraksi hanyalah komponen-komponen yang mudah menguap, sedangkan ekstraksi total yang meliputi lemak, lilin, resin, dan zat warna hanya akan dapat diekstraksi pada tekanan yang lebih tinggi, dimana fluida mempunyai densitas menyerupai cairan.

Banyak penelitian telah dilakukan dengan pemodelan berdasarkan pada peristiwa ekstraksi karbon dioksida superkritis, antara lain Motonobu GOTO et. al. (1993) yang meneliti ekstraksi minyak pepermin, dengan memakai alat ekstraksi aliran semi *batch*. Disini dipergunakan model matematika yang didasarkan pada keseimbangan adsorpsi lokal, sedang konstanta keseimbangan adsorpsi ditentukan dengan menggambarkan kurva ekstraksi teoritis terhadap data eksperimen yang naik terhadap suhu dan turun terhadap tekanan. Sedangkan Angel L et. al. (2000) mengekstraksi *Curcumin*s dan minyak esensial dari *Curcuma longa*. Disini digunakan suatu model matematika untuk menggambarkan kurva ekstraksi secara keseluruhan. Sedang Motonobu GOTO et. al. (1996) telah memodelkan ekstraksi fluida super kritis ini, dengan anggapan dispersi radial diabaikan.

Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat suatu model, dimana model ini dapat dipergunakan untuk menghitung dan menggambarkan grafik ekstraksi secara keseluruhan yang tidak mungkin dilakukan melalui hasil eksperimen.

Ekstraksi fluida super kritis ini banyak dimanfaatkan dalam industri-industri makanan, farmasi, parfum, dan industri petroleum. Selain itu juga digunakan untuk mengekstraksi hasil pertanian misalnya bunga, biji-bijian, dan kacang-kacangan, dengan melibatkan peristiwa perpindahan massa melalui pengeluaran zat terlarut dari matrik yang berpori ke dalam pelarut.

Dari hasil penelitian akan didapat konsentrasi zat terlarut yang berbeda-beda jika tekanan dan suhu pada ekstraktor diubah-ubah. Dengan demikian dapat dialurkan konsentrasi

terhadap pengaruh bilangan Biot (pengaruh antara difusi zat terlarut dalam padatan dengan transfer massa melalui film yang mengelilingi padatan) menjadi variabel bebas. Juga dilakukan penelitian dengan tekanan yang besar maka hasil eksperimen yang didapat akan mendekati perhitungan pemodelan, sedangkan pada tekanan yang rendah hasil eksperimen menunjukkan perbedaan yang signifikan.

2. Fundamental

Dalam penurunan persamaan diferensial, digunakan asumsi-asumsi sebagai berikut: pelarut mengalir ke arah aksial dengan kecepatan v , melalui sebuah *packed-bed* dalam suatu ekstraktor silindris dengan tinggi L . Pelarut murni masuk ke dalam bed. Proses berlangsung pada kondisi isothermal. Berdasarkan asumsi-asumsi tersebut kemudian dibuat neraca massa pada fase fluida *bulk* dalam ekstraktor.

Dari hasil penyelesaian secara analitik, persamaan ini dapat mensimulasikan sifat-sifat ekstraksi yang tidak hanya dapat dipergunakan untuk memodelkan ekstraksi fluida superkritis, namun juga ekstraksi-ekstraksi yang lain.

