

Evaluasi Nilai Difusifitas Pelarut dan Konstanta Kecepatan Ekstraksi pada Isolasi Piperin Lada Hitam

Evaluation of Diffusivity Values and Extraction Speed Constants on Black Pepper Piperine Isolation

Mega Mustikaningrum^a, Desty Arista^a, Retno Dwi Nyamiati^{b*}, Dodi Eko Nanda^{c,d}

^aUniversitas Muhammadiyah Gresik, Jl. Sumatera No.101, Gresik, 61121, Indonesia

^bProgram Studi Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta, Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condong Catur, Yogyakarta 55283, Indonesia

^cEnergi Quarto Indonesia, 12590, Jakarta

^dDepartment of Geographical Environment and Pollution Control, Zhejiang Normal University, China

Artikel histori :

Diterima 10 Februari 2023
Diterima dalam revisi 25 Mei 2023
Diterima 29 Juni 2023
Online 29 Juni 2023

ABSTRAK: Evaluasi terhadap nilai difusivitas (D_A), konstanta kecepatan ekstraksi (k_a) dan konstanta kesetimbangan ekstraksi (K) khususnya pada ekstraksi piperin dari lada hitam menggunakan metode soxhlet belum dilakukan. Nilai difusivitas dan konstanta kecepatan ekstraksi yang ditemukan kemudian akan digunakan untuk *scale up* peralatan ekstraktor sehingga tidak memerlukan data yang terlalu banyak saat optimasi peralatan untuk desain komersil. Tujuan dari penelitian ini adalah guna pengajuan model matematis yang dirasa sesuai dengan data yang dihasilkan. Metode ekstraksi dilakukan dengan menggunakan soxhletasi dengan pelarut etanol 96 % sebanyak 6 sirkulasi dengan perbandingan massa lada hitam terhadap pelarut adalah 1:25. Analisis spektroskopi UV VIS digunakan untuk mengukur konsentrasi piperin pada sampel kinetika yang diambil setiap waktu pada panjang gelombang 375 nm. Variabel uji pada penelitian ini adalah perbedaan ukuran dari bubuk lada yang digunakan yaitu pada 40, 50 dan 60 mesh. Berdasarkan hasil yang didapatkan nilai dari k_a secara berturut turut pada 40,50, dan 60 mesh sebesar 0,1878; 0,302; dan 0,650 m/menit. Nilai D_A didapatkan 0,0045; 0,0055; 0,0060 m²/menit dan nilai dari K didapatkan 0,900; 1,000 dan 1,000. **Kata Kunci:** Lada Hitam; Piperin; difusivitas ; soxhlet ; konstanta kecepatan ekstraksi

ABSTRACT: Evaluation of the value of diffusivity (D_A), extraction rate constant (k_a) and extraction equilibrium constant (K) especially in the extraction of piperine from black pepper using the soxhlet method has not been carried out. The extractor equipment will then be scaled up using the discovered diffusivity values and extraction rate constants in order to reduce the amount of data needed for optimizing the apparatus for commercial design. The goal of this study is to present a mathematical model that is thought to be suitable for the data generated. The extraction method was carried out using soxhletation with 96% ethanol solvent in 6 circulations with a mass ratio of black pepper to solvent is 1:25. UV VIS spectroscopy analysis was used to measure the concentration of piperine in kinetic samples taken every time at a wavelength of 375 nm. The study's test variable was the variation in pepper powder size, namely at 40, 50, and 60 mesh. Based on the findings, successive values of k_a of 0.1878, 0.302, and 0.650 m/min were found at 40.50 and 60 mesh. D_A value obtained 0.0045; 0.0055; 0.0060 m²/minute and the value of K is 0.900; 1,000 and 1,000 respectively.

