



## Pengembangan Teknologi Berbasis Media Air Subkritis dan CO<sub>2</sub> Bertekanan untuk Intensifikasi Proses

Firman Kurniawansyah\*

Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 60111, Indonesia

\*Alamat korespondensi: [fkurniawan@chem-eng.its.ac.id](mailto:fkurniawan@chem-eng.its.ac.id)

(**Submisi:** 14 Desember 2018; **Revisi:** 8 Februari 2019; **Penerimaan:** 14 Februari 2019)

### ABSTRACT

*Green solvent, an environmentally friendly solvent in form of subcritical water (SBCW) and pressurized CO<sub>2</sub>, has been used as media in process intensification. It has characteristic of having low or even zero toxicity. Hence it can simplify purification procedure. In this communication, development of technology applications of those green solvents, i.e. extraction, particle synthesis, and reaction engineering, is briefly presented. In general, studies show a positive utilization of green solvents of subcritical water and pressurized CO<sub>2</sub>. For example, in pectin extraction, yield up to 90% has been obtained when the combined solvent was used. In another application, hydrolysis using SBCW-CO<sub>2</sub> as combined solvent has facilitated 100% conversion of pinene.*

*Keywords:* carbon dioxide; intensification process; subcritical water

### ABSTRAK

*Green solvent*, yakni pelarut yang ramah lingkungan dalam bentuk air subkritis (*subcritical water*, SBCW) dan CO<sub>2</sub> bertekanan yang telah dikembangkan untuk media pemrosesan, sebagai salah satu upaya intensifikasi proses. Solven ini dikatakan ramah lingkungan karena tingkat toksisitas air subkritis maupun CO<sub>2</sub> sangat rendah, atau bahkan tidak ada sama sekali, sehingga mempersingkat prosedur purifikasi. Pada artikel pendek ini, pengembangan aplikasi teknologi tersebut diulas sebagai telaah (*review*) pendek dalam teknologi pemisahan (ekstraksi), sintesis partikel, dan rekayasa reaksi. Hasil-hasil studi pada umumnya memberi konfirmasi positif tentang potensi pemakaian dua fluida ramah lingkungan, yaitu SBCW dan CO<sub>2</sub>, dalam rekayasa proses. Sebagai contoh pada studi ekstraksi pektin, proses menggunakan *green solvent* berhasil mencapai *yield* hingga 90%. Hasil serupa dapat dilihat dari konversi pinene melalui proses hidrolisis hingga mencapai 100%.

**Kata kunci:** air subkritis; karbon dioksida; intensifikasi proses

### 1. Pendahuluan

Intensifikasi proses dikembangkan untuk meningkatkan efektivitas proses dengan cara meminimalkan ukuran unit operasi sehingga didapatkan penggunaan energi dan biaya produksi kecil pula. Di samping itu, intensifikasi proses dapat dilakukan dengan mempergunakan media pemrosesan yang mudah dikendalikan

sifat-sifatnya (memiliki *tunable property*) sehingga perilaku beragam dapat diperoleh dengan cara yang mudah (Stankiewicz dan Moulijn 2000). Beberapa media pemrosesan untuk teknologi ramah lingkungan telah dikembangkan dengan pemanfaatan material semacam *ionic liquid*, *gas expanded liquid* (GXL), maupun media fluida superkritis (*supercritical fluid*, SCF). Fluida superkritis,

dapat dikatakan menjadi media paling populer untuk membangun sistem pemrosesan yang lebih efektif, memperbaiki performa beberapa skema teknologi konvensional. Teknologi SCF terutama diterapkan untuk sistem atau unit operasi semacam separasi, pengeringan dan reaksi. Teknologi superkritis sering dikembangkan dengan berbasis aplikasi CO<sub>2</sub> maupun air (H<sub>2</sub>O) bertekanan tinggi.

Dengan sifatnya yang tidak reaktif, tidak mudah terbakar dan relatif mudah diatur propertinya, CO<sub>2</sub> menarik untuk dikembangkan sebagai media pemrosesan. Pada kondisi superkritis (SC), CO<sub>2</sub> memberi banyak pilihan sifat properti fisika-kimia untuk bermacam kondisi proses. Penggunaan CO<sub>2</sub> superkritis sebagai media pemrosesan telah diteliti pada banyak aplikasi skema proses seperti ekstraksi, reaksi, dan pemrosesan partikel (Panza dan Beckman, 2004).