Dalam penelitian ini, peristiwa yang terjadi digambarkan sebagai sebuah peristiwa desorpsi ireversibel yang diikuti oleh difusi dalam padatan yang berpori. Suatu inti bagian dalam akan menyusut sebanding dengan lamanya ekstraksi. Peristiwa ini dapat dimodelkan dengan "Shrinking-Core". Gambaran modelnya adalah sebagai berikut, serbuk padatan diambil bagian mikronya yang berupa bola. Bola ini mempunyai inti yang kita sebut daerah dalam dan daerah di sekeliling inti yaitu matrik yang disebut sebagai daerah luar. Pada bagian luar dari bola terdapat film stagnan yang memisahkan antara konsentrasi *bulk* dan konsentrasi di permukaan partikel. Pada bagian aliran *bulk* inilah diturunkan persamaan diferensial parsial, yang meliputi perpindahan massa konveksi ke arah aksial, dispersi ke arah aksial, dispersi ke arah radial dan perpindahan zat terlarut pada film-luar yang mengelilingi partikel. Mekanismenya adalah sebagai berikut: zat terlarut yang melarut akan berdifusi melalui matrik ke permukaan partikel, kemudian menerobos melalui film stagnan yang terdapat pada sekeliling partikel dan menuju ke dalam fase fluida *bulk*. Supaya proses ekstraksi menjadi optimum, maka perlu dibuat suatu model yang teliti berdasarkan pada peristiwa perpindahan massa tersebut.

Pengembangan model yang dikaji adalah peristiwa ekstraksi superkritis ini terdiri dari konveksi aksial, perpindahan massa dari permukaan padatan ke pelarut dalam kondisi *steady state*.

3. Metodologi

Dalam pembuatan model, dilakukan beberapa pendekatan sebagai berikut: peristiwa dispersi radial dan aksial diabaikan terhadap konveksi aksial, dan kondisi *steady state*. Dengan demikian model yang akan dibuat hanya melibatkan konveksi aksial dan perpindahan massa dari permukaan padatan ke pelarut.

Peristiwa perpindahan massa ke arah aksial jauh lebih besar dari pada peristiwa dispersi aksial. Sedangkan perpindahan massa karena dispersi radial dapat diabaikan, karena aliran *bulk* ke arah aksial.

Secara umum dalam penyelesaian masalah, mula-mula digunakan persamaan diferensial parsial lengkap yang menggambarkan peristiwa konveksi aksial, dispersi aksial, dispersi radial, perpindahan massa dari permukaan padatan ke aliran *bulk* dan akumulasi. Kemudian dengan asumsi pada Tabel 1 yang meliputi dispersi aksial dan dispersi radial diabaikan serta kondisi *steady state*, akan didapat persamaan diferensial parsial yang baru.

Pendekatan model yang digunakan sebagai berikut:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) k_w (C_A - C_i) \tag{1}$$

Tabel 1. Justifikasi Model

No.	Asumsi
1.	Proses <i>steady state</i> sehingga $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$
2.	Dispersi aksial diabaikan $D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} = 0$
3.	Dispersi radial diabaikan $\frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = 0$

Dari hasil pendekatan model pada persamaan (1) dan asumsi pada Tabel 1 akan didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$V_z \frac{\partial C_A}{\partial Z} = - \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) k (C_A - C_i) \tag{2}$$

Dengan menggunakan bentuk-bentuk tidak berdimensi dalam persamaan (3) maka persamaan (2) dapat dijadikan persamaan tidak berdimensi.

$$F(\xi, \eta) = \frac{C_A - C_i}{C_{A0} - C_i}; \eta = \frac{D_{A0} Z}{V_{av} R}; \alpha = \frac{R k_i}{D_r} \left[\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right] \tag{3}$$

Dari persamaan (2) akan diperoleh

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = -\alpha F \tag{4}$$

Penyelesaian dari persamaan (4) akan menghasilkan

$$F = F_0 e^{-\alpha \eta} \tag{5}$$

Persamaan tidak berdimensi tersebut dapat diselesaikan dengan beberapa kondisi batas.

