

PENGARUH COSOLVENT POLAR PADA KELARUTAN β -KAROTIN DALAM CO₂ SUPERKRITIK

J. P. Sitompul¹, H. Wahyudi², I N. Widiassa¹ dan A. Suwono²

¹Jurusan Teknik Kimia ITB, Jl. Ganesha 10, Bandung

²Lab. Termodinamika, Pusat Penelitian Antar Universitas ITB

ABSTRAK

Pemodelan kesetimbangan fasa CO₂ superkritik- β -karotin dengan keberadaan cosolvent polar dipelajari dalam paper ini. Model yang sangat umum dipakai adalah dengan mengasumsikan terjadi kesetimbangan antara fasa padat (β -karotin) dan fasa gas (CO₂ superkritik dan cosolvent). Beberapa persamaan keadaan dan aturan pencampuran termodifikasi dipakai untuk memprediksi kelarutan β -karotin di dalam pelarut+cosolvent. Parameter-parameter interaksi yang dipakai berasal dari sistem biner CO₂- β -karotin dan parameter interaksi lainnya dianggap nol. Hasil prediksi kelarutan menunjukkan bahwa adanya cosolvent polar dapat mengakibatkan penyimpangan yang besar terhadap data percobaan bila langsung memakai koefisien interaksi biner. Bila dilakukan 'adjustment' parameter biner akan memberikan hasil prediksi yang lebih baik, akan tetapi harga koefisien interaksi biner akan menyimpang jauh dari yang ada di literatur.

ABSTRACT

A simple correlation and prediction of β -carotene in supercritical CO₂ involving cosolvents has been developed. Several cubic equations (EOS) and proper mixing rules are employed in correlating available experimental data of solubility β -carotene in supercritical CO₂ involving polar cosolvents. The studies found that strong interaction in the system involving polar cosolvents occurred for which binary interaction parameters should be adjusted for correlating solubility of β -carotene. The strong interaction could be possibly that of solute-solute, solute-cosolvent or cosolvent association. The simple model, however, can predict solubility of β -carotene in that system studied after adjusting binary interaction parameters.

Key words: Carotene, Phase Equilibria, Equation of State, Supercritical Fluid Extraction.

I. PENDAHULUAN

Biomolekul β -karotin merupakan suatu zat organik dengan atom karbon 40 dan atom hidrogen 56. Senyawa ini dikenal sebagai provitamin A dan mempunyai harga jual tinggi. Pemisahan klasik β -karotin dari *carrier*-nya seperti wortel, agar-agar laut, tomat, dan sebagainya, melalui rute kompleks dengan melibatkan beberapa pelarut organik dan anorganik. Penggunaan fluida superkritik (SCF) seperti CO₂ untuk ekstraksi β -karotin dari *carrier*-nya akan merupakan suatu proses alternatif untuk mendapatkan β -karotin.

Fluida superkritik (SCF) telah diaplikasikan dalam banyak bidang, baik dalam pemrosesan maupun sintesa [2]. SCF saat ini telah dipertimbangkan sebagai pelarut alternatif untuk menggantikan pelarut konvensional dalam ekstraksi zat-zat organik atau

biomolekul dengan BM tinggi dan volatilitas rendah seperti β -karotin [5]. Keunggulan utama dari SCF adalah kondisi proses ekstraksi dapat dilakukan pada temperatur yang relatif rendah dan SCF, seperti CO₂, adalah pelarut yang inert, murah dan tersedia dalam jumlah yang melimpah. Operasi pemisahan solut dari SCF relatif sederhana dengan mengubah temperatur atau tekanan atau keduanya.

Penambahan sedikit *cosolvent/entrainer* polar akan meningkatkan secara signifikan kelarutan β -karotin [1] dalam SCF CO₂. Pemilihan *cosolvent* yang tepat dapat meningkatkan selektivitas suatu solut yang diinginkan bila ekstraksi solut dari *carrier* berupa multikomponen seperti di atas. Paper ini bertujuan mengkorelasikan data kelarutan β -karotin dalam pelarut CO₂ superkritik/*cosolvent* polar seperti metanol, metilen klorida dan etanol dengan menerapkan persamaan tingkat keadaan kubik (EOS) dan aturan pencampuran

yang sesuai [6]. Pengaruh *cosolvent* polar sangat kompleks dan akhir-akhir ini telah diusulkan beberapa model yang melibatkan adanya ikatan antara *solut-cosolvent* maupun *solut-solut*. Umumnya model tersebut memiliki tingkat kerumitan yang besar dengan hasil masih belum memuaskan [8].