Air subkritis atau *subcritical water* (SBCW) merujuk pada air bertekanan dengan suhu antara 100-300 °C. Air subkritis menarik banyak perhatian karena keragaman sifatnya. Meskipun pada kondisi kamar air memiliki sifat polar, pada saat diaplikasikan tekanan dan suhu tinggi, sifat air dapat berubah menjadi serupa dengan pelarut *non-polar* semacam aseton, etanol, ataupun *dimethyl-sulphoxide* (DMSO) (Carr dkk., 2011). Implikasi dari fakta penting tersebut adalah terbukanya kemungkinan substitusi pelarut organik sebagai media proses, dengan air yang memiliki toksisitas rendah. Keuntungan tambahannya adalah proses pemurnian produk yang menjadi relatif lebih sederhana. Air pada kondisi subkritis juga memiliki potensi untuk menciptakan kondisi asam/basa secara mandiri tanpa memerlukan aditif (Eckert dkk., 2004). Dengan sifat-sifat semacam itu, SBCW dipergunakan dalam banyak skema pemrosesan untuk menggantikan metode konvensional yang umum digunakan selama ini.

Pada artikel ini, penggunaan SBCW dan CO<sub>2</sub> secara tandem yaitu dipergunakan secara bersamaan dalam kombinasi media proses menjadi topik utama pembahasan. Titik berat diskusi difokuskan pada potensi dari masing-masing fluida dalam menciptakan proses hibrida,

sehingga tercipta skema metode alternatif yang lebih efisien. Pengembangan teknologi tetap memperhatikan aspek teknis serta aspek ekonomis dalam kegiatannya.

## 2. Aplikasi Tandem Air Subkritis dan CO<sub>2</sub> sebagai Media Pemrosesan

### 2.1 Ekstraksi

Karbon dioksida (CO<sub>2</sub>) pada daerah di sekitar titik kritisnya (T<sub>c</sub> = 304,1 K, P<sub>c</sub> = 7,28 MPa) menjadi fluida yang paling sering dipakai untuk pemrosesan material, baik organik maupun inorganik. Pada teknologi ekstraksi, SC-CO<sub>2</sub> telah diaplikasikan untuk ekstraksi bahan-bahan farmasi maupun makanan dari skala laboratorium hingga skala industri. Dekafeinasi kopi dengan SC-CO<sub>2</sub> telah dioperasikan hingga skala industri. Di samping itu, ekstraksi dengan SC-CO<sub>2</sub> telah diterapkan untuk eliminasi substansi beracun dan pengolahan limbah (Mc Hugh dan Krukonis, 1994).

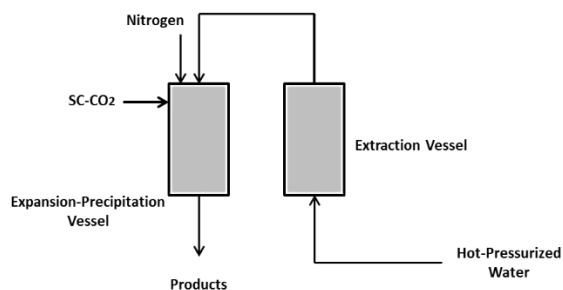
Sebagaimana CO<sub>2</sub> pada daerah kritis, air subkritis (SBCW) telah banyak dimanfaatkan untuk isolasi senyawa hidrofobik. Dibandingkan ekstraksi konvensional, ekstraksi dengan media SBCW memiliki jangkauan operasi yang lebih luas karena tersedianya pilihan untuk mengatur derajat polaritas pada fluida pemrosesan. Derajat polaritas biasanya dideskripsikan dengan parameter konstanta dielektrika. Air pada suhu kamar memiliki harga konstanta dielektrika sekitar 80, sedangkan pada air bersuhu 473 K 1,5 MPa, memiliki nilai konstanta dielektrika sebesar 40, identik dengan pelarut asetonitril. Teknologi ekstraksi dengan SBCW sudah dicoba dikembangkan untuk pemrosesan berbagai bahan, baik organik maupun inorganik (Carr dkk., 2011; Shitu dkk., 2015).

Pemakaian SBCW dan CO<sub>2</sub>-bertekanan secara tandem memberi keuntungan cukup besar dalam intensifikasi proses ekstraksi. Kombinasi media pemrosesan berbasis SBCW-CO<sub>2</sub> terkompresi dapat mengisolasi senyawa-senyawa target yang beragam derajat polaritasnya, sebagaimana lazim ditemui pada senyawa organik dari biomassa. Pada studi ekstraksi kulit sitrus, SBCW dan CO<sub>2</sub> bertekanan dipakai untuk mengambil zat aktif

dari matriks bahan baku. Penerapan kondisi operasi 313-393 K dan 10-30 MPa memungkinkan untuk mengisolasi pektin hingga 90% sebagai hasil dari kerja SBCW, serta flavonoid sebagai hasil isolasi dari SC-CO<sub>2</sub>. Pemakaian SBCW-CO<sub>2</sub> bertekanan memberi efek asam pada media ekstraksi. Skema interaksi yang dimaksud diilustrasikan pada Persamaan (1). Dengan demikian, pemakaian asam sebagai media proses atau katalis dapat dikurangi, atau bahkan dihilangkan sama sekali. Keuntungan lain yang didapat yaitu skema proses yang biasanya bertahap, misalnya reaktor, atau ekstraktor dan separator, dapat dilakukan dalam satu unit operasi, untuk menghasilkan senyawa-senyawa target (Goto dkk., 2011).