Kondisi batas :

$$\text{pada } \eta = 0 \quad F = 1$$

Sehingga didapat

$$C_A = C_i + (C_{A0} - C_i) e^{-\alpha \eta} \tag{6}$$

Substitusi

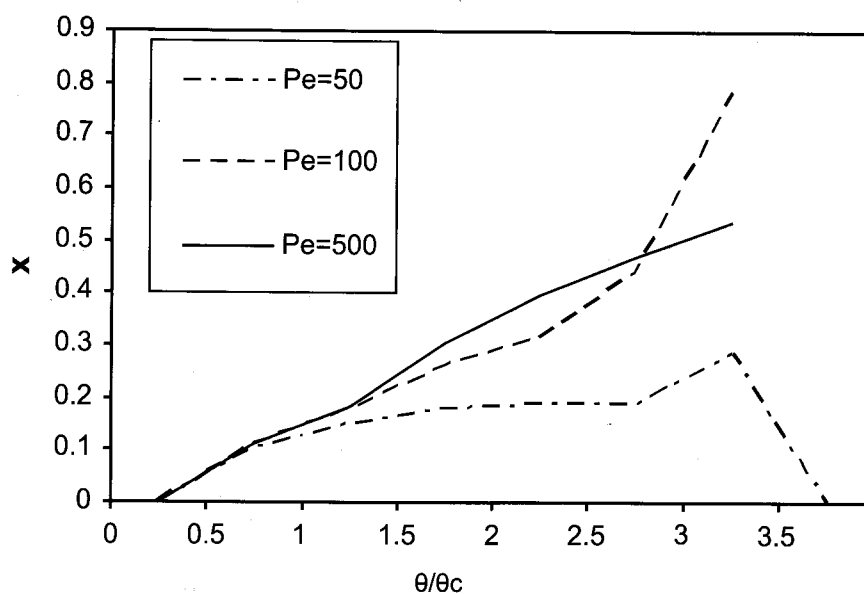
$$\mu = \frac{C_A}{C_i}; \mu_0 = \frac{C_{A0}}{C_i}$$

Persamaan (6) menjadi

$$\mu = 1 + (\mu_0 - 1) e^{-\alpha \eta}$$

4. Hasil dan Pembahasan

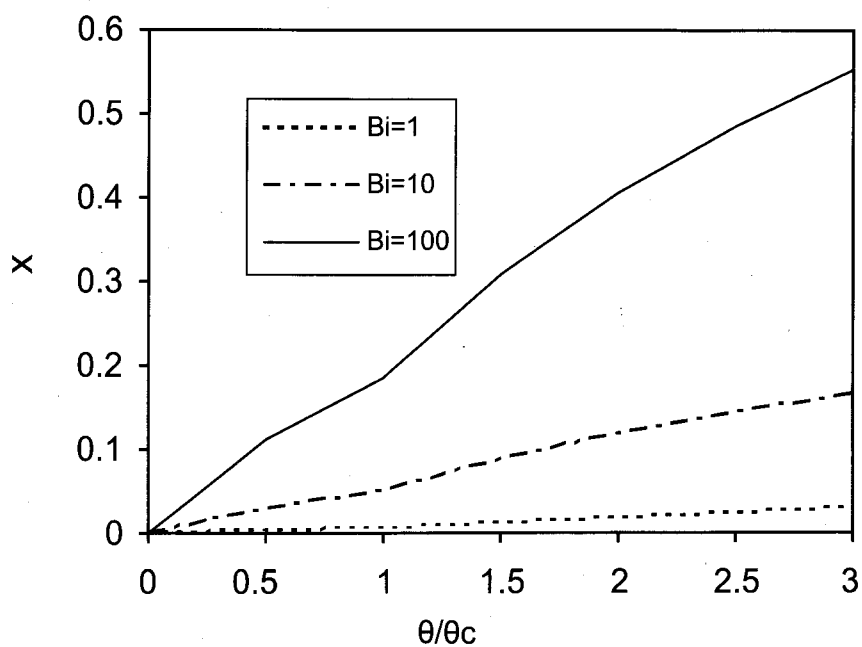
Gambar 1 adalah plot antara konsentrasi terekstrak X terhadap waktu tak berdimensi θ/θ_c pada berbagai harga bilangan Peclet, dimana $Pe = Lv / D_L$. Terlihat pada plot kenaikan harga X diikuti dengan kenaikan bilangan Pe. Dapat diambil kesimpulan bahwa kenaikan harga X tergantung pada kecepatan fluida ke arah aksial atau yang dominan adalah konveksi aksial.



