

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1. Latar Belakang**

Tanaman obat telah mengalami peningkatan yang cukup signifikan dalam bentuk pengembangan kerja sama beberapa tahun terakhir. Pada pemanfaatannya tidak hanya melibatkan aspek kesehatan saja, tetapi juga aspek lainnya seperti pelestarian alam, keanekaragaman hayati, ekonomi, perdagangan maupun hukum. Sampai dengan saat ini, mayoritas penduduk dunia masih bergantung pada obat-obatan tradisional baik dalam bentuk mentah maupun dalam bentuk ekstraknya. Fakta tersebut memang tidak dapat dipungkiri untuk sebagian penduduk miskin di negara-negara berkembang, karena pengobatan alami tidak hanya lebih murah bila dibandingkan terhadap pengobatan modern, tetapi kesetersediaannya juga hanya pada daerah-daerah pedesaan yang terpencil (Abdel-Azim *et al.*, 2011).

Abdel-Azim *et al.* (2011) menyatakan bahwa proses ekstraksi merupakan langkah utama dalam penelitian tanaman obat, karena proses ini adalah langkah awal dari proses isolasi dan purifikasi konstituen pada tanaman tersebut. Namun langkah ini sering diabaikan, karena selama bertahun-tahun hanya mendapatkan perhatian dan hasil penelitian yang sangat sedikit. Teknik ekstraksi konvensional yang digunakan selama ini (maserasi, *soxhlet*, dan hidrodistilasi) pada umumnya berdasarkan pada pemilihan dan penggunaan sejumlah besar volume pelarut yang tepat disertai dengan pemanfaatan panas dan/atau pengadukan untuk memperbaiki kelarutan komponen sehingga dapat meningkatkan laju perpindahan massa-nya. Teknik tersebut membutuhkan banyak waktu dan beresiko terjadinya degradasi thermal terhadap sebagian atau sejumlah besar konstituen nabati yang terkandung didalamnya serta pemanfaatan sejumlah besar volume pelarut berdampak pada penambahan biaya produksi, yaitu saat pengadaan maupun pembuangan racun pelarut yang berbahaya bagi lingkungan. Pada dekade terakhir diperkenalkan beberapa teknik ekstraksi alternatif untuk meminimalkan keterbatasan tersebut, diantaranya ekstraksi ultasonik (Péres *et al.*, 2006).

Pourhossein *et al.* (2009) berpendapat bahwa ekstraksi ultrasonik termasuk salah satu alternatif dari preparasi sampel padat, karena dapat mempermudah dan mempercepat beberapa langkah preparasi, seperti pelarutan, *fusi* dan *leaching*. Hal ini dikarenakan efek dari gelombang ultrasonik yang membentuk *local high temperature* dan gerakan mekanik antarmuka zat padat dan zat cair, sehingga akan mempercepat laju perpindahan massa-nya. Beberapa kinetika proses juga dapat dipercepat dengan efek gelombang ultrasonik (De la Fuente *et al.*, 2004).

Ekstraksi ultrasonik belum banyak diaplikasikan untuk skala industri. Hal ini dibuktikan dengan keterbatasan publikasi proses tersebut secara kontinyu dan aplikasi pilot plan. Publikasi saat ini lebih ditekankan untuk skala laboratorium dan/atau pengembangan metode pengujian sampel (Vilkhu *et al.*, 2008), karena konsumsi pelarut, waktu dan biaya pengujian dapat diminimalkan serta diperoleh hasil yang lebih presisi (Shen and Shao, 2005). Beberapa pengembangan metode pengujian yang telah dilakukan adalah pengujian senyawa kadmium pada sampel biologi (Capelo *et al.*, 1998); khromium hexavalen pada sampel padatan (Ndung'u *et al.*, 1999); senyawa PAH pada sampel tanah (Kayali-Sayadi *et al.*, 2000); senyawa fenolik pada buah strawbery (Herrera and Luque de Castro, 2005); terpenoid dan sterol pada daun tembakau (Shen and Shao, 2005); senyawa additif pada polypropylene (De Paepe *et al.*, 2006); kadmium pada sampel darah (Li and Zhou, 2008); arsen dan timah pada asam sitrat (Pourhossein *et al.*, 2009); *piperine* pada lada putih (Cao *et al.*, 2009); dan asam khlorogenik pada *Lonicera japonica* Thunb (Zhang *et al.*, 2011).

Publikasi hasil penelitian skala laboratorium dapat diaplikasikan untuk skala industri melalui pemodelan proses, sehingga dapat memberikan gambaran mengenai mekanisme dan hasil optimal proses tersebut. Sebagian besar publikasi model ekstraksi ultrasonik adalah pendekatan *blackbox* metode *Response Surface Methodology* (RSM), diantaranya ekstraksi senyawa alkaloid dari daun tembakau (Jones *et al.*, 2001); karagenan dari rumput laut (Krishnaiah *et al.*, 2007) dan protein dari *Brewer's Spent Grain* (Tang, *et al.* 2010).

Pemodelan *blackbox* memiliki keterbatasan yaitu kemampuan ekstrapolasi yang lebih rendah dibandingkan pendekatan *whitebox* (Neumann *et al.*, 2007).

Sebagian besar dari publikasi pemodelan *whitebox* untuk ekstraksi ultrasonik saat ini hanya menggambarkan hubungan antara yield fungsi waktu dan mengabaikan pengaruh dari variabel ultrasonik terhadap proses tersebut. Salah satu model yang menambahkan variabel ultrasonik adalah model Xu *et al.* (2007), sebagai berikut

$$Y_t = Y_0 \left(1 - k_1 \exp[-k_2 P^{0.594}]\right) \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left[-\frac{D(1+k_3 P^{0.594}) p_n^2}{R^2} t\right] \right\} \quad (1.1)$$

Model tersebut tidak memasukkan jenis pelarut sebagai variabelnya. Jenis pelarut merupakan salah satu faktor yang berpengaruh signifikan pada proses ekstraksi, sehingga penggunaan faktor tersebut sebagai variabel dapat mengurangi waktu dan biaya untuk memprediksi efektivitas dari proses tersebut serta mengurangi ketergantungan dari penggunaan jenis pelarut tertentu dengan pelarut alternatif yang menawarkan manfaat lebih menarik baik dari aspek ekonomi, lingkungan, kesehatan, maupun keselamatan (Vilkhu *et al.*, 2008). Salah satu model yang digunakan untuk mengkuantitatifkan faktor tersebut adalah parameter kelarutan Hansen (1967), karena mencakup kekuatan dispersi, polaritas dan ikatan hydrogen dari suatu pelarut (Savova *et al.*, 2007), seperti pada persamaan berikut

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1.2)$$

Oleh karena itu, pada pemodelan ini tidak menggunakan model Xu *et al.* (2007) tetapi penjabaran dari tersebut.

$$Y_t = Y_0 \left\{ 1 - \exp\left[\lambda(\mu - K'_1 I^{0.594} - E_0)\right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left[-\frac{(D + K'_2 I^{0.594}) p_n^2}{R^2} t\right] \right\} \quad (1.3)$$

Nilai energi pelarut untuk masing-masing jenis pelarut diperoleh dari parameter kelarutan Hansen (1967), sehingga modifikasi penjabaran model Xu *et al.* (2007) yang digunakan dalam pemodelan ini adalah sebagai berikut

$$Y_t = Y_0 \left\{ 1 - \exp\left[\lambda(\mu - K'_1 I^{0.594} - \delta^2 V)\right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left[-\frac{(D + K'_2 I^{0.594}) p_n^2}{R^2} t\right] \right\} \quad (1.4)$$

Pemodelan ini diterapkan pada proses ekstraksi ultrasonik cinnamaldehyde dan oleoresin dari kayu manis. Variabel yang digunakan adalah waktu sonikasi, intensitas ultrasonik dan energi pelarut.

## **1.2. Perumusan Masalah**

Ekstraksi ultrasonik adalah salah satu solusi alternatif untuk mengatasi keterbatasan proses ekstraksi konvensional. Hasil penelitian skala laboratorium dapat lebih dikembangkan untuk aplikasi skala industri melalui pemodelan proses. Pada pemodelan ini digunakan pendekatan *whitebox* dari penjabaran model Xu *et al.* (2007) dan parameter kelarutan Hansen (1967) guna mendeskripsikan variabel energi pelarut, sehingga efektivitas proses ekstraksi ultrasonik dapat diprediksi dari variabel waktu sonikasi, intensitas ultrasonik dan jenis pelarut yang tepat dari aspek ekonomi, lingkungan, kesehatan, maupun keselamatan.

## **1.3. Tujuan Penelitian**

- Menghasilkan model proses ekstraksi ultrasonik dari modifikasi penjabaran model Xu *et al.* (2007), sehingga dapat memprediksi yield cinnamaldehyde dan oleoresin dari kayu manis dengan variabel waktu sonikasi, intensitas ultrasonik dan jenis pelarut.
- Mengevaluasi model ekstraksi ultrasonik yang diperoleh terhadap nilai  $r^2$  *adjusted* dan *Root Mean Square Error* (RMSE) serta hasil simulasi dari masing-masing variabel model terhadap yield cinnamaldehyde dan oleoresin.

## **1.4. Manfaat Penelitian**

- Model yang akurat berguna untuk memprediksi hasil ekstraksi ultrasonik, sehingga dapat menetapkan variabel proses yang tepat baik dari aspek ekonomi, lingkungan, kesehatan, maupun keselamatan.
- Pengembangan desain proses ekstraksi berbantu ultrasonik.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Prinsip Dasar Proses Ekstraksi**

Ekstrak herbal didefinisikan sebagai senyawa dan/atau campuran senyawa yang diperoleh dari tanaman segar atau kering, atau bagian tanaman, seperti daun, bunga, biji, akar serta kulit, dengan prosedur ekstraksi berbeda (Soni *et al.*, 2010). Pada umumnya tanaman tersebut mengandung zat fitokimia berkonsentrasi tinggi dengan sifat antioksidan, seperti vitamin C, vitamin E, betakaroten (diubah tubuh menjadi vitamin A), dan polifenol. Ekstraksi fitokimia bahan tanaman merupakan langkah penting sebelum dilakukan proses selanjutnya (Novak *et al.*, 2008).

Firdaus *et al.* (2010) menyelidiki bahwa teknik ekstraksi konvensional yang digunakan selama bertahun-tahun yang lalu membutuhkan banyak waktu dan pelarut, sehingga memiliki tingkat efisiensi yang rendah (Soni *et al.*, 2010). Kebanyakan produk alam yang tidak stabil secara thermal akan terdegradasi dengan menggunakan teknik ini, karena berdasarkan pada pemilihan jenis pelarut yang tepat serta penggunaan sejumlah panas dan/atau agitasi untuk meningkatkan kelarutan dan laju perpindahan massa-nya. Teknik yang biasa digunakan adalah maserasi, perkolasi, hydrodistilasi dan soxhlet (Péres *et al.*, 2006).

Berdasarkan kenyataan tersebut, Firdaus *et al.* (2010) mencatat adanya tuntutan terhadap teknik ekstraksi baru guna meminimalkan keterbatasan teknik ekstraksi konvensional, sehingga komponen target yang terekstrak pada matrik tanaman menjadi lebih efisien. Sebagai jawaban dari tuntutan tersebut, Soni *et al.* (2010) menawarkan beberapa alternatif baru, seperti ekstraksi fluida superkritik, ekstraksi solven aselerasi, ekstraksi ultrasonik dan microwave untuk mengekstrak senyawa fitokimia dari tanaman.

Sejumlah hasil penelitian menunjukkan bahwa penerapan teknik intensitas ultrasonik mampu mengekstrak senyawa fitokimia, seperti alkaloid, flavonoid, polisakarida, protein dan minyak esensial dari berbagai bagian tanaman dan bibit tanaman (Firdaus *et al.*, 2010). Ekstraksi ultrasonik dapat menyebabkan gangguan

fisik baik pada dinding maupun membran sel biologis serta penurunan ukuran partikel. Efek tersebut berdampak pada penetrasi pelarut yang lebih baik terhadap material sel yang pada akhirnya akan meningkatkan laju perpindahan massa pada jaringan serta memfasilitasi perpindahan senyawa aktif dari sel ke pelarut (Novak *et al.*, 2008). Hal ini dapat terjadi apabila sebelumnya didahului oleh fenomena runtuhnya gelembung yang dihasilkan oleh kavitasi (Rodrigues and Pinto, 2006).

Proses isolasi dan pemurnian senyawa fitokimia dengan teknik ekstraksi konvensional kurang efisien. Penggunaan ultrasonik sejak 1950-an telah mampu meningkatkan hasil ekstraksi pada skala laboratorium. Perbandingan soxhlet dan ekstraksi ultrasonik disajikan pada Tabel 2.1 (Soni *et al.*, 2010).

Tabel 2.1 Perbandingan ekstraksi soxhlet versus ekstraksi ultrasonik (Soni *et al.*, 2010)

Deskripsi	Ekstraksi Soxhlet	Ekstraksi Ultrasonik
Waktu ekstraksi	3 – 48 jam	10 – 60 menit
Ukuran sampel	1 – 30 g	1 – 30 g
Penggunaan pelarut	100 – 500 mL	30 – 200 mL
Investasi	Rendah	Rendah
Keuntungan	Tidak membutuhkan filtrasi	Multiple ekstraksi

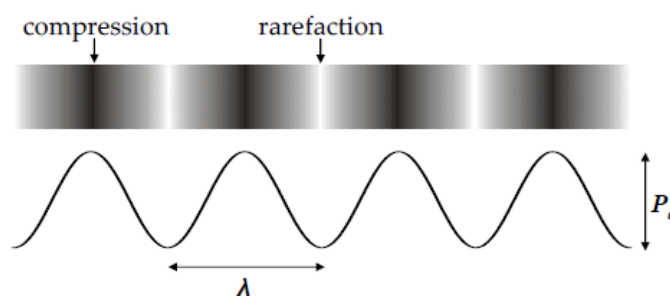
## 2.2. Prinsip Dasar Metode Ultrasonik

Ultrasonik adalah salah satu bentuk dari energi yang dihasilkan gelombang suara dengan frekuensi di atas deteksi telinga manusia, yaitu antara 20 kHz – 500 MHz (Thompson and Doraiswamy, 1999). Hal tersebut menyebabkan ultrasonik dapat diaplikasikan pada rentang disiplin yang cukup luas (Tabel 2.2). Tabel 2.2 disusun berdasarkan pada frekuensi dan intensitas suara (Maria van Iersel, 2008). Ultrasonik pada intensitas rendah dan frekuensi tinggi, biasanya diaplikasikan untuk evaluasi non-destruktif, sebaliknya pada intensitas tinggi dan frekuensi rendah merupakan jenis ultrasonik untuk aplikasi sonokimia (Thompson and Doraiswamy, 1999).

Tabel 2.2 Berbagai aplikasi ultrasonik (Maria van Iersel, 2008)

	Frekuensi Rendah (20 kHz-1MHz)	Frekuensi Tinggi (1-10MHz)
Intensitas rendah	Sonophoresis	Medical diagnosis
Intensitas tinggi	Welding, Cleaning, Cell disruption, Lithotripsy, Engineering application, Sonochemistry	Massage therapy, Drug delivery

Özcan (2006) menyatakan bahwa gelombang suara merupakan getaran mekanis yang membutuhkan medium untuk bergerak. Hal ini yang membedakan dengan gelombang lainnya. Pergerakan dari gelombang suara menyebabkan siklus ekspansi (*rarefaction*) dan kompresi (*compression*) dalam medium. Pada siklus ekspansi, molekul akan bergerak secara terpisah sedangkan pada siklus kompresi, molekul akan bergerak bersamaan. Jenis fluida (seperti udara dan air) memiliki arah pergerakan molekul yang sejajar dengan propagasi gelombang (longitudinal) (Maria van Iersel, 2008) (Gambar 2.1).



Gambar 2.1. Skema representasi dari gelombang suara dan fluktuasi tekanan (Maria van Iersel, 2008)

Dua karakteristik utama gelombang suara adalah panjang gelombang dan amplitudo, dengan persamaan gelombang universal sebagai berikut

$$\lambda_1 = \frac{c}{f} \quad (2.1)$$

Intensitas suara menentukan amplitudo pada  $P_a$  (Maria van Iersel, 2008) :

$$P_a = \sqrt{2 \rho c I_{\max}} \quad (2.2)$$

Intensitas berkurang disebabkan oleh jarak dari sumber transmisi ( $d_T$ ) meningkat (Thompson and Doraiswamy, 1999), sebagai berikut

$$I = I_{\max} \exp(-2 \alpha d_T) \quad (2.3)$$

Intensitas ultrasonik (Li *et al.*, 2004) dinyatakan sebagai berikut

$$I = \frac{P}{A} \quad (2.4)$$

Manfaat iradiasi ultrasonik dalam proses kimia berasal dari dua proses utama, yaitu *acoustic streaming* dan *acoustic cavitation* (Maria van Iersel 2008).

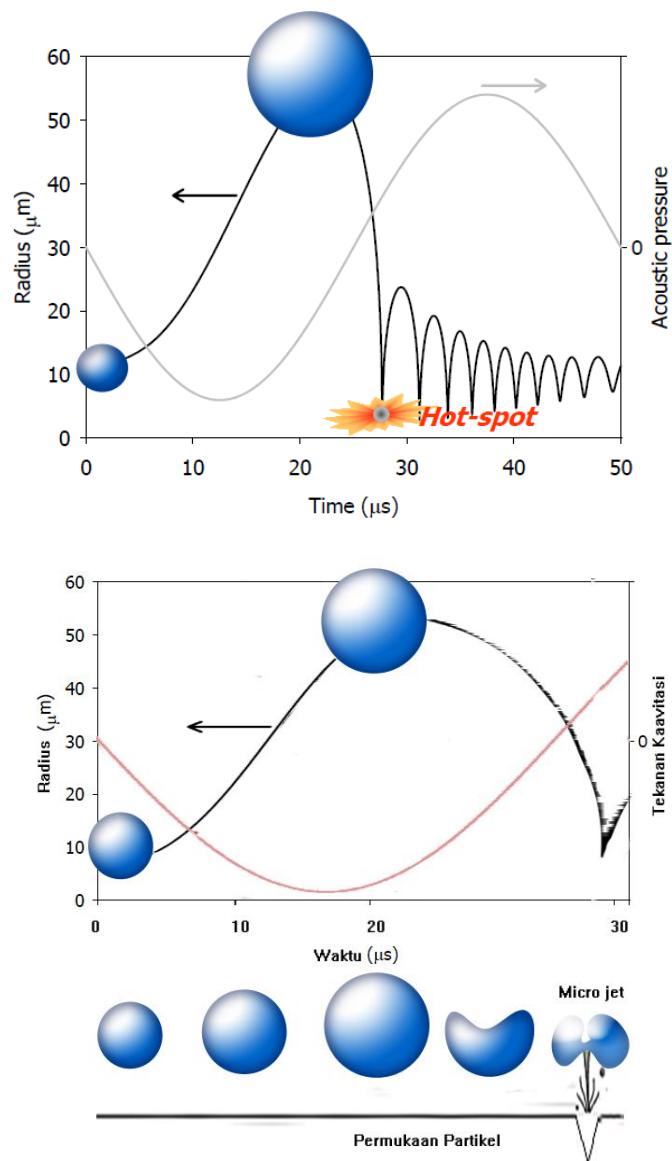
*Acoustic streaming* adalah gelombang suara yang dipindahkan ke dalam cairan, sehingga terbentuk gerakan cairan searah dengan propagasi gelombang (longitudinal) (Dolatowski *et al.*, 2007). Pemicu dari *acoustic streaming* adalah *viscous friction* saat gelombang suara melewati cairan, gesekan cairan dan partikel padat serta gelombang kejut yang berpotensi membentuk turbulensi mikroskopis pada permukaan film partikel padat (Thompson and Doraiswamy, 1999). *Acoustic streaming* menyebabkan semakin tipisnya lapisan batas antara cairan dan partikel, sehingga dapat meningkatkan kemampuan penetrasi pelarut seiring meningkatnya difusibilitas dan solvensi senyawa aktif dalam sel. Pada akhirnya meningkatkan laju perpindahan panas, massa dan efisiensi ekstraksi (Li *et al.*, 2010).