## 2.2 Formasi Partikel

Sebagai kelanjutan dari pengembangan teknologi pemrosesan dengan media SBCW-CO<sub>2</sub>, suatu proses gabungan dikembangkan. Pengaturan properti dengan modifikasi tekanan dan temperatur diterapkan untuk skema proses alternatif yakni hibrida ekstraksi dan sintesis partikel dalam satu unit.



**Gambar 1.** Diagram skematik ekstraksi senyawa fenol dari bawang putih dengan media pemrosesan SBCW, dan media pengering nitrogen-CO<sub>2</sub> panas untuk pembentukan partikel (Gambar diadaptasi dari Andersson dkk., 2012)

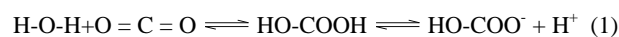
Demonstrasi dari prinsip ini dapat dilihat pada studi pengembangan teknologi ekstrak bawang putih. Bahan bawang putih yang sudah dicacah, diekstraksi dengan air panas dan bertekanan (*hot compressed water* atau SBCW) 393-403 K, 8 MPa. Hasil ekstraksi langsung dialirkan pada tangki pengering dan pembentuk partikel. Media pengeringan dan pembentukan partikel dilakukan dengan injeksi CO<sub>2</sub> bertekanan dan nitrogen

panas dengan temperatur 393 K. Penerapan ekstraksi dengan SBCW dengan CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> panas sebagai media pengering menghasilkan zat aktif *quercetin* dengan partikel berukuran rata-rata 4 µm. Analisis terhadap sampel partikel memberikan banyak informasi positif tentang efektivitas pemakaian media pemrosesan dari CO<sub>2</sub>-air subkritis SBCW, serta kemampuan untuk dikembangkan dalam skala komersial (Andersson dkk., 2012).

Diagram skematik dari pemrosesan zat aktif bawang putih dapat dilihat pada Gambar 1.

## 3. Rekayasa Reaksi

Aplikasi simultan dari SBCW dan CO<sub>2</sub> telah pula diterapkan pada reaksi kimia, dengan memanfaatkan properti media pemrosesan yang mudah diatur. Saat air dan CO<sub>2</sub> berkontak dalam kondisi bertekanan, larutan bersifat mirip asam lemah dapat diciptakan seperti ditunjukkan pada Persamaan (1).



HO-COOH = asam karbonat (*carbonic acid*)

Penggunaan air dapat digantikan atau dibantu dengan senyawa alkohol, sehingga didapatkan sistem *gas expanded liquid* (GXL), dimana pelarut mengembang karena injeksi gas CO<sub>2</sub>. Dari modifikasi ini properti transpor (difusifitas, viskositas) suatu media pemrosesan dapat dikontrol, sehingga lebih banyak macam properti dapat dieksploitasi, dengan jangkauan operasional cukup luas. Skema yang dimaksud ditampilkan pada Persamaan (2).



RO-COOH = asam alkil-karbonat (*alkyl-carbonic acid*)  
(Chamblee dkk., 2004)

Studi mengenai penggunaan media pemrosesan seperti Persamaan (2) telah dipakai untuk konversi hidrolisis pinene (Tabel 1). Saat metanol dipakai dalam sistem pelarut metanol-air-CO<sub>2</sub> dengan rasio volume 25-25-3, didapat konversi pinene sekitar 71% setelah 24 jam reaksi. Ketika etanol digunakan menggantikan metanol, konversi pinene menjadi 48-49%

(waktu reaksi 24 jam). Fakta dari studi menunjukkan pilihan sistem pelarut menentukan

**Tabel 1: Studi Penggunaan Tandem Air Subkritis (SBCW)-CO<sub>2</sub> sebagai Media Reaksi**

Material	Media Reaksi	Parameter Operasi	Hasil	Referensi
Bagasse Jahe	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	448 – 473 K 15 MPa	Hidrolisis gula hingga 97%	Moreschi dkk., 2004
β-Pinene	Metanol/Etanol/Aseton, CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	473 K disertai tekanan	Konversi pinene terhidrolisis 100%	Chamblee dkk., 2004
Gliserol	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	573 K 17,7 MPa	Konversi gliserol: 82%	Yamaguchi dkk., 2008

kemampuan konversi suatu reaksi organik (Chamblee dkk., 2004).