Keywords: Black pepper; piperine; diffusivity ; soxhlet ; extraction speed constant

1. Pendahuluan

Lada hitam yang dikenal dengan raja rempah-rempah (Raj Joshi et al., 2018) merupakan jenis rempah yang banyak

dikonsumsi secara luas dan digunakan sebagai obat tradisional pada bahan aktivitas fisiologi dan farmakologi. Konsumsi lada hitam terus mengalami peningkatan akibat

* Corresponding Author: +62 852 0044 8463

Email: retno.dwinyamiati@upnyk.ac.id

adanya kandungan senyawa bioaktif yang dikenal dengan nama piperin.

Piperin (PIP) adalah jenis tanaman alkaloid yang paling umum ditemukan pada spesies *Piperaceae* (Doucette et al., 2015). Piperin merupakan senyawa polar basa lemah yang teridentifikasi secara visual dalam bentuk kristal kuning dan memiliki rumus molekul $C_{17}H_{19}NO_3$ (Tiwari et al., 2020). Secara khusus piperin telah terbukti bermanfaat sebagai zat antioksidan, anti mikroba, anti jamur (Quijia & Chorilli, 2020) dan (Haq et al., 2021), anti diare (Raj Joshi et al., 2018), anti inflamasi, anti kanker (Liu, et al., 2018), efek imunomodulator (Zainal-Abidin et al., 2017), neuroprotektif, anti parasit, analgesi, hepatoprotektif dan anti penuaan dini (Quijia & Chorilli, 2020) dan (Haq et al., 2021).

Pada penelitian ini isolasi piperin menggunakan metode soxhlet. Metode soxhlet merupakan metode kontak langsung antara sampel ekstrak dan pelarut yang terjadi secara berulang dengan demikian membantu kesetimbangan transfer dan tidak diperlukan filtrasi setelah langkah pencucian. Keunggulan dari proses ini adalah kebutuhan jumlah pelarut yang minimum akibat adanya perputaran pelarut saat proses dan tidak membutuhkan peralatan dasar yang mahal (Subramanian et al., 2016).

Tujuan dari penelitian ini adalah perhitungan kuantitatif terhadap nilai difusivitas piperin serta mengetahui nilai dari konstanta kecepatan ekstraksi berbasis neraca massa dan konsep kesetimbangan yang dibuat berdasarkan perbedaan variabel ukuran dari serbuk lada hitam (Bachtler & Bart, 2018); (Dias et al., 2017); (Kuhn et al., 2017) dan (Sant'Anna et al., 2012).

Model mekanisme perpindahan massa senyawa piperin selama ekstraksi ke bagian pelarut sangat berguna untuk penelitian dan mendukung proses desain sistem ekstraksi skala komersial. Secara umum ekstraksi padat-cair terdiri dari penetrasi pelarut ke media padat berpori, pembubaran senyawa yang diekstraksi dari matriks padat dan perpindahan massa senyawa melalui difusi antar muka media berpori ke sebagian pelarut secara (Pinela et al., 2016). Fenomena ini kemudian akan diselesaikan secara matematis berdasarkan pengajuan model yang tersaji pada tahap metode penelitian.

2. Metode Penelitian

Penelitian dilakukan dalam dua tahap, yaitu pengambilan data kinetika serta analisis konsentrasi piperin yang dilakukan di laboratorium teknik kimia Universitas Muhammadiyah Gresik, dan penyelesaian model matematika berdasarkan model yang diajukan.

2.1 Alat dan Bahan

Peralatan utama pada tahapan ekstraksi adalah rangkaian alat soxhletasi dengan volume labu sebesar 250 ml. Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah lada hitam yang dibeli di pasar lokal di Gresik, etanol 96% (Merck) dan Aquadest.