*Acoustic cavitation* dimulai dari kelarutan gas kedalam cairan sama seperti vaporasi parsial cairan, sehingga fase ini disebut fase pembentukan gelembung, kemudian fase pertumbuhan gelembung sampai pecahnya gelembung tersebut. Pada siklus ekspansi (tekanan negatif) akan dihasilkan energi ultrasonik yang cukup kuat, sehingga terjadi pembentukan gelembung dan kavitasi dalam cairan (Özcan, 2006). Gelembung yang terbentuk memiliki permukaan area lebih besar sehingga akan meningkatkan difusi gas yang berakibat pada pertumbuhan ukuran gelembung. Sampai titik tertentu, dimana energi ultrasonik tidak cukup lagi untuk mempertahankan fase uap dalam gelembung udara, sehingga terjadi kondensasi secara cepat, dimana molekul-molekul bertabrakan dengan keras dan membentuk gelombang kejut pada daerah dengan temperatur dan tekanan tinggi, mencapai 5500 °C dan 50 MPa (Dolatowski *et al.*, 2007). Daerah itu dikenal dengan *hot*



*spot*. Pada kondisi tersebut, kavitasasi dikategorikan sebagai gerakan non-linier karena keruntuhan kavitasasi terjadi dalam waktu relatif sangat pendek dibanding fase ekspansi (Gambar 2.2) (Maria van Iersel, 2008). Perubahan temperatur dan tekanan yang disebabkan oleh kavitasasi (pecahnya gelembung gas) dapat merusak dinding maupun membran sel partikel (Usaquén-Castro *et al.*, 2006).

Kemampuan ultrasonik menghasilkan kavitasasi bergantung karakteristik ultrasonik (frekuensi, intensitas), sifat produk (viskositas, tegangan permukaan) serta kondisi lingkungan (temperatur, tekanan) (Dolatowski *et al.*, 2007).



**Gambar 2.2** Mekanisme *acoustic cavitation* (Maria van Iersel, 2008)

### 2.3. Kajian Termodinamika pada Proses Ekstraksi

Banyak faktor yang mempengaruhi proses ekstraksi, sehingga memerlukan optimasi untuk mendapatkan *recovery* maksimum. Faktor-faktor tersebut adalah ukuran partikel, jenis pelarut, pH media ekstraksi, waktu dan temperatur ekstraksi. Diantara faktor-faktor tersebut, jenis pelarut merupakan salah satu faktor yang paling penting karena mempengaruhi jumlah dan jenis komponen yang diekstrak. Suatu metode yang dapat memprediksi kelarutan (zat) terlarut ke dalam pelarut sangat dibutuhkan untuk mengurangi waktu dan tenaga. Pada estimasi kelarutan suatu senyawa perlu diperhatikan penyimpangan terhadap keadaan ideal, disebut koefisien aktivitas (Savova *et al.*, 2007)

Sifat pelarutan bahan dalam pelarut, atau pencampuran dua cairan untuk membentuk larutan fase tunggal akan terjadi secara spontan apabila energi bebas pencampuran nol atau negatif. Perubahan energi bebas proses larutan diberikan oleh hubungan sebagai berikut (Gharagheizi and Angaji, 2006):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.5)$$

Hildebrand menunjukkan bahwa kelarutan suatu solut yang diberikan pada serangkaian pelarut ditentukan oleh tekanan internal dari pelarut. Selanjutnya, Scatchard memperkenalkan suatu konsep mengenai 'densitas energi kohesif' pada teori Hildebrand. Hildebrand dan Scott dan Scatchard mengusulkan bahwa entalpi pencampuran dirumuskan sebagai berikut (Miller-Chou and Koenig, 2003):

$$\Delta H = V_{\text{mix}} \left[ \left( \frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (2.6)$$

Energi kohesif dari suatu material adalah peningkatan energi tiap per mol bahan, apabila semua gaya antarmolekul dieliminasi. Densitas energi kohesif merupakan energi yang dibutuhkan untuk memecahkan semua keterikatan fisik antarmolekul dalam satuan volume bahan (Filho, 2007).

$$CED = \rho_{\text{polar}} (\Delta H^V - RT) = \frac{\Delta H^V - RT}{V_i (T_{\text{ref}})} \quad (2.7)$$

Parameter kelarutan Hildebrand didefinisikan sebagai akar kuadrat dari energi kohesif (Moolman *et al.*, 2005)

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H^v - RT}{V_i(T_{ref})}} = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (2.8)$$

Persamaan (2.8) menyatakan bahwa entalpi penguapan fungsi dari tekanan uap (Filho 2007).

$$\Delta H^v = T \Delta S = RT \frac{d \ln P}{dT} \quad (2.9)$$

Menurut Shibata *et al.*, (2001), parameter kelarutan  $\delta$  dapat dihitung dengan persamaan berikut

$$\delta = 3.75 \sqrt{\frac{\gamma}{V^{1/3}}} \quad (2.10)$$

Berikut ini persamaan yang berkorelasi pada kelarutan zat padat dalam zat cair:

$$\ln \gamma_2 x_2 = \frac{\Delta H_{fusion}}{R} \left( \frac{1}{T_{melting}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.11)$$

Apabila zat terlarut dan pelarut mempunyai polaritas sama, larutan adalah ideal dan koefisien aktivitas adalah sama, persamaan sebagai berikut (Aguda, 2007):

$$\ln x_2^{ideal} = \frac{\Delta H_{fusion}}{R} \left( \frac{1}{T_{melting}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.12)$$

Koefisien aktivitas  $\gamma$  dari zat terlarut dalam pelarut diestimasi dengan persamaan (2.6) dan (2.8) (Ji *et al.*, 2002)

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2 (\delta_1 - \delta_2) \Phi_1^2}{RT} \quad (2.13)$$

$$\Phi_1 = \frac{V_1 x_1}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \quad (2.14)$$

Substitusi persamaan (2.14) ke dalam persamaan (2.11) (Aguda 2007)

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_{fusion}}{R} \left( \frac{1}{T_{melting}} - \frac{1}{T} \right) \frac{V_2 (\delta_1 - \delta_2) \Phi_1^2}{RT} \quad (2.15)$$

Parameter Hildebrand bekerja baik untuk sifat pelarut non polar dengan berat molekul rendah. Akan tetapi, kesederhanaan parameter ini tidak cukup untuk

mendiskripsikan sifat kelarutan apabila polaritas dan ikatan hidrogen pelarut dimasukkan dalam sistem.

Parameter kelarutan yang ditawarkan oleh Hansen (1967) dapat menjawab permasalahan tersebut. Konsep dasar kelarutan Hansen (1967) adalah total energi penguapan diklasifikasikan menjadi tiga bagian, yaitu energi dispersi, polaritas, dan ikatan hidrogen. Ketiganya adalah energi yang dibutuhkan untuk memisahkan molekul zat cair, seperti yang pada persamaan berikut (Chen *et al.*, 2007).

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (2.16)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{E_d}{V} + \frac{E_p}{V} + \frac{E_h}{V} \quad (2.17)$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.18)$$

Kelarutan bersama antara zat terlarut i dan pelarut j dikuantitafikan dengan parameter berikut (Savova *et al.*, 2007):

$$\Delta\delta = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \quad (2.19)$$

Pada kenyataannya, nilai parameter kelarutan hanya tersedia dalam jumlah terbatas untuk pelarut tertentu saja, sehingga dibutuhkan suatu metode yang dapat mengkuantitaskan dari struktur kimia dari suatu komponen. Metode prediksi yang diusulkan oleh Van Krevelen dapat diaplikasikan untuk menghitung dispersi, polaritas dan ikatan hidrogen dari tiap-tiap komponen (Savova *et al.*, 2007).

$$\delta_d = \frac{\sum F_d}{V_m} \quad (2.20)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_p^2}}{V_m} \quad (2.21)$$

$$\delta_h = \sqrt{\left(\frac{\sum E_h}{V_m}\right)} \quad (2.22)$$

Nilai dari masing-masing kontribusi gugus disajikan pada Tabel 2.3 berikut.

Tabel 2.3 Nilai daya tarik molar dari gugus dispersi, polar dan ikatan hydrogen (Savova *et al.*, 2007)

Gugus	$F_d$ ( $J^{1/2} cm^{3/2} mol^{-1}$ )	$F_d^2$ ( $J^{1/2} cm^{3/2} mol^{-1}$ )	$E_h$ ( $J mol^{-1}$ )
- CH <sub>2</sub> -	270	0	0
> CH -	80	0	0
= CH -	200	0	0
= C <	70	0	0
- OH	210	250000	20000
- O -	100	160000	3000
Cincin	190	0	0

Estimasi nilai  $\delta_h$  berdasarkan energi ikatan hidrogen gugus -OH sekitar 5 kcal dan kemudian dibuat persamaan berikut untuk memperhitungkan kontribusi grup -OH pada agregasi (Hansen, 1967):

$$\delta_h = \sqrt{\frac{5000 n_{-OH}}{V}} \quad (2.23)$$

Sedangkan nilai dari  $\delta_p$  dihitung dari persamaan berikut (Shibata *et al.*, 2001):

$$\delta_p^2 = \frac{12,108 / V^2 (\epsilon - 1)}{(2\epsilon - n_D^2)(2 + n_D^2)\mu^2} \quad (2.24)$$

Aplikasi langsung dari suatu metode untuk senyawa lain dalam industri sering kali tidak memungkinkan, karena parameter kelarutan tergantung pada metode tertentu (Yi *et al.*, 2005), misalnya Lewin, *et al.* (2009) menyimpulkan bahwa parameter kelarutan n-alkyl acrylate dan methacrylate ester ditentukan via index bias maupun titik didih keduanya dengan persamaan sebagai berikut :

$$T_b = \sqrt{ax_c + b} \quad (2.25)$$

nilai parameter untuk acrylate (metacrylate) adalah  $a = 18.700$  ( $18.400$ ) dan  $b = 44.000$  ( $42.000$ ). Titik didih yang diperoleh tersebut kemudian digunakan untuk memperkirakan  $\Delta H_{vap}$  dengan aturan Hildebrand.

$$\Delta H_{vap} = -12,340 + 99,2 (T_b) + 0,084 (T_b^2) \quad (2.26)$$

$$\delta_d = 9,55 n_D - 5,55 \quad (2.27)$$

Savova *et al.* (2007) menerangkan bahwa meskipun banyak pendekatan yang disediakan untuk menilai interaksi antara (zat) terlarut dan pelarut, parameter kelarutan Hildebrand dan Hansen (1967) (HSP) merupakan alat bantu praktis dalam pemilihan pelarut ekstraksi secara umum.

#### 2.4. Prinsip Dasar dan Teknik Pemodelan

Sanino and Reischel (2007) menyatakan bahwa metode pemodelan dibagi dua kelompok, yaitu *blackbox* dan *whitebox*. Hauth (2008) menjabarkan bahwa *blackbox* merupakan salah satu jenis pemodelan yang mengimplementasikan data pengukuran hasil percobaan ke dalam *real system*, sehingga tidak diperlukan lagi pemahaman terhadap mekanisme dari *real system* dan sistem kerja dari model tersebut. Pemodelan tersebut dilakukan oleh aplikasi strategis sebagai alat bantu pemodelan dan optimasi, seperti *response surface methodology* (RSM), *artificial neural network* (ANN) dan *genetic algorithm* (GA) untuk menghasilkan model yang layak dan memastikan hasil yang optimal (Gulati *et al.*, 2010). Salah satu contoh pemodelan ekstraksi ultrasonik menggunakan RSM, yaitu proses ekstraksi polisakarida dari *chinese malted sorghum* oleh Claver *et al.* (2010)

$$Y = 17,06 + 2,59 X_1 + 0,39 X_2 - 0,16 X_3 - 2,66 X_1^2 - 0,46 X_2^2 + 2,5e-3 X_3^2 - 0,09 X_1 X_2 - 0,06 X_1 X_3 - 0,27 X_2 X_3 \quad (2.28)$$

Dimana  $Y$  = Yield polisakarida (%),  $X_1$  = Power ultrasonik (W)

$X_2$  = Waktu ekstraksi (min),  $X_3$  = Rasio liquid per solid (mL / g)

Pendekatan *whitebox* merupakan suatu pemodelan yang mentranslasikan ilmu pengetahuan ke dalam persamaan matematika, sesuai pendekatan fenomeologis (Sanino and Reischel, 2007). Pada pendekatan pemodelan ini, baik model maupun nilai parameter berasal dari prinsip dasar teori (Marucci *et al.*, 2010). Kelemahan dari pemodelan ini adalah model yang dihasilkan harus dapat mempresentasikan *real system* dengan cara meningkatkan kompleksitas dan kerumitan dari model. Hasil pengamatan dari Tarca *et al.* (2002) menyatakan bahwa sampai dengan saat ini pendekatan ini memakan banyak waktu karena kesulitan dalam merumuskan persamaan matematis menjadi kriteria optimasi.

Warth (2005) mendefinisikan bahwa fenomenologis merupakan pendekatan pemodelan berbasis pengetahuan yang merujuk pada definisi kimia fisika yang mendasari sistem tersebut dan biasanya diperoleh dari teori dasar dan data hasil percobaan. Beberapa pemodelan ekstraksi ultrasonik adalah sebagai berikut.

Jokić *et al.* (2010) berpendapat bahwa kurva ekstraksi (konsentrasi versus waktu) memiliki bentuk serupa dengan kurva serapan, sehingga memungkinkan untuk menggunakan model matematis yang sama guna menggambarkan kinetika proses ekstraksi tersebut, seperti model Peleg, Page dan logaritma.

Model yang dikemukakan oleh Peleg diadaptasi untuk proses ekstraksi dan digunakan dalam bentuk persamaan berikut:

$$c(t) = \frac{t}{K_1 + K_2 \times t} \quad (2.29)$$

Konstanta laju Peleg ( $K_1$ ) berkaitan dengan laju ekstraksi ( $B_0$ ) pada saat ( $t = t_0$ ):

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad (2.30)$$

Konstanta kapasitas Peleg  $K_2$  berkaitan dengan yield maksimum ekstraksi, seperti konsentrasi kesetimbangan total saat  $t \rightarrow \infty$ . Persamaan berikut menggambarkan hubungan antara konsentrasi kesetimbangan dan konstanta  $K_2$ :

$$c_{t \rightarrow \infty} = c_e = \frac{1}{K_2} \quad (2.31)$$

Model yang dikemukakan oleh Page adalah sebagai berikut:

$$c(t) = \exp(-kt^n) \quad (2.32)$$

Model logaritma digunakan sebagai berikut :

$$c(t) = a \log t + b \quad (2.33)$$

Yang *et al.* (2009) mengaplikasikan tiga buah model kinetika reaksi untuk memodelkan ekstraksi dengan bantuan ultrasonik, yaitu persamaan orde 1, orde 2 dan orde campuran type Michaelis-Mention. Model-model tersebut diaplikasikan untuk menentukan korelasi kinetik antara konsentrasi dan waktu sonikasi.

$$\text{Orde 1} \quad \ln\left(1 - \frac{c(t)}{c_0}\right) = -k t \quad (2.34)$$

$$\text{Orde 2} \quad \frac{c(t)}{c_0[c_0 - c(t)]} = -k t \quad (2.35)$$

$$\text{Michaelis-Mention} \quad \frac{1}{c(t)} = a \frac{1}{t} + b \quad (2.36)$$

Smelcerovic, *et al.* (2002) menyatakan bahwa nilai parameter ekstraksi cepat ditentukan melalui kinetika ekstraksi. Kuantitas senyawa yang terekstrak pada periode ekstraksi cepat biasanya digunakan untuk menentukan laju ekstraksi yang dituangkan pada koefisien ekstraksi cepat; dengan persamaan berikut:

$$\log \frac{q_i}{q_0} = \log(1 - b) - k \tau \quad (2.37)$$

Persamaan tersebut merepresentasikan pemecahan untuk persamaan difusi non-stationary pada metode Fika. Konstanta  $a$  dan  $k$  merupakan koefisien ekstraksi cepat;  $b(b=1-a)$ , yang selanjutnya dihitung dengan uji korelasi  $\log q_i/q_0$  terhadap  $\tau$ .

Riera *et al.* (2003) menggunakan 2 model empiris guna menggambarkan pengaruh ultrasonik berintensitas tinggi terhadap kinetika ekstraksi pada minyak almond; yaitu persamaan Naik, Weibull dan Sovovà. Naik adalah model empiris sederhana yang menggambarkan hasil ekstraksi,  $Y$  (kg extract/100 kg bahan baku) sebagai fungsi dari waktu ( $t$ )

$$Y = \frac{Y_\infty t}{b_1 + t} \quad (2.38)$$

Parameter dari model tersebut adalah  $Y_\infty$  dan  $b_1$ .  $Y_\infty / b = R_0$  digunakan sebagai estimasi kecepatan ekstraksi mula-mula.

Model Weibull mempertimbangkan 3 parameter, yaitu hasil ekstraksi tak terbatas ( $Y_\infty$ ), atau parameter bentuk ( $a$ ), parameter skala ( $b$ ) merupakan waktu yang dibutuhkan untuk mencapai ekstraksi fraksional dari  $1 - e^{-1}$  (sekitar 0,63). Model ini digunakan untuk memprediksi waktu delay beberapa proses ekstraksi.

$$Y = \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\beta}\right)^a} \right] Y_\infty \quad (2.39)$$

Kecocokan data eksperimental dilakukan dengan menggunakan dua pendekatan berbeda terhadap nilai  $Y_\infty$ . Pertama, nilai tetap untuk  $Y_\infty$  sama dengan kandungan



total minyak dari almond (55;03%) yang digunakan. Pendekatan kedua dianggap  $Y_{\infty}$  sebagai parameter yang akan diidentifikasi.

Sebuah model teori yang dikembangkan oleh Sovovà juga diterapkan dalam proses ini. Persamaan model tercantum di bawah ini:

$$Y = \begin{cases} q y_r [1 - \exp(-Z)] & q < q_m \\ y_r [q - q_m (z_m - Z)] & q_m \leq q \leq q_n \\ x_0 - \frac{y_r}{W} \ln \left\{ 1 + \left[ \exp\left(\frac{W x_0}{y_r}\right) - 1 \right] \exp[W(q_m - q)] \frac{x_k}{x_0} \right\} & q \geq q_n \end{cases} \quad (2.40)$$

Persamaan tersebut menjelaskan bagian linier dari kurva ekstraksi (minyak mudah diakses), tahap pertengahan proses ekstraksi serta tahap yang dikendalikan oleh mekanisme difusi.

Model ini juga diadopsi oleh De la Fuente *et al.* (2004).

Lau *et al.* (2010) mengklasifikasikan kinetika perpindahan massa dari poly aromatik hidrokarbon (PAH) dalam tanah menjadi dua, yaitu kombinasi antara perpindahan massa orde satu dengan desorpsi kesetimbangan tunggal dan dengan desorpsi kesetimbangan ganda.