2. MODEL KESETIMBANGAN FASA

Hasil penelitian terdahulu menunjukkan bahwa beberapa *cosolvent* seperti metanol, metilen klorida dan etanol dapat meningkatkan kelarutan β -karotin dalam CO₂ superkritik [1]. Kelompok peneliti ini tidak melakukan prediksi terhadap pengaruh *cosolvent* untuk data eksperimen yang diperoleh. Prediksi untuk sistem biner (β -karotin-CO₂ superkritik) telah diberikan oleh Sitompul *et al.*, [7] dan Cygnarowitz *et al.*, [1]. Hasil awal untuk sistem melibatkan *cosolvent* sudah diberikan Hadi *et al.*, [3]. Pemakaian parameter dari sistem biner untuk sistem yang melibatkan *cosolvent* akan memberikan prediksi yang sangat jelek. Makalah ini merupakan hasil studi awal ekstraksi β -karotin (yang berupa padatan) di dalam pelarut CO₂ superkritik dengan melibatkan *cosolvent* seperti metanol, metilen klorida dan etanol. Untuk memprediksi kelarutan β -karotin di dalam fasa superkritik digunakan parameter interaksi dari penelitian terdahulu [7]. Hasil prediksi ini kemudian dibandingkan dengan data percobaan yang tersedia untuk sistem tersebut [1].

Pemodelan kesetimbangan fasa dalam kajian ini mengikuti asas termodinamika klasik dengan mengasumsikan kesamaan temperatur, tekanan dan fugasitas di setiap fasa untuk tiap-tiap komponen [4,7].

$$T = T^S = T^V \quad (1)$$

$$P = P^S = P^V \quad (2)$$

$$f_i^S = f_i^V \quad (3)$$

Dengan menerapkan koefisien fugasitas fasa uap untuk persamaan (3), $f_i = \phi_i^V y_i P$, dan korelasi berikut,

$$RT \ln \phi_i^V = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (4)$$

$$f_i^S = P_i^{sat} \exp \left\{ \frac{v_i^s (P - P_i^{sat})}{RT} \right\} \quad (5)$$

maka akan diperoleh formula yang menyatakan hubungan kelarutan β -karoten di dalam pelarut CO₂ superkritik dan *cosolvent* polar seperti berikut ini

$$y_i = \left(\frac{P_i^{sat}}{\phi_i^V P} \right) \exp \left\{ \frac{v_i^s (P - P_i^{sat})}{RT} \right\} \quad (6)$$

Persamaan ini mengasumsikan volume molar padatan tetap dan koefisien fugasitas untuk fasa padat bernilai satu. Kesetimbangan fasa juga menganggap seluruh *cosolvent* berada dalam fasa uap dan tidak ada *cosolvent* terlarut dalam padatan [5].

Persamaan tingkat keadaan kubik banyak digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa padat-uap. Persamaan tingkat keadaan kubik dapat diterapkan pada berbagai temperatur, tekanan, dan komposisi baik untuk sistem murni, biner maupun multi komponen. Persamaan tingkat keadaan yang sama dapat digunakan untuk semua fasa yang ada dalam kesetimbangan.

Data literatur untuk kelarutan β -karotin dalam CO₂ superkritik tanpa dan dengan penambahan *cosolvent* telah dilaporkan oleh Cygnarowitz *et al.*, [1]. Data kelarutan dengan penambahan *cosolvent* tersedia untuk temperatur 70°C dan rentang tekanan 180-375 bar, sedangkan *cosolvent* yang digunakan adalah 1% berat metanol, 1% berat metilen klorida dan 1% berat etanol dalam CO₂.