2.2 Prosedur Penelitian

Sampel lada hitam dengan ukuran 60 mesh disiapkan sebanyak 10 gram. Sampel lada hitam kemudian diinputkan kedalam alat ekstraktor dengan penambahan etanol 96 % sebanyak 250 ml dan dioperasikan sebanyak 6 sirkulasi pada suhu $80^{\circ}C$. Sampel produk kemudian didestilasi pada suhu $76^{\circ}C$ untuk memisahkan pelarut etanol dari sampel. Sampel hasil distilasi ditambahkan KOH 10 % mendapatkan endapan kristal piperin.

2.3 Analisis Kadar Piperin

Sampel produk sebanyak 1 gram dilarutkan dalam 250 ml pelarut etanol 96 %, larutan kemudian diambil sebanyak 1 ml untuk dipipet ke dalam kuvet dan dilakukan analisis menggunakan UV Vis spektrofotometer terhadap nilai absorbansi pada panjang gelombang 375 nm.

2.4 Pengajuan Model Matematika

Sebelum pemodelan dibuat, ada beberapa asumsi yang diajukan diantaranya partikel dianggap berbentuk bulat dengan porositas merata, sehingga hanya gradien radial yang dipertimbangkan, mengabaikan perubahan suhu yang terjadi selama proses ekstraksi dan *swelling* partikel diabaikan sehingga dianggap tidak ada perubahan ukuran partikel dan porositas yang terjadi (Beverly et al., 2020) dan (Corrochano et al., 2015). Model matematika yang diajukan adalah sebagai berikut :

Neraca massa piperin pada larutan :

$$\frac{dC_A}{dt} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} - D_A \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} - \frac{k_a \cdot a \cdot m}{V} (C_A - C_A^*) \quad (1)$$

Neraca massa piperin pada padatan :

$$\frac{dX_A}{dt} = D_A \frac{\partial^2 X_A}{\partial r^2} - D_A \frac{2}{r} \frac{\partial X_A}{\partial r} + k_a a (C_A - C_A^*) \quad (2)$$

Pada persamaan (1) dan (2) terdapat notasi C_A^* , yang merupakan nilai konsentrasi piperin pada lapisan film dimana nilainya tidak dapat ditentukan berdasarkan analisis kuantitatif sehingga akan dibantu dengan persamaan henry untuk penyelesaian kedua persamaan tersebut yang dapat dilihat pada persamaan (3).