Kombinasi perpindahan massa orde satu dengan desorpsi kesetimbangan tunggal. Kelarutan dan desorpsi senyawa PAH sesuai model perpindahan massa orde satu.

$$c(t) = c_e [1 - \exp(-kt)] \quad (2.41)$$

Kombinasi perpindahan massa orde satu dengan desorpsi kesetimbangan ganda. Proses desorpsi sedimen dan tanah telah terkontaminasi oleh kontaminan hidrofobik disebut proses biphasik, dengan adanya komponen cepat dan lambat. Model tersebut digambarkan dengan persamaan berikut.

$$c(t) = c_e - c_1 \exp(-k_1 t) - c_2 \exp(-k_2 t) \quad (2.42)$$

Model tersebut menganggap bahwa proses sebagai kombinasi dari dua reaksi yang secara kinetis terkendali dan terjadi secara bersamaan, dimana pada tahap pertama adalah diatur oleh sebuah partisi cepat antara fase padat dan cair sementara tahap kedua yang umumnya lebih lambat dibanding yang pertama adalah secara kinetis dikendalikan oleh proses lainnya. Persamaan (42) dapat digunakan dalam bentuk

fraksional dimana fraksi yang secara cepat terdesorpsi adalah  $\varphi_s$  sedangkan fraksi secara perlahan terdesorpsi adalah  $(1 - \varphi_s)$ :

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - [\varphi_s \exp(-k_1 t)] - [(1 - \varphi_s) \exp(-k_2 t)] \quad (2.43)$$

$C_t / C_0$  merupakan fraksi dari PAH yang terekstrak setelah waktu  $t$ .

García-Pérez *et al.* (2007) menyatakan bahwa kinetika dari pengeringan dimodelkan menggunakan persamaan difusi dari hukum kedua fick. Kompleksitas dari larutan untuk masalah difusi tergantung hipotesis yang digunakan. Pemisahan dari variabel yang digunakan, apabila hipotesis dinyatakan berikut ini (1) padatan isotropik, (2) keseragaman dari kadar air awal, (3) padatan simetri, (4) resistensi eksternal diabaikan (5) volume sampel konstan. Namun beberapa hipotesis tidak diaplikasikan pada saat proses pengeringan dengan pertimbangan kesederhanaan model. Persamaan (2.44), (2.45) dan (2.46) menunjukkan penyelesaian difusi terhadap bentuk geometri lempengan, silinder dan kubus, sebagai berikut

$$W(t) = W_e + (W_o - W_e) = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \right\} \quad (2.44)$$

$$W(t) = W_e + (W_o - W_e) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \\ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\alpha_n^2} \exp \left[ \frac{-D \alpha_n^2 t}{R^2} \right] \end{array} \right\} \quad (2.45)$$

$$W(t) = W_e + (W_o - W_e) = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \right\}^3 \quad (2.46)$$

Untuk menerapkan persamaan tersebut, pengeringan dianggap hanya terjadi pada periode laju menurun, konstanta periode laju tersebut diabaikan. Untuk alasan ini, kadar air awal ( $W_o$ ) telah dianggap sebagai kadar air kritis.

De la Fuente *et al.* (2004) juga mengadopsi model, yang menggambarkan difusi kadar air sesuai dengan hukum kedua Fick, tetapi untuk sampel yang berbentuk lembaran dengan ketebalan  $2l$ , seperti persamaan berikut:

$$\Psi = \frac{W(t) - W_e}{W_o - W_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \quad (2.47)$$

dimana parameter model tersebut adalah difusivitas  $D$  ( $m^2/s$ ),  $W$  adalah kadar air ( $kg$  air /  $kg$  solid kering), huruf kecil mengindikasikan kesetimbangan ( $e$ ), kondisi mula ( $o$ ) dan  $t$  waktu.

Pemodelan ekstraksi Inulin and Glycyrrhizin oleh Dobre *et al.* (2010) juga menggunakan persamaan difusi, sebagai berikut :

$$\frac{c_0 - c_{mm}}{c_0 - c_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(9 + 9\alpha + \alpha^2 q_n^2)} e^{-\frac{q_n^2 D t}{R^2}} \quad (2.48)$$

Pemodelan kinetika tersebut diatas hanya memperhatikan hubungan antara konsentrasi terhadap waktu, sedangkan efek ultrasonik tidak dimasukkan sebagai variabel pada pemodelan tersebut diatas. Berdasarkan pada paradigma tersebut, maka Xu *et al.* (2007) menyusun suatu model sebagai berikut

$$Y_t = Y_0 \left[ 1 - k_1 \exp(-k P^{0.594}) \right] \times \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(\alpha + 1)}{(9 + 9\alpha + \alpha^2 q_n^2)} \exp\left[-\frac{D(1 + kP^{0.594})q_n^2 t}{R^2}\right] \right\} \quad (2.49)$$

## 2.5. Pemodelan Fenomenologis Proses Ekstraksi Ultrasonik

Pemodelan proses ekstraksi ultrasonik dimulai dari model difusivitas hukum Fick's, kemudian dikembangkan oleh Crank (1975) menjadi model difusivitas partikel berbentuk bola dan ditambahkan variabel ultrasonik oleh Xu *et al.* (2007) menjadi pemodelan proses ekstraksi ultrasonik. Penurunan persamaan model ini dibagi tiga, yaitu model hukum Fick's, model Crank (1975) dan model Xu *et al.* (2007) (seperti pada lampiran II).

Pemodelan Xu *et al.* (2007) bertujuan untuk mengambil konstituen aktif dari tanaman. Jumlah konstituen aktif yang meninggalkan tanaman diekspresikan dalam bentuk yield sebagai berikut

$$Y_t = Y_\infty \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left(-\frac{Dp_n^2 t}{R^2}\right) \right] \quad (2.50)$$

Konstituen efektif bahan tanaman yang berada dalam sitoplasma, sehingga unsur tersebut tidak dapat memancar secara bebas selama proses ekstraksi karena ada penghalang dari dinding dan membran sel. Perpindahan unsur efektif melalui

dinding dan membran sel adalah terbatas. Hal ini diasumsikan bahwa unsur efektif dalam sel harus mendapatkan energi yang melebihi energi barrier tertentu untuk menembus dinding sel dan membran. Bahan tanaman terdiri dari berbagai jenis jaringan dan konfigurasi sel yang bervariasi, sehingga energi barrier yang berbeda untuk sel yang berbeda. Nilai minimum ( $\mu$ ) untuk energi barrier dan tidak ada sel dengan energi barrier lebih rendah dibanding nilai minimum. Oleh karena itu diasumsikan bahwa energi barrier bervariasi mematuhi distribusi eksponensial dengan fungsi densitas berikut:

$$f(x) = \begin{cases} \lambda e^{-\lambda(x-\mu)}, & x \geq \mu \\ 0, & x < \mu \end{cases} \quad (2.51)$$

Ketika bahan tanaman tersebut direndam dalam pelarut, pelarut akan membantu konstituen efektif untuk mengatasi energi barrier dari dinding dan membran sel. Kemampuan pelarut mengatasi energi barrier tergantung sifat pelarut adalah energi pelarut ( $E_0$ ). Apabila  $\mu < E_0$  maka akan terekstrak oleh pelarut, sedangkan apabila  $\mu > E_0$  tidak dapat diekstraksi oleh pelarut. Oleh karena itu, yield untuk ekstraksi konvensional pada waktu tak terbatas adalah

$$Y_\infty = Y_0 \int_{\mu}^{E_0} \lambda e^{-\lambda(x-\mu)} dx = Y_0 (1 - e^{-\lambda\mu} - e^{-\lambda E_0}) = Y_0 (1 - k_1) \quad (2.52)$$

$k_1 = \exp(\lambda\mu - \lambda E_0)$ , merupakan konstanta untuk pelarut dan material tanaman  
Substitusi persamaan (2.52) dalam persamaan (2.50)

$$Y_t = Y_0 (1 - k_1) \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left(-\frac{D p_n^2}{R^2} t\right) \right] \quad (2.53)$$

Persamaan (2.53) menunjukkan bahwa pelarut yang berbeda akan menghasilkan hasil konstituen efektif dalam ekstraksi konvensional yang berbeda

Ketika ultrasonik diberikan pada sistem, banyak gelembung kavitasi transien yang dihasilkan. Gelembung kecil akan meledak asimetris tidak hanya pada fasa cair yang mengelilingi partikel, tetapi juga pada larutan dalam partikel. Ledakan intensif microbubbles bertujuan menciptakan retakan baru atau micropores pada partikel atau memperdalam struktur luar sudah retak, sehingga tampak penurunan hambatan energi dari nilai aslinya  $\mu$  menjadi  $\mu'$ . Hasil kavitasi-transformasi fisik tidak hanya tergantung pada tekanan runtuhnya kavitasi, tetapi juga volume aktif

kavitasi. Empiris korelasi dikembangkan untuk memprediksi tekanan kavitasi dan volume aktif dari kavitasi sebagai fungsi parameter operasi berbeda berdasarkan studi gelembung dinamis. Korelasi adalah sebagai berikut.

$$p_e \propto I^{0,330} \quad (2.54)$$

$$V_A \propto I^{0,264} \quad (2.55)$$

Semakin tinggi tekanan runtuh dan volume kavitasi aktif, semakin besar dinding dan membran sel yang hancur, dan energi barrier minimum yang lebih rendah. Penurunan energi barrier minimum ( $\mu-\mu'$ ) dapat diasumsikan sebanding dengan tekanan runtuh gabungan dan volume aktif kavitasi sebagai berikut.

$$\mu'-\mu = K'_1 p_c V_A = K'_1 I^{0,330+0,264} = K'_1 \left( \frac{P \varphi}{S} \right)^{0,594} \quad (2.56)$$

Efisiensi elektro-akustik ( $\varphi$ ) memberikan indikasi kuantitas energi efektif yang hilang pada sistem pelarut. Pengukuran efisiensi elektro-akustik telah dilakukan dengan metode berbeda. Hasil percobaan menunjukkan bahwa sistem ultrasonik tertentu, efisiensi elektro-akustik tetap dan mendekati konstan dalam berbagai masukan daya listrik pada frekuensi yang sama. Oleh karena itu diasumsikan bahwa efisiensi elektro-akustik adalah sebuah konstanta. Oleh karena itu, nilai minimum hambatan energi untuk ekstraksi ultrasonik

$$\mu' = \mu - K'_1 \left( \frac{\varphi}{S} \right)^{0,594} P^{0,594} \quad (2.57)$$

Hasil dari unsur efektif untuk ekstraksi ultrasonik dengan waktu sonikasi yang tak terbatas adalah

$$\begin{aligned} Y_\infty &= Y_0 \int_{\mu'}^{E_0} \lambda e^{-\lambda(x-\mu')} dx = Y_0 \{1 - \exp[\lambda\mu - \lambda K'_1 I^{0,594} - \lambda E_0]\} \\ &= Y_0 [1 - k_1 \exp(-k_2 P^{0,594})] \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$k_2 = \lambda K'_1 (\varphi/S)^{0,594}$$

Di sisi lain, gelombang kejutan dan microstreaming diproduksi oleh kavitasi dapat mengintensifkan turbulensi, dimana meningkatkan laju perpindahan massa dan meningkatkan koefisien difusi unsur efektif dari  $D$  ke  $D'$ , dimana  $D'$  dan  $D$  adalah koefisien difusi dari unsur efektif pada ekstraksi dengan bantuan ultrasonik dan pada ekstraksi konvensional. Koefisien difusi meningkat seiring dengan naiknya

amplitudo tekanan akustik, dan  $(D'-D)$  memiliki hubungan eksponensial dengan masukan energi sebagai berikut

$$D' - D = k'_1 \exp(k'_2 P) \quad (2.59)$$

Menimbang hubungan eksponensial di atas memiliki korelasi dua parameter  $k'_1$  dan  $k'_2$ , dan persamaan (2.52) memiliki korelasi parameter yang terlalu banyak ketika menggantikan persamaan (2.59) dan (2.58) ke persamaan (2.53), sehingga mengakibatkan kesulitan besar dalam kepraktisan engineering. Oleh karena itu, untuk kepraktisan engineering,  $D'-D$  diasumsikan sebanding tekanan runtuh dan volume aktif kavitasi dengan hanya satu parameter, yaitu

$$D' = D + k'_2 p_c V_A = D + K'_2 I^{0.594} = D + K'_2 \left( \frac{P\varphi}{S} \right)^{0.594} \quad (2.60)$$

$$D' = D \left[ 1 + \frac{K'_2}{D} \left( \frac{P\varphi}{S} \right)^{0.594} \right] = D (1 + k_3 P^{0.594})$$

dimana  $K_2, k_3$  adalah konstan dalam pelarut tertentu. Oleh karena itu untuk berbagai masukan daya listrik, maka dapat diperoleh

$$Y_t = Y_0 (1 - k_1 \exp[-k_2 P^{0.594}]) \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp \left[ - \frac{D(1 + k_3 P^{0.594}) p_n^2}{R^2} t \right] \right\} \quad (2.61)$$

**BAB III**  
**METODE PENELITIAN**

**3.1. Pemodelan Proses Ekstraksi Ultrasonik**

Pada pemodelan ini menggunakan variabel waktu sonikasi, intensitas ultrasonik dan energi pelarut berdasarkan penjabaran dari model Xu *et al.* (2007) dengan menyisipkan energi pelarut dari model Hansen (1967), dimana merupakan gabungan kekuatan dispersi (2.20), polaritas (2.21) dan hidrogen bonding (2.22) dengan persamaan berikut (Gambar 3.1).

$$E_0 = \delta^2 V = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2) V \dots\dots\dots (3.1)$$

Model Xu *et al.* (2007) dengan persamaan (2.60), dimana menggantikan variabel power ultrasonik menjadi intensitas ultrasonik dan menyisipkan variabel energi pelarut dari model Hansen (1967), sehingga diperoleh model berikut ini:

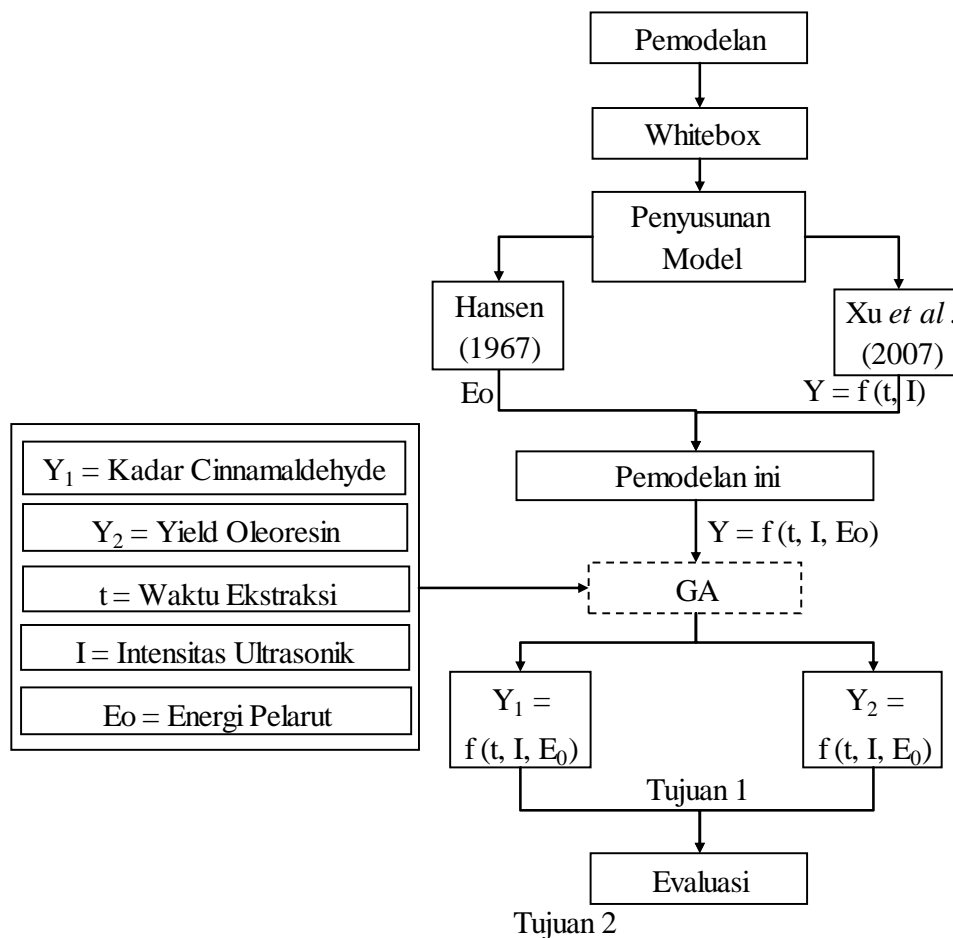
$$D(1 + k_3 P^{0.594}) p_n^2 = D + K'_2 I^{0.594} \dots\dots\dots (3.2)$$

$$Y_0 [1 - k_1 \exp(-k_2 P^{0.594})] = Y_0 \{1 - \exp[\lambda \mu - \lambda K'_1 I^{0.594} - \lambda E_0]\} \dots\dots\dots (3.3)$$

Apabila persamaan (2.61) disusun ulang, maka diperoleh persamaan berikut ini.

$$Y_t = Y_0 \left\{ 1 - \exp \left[ \lambda (\mu - K'_1 I^{0.594} - \delta^2 V) \right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha + 1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp \left[ - \frac{(D + K'_2 I^{0.594}) p_n^2}{R^2} t \right] \right\} \dots\dots\dots (3.4)$$

Pada pemodelan ini menggunakan GA digunakan untuk menetapkan parameter  $Y_0$ ,  $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $D$ ,  $\mu$  dan  $\lambda$ .

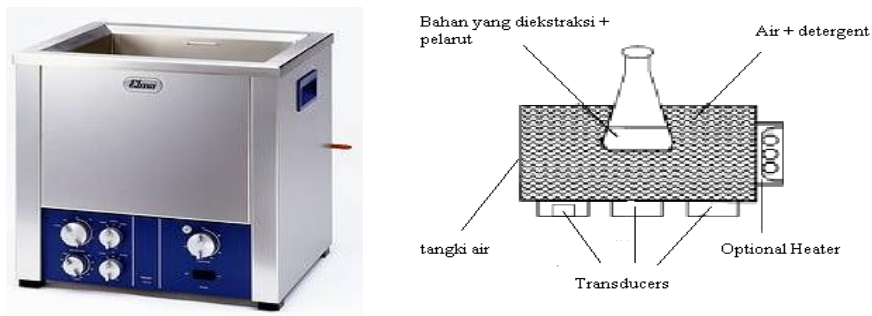


Gambar 3.1 Kerangka pikir pemodelan proses ekstraksi ultrasonik

### 3.2. Cara Memperoleh Data

Data yang digunakan adalah data sekunder dari penelitian Aprianto (2011). Pada penelitian tersebut, sebanyak 2,5 g kayu manis dengan diameter (0,05 cm) ditambahkan 25 mL pelarut (methanol, ethanol, iso-propanol). Larutan diekstraksi pada ultrasonik bath (gambar 3.2) dengan variasi waktu sonikasi dan intensitas ultrasonik. Sebagian ekstrak yang diperoleh dianalisa menggunakan instrumen gas kromatografi untuk mengetahui kadar cinnamaldehyde. Sebagian yang lainnya diupkan dengan menggunakan rotavapor untuk mengetahui yield oleoresin yang terbentuk (Tabel 3.1, 3.2 dan 3.3).