Dalam tulisan ini, persamaan tingkat keadaan kubik van der Waals (vdW), Soave-Redlich-Kwong (SRK), modified Redlich-Kwong (MRK) dan Peng Robinson (PR) dengan aturan pencampuran konvensional dan termodifikasi digunakan untuk mengkorelasikan kesetimbangan fasa sistem CO₂- β -karotin-*cosolvent*. Kemampuan setiap persamaan tingkat keadaan tersebut dibandingkan dengan data percobaan yang diperoleh dari literatur yang tersedia. Parameter interaksi biner (k_{12} , l_{12}) ditentukan dengan meminimumkan kesalahan hasil perhitungan dengan data literatur.

3. PERBANDINGAN PREDIKSI KELARUTAN DAN DATA PERCOBAAN

Sistem β -karotin-Superkritik CO₂

Dari hasil studi terdahulu [7] prediksi kelarutan β -karotin dalam CO₂ superkritik menggunakan beberapa persamaan tingkat keadaan dengan/tanpa parameter interaksi, ternyata hasilnya cukup berbeda dengan data percobaan yang ada. Hasil yang sedikit lebih baik diperoleh bila digunakan satu parameter interaksi dengan deviasi terendah dari persamaan tingkat keadaan MRK. Dengan menggunakan dua parameter interaksi, parameter atraktif (k_{12}) dan parameter repulsif (l_{12}), hasil yang diperoleh jauh lebih baik dengan deviasi terendah 5,50% dan tertinggi 6,86% pada temperatur 343,15 K seperti tertera dalam Tabel 1. Kesalahan terkecil diberikan oleh persamaan tingkat keadaan SRK.

Tabel 1: Parameter biner sistem β -karotin-CO₂ superkritik pada temperatur 343,15K

Pers. keadaan	Parameter		Deviasi (%)
	k_{12}	l_{12}	
VdW	0,028	0,178	6,86
PR	0,258	-0,163	5,88
SRK	0,293	-0,114	5,50
MRK	0,030	-0,010	6,11

Selanjutnya parameter-parameter interaksi di atas langsung digunakan untuk memprediksi kelarutan

β -karoten dalam CO₂ superkritik dengan *cosolvent* polar etanol, metilen klorida, dan metanol pada temperatur 343,15K.

Sistem β -karoten-CO₂-Etanol

Mula-mula akan dilihat hasil prediksi kelarutan β -karoten dalam CO₂ superkritik dengan *cosolvent*. Campuran CO₂ + *cosolvent* fasa uap dianggap suatu fluida yang mempunyai sifat pseudokritik. Parameter interaksi yang dipakai berasal dari sistem CO₂- β -karoten. Hasilnya ternyata hanya berbeda sedikit bila digunakan pendekatan CO₂ dan *cosolvent* dipandang terpisah dan parameter interaksi yang dipakai adalah parameter interaksi CO₂- β -karoten, sedangkan parameter interaksi β -karoten-*cosolvent* dan CO₂-*cosolvent* adalah nol.

Hasil prediksi kelarutan β -karoten dalam CO₂ superkritik dengan *cosolvent* etanol (1% berat dalam CO₂) untuk semua persamaan tingkat keadaan yang digunakan dengan tanpa parameter interaksi, satu parameter interaksi (k_{12}) dan dua parameter interaksi dapat dilihat secara umum sangat jelek [3]. Deviasi hasil prediksi terendah untuk dua parameter sekitar 70% dan deviasi untuk satu parameter dan tanpa parameter jauh lebih tinggi. Hasil ini menunjukkan bahwa interaksi solut-pelarut telah berubah sangat besar dibandingkan tanpa adanya pelarut polar disamping kemungkinan interaksi solut-*cosolvent* yang cukup kuat.

Prediksi selanjutnya dilakukan dengan *adjust* kedua parameter interaksi dengan parameter biner sebagai tebakan awalnya. Prediksi dengan parameter baru dapat dilihat pada Tabel 2. Deviasi hasil prediksi berubah secara drastis, akan tetapi koefisien interaksi relatif cukup besar. Parameter interaksi diharapkan berkisar antara -0,2 sampai +0,2 [5]. Sehingga interaksi dengan pelarut polar memang menunjukkan tingkat yang sangat kompleks, dan kemungkinan terjadi asosiasi lebih kompleks (*solvatochromic*) sangatlah mungkin.