Gambar 1. Pengaruh Bilangan Peclet (Pe) pada Konsentrasi Ekstrak

Gambar 2 adalah plot konsentrasi X pada pengeluaran ekstraktor dan waktu tak berdimensi pada berbagai parameter Bi , dimana $Bi = k_f R / D_c$. Ternyata parameter Bi akan meningkat dengan

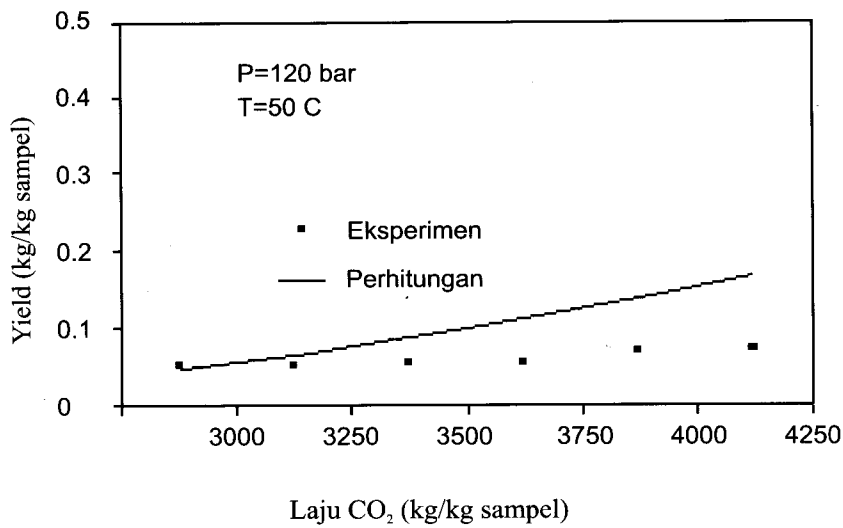
meningkatnya konsentrasi terekstrak X . Untuk harga Bi yang besar maka yang mengontrol adalah perpindahan masa pada film luar.



Gambar 2. Pengaruh Bi antara X dan Waktu tidak Berdimensi

Gambar 3 adalah plot *yield* terhadap CO₂ kumulatif (kg/kg sampel) yang melalui ekstraktor. *Yield* didefinisikan sebagai berat ekstrak dibagi dengan berat sampel. Ternyata pada tekanan

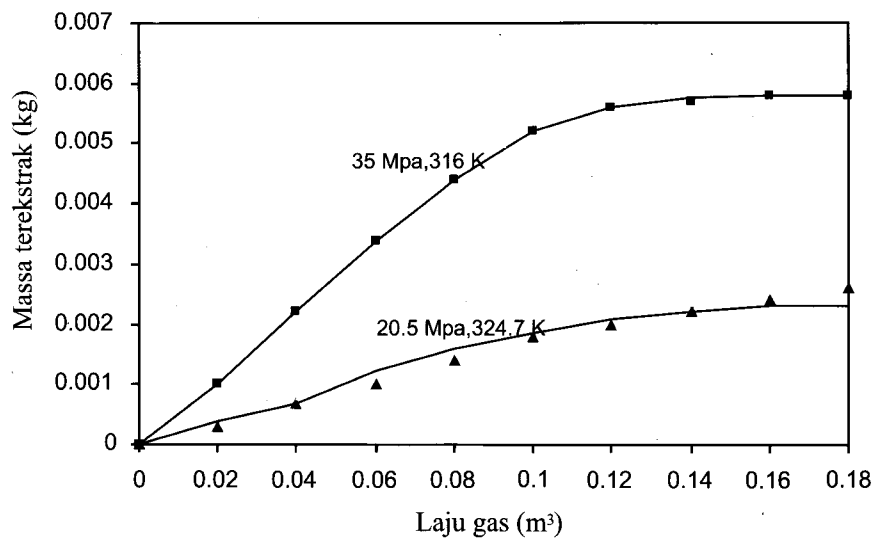
P = 120 bar dan T = 50 °C hasil perhitungan model mempunyai beda yang sangat signifikan, karena ekstraksi superkritis ini memerlukan tekanan tinggi.