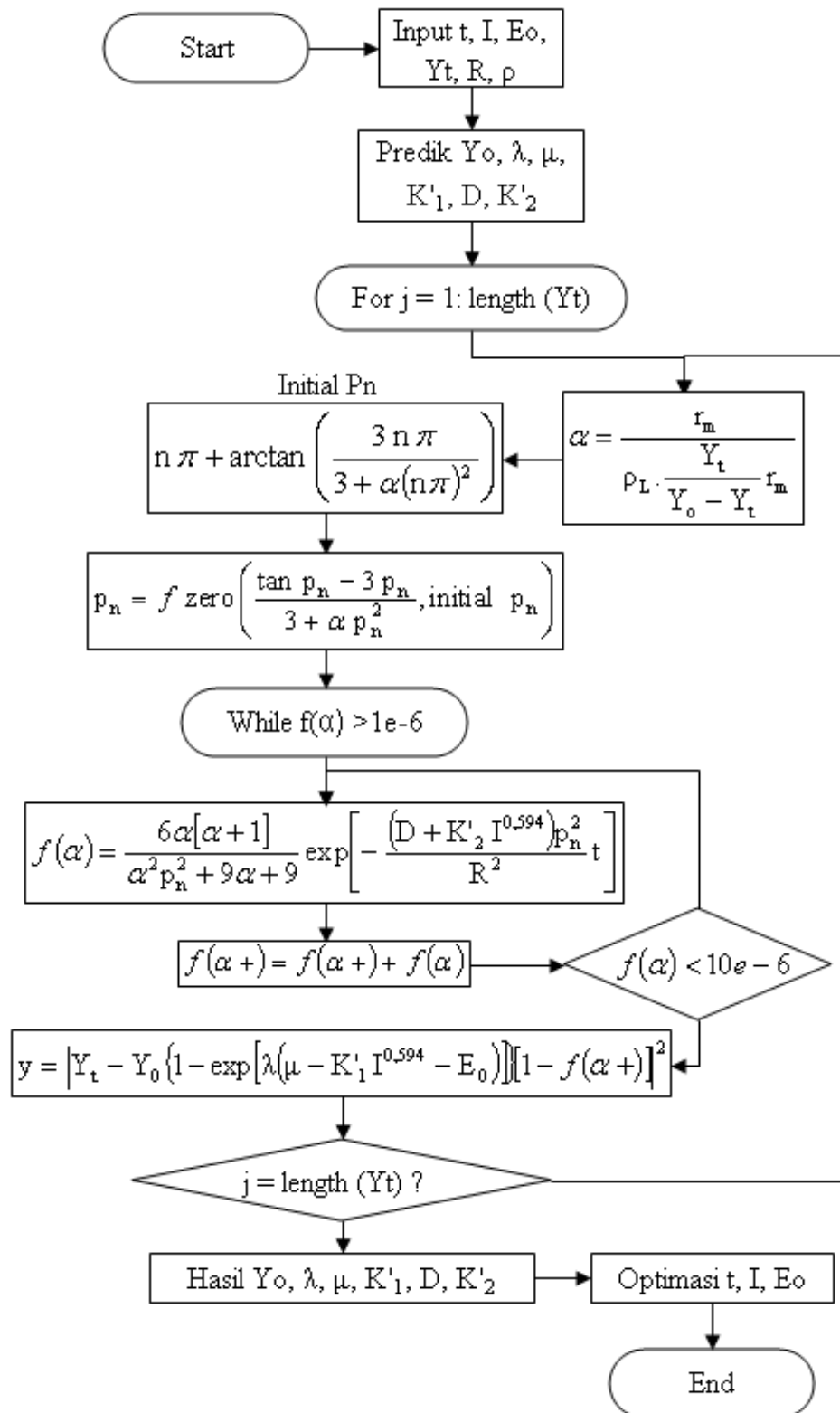
Gambar 3.1 Ultrasonik Batch (Cintas and Cravotto, 2005)

### 3.3. Algoritma Pemodelan Proses Ekstraksi Ultrasonik

Pada pemodelan pendekatan *whitebox* dari penjabaran model Xu *et al.* (2007), terdiri dari 1 sub program dan 1 program utama

1. Sub program untuk menjelaskan fungsi persamaan dari penjabaran model Xu *et al.* (2007), dengan langkah sebagai berikut :
  - hitung nilai  $\alpha$  dan initial  $p_n$
  - hitung nilai  $p_n$  dengan  $f_{zero}$
  - hitung nilai  $f(\alpha)$
  - jumlahkan nilai  $f(\alpha) \rightarrow f(\alpha+) = f(\alpha) + f(\alpha)$  sampai  $f(\alpha) < 1e-6$
  - hitung nilai  $y$
  - keempat langkah tersebut dilakukan sampai jumlah data  $n$
2. Program utama untuk membuat model
  - masukkan nilai tebakan untuk  $Y_0, \lambda, \mu, K_1', K_2'$  dan  $D$
  - modelkan dengan GA

Setelah nilai dari  $Y_0, \lambda, \mu, K_1', D, K_2'$  ditetapkan optimasi dengan menggunakan GA (Algoritma GA seperti lampiran III)



Gambar 3.3 Algoritma program pendekatan *whitebox*

Tabel 3.1 Data hasil percobaan ekstraksi kayu manis dengan pelarut methanol (Aprianto, 2011)

Variabel Bebas		Variabel Terikat				
Energi Pelarut (kcal)	Waktu (menit)	Intensitas ( $W.m^{-2}$ )	Oleoresin (%)	Cinnamaldehyde (%)		
5,3144	11	1875	22,38	3,16		
			21,74	3,05		
	22		22,41	3,29		
			22,28	3,19		
	33		23,02	3,23		
			22,39	3,40		
	44		23,02	3,37		
			22,93	3,41		
	55		22,88	3,41		
			23,21	3,29		
	66		23,61	3,45		
			23,04	3,32		
	77		23,45	3,39		
			23,10	3,39		
	88		23,42	3,39		
			23,19	3,38		
	99		23,41	3,32		
			23,31	3,37		
	110		23,26	3,36		
			23,35	3,34		
	121		23,38	3,36		
			23,32	3,41		
	132		23,49	3,37		
			23,19	3,35		
	66		66	625	23,71	3,34
				625	22,02	3,31
				1250	22,70	3,31
				1250	22,53	3,33
1875		23,13		3,45		
1875		22,55		3,32		
2500		22,72		3,34		
2500		22,68		3,30		
3125	3125	22,73	3,26			
	3125	22,54	3,26			

Tabel 3.2 Data hasil percobaan ekstraksi kayu manis dengan pelarut ethanol (Aprianto, 2011)

Variabel Bebas		Variabel Terikat				
Energi Pelarut (kcal)	Waktu (menit)	Intensitas ( $W.m^{-2}$ )	Oleoresin (%)	Cinnamaldehyde (%)		
3,8938	11	1875	16,04	2,19		
			15,88	2,23		
	22		17,29	2,44		
			16,01	2,54		
	33		16,74	2,90		
			16,77	2,92		
	44		17,29	2,99		
			17,09	3,06		
	55		17,44	3,03		
			17,76	2,97		
	66		17,98	3,13		
			17,94	3,07		
	77		18,06	3,03		
			17,76	3,10		
	88		17,75	3,04		
			18,18	3,13		
	99		17,68	3,07		
			18,10	3,03		
	110		17,83	3,04		
			17,76	3,08		
	121		18,02	3,14		
			17,97	3,03		
	132		18,01	3,04		
			17,87	3,06		
	66		66	625	17,53	3,34
				625	18,20	3,40
				1250	17,86	3,44
				1250	18,06	3,36
1875		17,98		3,13		
1875		17,94		3,07		
2500		17,75		3,23		
2500		18,14		3,24		
3125		17,76		3,11		
3125		18,09		3,26		

Tabel 3.3 Data hasil percobaan ekstraksi kayu manis dengan pelarut isopropanol (Aprianto, 2011)

Variabel Bebas		Variabel Terikat				
Energi Pelarut (kcal)	Waktu (menit)	Intensitas ( $W.m^{-2}$ )	Oleoresin (%)	Cinnamaldehyde (%)		
3,1192	11	1875	13,49	1,31		
			12,73	1,20		
	22		12,61	1,20		
			14,84	1,37		
	33		13,88	1,39		
			13,83	1,31		
	44		14,34	2,08		
			13,57	1,96		
	55		14,95	2,24		
			13,82	2,20		
	66		14,79	2,35		
			14,25	2,34		
	77		14,48	2,32		
			14,54	2,34		
	88		14,55	2,32		
			14,59	2,34		
	99		14,59	2,34		
			14,41	2,33		
	110		14,60	2,34		
			14,38	2,37		
	121		14,46	2,33		
			14,61	2,36		
	132		14,34	2,34		
			14,67	2,33		
	66		66	625	14,25	3,04
				625	15,02	2,94
				1250	14,84	2,74
				1250	14,71	2,84
1875		14,79		2,35		
1875		14,25		2,34		
2500		14,20		2,48		
2500		15,11		2,54		
3125	3125	14,75	2,59			
		14,41	2,54			

### **3.4. Metode Evaluasi Model**

Kehandalan model *whitebox* dilihat dari  $r^2$  *adjusted* dan *root mean square error* (RMSE) yang diperoleh. Pada model tersebut juga disimulasikan pengaruh masing-masing variabel terhadap proses ekstraksi ultrasonik, yaitu

- a. Waktu sonikasi terhadap yield cinnamaldehyde dan oleoresin yang diperoleh
- b. Intensitas ultrasonik terhadap yield cinnamaldehyde dan oleoresin yang diperoleh
- c. Energi pelarut terhadap yield cinnamaldehyde dan oleoresin yang diperoleh
- d. Perbandingan yield cinnamaldehyde dan oleoresin yang diperoleh terhadap proses ekstraksi konvensional dan ultrasonik

**BAB IV**  
**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**4.1. Evaluasi Model**

Pada pemodelan *whitebox* dari penjabaran model Xu *et al.* (2007) dihasilkan model seperti persamaan (3.4) dengan koefisien dari persamaan sebagai berikut.

Ekstraksi cinnamaldehyde :

$$Y_t = 3,4614 \left\{ 1 - \exp \left[ 1,0822 \left( 2,1797 - 0,008 I^{0,594} - \delta^2 V \right) \right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp \left[ - \frac{(5,07 \cdot 10^{-9} + 1,431 \cdot 10^{-13} I^{0,594}) p_n^2}{R^2} t \right] \right\} \quad (4.1)$$

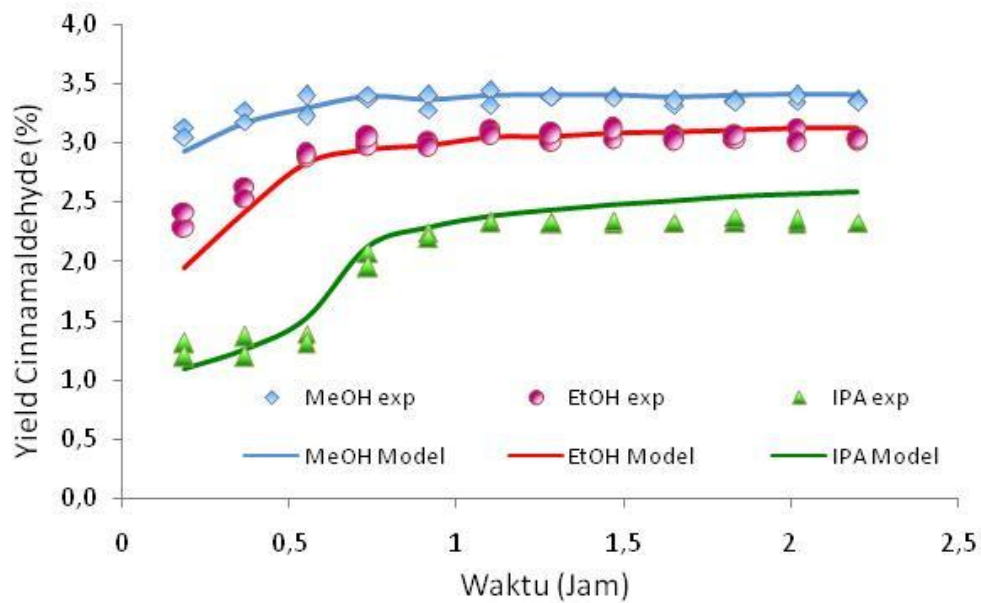
Ekstraksi oleoresin :

$$Y_t = 24,0782 \left\{ 1 - \exp \left[ 0,7769 \left( 2,5710 - 0,0081 I^{0,594} - \delta^2 V \right) \right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp \left[ - \frac{(2,1603 \cdot 10^{-8} + 5,7262 \cdot 10^{-12} I^{0,594}) p_n^2}{R^2} t \right] \right\} \quad (4.2)$$

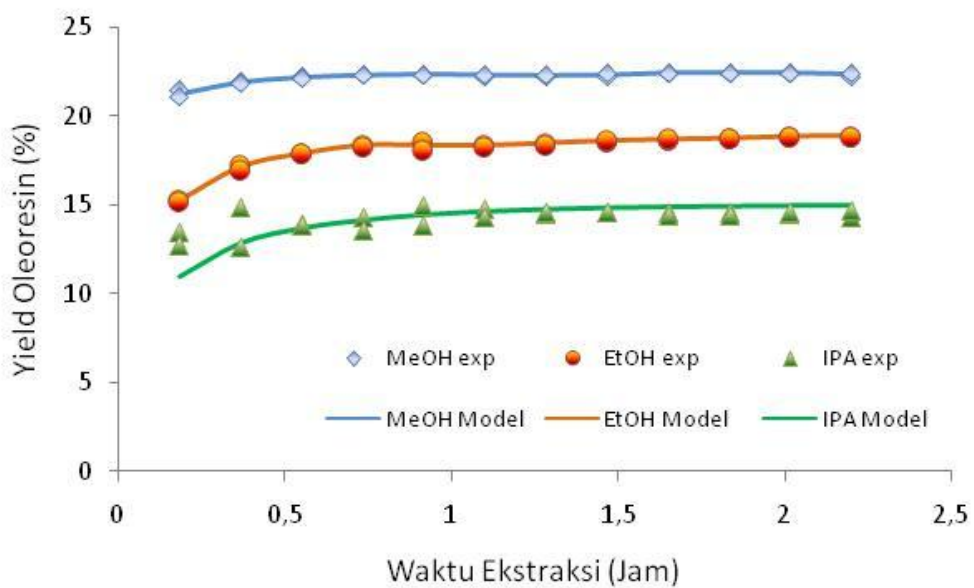
Korelasi antar data input dan output dari kedua model tersebut cukup baik dimana ditunjukkan oleh nilai  $r^2 > 0,9$  (Tabel 4.1). Hal ini dapat dibuktikan dari grafik yang diperoleh (Gambar 4.1–4.4), dimana sebagian besar titik–titik dari data percobaan berhimpit dengan garis model. Hal ini mengindikasikan bahwa penjabaran dari model Xu *et al.* (2007) dan sisipan model Hansen (1967) mampu menggambarkan kondisi sebenarnya proses ekstraksi ultrasonik cinnamaldehyde dan oleoresin dari kayu manis berbantu ultrasonik.

Tabel 4.1 Nilai  $R^2$  adjusted dan RMSE untuk masing – masing model

Pemodelan	$r^2$	RMSE
Ekstraksi Cinnamaldehyde	0,9044	0,1784
Ekstraksi Oleoresin	0,9325	0,9367

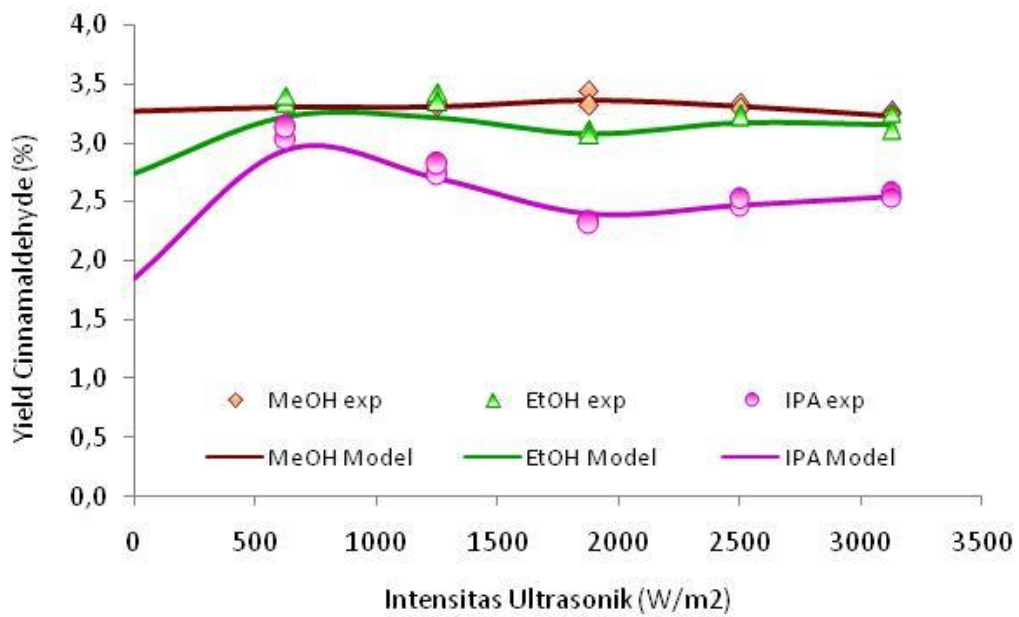


Gambar 4.1 Perbandingan yield cinnamaldehyde eksperimen dan hasil pemodelan *whitebox* pada jenis pelarut dan waktu ekstraksi yang berbeda.

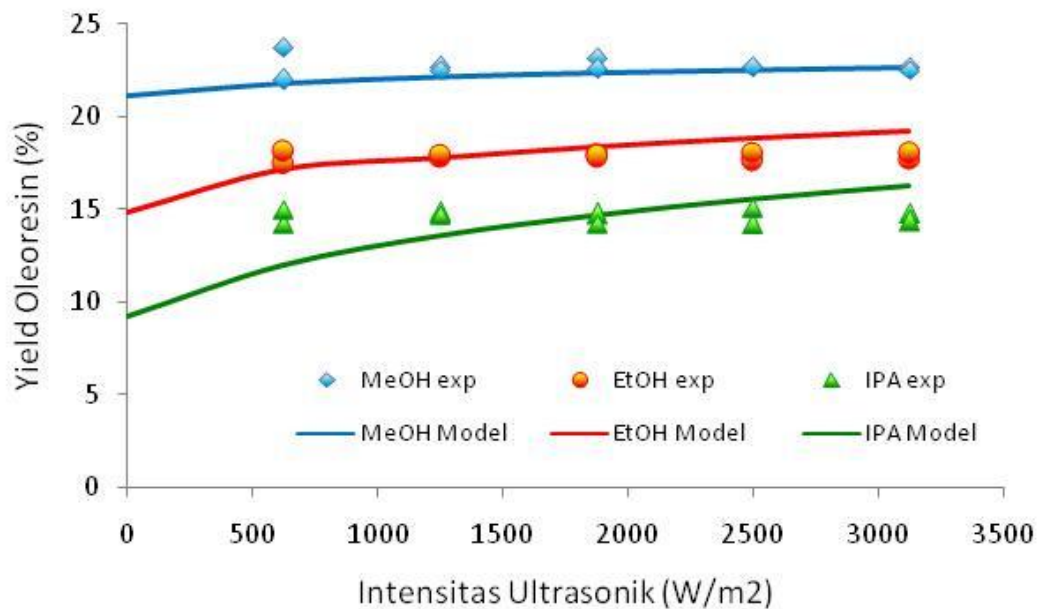


Gambar 4.2 Perbandingan yield oleoresin eksperimen dan hasil pemodelan *whitebox* pada jenis pelarut dan waktu ekstraksi yang berbeda.





Gambar 4.3 Perbandingan yield cinnamaldehyde eksperimen dan hasil pemodelan *whitebox* pada jenis pelarut dan intensitas ultrasonik berbeda.