Skema reaksi pembentukan larutan asam dari ion-ion media proses menarik untuk dieksploitasi disebabkan adanya kesempatan mengganti pemakaian asam lemah (*weak acid*). Sebagaimana diketahui, konsumsi cairan asam untuk keperluan industri khususnya katalisis dapat mencapai angka hingga lebih dari  $1 \times 10^8$  ton per tahunnya (Eckert dkk., 2004). Penggantian senyawa asam dengan media bersifat asam semacam SBCW-CO<sub>2</sub> dapat mengurangi biaya produksi, baik untuk pemrosesan utama maupun proses pemurnian produk. Prinsip pembangkitan larutan asam secara mandiri (*self-generated*) telah dicoba untuk berbagai bahan dan reaksi kimia, dengan contoh seperti terangkum pada Tabel 1.

Tabel 1 merangkum menjadi fakta kekuatan dan potensi SBCW dan CO<sub>2</sub> untuk menjadi media reaksi. Pemakaian dua fluida tersebut dalam konversi dari reaktan utama dapat mencapai nilai di atas 80%. Pada studi hidrolisis untuk menghasilkan terpineol, konversi 100% pinene dapat dicapai (Tabel 1). Sebagai tambahan, sistem daur ulang aliran dan strategi akhir pemrosesan memiliki rute yang singkat. Oleh karenanya, pemrosesan memiliki nilai teknis, ekonomis, dan keramahan lingkungan yang tinggi. Potensi-potensi yang terkandung dalam SBCW atau CO<sub>2</sub> memberikan kesempatan luas untuk modifikasi maupun intensifikasi teknologi proses, sebagai efek dari luasnya properti yang tersedia di dalamnya.

#### 4. Ringkasan

Air subkritis SBCW dan CO<sub>2</sub> pada kondisi terkompresi memiliki potensi untuk menjadi media proses ataupun media reaksi. Dengan *pre-*

*treatment* yang tepat, dua fluida tersebut dapat dikombinasikan dan digunakan untuk pengembangan strategi pemrosesan. Studi-studi yang telah dilakukan memberi contoh tentang kelayakan teknologi, seperti ekstraksi, sintesis partikel maupun reaksi kimia.

#### Daftar Pustaka

- Andersson, J., Lindahl, S., Turner, C., Rodriguez-Meizoso, I., 2012, Pressurised hot water extraction with on-line particle formation by supercritical fluid technology, *Food Chem.*, 134, 1724-1731.
- Carr, A.G., Mammucari, R., Foster, N.R., 2011, A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds, *Chem. Eng. J.*, 172, 1-17.
- Chamblee, T.S., Weikel, R.R., Nolen, S.A., Liotta, C.L., Eckert, C.A., 2004, Reversible in situ acid formation for β-pinene hydrolysis using CO<sub>2</sub> expanded liquid and hot water, *Green Chem.*, 6, 382-386.
- Eckert, C.A., Liotta, C.L., Bush, D., Brown, J.S., Hallett, J.P., 2004, Sustainable reactions in tunable solvents, *J. Phys. Chem. B*, 108, 18108-18118.
- Goto, M., Machmudah, S., Sasaki, M., Tanaka, M., 2011, Utilization of citrus peel by sub and supercritical fluid technology, *The 11th International Congress on Engineering and Food, ICEF, Athens, Greece*, pp. 691-692.
- McHugh, M., Krukonis, V., 1994, *Supercritical fluid extraction: principles and practice*, Butterworth - Heinemann.
- Moreschi, S.R., Petenate, A.J., Meireles, M.A.A., 2004, Hydrolysis of ginger bagasse starch in subcritical water and carbon dioxide, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 1753-1758.

- Panza, J.L., Beckman, E.J., 2004, Chemistry and materials design for CO<sub>2</sub> processing, in: P. York, U.B. Kompella, B.Y. Shekunov (Eds.) *Supercritical Fluid Technology for Drug Development*, Marcel Dekker Inc, New York, US, pp. 1-26.
- Shitu, A., Izhar, S., Tahir, T., 2015, Sub-critical water as a green solvent for production of valuable materials from agricultural waste biomass: A review of recent work, *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 1, 255-264.
- Stankiewicz, A.I., Moulijn, J.A., 2000, Process intensification: transforming chemical engineering, *Chem. Eng. Prog.*, 96, 22-34.
- Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Rode, C.V., Shirai, M., 2008, Enhancement of glycerol conversion to acetol in high-temperature liquid water by high-pressure carbon dioxide, *Chem. Lett.*, 37, 926-927.
-