



Aplikasi Teknologi Air Subkritis untuk Formasi Partikel

Firman Kurniawansyah*, dan A Roesyadi

Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111, Indonesia
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111, Indonesia

E-mail: fkurniawan@chem-eng.its.ac.id

Abstract

Subcritical water (SBCW) refers to pressurized water having temperature between its boiling and critical points (100 – 374°C). Application of SBCW technology has been developed for various processing schemes, in particular reaction and separation. In particle formation, vast property of SBCW, especially its solvent power elasticity has been exploited to process organic and inorganic materials. The main advantage of SBCW technology for particle formation is its apparent power to dissolve hydrophobic solid materials. Upon rapid contact of SBCW with non-solvent medium - commonly developed from another aqueous based solution- supersaturation leading to particle formation can be obtained. As a consequence, overall particles properties can be modified. In this article, a brief review of the SBCW technology to process micro- or nano-scale materials is presented. Processing of therapeutic agent of quinolone (antibacterial) is discussed to represent SBCW application for organic chemicals. Quinolone processing at pressurized water up to 200°C has successfully obtained 50 – 60 nm particle size with improved release profile. In another application, SBCW processing at 200-275 bar and 200-300°C has produced particles of lithium – ion battery with various kind of morphologies, in the absence of additives or any other modifiers.

Keywords: *Subcritical water, particle, material*

Pendahuluan

Air subkritis, atau *subcritical water* (SBCW) secara definitif berarti air berada pada kondisi suhu dan tekanan kamar hingga titik kritisnya (374°C, 217.7 atm). Pada penerapannya, penggunaan media air biasanya diikuti dengan penekanan untuk menjaga kondisi pemrosesan tetap berada pada fase cair (liquid). Karenanya, teknologi dengan memanfaatkan air subkritis lazim pula disebut dengan nama lain seperti teknologi hidrotermal, teknologi air panas bertekanan (*hot compressed water*, HCW), atau pun teknologi uap *steam* panas (superheated steam) (Pu dkk 2017) .

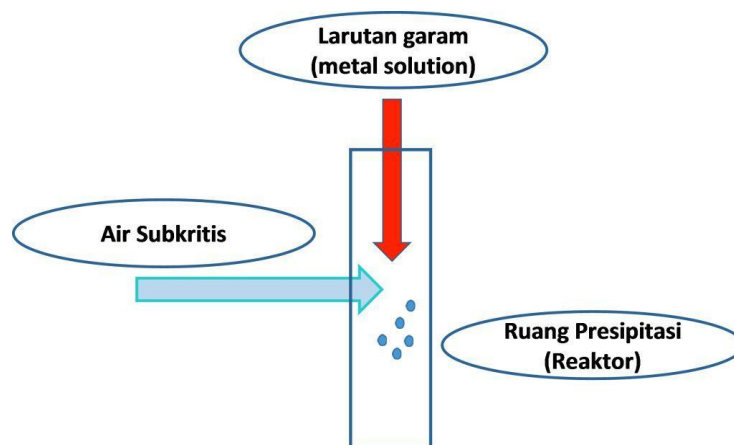
Satu keunikan dari air panas pada kondisi bertekanan adalah harga konstanta dielektrika yang rendah, sehingga terbukanya kemungkinan untuk menggantikan peran pelarut organik semacam ethanol atau acetone (Carr dkk 2011). Disamping itu, sifat air yang polar dapat dimanfaatkan untuk menambah daya pelarutan, melebihi kemampuan pelarut organik lainnya. Properti air panas bertekanan, atau SBCW, dapat dirubah-rubah dengan mengatur suhu dan operasi tekanan. Fenomena unik ini memberikan banyak kemungkinan untuk dipergunakan sebagai media pemrosesan, tak terkecuali untuk pembentukan/sintesa partikel (Xu dkk 2008, Adschiri dkk 1992).

Di dalam artikel singkat ini akan dipaparkan penerapan teknologi berbasis air subkritis, SBCW, untuk proses sintesis ataupun pembentukan partikel skala mikro- ataupun nano-meter. Diskusi berfokus kepada sifat air dalam teknologi subkritis dan penerapannya untuk sintesis partikel material inorganik/ logam dan organik. Untuk studi pemrosesan bahan inorganik diambil contoh sintesa partikel baterai lithium ion. Sedang studi pemrosesan bahan organik menelaah aplikasi pada bahan farmasi.

Teknologi Air Subkritis

Secara termodinamika, air pada kondisi subkritis memiliki properti yang dipengaruhi oleh sistem konfigurasi dan kekuatan ikatan hidrogen antara ion hidrogenium. Ikatan hydrogen umumnya dipengaruhi oleh interaksi antara molekul hidrogenium yang ada. Perubahan kekuatan hydrogen pada air subkritis dapat mempengaruhi perubahan diseluruh air yang berada dalam focus pengamatan. Sifat air panas yang cenderung non-polar dapat dipergunakan untuk melarutkan material-material hidrofobik. Jika larutan senyawa hidrofobik ini dipertemukan dengan air pada kondisi ambient (kamar) ataupun yang bersuhu panas (tergantung sifat spesifik bahan diproses), maka dapat menyebabkan supersaturasi dimana pada akhirnya presipitasi ataupun pembentukan partikel dapat dihasilkan (Carr dkk 2011). Skema secara umum teknologi SBCW pada operasi kontinyu dapat digambarkan di Gambar 1. Aplikasi dari teknologi berbasis air subkritis dapat ditemui pada pengolahan bahan untuk berbagai keperluan.