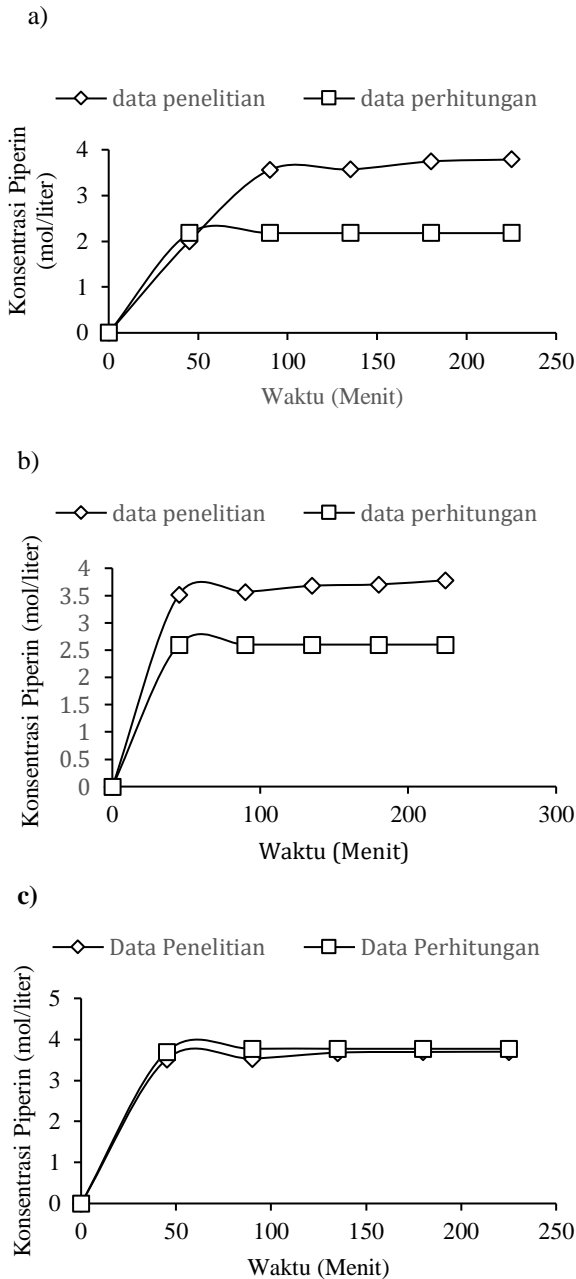
$$X_A = K C_A^* \quad (3)$$

Dimana k_a adalah konstanta kecepatan ekstraksi (m/menit), m adalah massa lada hitam (g), V adalah volume etanol (L), D_A adalah difusivitas dari piperin (m^2 /menit), C_A merupakan konsentrasi piperin di pelarut (mol/liter), X_A merupakan konsentrasi piperin pada bubuk lada hitam (mol/liter), dC_A/dt adalah konsentrasi piperin setiap waktu pada cairan (mol/liter.menit), dX_A/dt adalah konsentrasi piperin setiap waktu pada padatan (mol/liter.menit), K adalah konstanta kesetimbangan dari proses ekstraksi, dan a adalah luas permukaan dari lada hitam

3. Pembahasan

Operasi penyelesaian persamaan (1)-(3) menggunakan MatLab 2023a. Nilai dari parameter D_A , k_a , dan K ditemukan berdasarkan *fitting* antara data penelitian yang didapatkan dan data perhitungan menggunakan metode optimasi.

Gambar 1 (a)-(c) merupakan gambar yang menunjukkan perbandingan antara data penelitian dengan perhitungan pada perbedaan ukuran sebesar 40, 50 dan 60 mesh.

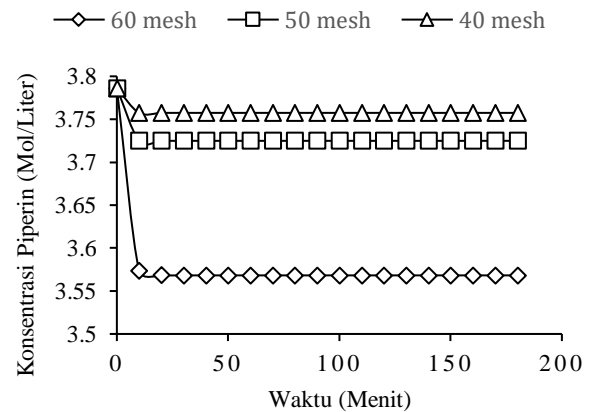


Gambar 1. Perbandingan Data Penelitian dan Perhitungan Ekstraksi Piperin pada bubuk a)40 mesh, b)50 mesh, c) 60 mesh

Tabel 1. Hasil Parameter Uji

Variabel	Unit	Nilai
40 mesh		
k	m/menit	0,1878
K	-	0,9000
D_A	$m^2/menit$	0,0045
SSE		55,779
50 mesh		
k	m/menit	0,302
K	-	1,000
D_A	$m^2/menit$	0,0055
SSE		66,738
60 mesh		
k	m/menit	0,650
K	-	1,000
D_A	$m^2/menit$	0,0060
SSE		0,0003