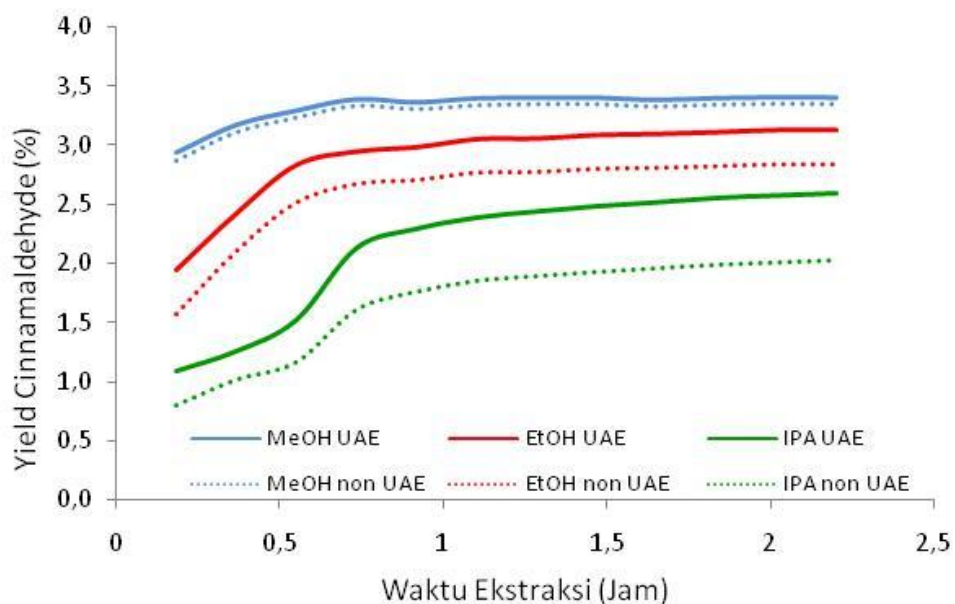
Gambar 4.4 Perbandingan yield oleoresin eksperimen dan hasil pemodelan *whitebox* pada jenis pelarut dan intensitas ultrasonik yang berbeda.

## 4.2. Perbandingan Kinerja Ekstraksi Konvensional dan Ekstraksi Ultrasonik

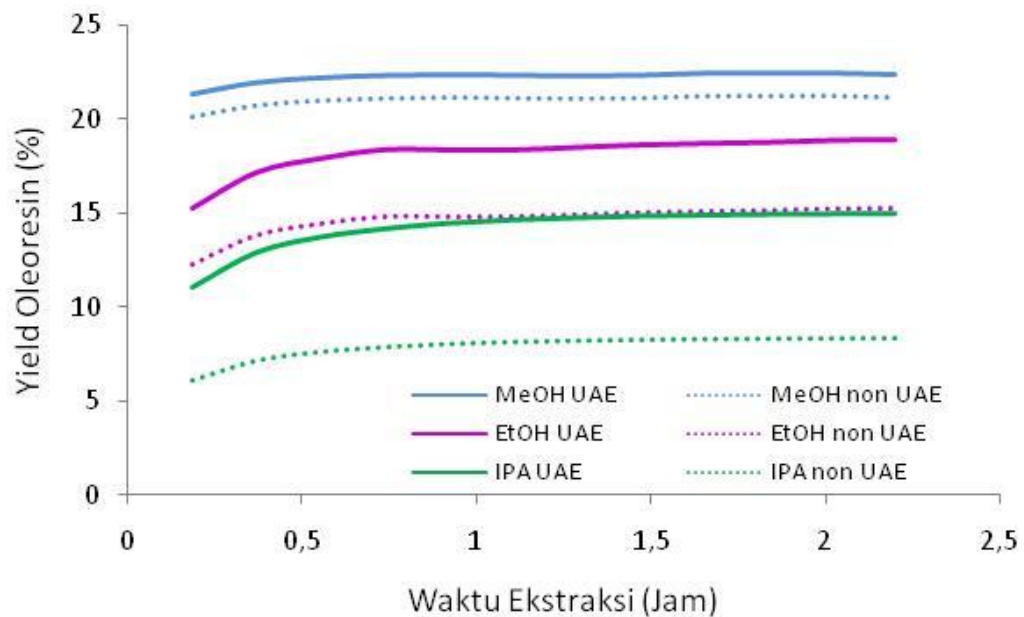
Hasil ekstraksi konvensional untuk cinnamaldehyde dan oleoresin dari kayu manis diprediksi dengan mengganti nilai intensitas ultrasonik pada persamaan (3.4) dengan nol, sehingga diperoleh persamaan sebagai berikut

$$Y_t = Y_0 \{1 - \exp[\lambda(\mu - E_0)]\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha + 1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left[-\frac{D \cdot p_n^2}{R^2} t\right] \right\} \dots\dots\dots (4.3)$$

Pada Gambar 4.5 dan 4.6. menunjukkan bahwa nilai prediksi dari ekstraksi konvensional lebih rendah dibanding ekstraksi berbantu ultrasonik. Hal tersebut disebabkan oleh terjadinya efek *streaming acoustic*, yaitu penurunan nilai energi barrier minimum ( $\mu$ ) dan efek *cavitation acoustic*, yaitu peningkatan kemampuan difusibilitas (D). Hasil simulasi model ini analog dengan hasil percobaan ekstraksi berbantu ultrasonik yang telah dilakukan oleh Yang *et al.* (2009), Rouhani *et al.* (2009) dan Zhang *et al.* (2009), dimana ekstraksi dengan ultrasonik menghasilkan yield relatif lebih besar dan waktu lebih cepat dibandingkan metoda konvensional.



Gambar 4.5 Perbandingan yield oleoresin dengan ekstraksi teknik konvensional (Non UAE) dan ekstraksi berbantu ultrasonik (UAE) dengan pelarut yang berbeda



Gambar 4.6 Perbandingan yield cinnamaldehyde dengan ekstraksi konvensional (Non UAE) dan ekstraksi ultrasonik (UAE) dengan pelarut yang berbeda

Pada Gambar 4.3–4.6 menunjukkan bahwa perbedaan yield antara nilai prediksi ekstraksi konvensional dan ekstraksi ultrasonik, dimana dari yang terbesar sampai yang terkecil berturut-turut adalah isopropanol, ethanol dan methanol. Dalam pengertian lain, bahwa efek dari ultrasonik lebih berpengaruh secara signifikan pada energi pelarut yang lebih rendah. Hal ini selaras dengan pernyataan dari Vilku *et al.* (2008) bahwa efek ultrasonik mampu mengurangi ketergantungan terhadap penggunaan dari jenis pelarut tertentu dengan pelarut alternatif yang menawarkan manfaat lebih menarik dari segi ekonomi, lingkungan, kesehatan maupun keselamatan. Aguda (2007) menyatakan bahwa pelarut methanol tidak memenuhi regulasi GRAS-FAME untuk produk yang digunakan sebagai bahan makanan.

Pada Tabel 4.2 ditetapkan bahwa energi pelarut optimal untuk ekstraksi cinnamaldehyde sebesar 4,6318 dan oleoresin sebesar 6,2519. Hal ini berarti bahwa pelarut yang tepat untuk ekstraksi cinnamaldehyde adalah campuran antara methanol dan ethanol atau pelarut lain yang mempunyai energi pelarut sebesar 4,6318 sedangkan pelarut yang tepat untuk ekstraksi oleoresin adalah pelarut yang

mempunyai energi pelarut diatas methanol, yaitu pelarut dengan energi dispersi, polaritas dan ikatan hydrogen yang lebih tinggi dari methanol. Hal ini dikarenakan sifat kelarutan dari komponen yang diekstrak, dimana cinnamaldehyde tidak larut dalam air, sedangkan oleoresin larut dalam air (energi pelarut air jauh lebih tinggi dibanding energi pelarut methanol). Campuran antara air dan methanol, ethanol atau isopropanol dapat digunakan sebagai pelarut alternatif pada ekstraksi oleoresin

#### **4.3. Pengaruh Intensitas Ekstraksi Ultrasonik terhadap Yield yang Dihasilkan**

Pada penjabaran model Xu *et al.* (2007) menyatakan bahwa semakin tinggi intensitas ultrasonik akan berdampak pada penurunan energi barrier minimum dan kenaikan difusivitas yang pada akhirnya akan meningkatkan yield. Pernyataan tersebut kontradiksi dengan hasil percobaan pada Gambar 4.3 dan 4.4 serta Tabel 4.2 yang menyatakan bahwa yield ekstraksi optimal pada intensitas rendah sekitar  $600 \text{ W/m}^2$ . Menurut Santos *et al.* (2009), hal tersebut dikarenakan ambang kavitasi digunakan adalah intensitas minimum dan berarti bahwa intensitas tinggi tidak dibutuhkan untuk memperoleh hasil yang diinginkan. Penggunaan intensitas tinggi untuk larutan encer akan memberikan dampak merugikan yaitu kerusakan piranti ultrasonik.

#### **4.4. Pengaruh Waktu Ekstraksi Ultrasonik terhadap Yield yang Dihasilkan**

Pada Tabel 4.2 ditetapkan bahwa waktu optimal untuk ekstraksi oleoresin dan cinnamaldehyde, secara berurutan adalah 0,5510 dan 0,3513 jam. Hal ini juga ditunjukkan pada Gambar 4.1 dan 4.2, dimana pada dua gambar tersebut pelarut methanol relatif lebih cepat mencapai titik optimum dibanding pelarut ethanol dan isopropanol. Hal ini dikarenakan methanol memiliki energi yang lebih tinggi dibanding kedua pelarut lainnya, yaitu ethanol dan isopropanol. Hal yang sama juga terjadi pada pelarut ethanol dan isopropanol, yaitu bahwa pelarut ethanol lebih cepat dibandingkan isopropanol. Kenyataan tersebut berarti bahwa semakin tinggi energi pelarut, maka semakin cepat proses ekstraksi untuk mencapai titik optimum.

#### **4.5. Pengaruh Energi Pelarut Ekstraksi Ultrasonik terhadap Yield yang Dhasilkan**

Xu *et al.* (2007) menyatakan bahwa proses ekstraksi dapat terjadi apabila nilai energi barrier minimum dari komponen lebih rendah dari energi pelarut. Hal tersebut selaras dengan model yang diperoleh, dimana energi barrier minimum dari model untuk ekstraksi cinnamaldehyde dan oleoresin sebesar 2,1597 dan 2,5710. Nilai tersebut lebih besar dibandingkan energi pelarut dari methanol, ethanol dan isopropanol yaitu sebesar 5,3144, 3,8938 dan 3,1192 kcal.

Pada Gambar 4.1, 4.2, 4.5 dan 4.6 menunjukkan bahwa pelarut methanol menghasilkan yield yang paling tinggi selanjutnya diikuti oleh pelarut ethanol dan isopropanol. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi nilai dari energi pelarut maka semakin tinggi yield yang dihasilkan. Li *et al.* (2010) berpendapat kenaikan energi pelarut seiring seiring dengan meningkatnya difusibilitas dan solvensi senyawa aktif dalam sel, yang pada akhirnya akan meningkatkan proses efisiensi ekstraksi.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Pada pemodelan *whitebox* dari penjabaran model Xu *et al.* (2007) dihasilkan model seperti persamaan (3.4) dengan koefisien dari persamaan sebagai berikut.

Ekstraksi cinnamaldehyde :

$$Y_t = 3,4614 \left\{ 1 - \exp \left[ 1,0822 (2,1797 - 0,008 I^{0,594} - \delta^2 V) \right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp \left[ - \frac{(5,07 \cdot 10^{-9} + 1,431 \cdot 10^{-13} I^{0,594}) p_n^2}{R^2} t \right] \right\} \dots\dots\dots (5.1)$$

Ekstraksi oleoresin :

$$Y_t = 24,0782 \left\{ 1 - \exp \left[ 0,7769 (2,5710 - 0,0081 I^{0,594} - \delta^2 V) \right] \right\} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha[\alpha+1]}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp \left[ - \frac{(2,1603 \cdot 10^{-8} + 5,7262 \cdot 10^{-12} I^{0,594}) p_n^2}{R^2} t \right] \right\} \dots\dots\dots (5.2)$$

Hasil evaluasi menyatakan bahwa kedua model tersebut dapat menggambarkan kondisi yang sebenarnya dari proses ekstraksi ultrasonik ( $r^2 \text{ adjusted} > 0,9$  dan  $RMSE < 1$ ) dan hasil simulasi model juga menyatakan bahwa keduanya sesuai dengan teori ekstraksi ultrasonik.

#### 5.2 Saran

Pemodelan ini lebih dikembangkan dengan jumlah variabel yang lebih banyak, sehingga lebih mencerminkan kondisi sesungguhnya, misalnya viskositas pelarut. Hal ini dikarenakan viskositas pelarut menentukan intensitas ultrasonik yang digunakan.

Pada model tersebut perlu ditambahkan jenis pelarut dan jenis komponen lain, sehingga model dapat diprediksi untuk rentang jenis pelarut dan energi barrier minimum yang lebih banyak.

## **BAB VI**

### **RINGKASAN**

Latar belakang penelitian, perumusan masalah, tujuan penelitian, dan manfaat penelitian disajikan dalam Bab I. Latar belakang penelitian berisi perihal mengenai proses ekstraksi ultrasonik merupakan solusi alternatif untuk mengatasi keterbatasan dari proses ekstraksi konvensional dan pemanfaatan teknik tersebut sampai saat ini. Disamping itu juga dijelaskan pemodelan ekstraksi ultrasonik. perumusan masalah menyajikan permasalahan permasalahan tentang kajian model ekstraksi ultrasonik yang ada saat ini sehingga perlu dilakukan modifikasi pada model tersebut. Tujuan penelitian untuk menghasilkan model proses ekstraksi ultrasonik dari modifikasi dari model yang telah ada, sehingga dapat memprediksi hasil ekstraksi ultrasonik dengan variabel waktu sonikasi, intensitas ultrasonik dan jenis pelarut. Disamping itu juga tujuan penelitian untuk mengevaluasi model ekstraksi ultrasonik yang diperoleh. Manfaat penelitian menyajikan hal hal yang berkaitan dengan pemanfaatan model ekstraksi ultrasonik dan pengembangannya.

Bab II menyajikan pustaka yang berhubungan dengan topik penelitian, yang berisi tinjauan mengenai prinsip dari ekstraksi, ultrasonik, termodinamika dan pemodelan.

Metodologi penelitian yang disampaikan pada Bab III meliputi rancangan pemodelan, cara memperoleh data, algoritma pemodelan, dan evaluasi terhadap model proses ekstraksi ultrasonik yang diperoleh.

Bab IV meliputi hasil dan pembahasan yang terdiri atas evaluasi model, dan hasil dari simulasi model untuk masing-masing variabel (waktu sonikasi, intensitas ultrasonik dan energi pelarut) dan efek gelombang ultrasonik terhadap yield cinnamaldehyde dan oleoresin yang dihasilkan. Kesimpulan dan saran disampaikan pada Bab. V yaitu model ekstraksi ultrasonik untuk cinnamaldehyde dan hasil evaluasi dan simulasi model yang menyatakan bahwa model tersebut dapat menggambarkan kondisi sebenarnya dari proses ekstraksi ultrasonik.

## Daftar Pustaka

- Abdel-Azim, N.S., K.A. Shams, A.A.A. Shahat, M.M. El Missiry, S.I. Ismail, and F.M. Hammouda. "Egyptian Herbal Drug Industry: Challenges and Future Prospects." *Research Journal of Medicinal Plant* 5 (2) (2011): 136–144.
- Aguda, R.M. *Modeling The Solubility of Sclareol in Organic Solvent using Solubility Parameters*. Master Thesis, Raleigh, North Carolina: Faculty of North Carolina State University., 2007.
- Aprianto. Ekstraksi Cinnamaldehyde dan Oleoresin dari Kayu Manis Berbantu Ultrasonik. Master Thesis, Semarang, Jawa Tengah: Fakultas Teknik Kimia Universitas Diponegoro, 2011.
- Barrer, R.M. *Diffusion In and Through Solid*. New York: The Syndics of The Cambridge University Press, 1951.
- Cao, X.J., X.M. Ye, Y.B. Lu, Y. Yu, and W.M. Mo. "Ionic Liquid-based Ultrasonic-assisted Extraction of Piperine from White Pepper." *Analytica Chimica Acta* 640 (2009): 47–51.
- Chen, H.J., L.Y. Wang, and W.Y. Chiu. "Chelation and Solvent Effect on The Preparation of Titania Colloids." *Materials Chemistry and Physics*, (2007): 12–19.
- Cintas, P. and G. Cravotto. "Power Ultrasound in Organic Synthesis: Moving Cavitation Chemistry from Academia to Innovative and Large-Scale Applications", *The Royal Society Journal of Chemistry*, 35 (2005): 180–196.
- Claver, I.P., H. Zhang, Q. Li, Z. Kexue, and H. Zhou. "Optimization of Ultrasonic Extraction of Polysaccharides from Chinese Malted Sorghum Using Response Surface Methodology." *Pakistan Journal of Nutrition* 9 (4) (2010): 336–342.
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- Dobre, T., O. Parvulescu, A. Stoica, and M. Stroescu. "Experimental Investigation and Modelling of Inulin and Glycyrrhizin Extraction." *REV. CHIM. (Bucuresti)* 61 (1) (2010): 82–86.
- Dolatowski, Z.J., J. Stadnik, and D. Stasiak. "Applications of Ultrasound in Food Technology." *Acta Science Polymer Technology*. 6 (3) (2007): 89–99.
- De Paepe, A., B. Erlandsson, J. Östelius, U Gasslander, and A. Arbin. "An Alternative Method for Determination of Additives in Polypropylene Using Supercritical Fluid Extraction and Enhanced Solvent Extraction." *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 29 (2006): 1541–1559.
- De la Fuente, S., E. Riera, and J.A. Gallego. "Effect of Power Ultrasound on Mass Transfer in Food Processing." *Proceedings of 18th International Congress on Acoustics*. Kyoto, Japan: International Congress on Acoustics, 2004. 1853–1854.



- Firdaus, M.T., A. Izam, and R.P. Rosli. "Ultrasonic-assisted Extraction of Triterpenoid Saponins from Mangrove Leaves." *The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress*. Taipei, 2010. 1–8.
- Filho, L.P. *Thermodynamic Studies and Applications of Polymeric Membranes to Fuel Cells and Microcapsules*. Master Thesis, Tarragona, Spain: Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, 2007.
- Gharagheizi, F., and M.T. Angaji. "A New Improved Method for Estimating Hansen Solubility Parameters of Polymers." *Journal of Macromolecular Science* 45 (2006): 285–290.
- García-Pérez, J.V., J.A. Cárcel, J. Benedito, dan A. Mulet. "Power Ultrasound Mass Transfer Enhancement in Food Drying." *Trans IChemE* 85 (C3) (2007): 247–254.
- Green, P.F. *Kinetics, Transport, and Structure in Hard and Soft Materials*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2005.
- Gulati, T., M. Chakrabarti, A. Singh, M. Duvuuri, and R. Banerjee. "Comparative Study of Response Surface Methodology, Artificial Neural Network and Genetic Algorithms for Optimization of Soybean Hydration." *Journal of Food Technology, Biotechnology* 48 (1) (2010): 11–18.
- Hansen, C.H.: *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient*. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- Hauth, J. *Grey-Box Modelling for Nonlinear Systems*. Doctor of Philosophy Dissertation, Kaiserslautern, German: Technical University of Kaiserslautern, 2008.
- Haynes, P.D. *Solutions of a Selection of Partial Differential Equations with Application to Micropore Diffusion and Fixed-bed Adsorption*. Doctor of Philosophy Dissertation, South Australia: School of Mathematics and Statistics, University of South Australia, 2009.
- Herrera, M.C., and M.D. Luque de Castro. "Ultrasound-assisted Extraction of Phenolic Compounds from Strawberries prior to Liquid Chromatographic Separation and Photodiode Array Ultraviolet Detection." *Journal of Chromatography A* 1100 (2005): 1–7.
- Ji, H.K., T.C. Sung, and H.R. Kyung. "Comparison of Experimental and Calculated Solubilities of (+)-Catechin in Green Tea." *Journal Industrial Engineering Chemical* 8 (4) (2002): 354–358.
- Jokić, S., D. Velić, M. Bilić, A. Bucić-Kojić, M. Planinić, dan S. Tomas. "Modelling of the Process of Solid-Liquid Extraction of Total Polyphenols from Soybeans." *Czech Journal Food Science* 28 (3) (2010): 206–212.
- Jones, N.M., M.G. Bernardo-Gil, and M.G. Lourenzo. "Comparison of Methods for Extraction of Tobacco Alkaloids." *Journal of AOAC International* 84 (2) (2001): 309–316.