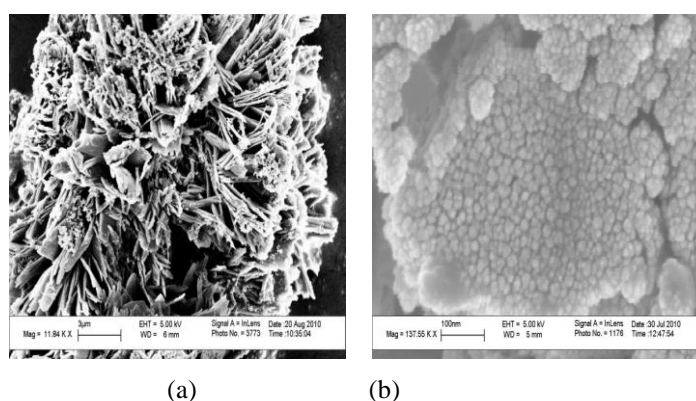
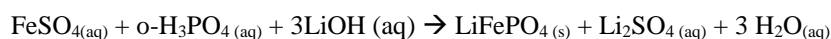


Gambar 1. Skema Umum Pembentukan Partikel Berbasis Air Subkritis (SBCW).
Gambar Adaptasi Literatur (Lester dkk 2006).

Pemrosesan Partikel Lithium Besi Fosfat (LiFePO₄)

Kelakuan air untuk menjadi pelarut, ataupun anti-pelarut (anti-solvent) bahan hidrofobik telah dimanfaatkan untuk pengolahan komposit logam. Salah satu aplikasi adalah sebagai media untuk pemrosesan partikel logam komposit untuk *lithium-ion battery* (LiB). Sebagai bahan alternatif dari katoda yang telah ada, partikel lithium besi fosfat, LiFePO₄ dikembangkan sebagai partikel katoda yang murah, beresiko keracunan rendah dan kapasitas yang tergolong tinggi hingga 170 mAh/gr. Metode umum untuk memproduksi partikel LiFePO₄ dipergunakan metode mekanikal semacam grinding atau milling untuk kemudian diikuti *treatment* panas. Disamping panjangnya rute produksi yang harus ditempuh, proses konvensional memerlukan penyediaan energy cukup besar. Penggunaan media air bertekanan cukup potensial dipandang sebagai pilihan selain teknologi pada umumnya. Keunggulan dari metode SBCW adalah proses yang singkat hanya dalam satu langkah saja, dengan kemampuan modifikasi partikel yang cukup leluasa.

Pada pembentukan partikel LiFePO₄ pada kondisi 200 – 275 bar dan 200 – 300°C telah didapat hasil yang menunjukkan sifat elastis dari SBCW untuk reaksi, serta pembentukan partikel komposit yang terukur, sesuai skema reaksi:



Gambar 2. Morfologi Partikel LiFePO₄ produksi 200 bar (a) 200°C (b) 300°C (Kurniawansyah dkk 2011)

Morfologi yang bermacam memberi penjelasan akan berbedanya jalur reaksi pembentukan yang ditempuh suatu reaksi, meskipun hasil akhir produk adalah zat yang sama. Sebagaimana terlihat di Gambar 2, hasil presipitasi partikel lithium besi sulfat menghasilkan partikel dari bentuk batang (*rod-like*) pada reaksi 200°C hingga presipitasi bulat saat suhu media menjadi 300°C. Hasil ini dimungkinkan mengingat pada kondisi tersebut, SBCW banyak menghasilkan prekursor H₃O⁺ atau OH⁻ yang diyakini banyak berkontribusi terhadap terbentuknya partikel sebagaimana terlihat. Partikel komposit dapat dihasilkan dalam berbagai morfologi, mengindikasikan adanya kesempatan pengembangan produksi partikel dengan bermacam properti (Kurniawansyah dkk 2011).



Pemrosesan Bahan Terapeutik

Tersedianya kemungkinan pembentukan larutan bersifat mirip pelarut organik pada air subkritis bertekanan memunculkan gagasan penggunaan teknologi SBCW untuk pemrosesan senyawa terapeutik. Ketika air ditekan dengan nitrogen 70-72 bar, kenaikan temperature dari 20°C hingga 200°C menaikkan kelarutan senyawa hidrofobik semacam budesonide (anti-asthma) hingga 50 kalinya (Carr dkk 2010). Kontak instan larutan terapeutik dengan air kondisi kamar memicu terjadinya formasi partikel. Prinsip semacam ini telah banyak dicoba diberbagai macam pemrosesan senyawa farmasetikal. Disamping budesonide sebagaimana keterangan diatas, zat aktif macam griseofulvin (anti-jamur) (Carr dkk 2010), beclamethasone (anti-asthma), ciprofloxacin (anti-bacteria) (Pu dkk 2017) telah dihasilkan dari skema pemrosesan dengan memakai SBCW dengan kondisi rata – rata antara 100-200°C dan 40 – 70 bar. Hasil pemrosesan umumnya mampu memperoleh partikel termodifikasi tanpa adanya zat aditif, berukuran skala mikro bahkan nanometer.