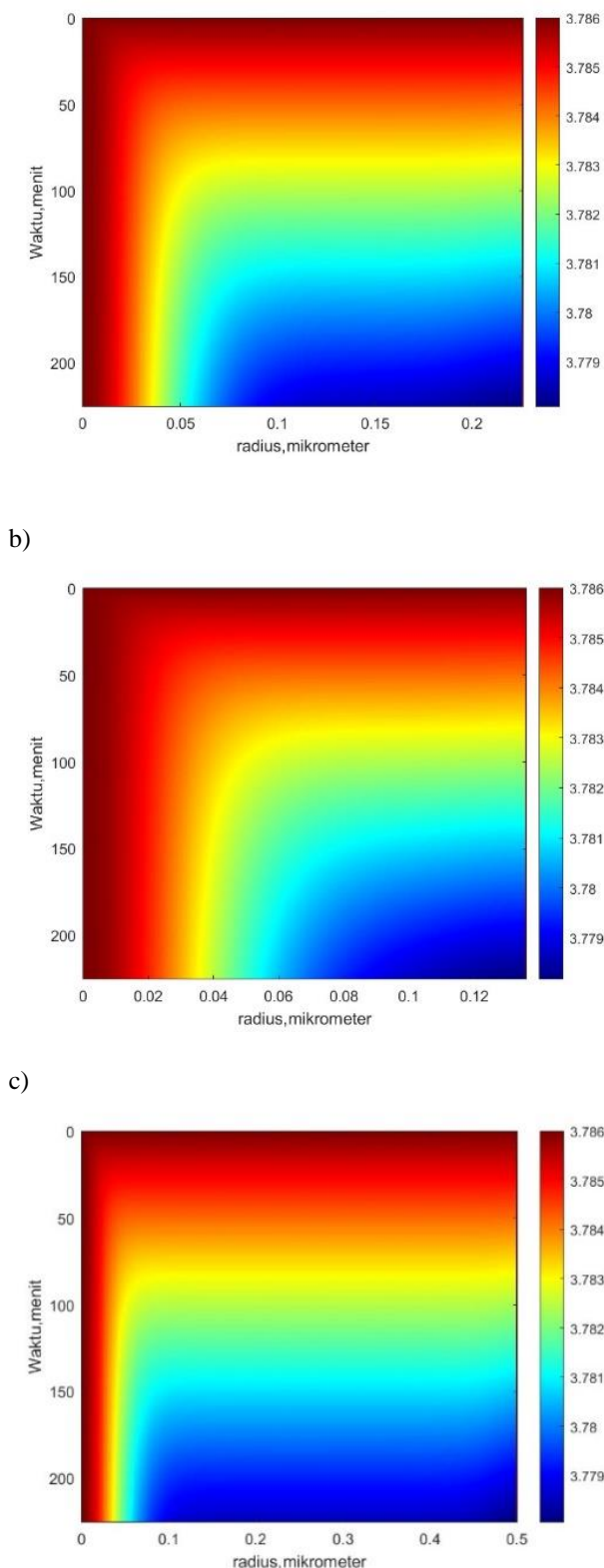
Pada Gambar 1 terlihat bahwa ekstraksi berjalan cepat dari menit ke 0 sampai menit ke 50, kemudian setelahnya memiliki kecenderungan yang konstan. Perubahan kemiringan ini disebabkan oleh perubahan mekanisme perpindahan massa dan perubahan luas permukaan.



Gambar 2. Konsentrasi Piperin di Padatan

Diasumsikan bahwa kemiringan zona pertama merupakan daerah dimana piperin mudah diekstraksi dan zona kedua adalah daerah piperin sulit ter ekstrak akibat ikatan piperin yang kuat pada permukaan tertentu. Pergerakan gradien konsentrasi yang lambat disebabkan oleh berkurangnya gerakan laju internal piperin (Romdhane & Tizaoui, 2005). Pengamatan ini juga dijelaskan dengan hukum Fick, gradien konsentrasi tinggi antara fase pada dan cair pada awal ekstraksi meningkatkan difusi senyawa piperin dalam pelarut. Gradien konsentrasi turun sampai konsentrasi puncak tercapai dan dilanjutkan setimbang (Harouna-Oumarou et al., 2007). Berdasarkan Gambar 1, nilai dari parameter uji dapat diukur. Hasil dari perhitungan parameter k_a , D_A , dan K pada perbedaan variabel dapat dilihat pada Tabel 1.