Tabel 2: Hasil Prediksi Kelarutan β -karoten Dalam Sistem CO₂ superkritik *cosolvent* etanol (343K)

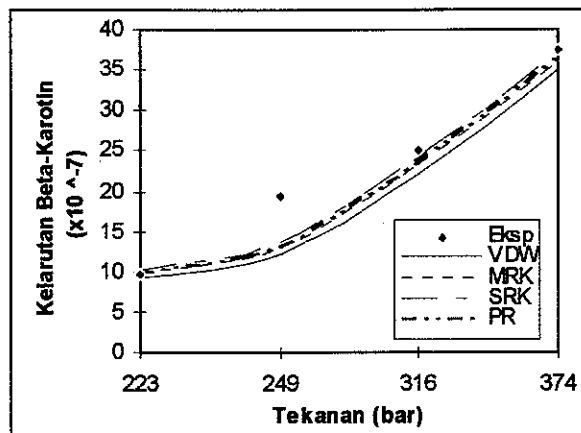
Pers. keadaan	Parameter		Deviasi (%)
	k_{12}	l_{12}	
VdW	-0.218	-0.652	15.19
MRK	-0.230	-0.587	11.60
SRK	-0.915	-0.453	10.19
PR	-0.121	-0.520	11.40

Hasil prediksi kelarutan β -karoten untuk dua parameter interaksi dalam bentuk gambar dapat dilihat pada Gambar 1. Hasil prediksi kelarutan β -karoten dengan vdW untuk sistem tanpa dan melibatkan *cosolvent* etanol disajikan pada Gambar 2.

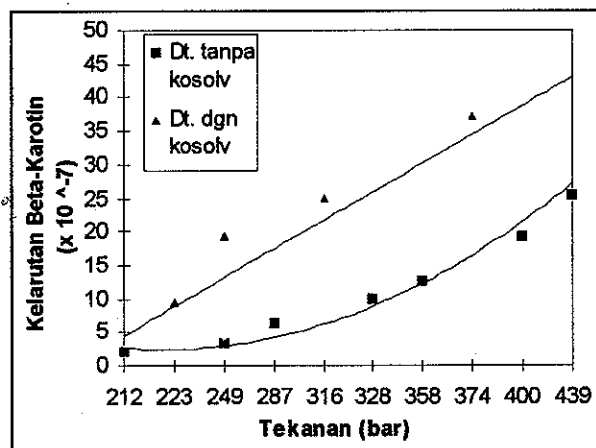
Sistem β -karoten-CO₂ superkritik-Metanol

Sama seperti untuk sistem di atas, hasil prediksi kelarutan β -karoten dalam CO₂ superkritik

dengan *cosolvent* metanol (1% berat dalam CO₂) menggunakan parameter interaksi biner memberikan prediksi sangat jelek dengan deviasi sekitar 50%. Optimasi dengan tebakan awal parameter interaksi biner memberikan prediksi jauh lebih baik dengan deviasi rata-rata 12-16% seperti disajikan pada Tabel 3. Hal ini menunjukkan bahwa *cosolvent* metanol juga mengubah interaksi sistem solut-pelarut.



Gambar 1. Perbandingan hasil prediksi dan data percobaan kelarutan β -karoten dalam CO₂ superkritik dengan *cosolvent* etanol pada temperatur 343,15 K.



Gambar 2. Prediksi kelarutan β -karoten dengan dan tanpa *cosolvent* etanol dari persamaan keadaan vdW (garis padat) pada temperatur 343,15 K.

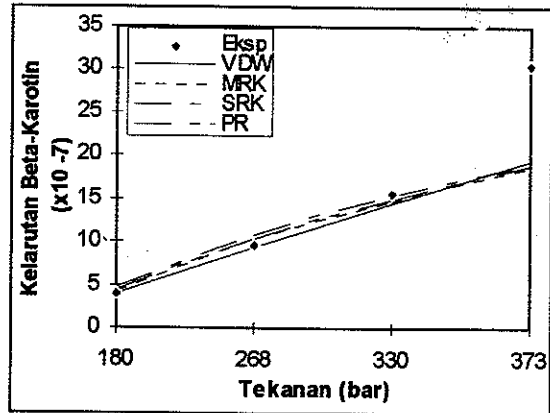
Tabel 3: Hasil Prediksi Kelarutan β -karoten Dalam Sistem CO₂ superkritik *cosolvent* metanol (343,15 K)