Pada pemrosesan quinolone, partikel dengan kisaran 50-60 nm mendominasi ukuran produk. Dalam banyak kasus, profil pelarutan zat terapeutik pada media uji dapat meningkat secara dramatis. Masih berdasarkan hasil studi pemrosesan quinolone, penggunaan teknologi SBCW dapat memperbaiki laju pelepasan hingga 80%, meningkat jauh dari kondisi awal pada kisaran 10-15 % (Pu dkk 2017). Peningkatan laju pelepasan merupakan satu kemajuan untuk pengembangan zat terapeutik semacam quinolone, dikarenakan terbukanya kemungkinan naiknya nilai bioavailabilitas, atau banyak zat aktif yang dapat diserap oleh sel organik sebagai parameter penting dalam sistem penghantaran senyawa farmasetika.

Kesimpulan

Sifat fleksibel dari air subkritis (SBCW), dalam hal ini air pada suhu antara 100°C hingga titik kritisnya 374°C telah dimanfaatkan untuk pemrosesan berbagai bahan. Sebagaimana dijelaskan secara singkat pada artikel, pemanfaatan meliputi pemrosesan material inorganic semacam komposit logam, maupun organic semacam bahan terapeutik. Hasil pemrosesan secara umum menunjukkan adanya potensi pengembangan teknologi SBCW dikarenakan kemampuannya menghasilkan partikel dengan berbagai property sesuai kebutuhan secara aplikatif. Pada kasus pengembangan partikel baterai lithium, pemrosesan menghasilkan morfologi yang sulit dicapai dari pemakaian teknologi konvensional. Pada pemrosesan senyawa farmasetika, partikel dapat memiliki kinerja yang meningkat dibandingkan kondisi sebelum diproses. Studi selanjutnya yang diperlukan perlu difokuskan pada pengoperasian teknologi SBCW pada skala yang lebih besar, yakni skala pilot ataupun komersial.

Pustaka

- Adschiri, Tadafumi, Katsuhito Kanazawa, and Kunio Arai. "Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water." *Journal of the American Ceramic Society* 1992, 75 (4):1019-1022.
- Adam G. Carr, Amos Branch, Raffaella Mammucari, and Neil R. Foster. "The solubility and solubility modelling of budesonide in pure and modified subcritical water solutions." *The Journal of Supercritical Fluids* 2010, 55 (1):37-42.
- Adam G. Carr, Raffaella Mammucari, and N. R. Foster. "A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds." *Chemical Engineering Journal* 2011, 172 (1):1-17.
- Carr, Adam G., Raffaella Mammucari, and Neil R. Foster. "Solubility and Micronization of Griseofulvin in Subcritical Water." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49 (7):3403-3410.
- Chunbao Xu, Jaewon Lee, and Aryn S. Teja. "Continuous hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate particles in subcritical and supercritical water." *The Journal of Supercritical Fluids* 2008, 44 (1):92-97.
- Firman Kurniawansyah, Sumarno, and AS Teja. "Utilization of hydrothermal medium in inorganic chemical reaction: lithium iron phosphate production." *SFATK* 2011, Surabaya.
- Lester, Edward, Paul Blood, Joanne Denyer, Donald Giddings, Barry Azzopardi, and Martyn Poliakov. "Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles." *The Journal of Supercritical Fluids* 2006, 37 (2):209-214.
- Yuan Pu, Yinhua Li, Dan Wang, Neil R. Foster, Jie-Xin Wang, and Jian-Feng Chen. "A green route to beclomethasone dipropionate nanoparticles via solvent anti-solvent precipitation by using subcritical water as the solvent." *Powder Technology* 2017, 308:200-205.
- Yuan Pu, Jundian Lu, Dan Wang, Fuhong Cai, Jie-Xin Wang, Neil R. Foster, and Jian-Feng Chen. 2017. "Nanonization of ciprofloxacin using subcritical water-ethanol mixture as the solvent: Solubility and precipitation parameters." *Powder Technology* 2017, 21:197-203.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : **Yusi Prasetyaningsih (Politeknik TEDC Bandung)**

Notulen : **Diana Sulisty (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

Penanya : R. Shochibul Izar (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan :

- Bagaimana cara membuat air subkritis
- Bagaimana jika dilihat dari segi biaya?

Jawaban :

- Air subkritis dibuat dengan cara dikompresi dengan nitrogen menggunakan *high pressure pump*.
- Darisegi biaya masih lumayan mahal. Namun untuk material tertentu dengan kemurnian tinggi semacam obat/ vaksin atau therapy genetik maka teknologi ini masih layak, baik secara teknis maupun ekonomis.