a)



Gambar 3. Distribusi konsentrasi piperin di padatan pada setiap waktu dan posisi a) 40 mesh, b) 50 mesh, c) 60 mesh

Berdasarkan nilai dari parameter uji, semakin kecil luas permukaan area dari bubuk lada hitam yang digunakan,

semakin cepat konstanta kecepatan ekstraksi dan juga mempercepat nilai difusivitas partikel menuju bagian pelarut. Kenaikan nilai konstanta laju ekstraksi yang dihasilkan sesuai dengan kenaikan mol piperin yang dihasilkan pada masing-masing variabel berubah. Pada ukuran mesh 40 didapatkan konsentrasi piperin sebesar 2,179 mol/liter, pada ukuran mesh 50 didapatkan konsentrasi akhir piperin sebesar 2,6009 mol/liter dan untuk ukuran serbuk 60 mesh didapatkan 3,7705 mol/liter.

Hasil yang sama juga disimpulkan oleh penelitian lain, dimana dilakukan ekstraksi senyawa aktif terhadap *yield peppermint oil* pada perbedaan variabel ukuran serbuk bahan menggunakan pelarut *super critical carbon* (Barton & Hussein, 1992). Semakin kecil ukuran partikel terjadi kenaikan nilai dari *yield* senyawa aktif yang dihasilkan. Penelitian serupa juga dilakukan pada ekstraksi piperin menggunakan bantuan *microwave* dimana terdapat nilai optimum dari ukuran partikel untuk menghasilkan *yield* piperin yang maksimum (Olalere, 2016).

Penurunan dari konsentrasi piperin pada padatan tiap waktu dapat dilihat pada Gambar 2.

Berdasarkan data perhitungan nilai konsentrasi piperin pada ukuran 40, 50 dan 60 mesh masing-masing pada akhir ekstraksi di padatan bubuk lada sebesar 3,757 ; 3,724; 3,568 mol/liter. Hasil ekstraksi piperin dapat dioptimasi dengan memperlama waktu ekstraksi (sirkulasi soxhlet), menaikkan suhu operasi, menambah massa bubuk lada hitam ataupun mengganti pelarut yang lebih optimum. Distribusi konsentrasi pada masing-masing ukuran yang dilihat berdasarkan posisi dan waktu tertuang pada Gambar 3.

Berdasarkan Gambar 3, pengurangan konsentrasi dari piperin terlihat pada pengukuran skala nanometer selama 225 menit sesuai waktu ekstraksi. Ekstraksi berjalan dengan baik pada posisi semakin jauh dari radius serbuk lada hitam. Semakin mendekati titik pusat radius, tidak terlalu banyak piperin yang terekstrak.

4. Kesimpulan

Penelitian dilakukan dengan tujuan meng isolasi piperin dari bahan baku lada hitam dengan berbagai ukuran mesh. Berdasarkan perhitungan didapatkan nilai untuk masing-masing konstanta kecepatan ekstraksi sebesar 0,1878; 0,302; dan 0,650 m/menit pada ukuran 40; 50 dan 60 mesh secara berturut-turut. Nilai dari difusivitas piperin pada perbedaan variabel ukuran mesh didapatkan 0,0045; 0,0055; 0,0060 m²/menit, Optimasi proses harus dilakukan guna mendapatkan konsentrasi piperin yang lebih optimum.

Daftar Pustaka

- Bachtler, S., & Bart, H.-J. (2018). Polyphenols from Red Vine Leaves Using Alternative Processing Techniques. *Processes*, 262.
- Beverly, D., Lopez-Quiroga, E., Farr, R., Melrose, J., Henson, S., Bakalis, S., & Fryer, P. J. (2020). Modelling mass and heat transfer in multiphase coffee aroma extraction. *Industrial & Engineering Research*, 11099-11112.