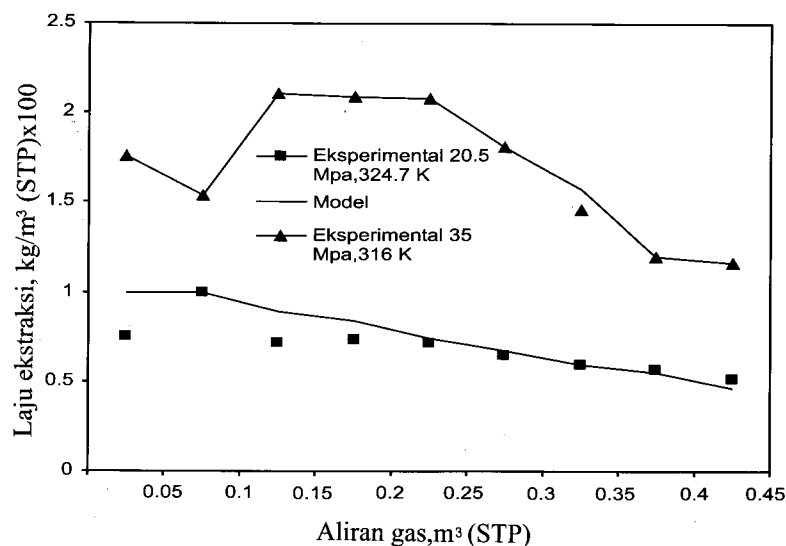
Gambar 3. Pengaruh Laju CO₂ pada *Yield* Terekstrak

Gambar 4 adalah suatu plot antara ekstrak terhadap aliran gas yang merupakan perbandingan antara ekstraksi eksperimen minyak biji *rape* dengan menggunakan karbon dioksida dan dibandingkan dengan model perhitungan. Data ekstraksi eksperimen diukur oleh Brunner pada tahun 1984 pada berbagai kondisi operasi,

35 MPa, 316 K dan 20.5 MPa, 324.7 K. Dari hasil eksperimen didapat bahwa tekanan naik dengan kenaikan hasil ekstrak. Juga terbukti bahwa hasil perhitungan dari modeling sesuai dengan data eksperimen Gambar 5 memperlihatkan hubungan antara laju ekstraksi terhadap aliran gas .



Gambar 4. Perbandingan antara Percobaan dan Pemodelan dari Massa yang Terekstrak



Gambar 5. Perbandingan Data Percobaan dan Perhitungan Model antara Laju Ekstraksi dan Laju Gas

5. Kesimpulan

Dalam penelitian ekstraksi superkritis menggunakan karbon dioksida ini, digunakan suatu model matematis yang berdasarkan "shrinking-core model". Model matematis ini dikembangkan dengan asumsi *steady state*, dispersi aksial, dan dispersi radial diabaikan. Dari hasil penelitian didapatkan bahwa model ini dapat menggambarkan hasil ekstraksi pada seluruh ekstraktor, misalnya pada Gambar 1 dan Gambar 2 dapat dibuat plot mulai dari dasar sampai puncak ekstraktor. Selain itu pengaruh bilangan Peclet dan bilangan Biot dapat diketahui.