Pers. Keadaan	Parameter		Deviasi (%)
	k_{12}	l_{12}	
VdW	-0.229	-0.118	12.00
MRK	-0.277	-0.778	14.64
SRK	-0.131	-0.585	16.30
PR	-0.155	-0.637	14.94

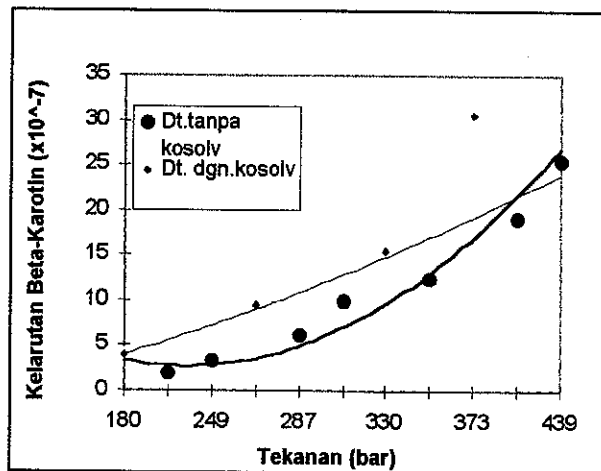
Hasil prediksi kelarutan β -karoten dengan *cosolvent* metanol menggunakan parameter interaksi baru ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil prediksi kelarutan β -karoten dengan vdW untuk sistem tanpa dan melibatkan *cosolvent* metanol disajikan pada Gambar 4.

Sistem β -karotin- CO_2 superkritik-Metilen Klorida

Prediksi dengan memakai parameter interaksi biner juga memberikan hasil yang jelek untuk *cosolvent* metilen klorida (1% berat dalam CO_2). *Adjustment* parameter interaksi baru memberikan deviasi relatif kecil, rata-rata 2.37-2.54% untuk seluruh persamaan tingkat keadaan seperti disajikan pada Tabel 4.



Gambar 3. Perbandingan kelarutan β -karotin dalam CO_2 superkritik dengan *cosolvent* metanol pada temperatur 343,15 K dari hasil simulasi dan data percobaan.



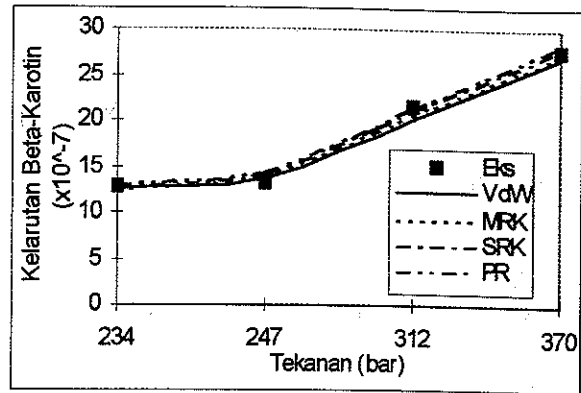
Gambar 4. Prediksi kelarutan β -karotin dengan dan tanpa *cosolvent* metanol dari persamaan keadaan vdW (garis padat) pada temperatur 343 K.

Tabel 4: Prediksi kelarutan β -karotin dalam sistem CO_2 superkritik *cosolvent* metilen klorida (353K)

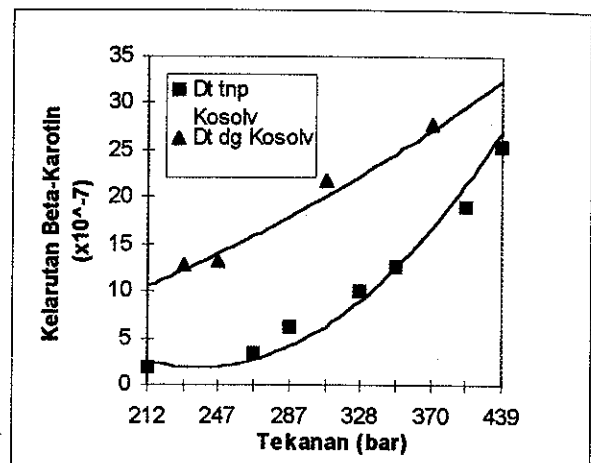
Pers. Keadaan	Parameter		Deviasi (%)
	k_{12}	l_{12}	
VdW	-0.353	-0.251	2.54
MRK	-0.355	-0.940	2.42
SRK	-0.191	-0.664	2.37
PR	-0.229	-0.744	2.48