- Lau, E.V., S. Gan, dan H.K. Ng. "Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils." *International Journal of Analytical Chemistry*, (2010): 1–9.
- Lewin, J.L., K.A. Maerzke, N.E. Schultz, R.B. Ross, dan J.I. Siepmann. "Prediction of Hildebrand Solubility Parameters of Acrylate and Methacrylate Monomers and Their Mixtures by Molecular Simulation." *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2009): 1–9.
- Li, H., L. Pordesimo, and J. Weiss. "High Intensity Ultrasound-assisted Extraction of Oil from Soybeans." *Food Research International* 37 (2004): 731–738.
- Li, S., et al. "Effects of Ultrasonic-assistant Extraction Parameters on Total Flavones Yield of *Selaginella doederleinii* and its Antioxidant Activity." *Journal of Medicinal Plants Research* 4 (17) (2010): 1743–1750.
- Li, Z.X., and L.P. Zhou. "Rapid and Low Cost Determination of Cadmium in Whole Blood by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry after Ultrasound-Assisted Sample Preparation." *Journal of Brazilian Chemical Society* 19 (7) (2008): 1347–1354.
- Kayali-Sayadi, M.N., S. Rubio-Barroso, C.A. Díaz-Díaz, and L.M. Polo-Díez. "Rapid Determination of PAHs in Soil Samples by HPLC with Fluorimetric Detection following Sonication Extraction." *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368 (2000): 697–701.
- Krishnaiah, D., D.M.R. Prasad, A. Bono, and R. Sarbatly. "Optimization of Ultrasonic Extraction Parameter of Iota-Carrageenan from Seaweed *Eucheuma denticulatum*." *Caledonian Journal of Engineering* 3 (2) (2007): 6–11.
- Maria van Iersel, M. *Sensible Sonochemistry*. Doctor of Philosophy Dissertation, Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2008.
- Marucci, L., S. Santini, M. di Bernardo, and D. di Bernardo. "Derivation, identification and validation of a computational model of a novel synthetic regulatory network in yeast." *Journal Mathematical Biology*, (2010).
- Miller-Chou, B.A., and J.L. Koenig. "A Review of Polymer Dissolution." *Program Polymem Science* 28 (2003): 1223–1270.
- Moolman, F.S., M. Meunier, P.W. Labuschagne, and P.A. Truter. "Compatibility of Polyvinyl Alcohol and Poly(Methyl Vinyl Ether-co-maleic Acid) Blends Estimated by Molecular Dynamics." *Polymer* 46 (2005): 6192–6200.
- Ndung'u, K., N.K. Djane, F. Malcus, and L. Mathiasson. "Ultrasonic Extraction of Hexavalent Chromium in Solid Samples followed by Automated Analysis Using a Combination of Supported Liquid Membrane Extraction and UV Detection in a Flow System." *The Analyst* 124 (1999): 1367–1372.
- Neumann, G.A., T.F. Finkler, N.S.M. Cardozo, and A.R. Secchi. "Parameter Estimation for LLDPE Gas-Phase Reactor Models." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 24 (2) (2007): 267–275.

- Novak, I., P. Janeiro, M. Seruga, dan A.M. Oliveira-Brett. "Ultrasound Extracted Flavonoids from Four Varieties of Portuguese Red Grape Skins Determined by Reverse-phase High-performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection." *Analytica Chimica Acta* 630 (2008): 107–115.
- Özcan, E. *Ultrasound Assisted Extraction of Phenolics from Grape Pomace*. Master Thesis, Middle East: School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2006.
- Péres, V.L., J. Saffia, M.I.S. Melecchi, F.C. Abad, R.A. Jacques, M.M. Martinez, E.C. Oliveira, and E.B. Caramao. "Comparison of Soxhlet, Ultrasound-assisted and Pressurized Liquid Extraction of Terpenes, Fatty Acids and Vitamin E from *Piper gaudichaudianum* Kunth." *Journal of Chromatography A* 1105 (2006): 115–118.
- Pourhossein, A., M. Madani, and M. Shahlaei. "Valuation of an Ultrasound-assisted Digestion Method for Determination of Arsenic and Lead in Edible Citric Acid Samples by ETAAS." *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 54 (1) (2009): 39–44.
- Riera, E., Y. Golás, A. Blanco, J.A. Gallego, J. García-Reverter, and S. Subirats. "Effect of High-Intensity Ultrasound on the Particulate Almonds Oil Extraction Kinetics Using Supercritical CO<sub>2</sub>." *6th International Symposium on Supercritical Fluids*. Versailles; France, 2003. 1–6.
- Rodrigues, S., and G.A.S. Pinto. "Ultrasound Extraction of Phenolic Compounds from Coconut (*Cocos nucifera*) Shell Powder." *Journal of Food Engineering* 80 (3) (2006): 869–872.
- Rouhani, S., N. Alizadeh, S. Salimi, and T.H. Ghasemi. "Ultrasonic Assisted Extraction of Natural Pigments from Rhizomes of *Curcuma Longa* L." *Journal of Progress in Color, Colorants and Coatings* 2 (2009): 103–113
- Sanino, L.A.M., and R.A.R. Reischel. "Modeling and Identification of Solar Energy Water Heating System Incorporating Nonlinearities." *Solar Energy* 81 (2007): 570–580.
- Santos, H.M., C. Lodeiro, and J.L.C. Martinez. *The Power of Ultrasound, Ultrasound in Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- Savova, M., T. Kulusheva, A. Stourza, and I. Seikova. "The Use of Group Contribution Method for Predicting The Solubility of Seed Polyphenol of *Vitis Vinifera* L. in Solvent Mixtures." *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 42 (3) (2007): 295–300.
- Shen, J., and X. Shao. "A Comparison of Accelerated Solvent Extraction Soxhlet Extraction, and Ultrasonic-assisted Extraction for Analysis of Terpenoids and Sterols in Tobacco." *Analytical Bioanalytical Chemistry*. 383 (2005): 1003–1008.

- Smelcerovic, A.A., S.M. Dordevic, Z. Lepojevic, and Velickovic D.T. "The Analysis of The Kinetics of Extraction of Resinoids and Hypericines from The Amber *Hypericum perforatum* L." *Journal of the Serbian Chemical Society* 67 (6) (2002): 457–463.
- Soni, M., K. Patidar, D. Jain, dan S. Jain. "Ultrasound Assisted Extraction (UAE): A Novel Extraction Technique for Extraction of Nutraceuticals from Plants." *Journal of Pharmacy Research* 3 (3) (2010): 636–638.
- Tang, D.S., Y.J. Tian, Y.Z. He, L. Li, S.Q. Hu, and B. Li. "Optimisation of Ultrasonic-assisted Protein Extraction from Brewer's Spent Grain." *Czech Journal Food Science* 28 (1) (2010): 9–17.
- Tarca, L.A., B.P.A. Grandjean, and F. Larachi. "Integrated Genetic Algorithm-Artificial Neural Network Strategy for Modeling Important Multiphase-Flow Characteristics." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002): 2543–2551.
- Thompson, L. H., and L. K. Doraiswamy. "Sonochemistry: Science and Engineering." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999): 1215–1249.
- Usaquén-Castro, X., M. Martínez-Rubio, H. Aya-Baquero, and G. González-Martínez. "Ultrasound-assisted Extraction of Polyphenols from Red-grape (*Vitis vinifera*) Residues." *IUFoST* (2006): 1315–1324.
- Warth, M. *Comparative Investigation of Mathematical Methods for Modeling and Optimization of Common-Rail DI Diesel Engines*. Doctor of Philosophy Dissertation, Zurich: Swiss Federal Institute of Technology, 2005.
- Vilkhu, K., R. Mawson, L. Simons, and D. Bates. "Applications and Opportunities for Ultrasound Assisted Extraction in the Food Industry — a Review." *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 9 (2) (2008): 161–169.
- Xu, H.N., Y.X. Zhang, and C.H. He. "Ultrasonically Assisted Extraction of Isoflavones from Stem of *Pueraria lobata* Ohwi and Its Mathematical Model." *Chinese Journal Chemistry Eng* 15 (6) (2007): 861—867.
- Yang, W., V.K. Ajapur, K. Krishnamurthy, H. Feng, R. Yang, and T.M. Rababah. "Extraction of Xylan from Corncob by Power Ultrasound." *International Journal of Agriculture and Biology Engineering* 2 (4) (2009): 76–83.
- Yi, Y., D. Hatzivramidis, A.S. Myerson, M. Waldo, V.G. Beylin, and J. Mustakis. "Development of a Small-Scale Automated Solubility Measurement Apparatus." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (15) (2005): 5427–5433.
- Zhang, L.J., J.F. Liu, P.P. Zhang, S.J. Yan, X.Y. He, and F. Chen. "Ionic Liquid-Based Ultrasound-Assisted Extraction of Chlorogenic Acid from *Lonicera japonica* Thunb." *Chromatographia* (2011): 1–5.

## LAMPIRAN I

### Nomenklatur simbol yang digunakan :

a b	: konstanta model logaritma
b <sub>1</sub>	: waktu yang dibutuhkan untuk mencapai paruh waktu ekstraksi tak terbatas ( $Y_{\infty} / 2$ )
c	: kecepatan suara, m s <sup>-1</sup>
c <sub>0</sub>	: konsentrasi mula-mula, kg m <sup>-3</sup>
c <sub>1</sub>	: konsentrasi kesetimbangan fase cair tahap awal (cepat), kg m <sup>-3</sup>
c <sub>2</sub>	: konsentrasi kesetimbangan fase cair tahap ke-2 (lambat), kg m <sup>-3</sup>
c <sub>e</sub>	: konsentrasi kesetimbangan total pada saat $t \rightarrow \infty$ , kg m <sup>-3</sup>
c <sub>mn</sub>	: konsentrasi rata-rata, kg m <sup>-3</sup>
c (t)	: total konsentrasi pada waktu t, kg m <sup>-3</sup>
f	: frekuensi ultrasonik, Hz
k, n	: konstanta model Page
k <sub>1</sub>	: koefisien perpindahan massa pada tahap awal,
k <sub>2</sub>	: koefisien perpindahan massa pada tahap kedua
n <sub>-OH</sub>	: jumlah gugus -OH pada tiap molekul
p <sub>c</sub>	: tekanan runtuh dari kluster
p <sub>n</sub>	: penyelesaian persamaan transendental $\tan p_n = \frac{3 p_n}{3 + \alpha p_n}$
q	: jumlah tertentu pelarut melewati extractor, kg pelarut/kg umpan terlarut
q <sub>m</sub>	: nilai q saat ekstraksi dimulai di dalam partikel
q <sub>n</sub>	: nilai q saat zat terlarut mudah diakses
t	: waktu ekstraksi, s
x <sub>0</sub> x <sub>k</sub>	: kandungan total zat terlarut awal dan konsentrasi awal yang sulit diakses zat terlarut dalam zat padat, kg terlarut/kg solut bebas
x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	: fraksi mol
x <sub>c</sub>	: banyaknya atom carbon
y <sub>r</sub>	: kelarutan zat terlarut dalam pelarut, kg solut/kg pelarut

$z_w$	: non-dimensi koordinat aksial antara cepat ekstraksi lambat
$A$	: luas area ultrasonik, $m^2$
$CED$	: densitas energi kohesif, $J m^{-3}$
$D$	: koefisien difusi efektif untuk ekstraksi konvensional, $m s^{-1}$
$D'$	: koefisien difusi efektif untuk ekstraksi ultrasonik, $m s^{-1}$
$E$	: energi molar penguapan komponen, cal
$E_o$	: energi pelarut, cal
$E_h$	: ikatan hydrogen, $cal mol^{-1}$
$F_d$	: daya tarik molar dari gugus dispersi, $cal^{0.5} cm^{1.5} mol^{-1}$
$F_p$	: daya tarik molar dari gugus polar, $cal^{0.5} cm^{1.5} mol^{-1}$
$I$	: intensitas suara, $W m^{-2}$
$I_{max}$	: intensitas suara maximum, $W m^{-2}$
$K_1$	: konstanta laju Peleg $min mg^{-1}$
$K_2$	: konstanta kapasitas Peleg $mg^{-1}$
$K_1', K_2'$	: koefisien proporsionalitas ultrasonik
$P$	: power ultrasonik, W
$P_a$	: tekanan suara maksimum
$R$	: jari-jari partikel padat, m
$T$	: temperatur, K
$T_b$	: titik didih, K
$T_{melting}$	: titik leleh, K
$T_{ref}$	: temperatur referensi, K
$V V_i V_1 V_2$	: volume molar, $m^3 mol^{-1}$
$V_A$	= volume aktif kavitas
$V_{mix}$	: volume total, $m^3$
$W$	: parameter transfer massa dalam fase padat
$Y_\infty$	: hasil paruh waktu dari ekstraksi tak terbatas, %
$Y_0$	: yield ekstraksi senyawa aktif yang terekstrak secara keseluruhan
$Y_t$	: Yield konstituen efektif dalam pelarut pada waktu t
$Z$	: transfer massa dalam fasa fluida

$\Delta E_1 \Delta E_2$	: energi molar penguapan komponen, J
$\Delta G$	: energi bebas pencampuran, $J \text{ mol}^{-1}$
$\Delta H$	: panas pencampuran, $J \text{ mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{fusion}}$	: panas pembentukan zat terlarut, J/mol
$\Delta H_v$	: panas penguapan, $J \text{ mol}^{-1}$
$\Delta S$	: perubahan entropi
$\Phi_1 \Phi_2$	: fraksi volume komponen
$\alpha$	: rasio volume pelarut terhadap partikel padatan
$\delta \delta_1 \delta_2$	: parameter kelarutan Hansen, $J^{0,5} \text{ cm}^{1,5}$
$\varphi$	: efisiensi elektro - akustik
$\lambda$	: parameter dari fungsi densitas
$\lambda_1$	: panjang gelombang, m
$\mu$	: energi barrier min untuk ekstraksi konvensional
$\mu'$	: energi barrier min untuk ekstraksi berbantu ultrasonik
$\rho$	: densitas medium cair, $\text{kg m}^{-3}$
$\gamma_1 \gamma_2$	: koefisien aktifitas zat terlarut

## LAMPIRAN II Penurunan Persamaan Crank (1975)

### Penurunan Hukum Fick's

Green (2005) berpendapat bahwa prinsip utama dari hukum pertama Fick adalah bahwa fluk partikel  $J$  (unit massa.jarak/waktu.volume) adalah proporsional dengan gradien konsentrasi  $c(r, t)$ . Aliran partikel untuk mereduksi gradien konsentrasi adalah

$$\vec{J}(r, t) = -D \nabla c(r, t) \dots\dots\dots (1)$$

Pada umumnya koefisien difusi merupakan suatu kuantitas tensor, terutama pada sistem anisotropik.

$$J_i = -[D_{ij}] \frac{\partial c}{\partial x_j} \dots\dots\dots (2)$$

Pada sistem koordinat bola, volume elemen adalah  $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$  dan korelasi antara satu titik koordinat pada sistem koordinat kartesian dan koordinat bola,  $P(x, y, z)$  dan koordinat bola  $P(r, \theta, \phi)$ ,

$$\text{dimana } z = r \cos \theta, x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi. \dots\dots\dots (3)$$

Fluk pada arah yang tepat adalah.

$$J_r = -D \frac{\partial c}{\partial r} \qquad J_\theta = -D \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \qquad J_\phi = -D \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial c}{\partial \phi} \dots\dots\dots (4)$$

Hukum kedua Fick mengungkapkan secara eksplisit mengenai ketergantungan waktu terhadap konsentrasi dalam bentuk tiga dimensi dan merupakan persamaan yang umum digunakan, hukum kedua Ficks dapat dituliskan sebagai berikut.

$$-\nabla \cdot \vec{J} = -\nabla \cdot (-D \nabla c) = D \frac{\partial^2 c(z)}{\partial z^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \dots\dots\dots (5)$$

Dengan menggunakan asumsi bahwa media adalah anisotropik, maka Barrer (1951) menuliskan persamaan (5) dalam bentuk berikut

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots\dots\dots (6)$$

Dan kemudian membuat substitusi sebagai berikut

$$\xi = \frac{x \sqrt{D}}{\sqrt{D_x}} \qquad \eta = \frac{y \sqrt{D}}{\sqrt{D_y}} \qquad \zeta = \frac{z \sqrt{D}}{\sqrt{D_z}} \dots\dots\dots (7)$$



Substitusi persamaan (7) ke dalam persamaan (6)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \zeta^2} \right) \dots\dots\dots (8)$$

Pada berbagai kasus, konstanta difusi D, tergantung pada konsentrasi media, maka persamaan (8) dapat diubah dalam bentuk berikut

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \dots\dots\dots (9)$$

Green (2005) menggambarkan divergen fluk dalam koordinat bola, merupakan hasil substitusi persamaan (4) ke dalam persamaan (9)

$$-\nabla \cdot \vec{J} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial J_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (J_\theta \sin \theta) \dots\dots\dots (10)$$

Laplace persamaan (10)

$$\nabla^2 c = \left( \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} \dots\dots\dots (11)$$

Sehingga hukum kedua Fick dalam koordinat bola sebagai berikut

$$\left( \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \dots\dots\dots (12)$$

Pada difusi bentuk partikel yang simetris, dimana  $\frac{\partial c}{\partial \varphi} = \frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} = 0 \dots\dots\dots (13)$

Persamaan (12) dapat direduksi seperti persamaan berikut

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) \dots\dots\dots (14)$$

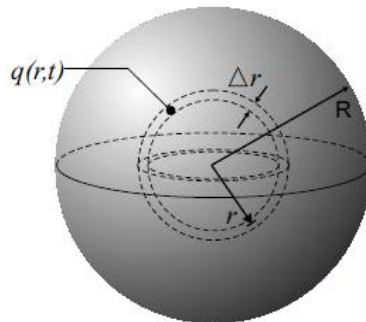
**Penurunan Model Crank (1975)**

Dobre, *et al.* (2010) menyatakan bahwa karakteristik dari model ini adalah model matematis transfer spesies padat ke cair tanpa reaksi kimia. Kondisi operasi digambarkan sebagai *batch contacting* dengan pencampuran sempurna dan pada volume cairan tertentu, partikel berpori yang berbentuk bola dan diameter sama, distribusi awal spesies yang seragam dalam fasa padat dan fluks spesies pada permukaan partikel sesuai untuk sebuah pencampuran intensif fase cair.

Haynes (2009) menyatakan konsentrasi yang terdistribusi secara radial pada partikel dengan diameter R, konsentrasi rata-rata partikel pada waktu t ditentukan berdasarkan ketebalan kulit bola R pada jarak  $r < R$  dari pusat partikel dengan konsentrasi  $q(r, t)$  seperti yang diilustrasikan pada gambar 1. Volume dari kulit diberikan dengan persamaan  $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$ . Oleh karena itu, massa zat terlarut dalam kulit adalah  $\Delta m = q(r, t) = q(r, t) 4\pi r^2 \Delta r$  dan konsentrasi rata-rata dalam partikel pada waktu t adalah

$$\bar{q}(t) = \frac{m}{V} = \frac{\lim_{\Delta m \rightarrow 0} \sum \Delta m}{\lim_{\Delta m \rightarrow 0} \sum \Delta V} = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\sum q(r, t) 4\pi r^2 \Delta r}{\sum 4\pi r^2 \Delta r} = \frac{\int_0^R q(r, t) 4\pi r^2 dr}{\int_0^R 4\pi r^2 dr} \dots\dots\dots (15)$$

$$= \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r, t) dr$$



Gambar 1. Kulit partikel dengan ketebalan  $\Delta r$  dari pusat partikel (Haynes 2009)

Haynes (2009) menyatakan bahwa pada saat cairan teraduk sempurna, maka konsentrasi (zat) terlarut dalam cairan adalah seragam dan hanya tergantung pada waktu. Perpindahan dari total massa (zat) terlarut pada permukaan partikel per unit waktu adalah

$$4\pi R^2 D \left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} \right|_{r=R} \dots\dots\dots (16)$$

Asumsi tersebut adalah sama dengan kecepatan perpindahan massa total dari senyawa yang terdifusi pada partikel.

$$V \left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} \right|_{r=R} \dots\dots\dots (17)$$

Berdasarkan pada deskripsi tersebut maka Crank (1975) menyusun kondisi batas dan kondisi awal sebagai berikut.