- Corrochano, B., Melrose, J., Bentley, A., Fryer, P., & Bakalis, S. (2015). A new methodology to estimate the steady-state permeability of roast and ground coffee in packed beds. *Journal of Food Engineering*, 106-116.
- Dias, A. L., Sergio, C. S., Santos, P., Barbero, G. F., Rezende, C. A., & Martínez, J. (2017). Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L.): Effects on the vegetable matrix and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, 36-44.
- Doucette, C. D., Rodgers, G., Liwski, R. S., & Hoskin, D. W. (2015). Piperine from black pepper inhibits activation-induced proliferation and effector function of T lymphocytes. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2577-2588.
- Goto, M., Sato, M., & Hirose, T. (1993). Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 401-407.
- Haq, I.-U., Imran, M., Nadeem, M., Tufail, T., Gondal, T. A., & Mubarak, M. S. (2020). Piperine: A review of its biological effects. *Phytotherapy Research*, 680-700.
- Harouna-Oumarou, H. A., Fauduet, H., Porte, C., & Ho, Y.-S. (2007). Comparison of Kinetic Models for the Aqueous Solid-Liquid Extraction of Tilia Sapwood in a Continuous Stirred Tank Reactor. *Chemical Engineering Communications*, 537-552.
- Kuhn, M., Lang, S., Bezold, F., Minceva, M., & Briesen, H. (2017). Time-resolved extraction of caffeine and trigonelline from finely-ground espresso coffee with varying particle sizes and tamping pressures. *Journal of Food Engineering*, 37-47.
- Liu, Y., Friesen, J. B., McAlpine, J. B., Lankin, D. C., Chen, S.-N., & Pauli, G. F. (2018). Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *Journal of Natural Product*, 679-690.
- Olalere, O. A., & Nour, A. (2016). Taguchi - Based Optimization Technique in Piperine from Black Pepper (*Piper nigrum*). *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 239-299.
- P.D.Hamrapurkar, Jadhav, K., & Zine, S. (2011). Quantitative Estimation of Piperine in *Piper nigrum* and *Piper longum* Using High Performance Thin Layer Chromatography. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 117-120.
- Pinela, J., Prieto, M., Carvalho, A. M., Barreiro, M. F., Oliveira, M. B., Barros, L., & Ferreira, I. C. (2016). Microwave-assisted extraction of phenolic acids and flavonoids and production of antioxidant ingredients from tomato: A nutraceutical-oriented optimization study. *Separation and Purification Technology*, 114-124.
- Quijia, C. R., & Chorili, M. (2019). Characteristics, Biological Properties and Analytical Methods of Piperine: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 62-77.
- Romdhane, M., & Tizaoui, d. C. (2005). The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 759-766.
- Sant'Anna, V., Brandelli, A., Marczak, L. D., & Tessaro, I. C. (2012). Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts. *Separation and Purification Technology*, 82-87.
- Subramanian, R., Subbramaniyan, P., Ameen, J. N., & Raj, V. (2016). Double bypasses soxhlet apparatus for extraction of piperine from *Piper nigrum*. *Arabian Journal of Chemistry*, S537-S540.
- Thangselvabal, T., Justin, C. G., & Leelamathi, M. (2008). Black Pepper (*Piper Nigrum* L.) "The King Of Spices"- A Review. *Agricultural Reviews*, 89-98.
- Tiwari, A., Mahadik, K. R., & Gabhe, S. Y. (2020). Piperine: A comprehensive review of methods of isolation, purification, and biological properties. *Medicine in Drug Discovery*, 100027.
- Vasavirama, K., & Upender, M. (2014). Piperine : A Valuable Alkaloid From Piper Species. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*, 34-38.
- Zainal-Abidin, M. H., Hayyan, M., Hayyan, A., & Jayakumar, N. S. (2017). New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1-23.