Hasil prediksi kelarutan β -karotin untuk dua parameter interaksi dalam bentuk gambar dapat dilihat pada Gambar 5. Hasil prediksi kelarutan β -karotin dengan vdW untuk sistem tanpa dan

melibatkan *cosolvent* metilen klorida disajikan pada Gambar 6.



Gambar 5. Perbandingan kelarutan β -karotin dalam CO_2 superkritik dengan *cosolvent* metilen klorida pada temperatur 343 K dari hasil simulasi dan data percobaan



Gambar 6. Prediksi kelarutan β -karotin dengan dan tanpa *cosolvent* metilen klorida dari persamaan keadaan vdW (garis padat) pada temperatur 343 K.

4. KESIMPULAN DAN STUDI LANJUT

Prediksi pengaruh *cosolvent* polar terhadap kelarutan β -karotin di dalam CO_2 superkritik telah diturunkan dengan model yang sederhana. Prediksi menunjukkan adanya peningkatan 200% dengan adanya *cosolvent*. Adanya *cosolvent* polar membuat kesetimbangan β -karotin- CO_2 superkritik berubah sistemnya dan kemungkinan interaksi solut-solut, interaksi solut-*cosolvent* ataupun asosiasi dari *cosolvent* mungkin cukup besar seperti terlihat dengan perubahan/*adjust* parameter interaksi biner untuk sistem yang melibatkan *cosolvent*. Pendekatan yang lebih baik untuk prediksi kelarutan dengan adanya *cosolvent* perlu dimodifikasi, seperti meninjau interaksi diatas.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih atas bantuan dana dari Direktorat Umum Pendidikan Tinggi, Depdikbud, melalui proyek URGE No. 019/HTPP-II/URGE/1996 dan kepada Lembaga

Penelitian ITB melalui OPF/1997/1998. Terima kasih kepada Aji Prasetyaningrum dari Jurusan Teknik Kimia Univ. Diponegoro Semarang, dalam kompilasi data.

PUSTAKA

1. Cygnarowitz, M.I., Maxwell, R.J., and Seider, W.D., "Equilibrium Solubilities of β -Carotene in Supercritical Carbon Dioxide", *Fluid Phase Equilibria*, **59**, 57-71, (1990)
2. Eckert, C.A., Knutson, B.L., and Debenedetti, P.G., "Supercritical Fluids as Solvents for Chemical and Material Processing", *Nature*, **383**, 313-318, (1996)
3. Hadi, A., Sitompul, J.P., Ufie, R., and Suwono, A., "Pengaruh Cosolvent pada Kelarutan β -Karotin dalam CO₂ Superkritik", *Prosiding Seminar Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 1997*, Surabaya, 5-6 November, B.4.1-B.4.6, (1997)
4. Kwak, T.Y. and Mansoori, G.A., "Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State Applications or Supercritical Fluid Extraction Modelling", *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1303-1309, (1986)
5. McHugh, M.A., and Krukonis, V.J., *Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, London, (1996)
6. Park, S.J., Kwak, T.Y., and Mansoori, G.A., *Int. J. Thermophysics*, **8**, 451-471, (1987)
7. Sitompul, J.P., Prasetyaningrum, A., Soeriawidjaja, T.H., Ratnawati., and Samyudia, Y., "Extraction of β -Carotene from its Carrier by Supercritical CO₂: Prediction of Solubility and Selectivity", *Proceeding of Int'l Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion*, Yogyakarta, 257-263, (1997)
8. Wong J.M., and Johnston, K.P., "Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide Based Supercritical Fluids", *Biotechnol. Progr.*, **2**, 29-39, (1986)