Pada konsentrasi awal cairan adalah  $C_0$  dan partikel adalah nol, maka persamaan (14) dapat diselesaikan sebagai berikut

$$\frac{\partial[r C(r, t)]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[r C(r, t)]}{\partial r^2} \quad 0 < r < R, t > 0 \dots\dots\dots (18)$$

$$C(r, 0) = 0 \quad 0 < r < R \dots\dots\dots (19)$$

$$C(R, 0) = C_0 \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{V}{4\pi R^2} \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} \Big|_{r=R} = -D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad t > 0 \dots\dots\dots (21)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \dots\dots\dots (22)$$

Laplace transform digunakan untuk memperoleh penyelesaian persamaan (18) sebagai kondisi awal dan persamaan (19–22) sebagai kondisi batas.

$$L\{f(t)\} = F(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad t > 0 \dots\dots\dots (23)$$

Tranformasi Laplace persamaan (18) dituliskan dalam bentuk  $\hat{C}(r, s) = L\{C(r, t)\}$ , maka diperoleh persamaan sebagai berikut

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \hat{C}) - p^2 (r \hat{C}) = 0 \quad 0 < r < R, p^2 = \frac{s}{D} \dots\dots\dots (24)$$

Penyelesaian untuk persamaan (24) sebagai berikut

$$r \hat{C} = A e^{pr} + B e^{-pr} \dots\dots\dots (25)$$

Berdasarkan pada kondisi batas

$$\frac{V}{4\pi R^2} (s \hat{C} - C_0) + D \frac{\partial}{\partial r} \hat{C} = 0 \quad r = R \dots\dots\dots (26)$$

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \dots\dots\dots (27)$$

Pada  $r = 0$ , persamaan (27) menyatakan bahwa nilai  $\hat{C}$  adalah tertentu, persamaan (24) menjadi  $r \hat{C} = 0 = A + B$  sehingga  $A = -B$  dan

$$r \hat{C} = A (e^{pr} - e^{-pr}) \dots\dots\dots (28)$$

diferensiasi kedua sisi dari persamaan (28)

$$\hat{C} + r \frac{\partial \hat{C}}{\partial r} = p A (e^{pr} + e^{-pr}) \dots\dots\dots (29)$$

susun ulang persamaan (29) dengan menggunakan persamaan (28) untuk dapat mensubstitusikan  $\hat{C}$  maka diperoleh persamaan berikut

$$r \frac{\partial \hat{C}}{\partial r} = A \left[ p(e^{pr} + e^{-pr}) - \frac{1}{r}(e^{pr} - e^{-pr}) \right] \dots\dots\dots (30)$$

$\alpha$  melambangkan rasio dari volume cairan V dan volume partikel

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi R^3} \dots\dots\dots (31)$$

dengan menggunakan persamaan (31) dan mengkalikan persamaan (26) dengan R/D, kemudian substitusikan hasilnya pada persamaan (30), akan menggambarkan kondisi batas  $r = R$

$$A = \frac{\alpha C_0}{D} \frac{R^3}{3 p R (e^{pr} + e^{-pr}) + (\alpha p^2 R^2 - 3)(e^{pr} - e^{-pr})} \dots\dots\dots (32)$$

dengan menggunakan persamaan (32) guna mensubstitusikan A, maka persamaan (28) berubah menjadi persamaan berikut

$$r \hat{C} = \frac{\alpha C_0 R^3}{D} \frac{e^{pr} - e^{-pr}}{3 p R (e^{pr} + e^{-pr}) + (\alpha p^2 R^2 - 3)(e^{pr} - e^{-pr})} \dots\dots\dots (33)$$

Laplace transform  $F(s) = L\{f(t)\}$  tidak ditemukan pada tabel, sehingga digunakan teori inversi Laplace transform  $F(s) = L^{-1}\{f(t)\}$

$$f(t) = L^{-1}\{F(s)\} = \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{-st} F(s) ds \dots\dots\dots (34)$$

dimana s menjadi kompleks dan  $\gamma$  cukup besar untuk semua singularitas dari F(s) dengan rentang  $(\gamma-i\infty, \gamma+i\infty)$ . Inversi Laplace transform dari persamaan (33),

$$rC(r,t) = \frac{\alpha C_0 R^3}{D} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} f(s) ds \dots\dots\dots (35)$$

dimana integrand,

$$f(s) = \frac{e^{st} \left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right)}{3R\sqrt{s/D} \left( e^{r\sqrt{s/D}} + e^{-r\sqrt{s/D}} \right) + \left( \alpha R^2 s/D - 3 \right) \left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right)} \dots\dots\dots (36)$$

meskipun tampak adanya akar kuadrat s, tetapi tidak terdapat cabang singularitas pada integrand. Hal ini diverifikasi dengan penulisan integrand sebagai fungsi sinh dan cosh dengan menggunakan ekspansi seri Taylor dari fungsi sinh dan cosh, dengan cara menghilangkan akar kuadrat s pada pembilang dan penyebut

$$f(s) = \frac{e^{st} \sinh \left( R \sqrt{\frac{s}{D}} \right)}{3R\sqrt{\frac{s}{D}} \cosh \left( R \sqrt{\frac{s}{D}} \right) + \left( \alpha R^2 \frac{s}{D} - 3 \right) \sinh \left( R \sqrt{\frac{s}{D}} \right)} \dots\dots\dots (37)$$

$$= \frac{e^{st} \left[ r + \frac{R^3 s}{3! D} + \frac{R^5 \left( \frac{s}{D} \right)^2}{5!} + \dots \right]}{3 \left[ R + \frac{R^3 s}{2! D} + \frac{R^5 \left( \frac{s}{D} \right)^2}{4!} + \dots \right] + \left( \alpha R^2 \frac{s}{D} - 3 \right) \left[ R + \frac{R^3 s}{3! D} + \frac{R^5 \left( \frac{s}{D} \right)^2}{5!} + \dots \right]}$$

Integrand dapat ditentukan untuk persamaan apa saja kecuali pada pola dimana pembilang adalah 0, sehingga persamaan (36) mempunyai singularitas dimana

$$3R\sqrt{s/D} \left( e^{r\sqrt{s/D}} + e^{-r\sqrt{s/D}} \right) + \left( \alpha R^2 s/D - 3 \right) \left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right) = 0 \dots\dots\dots (38)$$

$$\Rightarrow \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}} = \frac{3z}{3 - \alpha z^2} \qquad z = R\sqrt{\frac{s}{D}} \dots\dots\dots (39)$$

sebelum menemukan residu, maka bentuk  $z = x + iy$ ,  $x, y \in \mathbb{R}$  akan ditetapkan terlebih dahulu dimana singularitas terjadi.

apabila z adalah real ( $z = x$ ,  $x \in \mathbb{R}$ ) maka persamaan (39) menjadi

$$\tanh x = \frac{3x}{3 - \alpha x^2} \dots\dots\dots (40)$$

dimana mempunyai akar tunggal pada  $x = 0$

apabila z adalah imagnair ( $z = iy$ ,  $y \in \mathbb{R}$ ) maka persamaan (39) menjadi

$$\tan y = \frac{3y}{3 - \alpha y^2} \dots\dots\dots (41)$$

penyelesaian pada  $y = 0$ . Diferensiasi sisi kanan akan diperoleh

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{3y}{3 + \alpha y^2} \right) = 3 \frac{3 - \alpha y^2}{(3 + \alpha y^2)^2} \begin{cases} > 0, & 0 \leq y \leq \sqrt{3/\alpha} \\ = 0, & y = \sqrt{3/\alpha} \\ < 0, & y > \sqrt{3/\alpha} \end{cases} \dots\dots\dots (42)$$

sehingga sisi kanan dari persamaan (41) bernilai maksimum pada  $y = \sqrt{3/\alpha}$  dan mendekati nol diatas  $y \rightarrow +\infty$ . Persamaan akar non negatif yang terbentuk adalah

$$\tan p_n = \frac{3 p_n}{3 - \alpha p_n^2} \qquad y = p_n, n = 0, 1, 2 \dots\dots\dots (43)$$

apabila  $z$  adalah komplek ( $z = x + iy, x, y \in \mathbb{R}$ ) maka persamaan (39) menjadi

$$\frac{e^{x+iy} - e^{-x-iy}}{e^{x+iy} + e^{-x-iy}} = \frac{3(x + iy)}{3 - \alpha(x + iy)^2} \dots\dots\dots (44)$$

untuk memastikan apakah ada akar kompleks, kemudian ditetapkan  $z_1 = a_1 + ib_1$  dan  $z_2 = a_2 + ib_2$  dimana

$$z_1 = \frac{e^{x+iy} - e^{-x-iy}}{e^{x+iy} + e^{-x-iy}} \quad z_2 = \frac{3(x + iy)}{3 - \alpha(x + iy)^2} \dots\dots\dots (45)$$

untuk  $z_1 = z_2$

$$\begin{aligned} |z_1 - z_2| &= |(a_1 + ib_1) - (a_2 + ib_2)|^2 = |(a_1 - a_2) + i(b_1 - b_2)|^2 \\ &= (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 = 0 \end{aligned} \dots\dots\dots (46)$$

dimana

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{\sinh(x) \cosh(x)}{\cosh^2(x) \cos^2(y) + \sinh^2(x) \sin^2(y)} & a_2 &= \frac{3[x(3 - \alpha x^2 + \alpha y^2) - 2\alpha xy^2]}{(3 - \alpha x^2 + \alpha y^2)^2 + (2\alpha xy)^2} \\ b_1 &= \frac{\sin(y) \cos(y)}{\cosh^2(x) \cos^2(y) + \sinh^2(x) \sin^2(y)} & b_2 &= \frac{3[y(3 - \alpha x^2 + \alpha y^2) - 2\alpha x^2 y]}{(3 - \alpha x^2 + \alpha y^2)^2 + (2\alpha xy)^2} \dots (47) \end{aligned}$$

Untuk  $z = iy$ , dimana singularitas integran berada pada  $s_n$  yang sesuai dengan akar  $p_n$  positif,  $n = 1, 2, 3, \dots$  Persamaan (43) menyatakan integran pada persamaan (46)

dimana  $f(s) = P(s) / Q(s)$

$$P(s) = e^{st} \left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right) \dots\dots\dots (48)$$

$$Q(s) = 3R \sqrt{s/D} \left( e^{R\sqrt{s/D}} + e^{-R\sqrt{s/D}} \right) + (\alpha R^2 s/D - 3) \left( e^{R\sqrt{s/D}} - e^{-R\sqrt{s/D}} \right) \dots\dots\dots (49)$$

dimana

$$Q'(s) = \frac{R^2}{2D} \left\{ \alpha R \sqrt{\frac{s}{D}} \left( e^{R\sqrt{s/D}} + e^{-R\sqrt{s/D}} \right) + (3+2\alpha) \left( e^{R\sqrt{s/D}} - e^{-R\sqrt{s/D}} \right) \right\} \dots\dots\dots (50)$$

persamaan (38)  $z = R\sqrt{s/D} = iy$ . Sehingga  $s = -D y^2/R^2$  dan  $r\sqrt{s/D} = iy r/R$

$$P(s) = i 2 \sin \frac{r}{R} y \exp \left( -\frac{D y^2}{R^2} t \right) \text{ dan } Q'(s) = i \frac{R^2}{D} \left\{ \alpha y \cos y + (3+2\alpha) \sin y \right\} \dots\dots\dots (51)$$

dengan menggunakan persamaan (43) berbentuk  $\sin p_n = 3 p_n / (3 + \alpha p_n^2) \cos p_n$  dimana  $y = p_n$ , maka residu adalah

$$c_{-1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P(S_n)}{Q'(S_n)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P(p_n)}{Q'(p_n)} = \frac{2D}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha p_n^2 + 3) \sin \frac{r}{R} p_n}{p_n (\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9) \cos p_n} \exp \left( -\frac{D p_n^2}{R^2} t \right) \dots\dots\dots (52)$$

Untuk menentukan residu pada  $p_0 = 0$  ( $s = 0$ ), dengan integrand pada persamaan (85) dengan  $f(s) = P(s) / Q(s)$  dimana

$$P(s) = e^{st} \dots\dots\dots (53)$$

$$Q(s) = \frac{3R \sqrt{s/D} \left( e^{R\sqrt{s/D}} + e^{-R\sqrt{s/D}} \right) + \left( \alpha R^2 s/D - 3 \right) \left( e^{R\sqrt{s/D}} - e^{-R\sqrt{s/D}} \right)}{\left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right)} \dots\dots\dots (54)$$

Sehingga pada  $P(0) = 1$

$$Q'(s) = \frac{R^2}{2D} \left\{ \alpha R \sqrt{\frac{s}{D}} \left( e^{R\sqrt{s/D}} + e^{-R\sqrt{s/D}} \right) + (3+2\alpha) \left( e^{R\sqrt{s/D}} - e^{-R\sqrt{s/D}} \right) \right\} \times \frac{\left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right)}{\left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right)^2} - \left\{ 3R \sqrt{\frac{s}{D}} \left( e^{R\sqrt{s/D}} + e^{-R\sqrt{s/D}} \right) + \left( \alpha \frac{s}{D} R - 3 \right) \left( e^{R\sqrt{s/D}} - e^{-R\sqrt{s/D}} \right) \right\} \times \frac{r}{2\sqrt{sD}} \frac{\left( e^{r\sqrt{s/D}} + e^{-r\sqrt{s/D}} \right)}{\left( e^{r\sqrt{s/D}} - e^{-r\sqrt{s/D}} \right)^2} \dots\dots\dots (55)$$

Apabila  $y = p_0 = 0$  pada saat  $s = 0$ , persamaan (55) menjadi

$$Q'(s) = \left(\frac{R^2}{2D}\right) \frac{(3+2\alpha)\sin y + \alpha y \cos y}{\sin(yr/R)} - \left(\frac{rR\alpha}{2D}\right) \frac{y \sin y \cos(yr/R)}{\sin^2(yr/R)} + \left(\frac{3rR}{2D}\right) \frac{|y \cos y - \sin y| \cos(yr/R)}{y \sin^2(yr/R)} \dots (56)$$

Penggunaan aturan L'Hospital

$$Q'(s) = \lim_{y \rightarrow 0} \left\{ \frac{|y \cos y - \sin y| \cos(yr/R)}{y \sin^2(yr/R)} \right\}$$

$$Q'(s) \stackrel{LH}{=} \lim_{y \rightarrow 0} \left\{ \frac{-y \sin y \cos(yr/R) - (r/R)y \cos y \sin(yr/R) + (r/R)\sin y \sin(yr/R)}{\sin^2(yr/R) + 2(r/R)\sin(yr/R)\cos(yr/R)} \right\}$$

$$Q'(s) \stackrel{LH}{=} \lim_{y \rightarrow 0} \left\{ \frac{\begin{aligned} & -\sin y \cos(yr/R) - y \cos y \sin(yr/R) + 2(r/R)y \sin y \sin(yr/R) \\ & 4(r/R)\sin(yr/R)\cos(yr/R) + 2(r^2/R^2)y[\cos^2(yr/R) - \sin^2(yr/R)] \\ & - (r^2/R^2)y \cos y \cos(yr/R) + 2(r^2/R^2)\sin y \cos(yr/R) \end{aligned}}{4(r/R)\sin(yr/R)\cos(yr/R) + 2(r^2/R^2)y[\cos^2(yr/R) - \sin^2(yr/R)]} \right\}$$

$$Q'(s) = \lim_{y \rightarrow 0} \left\{ \frac{\begin{aligned} & -(\sin y/y)\cos(yr/R) - y \cos y \cos(yr/R) + 2(r/R)y \sin y \sin(yr/R) \\ & 4(r^2/R^2)\frac{\sin(yr/R)}{(yr/R)} \cos(yr/R) + 2(r^2/R^2)[\cos^2(yr/R) - \sin^2(yr/R)] \\ & - (r^2/R^2)y \cos y \cos(yr/R) + 2(r^2/R^2)(\sin y/y)\cos(yr/R) \end{aligned}}{4(r^2/R^2)\frac{\sin(yr/R)}{(yr/R)} \cos(yr/R) + 2(r^2/R^2)[\cos^2(yr/R) - \sin^2(yr/R)]} \right\} = -\frac{R^2}{3r^2}$$

..... (57)

Substitusi hasil persamaan (57) kedalam persamaan (56)

$$c_{-1} = \frac{P(0)}{Q'(0)} = \frac{1}{\left(\frac{3R^3[1+\alpha]}{2Dr}\right)\left(\frac{3R^3\alpha}{2Dr}\right)\left(\frac{3rR^3}{2D}\right)\left(\frac{R^2}{3r^2}\right)} = \frac{Dr}{R^3[1+\alpha]} \dots (58)$$

Oleh karena itu, menggantikan integral dalam Persamaan (35) dengan  $2\pi i$  kali jumlah residu yang diberikan dalam Persamaan (52) dan (58),

$$rC(r,t) = \frac{C_0 R^3 \alpha}{D} \left\{ \frac{Dr}{R^3[1+\alpha]} + \frac{2D}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha p_n^2 + 3)\sin\left(\frac{p_n r}{R}\right)}{p_n(\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9)\cos p_n} e^{\frac{-D p_n^2}{R^2} t} \right\} \dots (59)$$

membagi Persamaan (59) melalui  $r <> 0$ , sehingga diperoleh penyelesaian untuk persamaan (18)



$$C(r,t) = \frac{\alpha C_0}{1+\alpha} + \frac{2\alpha C_0 R}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha p_n^2 + 3) \sin\left(\frac{p_n r}{R}\right)}{p_n (\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9) \cos p_n} \exp\left(\frac{-D p_n^2}{R^2} t\right) \dots\dots\dots (60)$$

dengan batasan  $r \rightarrow 0$ , persamaan (60) menjadi

$$C(r,0) = \lim_{r \rightarrow 0} C(r,t)$$

$$C(r,0) = \frac{\alpha C_0}{1+\alpha} + \lim_{r \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(p_n r/R)}{(p_n r/R)} \frac{2\alpha C_0 (\alpha p_n^2 + 3)}{(\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9) \cos p_n} \exp\left(\frac{-D p_n^2}{R^2} t\right)$$

$$C(r,0) = \frac{\alpha C_0}{1+\alpha} \left[ 1 + \lim_{r \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+\alpha)(\alpha p_n^2 + 3)}{(\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9) \cos p_n} \exp\left(\frac{-D p_n^2}{R^2} t\right) \right] \dots\dots\dots (61)$$

dengan persamaan (60) dan konsentrasi rata-rata dalam partikel padatan porous persamaan (15) pada waktu t.

$$C_t = \frac{\alpha C_0}{1+\alpha} + \frac{6\alpha C_0}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha p_n^2 + 3) \exp\left(\frac{-D p_n^2}{R^2} t\right)}{p_n (\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9) \cos p_n} I_n \dots\dots\dots (62)$$

dimana

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^R r \sin \frac{p_n r}{R} dr = -\frac{R}{p_n} \left[ r \cos \frac{p_n r}{R} \right]_0^R + \frac{R}{p_n} \int_0^R r \cos \frac{p_n r}{R} dr \\ &= \frac{R^2}{p_n} \cos p_n + \frac{R^2}{p_n} \sin p_n \end{aligned} \dots\dots\dots (63)$$

Substitusi persamaan (53) ke dalam persamaan (63)

$$I_n = -R^2 \frac{\alpha p_n}{\alpha p_n^2 + 3} \cos p_n \dots\dots\dots (64)$$

Substitusi  $I_n$  dalam persamaan (62), sehingga konsentrasi rata-rata dalam partikel padatan porous adalah sebagai berikut.

$$C_t = \frac{\alpha C_0}{1+\alpha} - C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha^2}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left(\frac{-D p_n^2}{R^2} t\right) \dots\dots\dots (65)$$

dengan batasan  $t \rightarrow \infty$ , persamaan (114) menjadi

$$C_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} C_t = \frac{\alpha C_0}{1+\alpha} \dots\dots\dots (66)$$

Hal ini konsisten dengan kondisi fisik. Pada mulanya ( $t = 0$ ), massa zat terlarut dalam larutan adalah  $V C_0$  dan tidak ada zat terlarut dalam partikel ( $C_0^* = 0$ ). Oleh

karena itu, pada kesetimbangan ( $t \rightarrow \infty$ ), konsentrasi terdistribusi secara seragam dalam sistem diberikan oleh total massa zat terlarut dalam system,  $V C_0$ , dibagi total volume

$$C_\infty = \frac{V C_0}{V + \frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{\alpha C_0}{\alpha + 1} \qquad \alpha = \frac{3V}{4\pi R^3} \dots\dots\dots (67)$$

persamaan (65) dibagi dengan  $C_\infty$  akan diperoleh persamaan yang modelkan oleh Crank (1975).