Juga dapat diambil kesimpulan bahwa dengan adanya kenaikan laju ekstraksi diikuti oleh penurunan harga parameter B_i , berarti bahwa difusivitas efektif intrapartikel mempunyai pengaruh yang sangat besar sekali terhadap ekstraksi fluida superkritis ini, dimana untuk mendapat harga ini secara eksperimen akan mengalami kesulitan. Disamping itu didapatkan juga bahwa tekanan sangat berpengaruh pada ekstraksi superkritis ini. Pada tekanan rendah 120 bar ($0,12 \cdot 10^2$ Pa) ternyata hasil eksperimen tidak sesuai dengan pemodelan. Sedangkan pada tekanan tinggi 20-35 MPa hasil eksperimen sesuai dengan hasil pemodelan.

Ucapan Terima Kasih

Kami mengucapkan terima kasih kepada Ketua Jurusan Teknik Kimia, ITS dan Kepala Laboratorium Mekanika Fluida dan Pencampuran, Jurusan Teknik Kimia ITS, yang telah memberi kesempatan kepada kami untuk menuliskan makalah ini.

Daftar Notasi

- B_i = bilangan Biot
- C_A = konsentrasi zat terlarut dalam fase *bulk* fluida, mol/m³
- C_i = konsentrasi zat terlarut pada permukaan padatan, mol/m³
- C_{sat} = konsentrasi zat terlarut jenuh, mol/m³
- D_e = difusivitas intrapartikel efektif, m²/s.
- D_z = koefisien dispersi aksial, m²/s
- D_R = koefisien dispersi radial, m²/s
- F = konsentrasi tak berdimensi.
- K_r = koefisien perpindahan massa pada film yang mengelilingi partikel, m/s
- L = panjang ekstraktor, m.
- P = tekanan, Pa
- P_e = bilangan Peclet, $P_e = Lv/D_z$
- R = jari-jari ekstraktor, m.
- r = koordinat radial
- T = suhu, °C
- t = waktu, detik, s
- v = kecepatan fluida superkritis, m/s
- X = konsentrasi tak berdimensi dalam *bulk*
- z = koordinat aksial.
- A = besaran tak berdimensi,
$$\alpha = \frac{Rk_r}{D_z} \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right)$$
- A = gas hold up
- η = besaran tak berdimensi,
$$\eta = \frac{D_z Z}{V_z R}$$
- μ = besaran tak berdimensi,
$$\mu = \frac{C_A}{C_i}$$
- O = waktu tak berdimensi, $(De/R^2)t$

Daftar Pustaka

- [1] Angel, L.C. M., Nelio, T.M., Marilena, E.A., Maia, J.G., dan Angela, A.M., (2000), "Supercritical CO₂ Extraction of Curcumins and Essential Oil from Rhizomes of Turmeric (*Curcuma longa* L)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, hal. 4729.
- [2] Bhupesh, C.R., Motonobu GOTO, dan Tsutomu, H., (1996), "Extraction of ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide : Experiments and Modeling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, hal. 607.
- [3] Brunner G., (1994), "Gas Extraction", edisi 1, Steinkopff Darmstadt Publisher, hal. 3-6.
- [4] Mitsuru K., Motonobu GOTO, Akio, K., dan Tsutomu, H., (2000), "Fractional Extraction by Supercritical Carbon Dioxide for the Deterpenation of Bergamot Oil" , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, hal. 4745.
- [5] Motonobu GOTO, Bhupesh, C.R., dan Tsutomu, H., (1996), "Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid Extraction", *The Journal of Supercritical-Fluid*, 9, hal. 128.
- [6] Motonobu GOTO, Bhupesh, C.R., Akio, K., dan Tsutomu, H., (1998), "Modeling Supercritical Fluid Extraction Process Involving Solid-Solute-Fluid Interaction", *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 31, hal. 171.
- [7] Motonobu GOTO, Masaki, S., dan Tsutomu, H., (1993), "Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 26, hal. 171.