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3 C_t}{\frac{4}{3} \pi R^3 C_\infty} = \frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{\alpha^2 p_n^2 + 9\alpha + 9} \exp\left(-\frac{D p_n^2 t}{R^2}\right) \dots\dots\dots (68)$$

akar non negatif non zero

$$\tan p_n = \frac{3 p_n}{3 + (1/\Lambda - 1) p_n^2} \qquad \Lambda = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0} \dots\dots\dots (69)$$

Dengan menggunakan hasil dari persamaan (66) untuk persamaan (69)

$$\Lambda = \frac{C_0 - C_\infty}{C_0} = \frac{C_0 - \frac{\alpha C_0}{1 + \alpha}}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} \qquad \alpha = \frac{1 - \Lambda}{\Lambda} \dots\dots\dots (70)$$

Mengalikan persamaan (67) dengan volume bola, total penyerapan zat terlarut di dalam bola pada kesetimbangan adalah

$$m_\infty = \frac{4}{3} \pi R^3 C_\infty = \frac{V C_0}{\alpha + 1} \dots\dots\dots (71)$$

### LAMPIRAN III Genetic algorithm

Genetic Algorithm (GA) merupakan suatu metode untuk menyelesaikan masalah optimasi berdasarkan prinsip bertahan dalam evolusi. Hal ini dapat dilakukan dengan menciptakan sebuah populasi yang terdiri dari individu-individu dimana setiap individu mempresentasikan kromosom seperti yang terdapat pada DNA manusia. Individu-individu dalam populasi tersebut, kemudian berevolusi. GA juga merupakan salah satu teknik pencari secara acak yang sangat strategis, dimana dapat bertahan untuk menemukan penyelesaian yang optimal atau mendekati optimal pada persamaan non-linier yang kompleks.

Dalam perhitungan untuk menentukan optimasi dengan GA dapat digunakan software MATLAB. Genetic Algorithm menggunakan dan memanipulasi populasi untuk memperoleh kondisi optimum. Setiap langkah GA menyeleksi secara acak dari populasi yang ada untuk menentukan yang akan menjadi parent dan menggunakannya untuk menghasilkan *children* generasi berikutnya. Pada setiap generasi, kecocokan *parent* atau individu dalam populasi dievaluasi. Beberapa individu yang dipilih dari populasi mereka berdasarkan dari kecocokan mereka dalam fungsi fitness, dan diubah (direkomendasikan dan mungkin bermutasi secara acak) untuk membentuk suatu populasi baru. Populasi baru itu kemudian digunakan untuk iterasi selanjutnya dalam algoritma. Biasanya, algoritma akan berhenti ketika jumlah maksimum dari generasi telah dihasilkan atau tingkat kecocokan yang telah ditentukan telah terpenuhi untuk populasi tersebut. Langkah utama untuk menciptakan generasi berikutnya dari populasi adalah:

a. Seleksi.

Pemilihan individu (*parent*) yang menghasilkan populasi di generasi berikutnya

b. *Crossover*.

Kombinasi dua *parent* hingga membentuk populasi generasi berikutnya. Fraksi *crossover* diatur antara 0 dan 1. *Crossover* fraksi 1 berarti bahwa semua

children selain individu *elite*, sedangkan *crossover* fraksi 1 berarti bahwa semua *children* adalah mutasi.

c. Mutasi.

Penerapan perubahan pada *parent* untuk membentuk anak. Jumlah mutasi dari algoritma yang ditambahkan pada *parent* untuk setiap generasi dapat dikontrol dengan skala dan penyusutan.

- Skala adalah parameter yang menentukan standard deviasi pada generasi pertama. Jika jangkauan inisial pada vektor  $v$ , maka akan memberikan skala  $(v(2) - v(1))$ .
- Penyusutan merupakan parameter yang mengontrol generasi selanjutnya.

Tahapan-tahapan GA untuk menentukan titik optimasi :

1. Pembentukan populasi secara acak.
2. Pembentukan populasi atau generasi yang baru. Dalam rangka membuat populasi baru, tahapan yang harus dijalankan dan diulang untuk mendapatkan hasil yang konvergen.
  - Pemberian skor pada setiap kromosom dalam populasi berdasarkan nilai fitness. Fitness merupakan kualitas kromosom yang membentuk populasi.
  - Pemberian skala diantara nilai fitness.  
Seleksi menggunakan nilai skala *fitness* untuk memilih *parent* pada generasi selanjutnya. Selisih antara skala mempengaruhi *performance* dari GA. Jika skala terlalu luas, maka individu dengan skala tertinggi akan mereproduksi secara cepat, pengambil-alihan populasi juga terjadi secara cepat, sehingga mencegah GA untuk mencari pada daerah yang lain pada penyelesaian. Sebaliknya bila skalanya terlalu kecil, semua individu rata-rata mengalami kemajuan yang lambat, dimana skor terendah mempunyai nilai skala tertinggi.
  - Pemilihan parent berdasarkan nilai fitness.  
Pemilihan *parent* berdasar pada nilai skala. Individu dapat dipilih lebih dari sekali sebagai *parent*. Kemungkinan pemilihan tertinggi adalah pada individu dengan skala tertinggi.

- Pembentukan individu (*children*) dari parent secara mutasi atau *crossover*. Pemilihan reproduksi akan mempengaruhi pembuatan *children* pada GA dalam generasi berikutnya berdasarkan parent yang telah dipilih. *Elite count* (Ecount) menunjukkan jumlah individu dengan nilai *fitness* terbaik, sehingga dapat bertahan pada generasi berikutnya.
  - Penukaran tempat populasi dengan *children* untuk generasi selanjutnya. Setelah *children* yang baru didapatkan, maka populasi dipindah tempatkan dengan *children*, sehingga membentuk generasi selanjutnya.
3. Penghentian algoritma apabila kriteria telah terpenuhi.
- Generasi : algoritma berhenti ketika generasi mencapai nilai maksimum ( $Gen_{max}$ ).
  - Batas fitness : algoritma berhenti ketika fungsi fitness pada populasi mempunyai point yang terbaik hampir atau sama dengan batas fitness.
  - Batas waktu : algoritma akan berhenti ketika batas waktu telah tercapai.
  - Batas generasi : algoritma berhenti, ketika tidak terjadi peningkatan pada fungsi objective secara berurutan.
  - Batas waktu : algoritma berhenti ketika tidak terjadi peningkatan fungsi selama interval waktu tertentu.
4. *Children* tertinggi dihasilkan sebagai vektor optimal.

## LAMPIRAN IV Program Model Proses Ekstraksi Ultrasonik

### Main Program

```
clear
clc
clear all
close all
global Yt uil eol t1 rho

% % experiment data

Yt=[3.16 3.05 3.29 3.19 3.23 3.40 3.37 3.41 3.40 3.28 3.44 3.32
3.39 3.39 3.39 3.38 3.32 3.36 3.36 3.34 3.35 3.40 3.36 3.34 2.19
2.23 2.64 2.54 2.89 2.92 2.99 3.06 3.02 2.97 3.12 3.07 3.02 3.09
3.04 3.13 3.07 3.03 3.04 3.07 3.14 3.02 3.03 3.05 1.31 1.20 1.20
1.37 1.39 1.31 2.07 1.95 2.24 2.19 2.34 2.33 2.32 2.33 2.32 2.34
2.33 2.33 2.33 2.37 2.32 2.35 2.33 2.33 3.34 3.31 3.30 3.33 3.44
3.32 3.33 3.29 3.26 3.25 3.34 3.40 3.43 3.35 3.12 3.07 3.23 3.23
3.11 3.25 3.04 3.14 2.74 2.83 2.34 2.33 2.47 2.53 2.58 2.54];
t1=[11 11 22 22 33 33 44 44 55 55 66 66 77 77 88 88 99 99 110 110
121 121 132 132 11 11 22 22 33 33 44 44 55 55 66 66 77 77 88 88 99
99 110 110 121 121 132 132 11 11 22 22 33 33 44 44 55 55 66 66 77
77 88 88 99 99 110 110 121 121 132 132 66 66 66 66 66 66 66 66
66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66];
uil=[0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.2 0.2 0.4 0.4 0.6 0.6 0.8
0.8 1 1 0.2 0.2 0.4 0.4 0.6 0.6 0.8 0.8 1 1 0.2 0.2 0.4 0.4 0.6
0.6 0.8 0.8 1 1];
eol=[14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58
14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58
14.58 14.58 14.58 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48
12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48
12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17
11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17
11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 14.58 14.58 14.58 14.58
14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48
12.48 12.48 12.48 12.48 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17];
Yt=[22.38 21.7355 22.41 22.28 23.0155 22.39 23.024 22.93 22.885
23.2 23.6 23.04 23.45 23.1 23.42 23.19 23.4 23.313 23.26 23.35
23.38 23.321 23.49 23.19 16.044 15.88 17.29 16.01 16.7443 16.774
17.29 17.086 17.44 17.756 17.98 17.94 18.06 17.76 17.75 18.18
17.68 18.098 17.83 17.76 18.02 17.974 18.01 17.82 13.49 12.73
12.61 14.842 13.88 13.83 14.34 13.57 14.95 13.82 14.79 14.25 14.48
14.545 14.5474 14.587 14.59 14.41 14.6 14.3846 14.46 14.6 14.34
14.67 23.71 22.024 22.7 22.53 23.13 22.55 22.72 22.68 22.73 22.54
17.53 18.2 17.86 18.06 17.98 17.94 17.75 18.141 17.76 18.1 14.25
15.018 14.844 14.71 14.79 14.25 14.2 15.1 14.75 14.41];
rho=[0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791
0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791
0.791 0.791 0.791 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788
```

```

0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788
0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786
0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786
0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.791 0.791 0.791 0.791
0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788
0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786
0.786 0.786 0.786 0.786];

```

```

PopulationSize=20;
CrossOver=0.8;
Generation=500;
Mutation=0.8;
nvars=6;
options = gaoptimset('PopulationType','doubleVector',...
'PopulationSize',PopulationSize,...
'EliteCount',2,'CrossoverFraction',CrossOver,...
'MigrationDirection','forward','MigrationInterval',20,'MigrationFr
action',0.8,...
'Generations',Generation,'TimeLimit',Inf,'FitnessLimit',-
Inf,'StallGenLimit',20,'StallTimeLimit',1000,...
'InitialPopulation',[3.4634 1.0808 2.1897 0.0080 5.10e-009
0.1431e-
012],'InitialScores',1,'CreationFcn',@gacreationlinearfeasible,...
'FitnessScalingFcn',@fitscalingrank,'SelectionFcn',@selectionstoch
unif,...
'CrossoverFcn',@crossoverscattered,'MutationFcn',{@mutationadaptfe
asible,Mutation},...
'HybridFcn',[],'Vectorize','off','TolFun',1e-16,...
'Display','iter','OutputFcns',[],'PlotFcn',{@gaplotbestf
@gaplotbestindiv @gaplotdistance @gaplotexpectation @
gaplotrange});
[v]=ga(@ultrasonik,nvars,[],[],[],[],[3.45 0 0 8e-3 0 0],[9 4 3.1
5 1e-6 1e-6],[],options)

```

## Sub Program

```

function y=ultrasonik(v)
global Yt ui1 eo1 t1 rho
ss=0;
for i1=1:length(Yt)
    ui(1,i1)=ui1(1,i1)*300/(.3*.32);
eo(1,i1)=(eo1(1,i1)^2)*25/1000;
t(1,i1)=t1(1,i1)/60;
alpha(1,i1)=0.5264/(rho(1,i1)*Yt(1,i1)/(v(1)-Yt(1,i1)));
%alpha(1,i1)=0.5264*25/ms(1,i1);
r=0.0005;
eq2=0;
i(1,i1)=1;
eq1=1;
while eq1>1e-4

init=i(1,i1)*pi+atan((3*i(1,i1)*pi)/(3+alpha(1,i1)*(pi*i(1,i1))^2
));
pn1=fzero(@(pn1) (3*pn1/(3-(alpha(1,i1)*pn1^2)))-
(tan(pn1))),init);
pn(i(1,i1),i1)=pn1;

```

```

eq1=(6*alpha(1,i1)*(alpha(1,i1)+1)/(alpha(1,i1)^2*pn(i(1,i1),i1)^2
+9*alpha(1,i1)+9))*exp(-
1*(v(5)+v(6)*ui(1,i1)^0.594)*pn(i(1,i1),i1)^2*t(1,i1)/r^2);
    eq(i(1,i1),i1)=eq1;
    eq2=eq2+eq(i(1,i1),i1);
    i(1,i1)=i(1,i1)+1;
end
eq3(1,i1)=eq2;
i(1,i1)=i(1,i1)-1;
    y=sum((Yt(1,i1)-(v(1)*(1-exp(v(2)*(v(3)-v(4)*ui(1,i1)^0.594-
eo(1,i1))))*(1-eq3(1,i1))))).^2);
ss=ss+y;
end
y=ss;

```

## Evaluasi Program

```

clc
clear

Yt=[22.38 21.7355 22.41 22.28 23.0155 22.39 23.024 22.93 22.885
23.2 23.6 23.04 23.45 23.1 23.42 23.19 23.4 23.313 23.26 23.35
23.38 23.321 23.49 23.19 16.044 15.88 17.29 16.01 16.7443 16.774
17.29 17.086 17.44 17.756 17.98 17.94 18.06 17.76 17.75 18.18
17.68 18.098 17.83 17.76 18.02 17.974 18.01 17.82 13.49 12.73
12.61 14.842 13.88 13.83 14.34 13.57 14.95 13.82 14.79 14.25 14.48
14.545 14.5474 14.587 14.59 14.41 14.6 14.3846 14.46 14.6 14.34
14.67 23.71 22.024 22.7 22.53 23.13 22.55 22.72 22.68 22.73 22.54
17.53 18.2 17.86 18.06 17.98 17.94 17.75 18.141 17.76 18.1 14.25
15.018 14.844 14.71 14.79 14.25 14.2 15.1 14.75 14.41];

% Yt=[3.16 3.05 3.29 3.19 3.23 3.40 3.37 3.41 3.40 3.28 3.44 3.32
3.39 3.39 3.39 3.38 3.32 3.36 3.36 3.34 3.35 3.40 3.36 3.34 2.19
2.23 2.44 2.54 2.89 2.92 2.99 3.06 3.02 2.97 3.12 3.02 3.02 3.09
3.04 3.13 3.07 3.03 3.04 3.07 3.14 3.02 3.03 3.05 1.31 1.20 1.20
1.37 1.39 1.31 2.07 1.95 2.24 2.19 2.34 2.33 2.32 2.33 2.32 2.34
2.33 2.33 2.33 2.37 2.32 2.35 2.33 2.33 3.34 3.31 3.30 3.33 3.44
3.32 3.33 3.29 3.26 3.25 3.34 3.40 3.43 3.35 3.12 3.07 3.23 3.23
3.11 3.25 3.04 2.94 2.74 2.83 2.34 2.33 2.47 2.53 2.58 2.54];
p1=[0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6
0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.6 0.2 0.2 0.4 0.4 0.6 0.6 0.8
0.8 1 1 0.2 0.2 0.4 0.4 0.6 0.6 0.8 0.8 1 1 0.2 0.2 0.4 0.4 0.6
0.6 0.8 0.8 1 1];
eo1=[14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58
14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 14.58
14.58 14.58 14.58 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48
12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48
12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17
11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 14.58 14.58 14.58
14.58 14.58 14.58 14.58 14.58 12.48 12.48 12.48 12.48 12.48

```



```

12.48 12.48 12.48 12.48 12.48 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17 11.17
11.17 11.17 11.17 11.17];
rho=[0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791
0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791
0.791 0.791 0.791 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788
0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788
0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786
0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786
0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.791 0.791 0.791 0.791
0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.791 0.788 0.788 0.788 0.788 0.788
0.788 0.788 0.788 0.788 0.788 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786 0.786
0.786 0.786 0.786 0.786];
t1=[11 11 22 22 33 33 44 44 55 55 66 66 77 77 88 88 99 99 110 110
121 121 132 132 11 11 22 22 33 33 44 44 55 55 66 66 77 77 88 88 99
99 110 110 121 121 132 132 11 11 22 22 33 33 44 44 55 55 66 66 77
77 88 88 99 99 110 110 121 121 132 132 66 66 66 66 66 66 66 66
66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 66];

v=[24.0782 0.7769 2.5710 0.0081 21.6028e-009 0.5762e-011];

n=length(Yt);
for il=1:n
alpha(1,il)=0.5264/(rho(1,il)*Yt(1,il)/(v(1)-Yt(1,il)));
p(1,il)=p1(1,il)*300/(.3*.32);
eo(1,il)=(eo1(1,il)^2)*25/1000;
t(1,il)=t1(1,il)/60;
r=0.0005;
eq2=0;
i(1,il)=1;
eq1=1;
while eq1>1e-6

init=i(1,il)*pi+atan((3*i(1,il)*pi)/(3+alpha(1,il)*(pi*i(1,il))^2
));
pn1=fzero(@(pn1) (3*pn1/(3-(alpha(1,il)*pn1^2)))-
(tan(pn1))),init);
pn(i(1,il),il)=pn1;

eq1=(6*alpha(1,il)*(alpha(1,il)+1)/(alpha(1,il)^2*pn(i(1,il),il)^2
+9*alpha(1,il)+9))*exp(-
1*(v(5)+v(6)*p(1,il)^0.594)*pn(i(1,il),il)^2*t(1,il)/r^2);
eq(i(1,il),il)=eq1;
eq2=eq2+eq(i(1,il),il);
i(1,il)=i(1,il)+1;
end
eq3(1,il)=eq2;
i(1,il)=i(1,il)-1;
Yt1(1,il)=(v(1)*(1-exp(v(2)*(v(3)-v(4)*p(1,il)^0.594-
eo(1,il))))*(1-eq3(1,il)));

end

RMSE = (norm(Yt - Yt1)^2/(102-3))^0.5
SSE=norm(Yt - Yt1)^2

```

```
SST=norm(Yt - mean(Yt))^2;  
rsquare_adj = 1 - ((SSE*(102-1)) / (SST*((102-3))))
```

### **Output Program**

RMSE =

0.9367

SSE =

86.8724

rsquare\_adj =

0.9325