



Efek Kenaikan pH Pada Mekanisme Ekstraksi Cair-Cair Terhadap Asam Asam Karboksilat

Agus Martono HP

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Bengkulu, Indonesia

Diterima 5 Desember 2005; disetujui 27 Desember 2005

Abstraks - Kesadaran manusia akan bersih lingkungan semakin hari kian meningkat, terbukti dengan terbentuknya beberapa organisasi yang bergerak dalam bidang penanggulangan pencemaran lingkungan. Kondisi ini muncul akibat dari kemajuan teknologi industri yang kadang melupakan faktor kesehatan lingkungan. Demikian halnya dengan kemajuan dibidang agroindustri yang sedikit banyak ikut andil dalam mencemari lingkungan khususnya perairan. Hal ini terjadi karena limbah cair dari agroindustri biasanya langsung dibuang ke sungai atau danau. Padahal dalam limbah cair tersebut masih mengandung beberapa asam-asam organik yang apabila dibuang begitu saja jelas akan mencemari lingkungan perairan, namun dengan teknologi ekstraksi cair-cair maka asam-asam organiknya dapat dipisahkan dari limbah cairnya bahkan dapat dimurnikan dan dijual kembali. Sehingga dapat mengimbangi biaya pengolahan limbahnya. Telah dilakukan penelitian dalam ekstraksi terhadap limbah cair agroindustri yang mengandung asam-asam organik dengan sistem ekstraksi cair-cair. Dalam penelitian ini telah ditemukan pengaruh pH inisial larutan terhadap mekanisme ekstraksi terhadap asam-asam organik yang terdapat dalam limbah cair agroindustri. Adapun asam-asam tersebut adalah asam malat dan asam sitrat dengan konsentrasi sama dengan konsentrasi nyata dalam limbah cair agroindustri yaitu, 5 gram/l dan 10 gram/l larutan. Kisaran pH larutan inisial yang dipergunakan dalam penelitian ini antara 1 sampai 5. Sedangkan pelarut organik yang dipergunakan terdiri dari 70% vol Tributyl phosphate dan 30% vol Dodekan dan perbandingan koefisien antara pelarut organik dengan fasa cairnya mulai dari 1 sampai dengan 5. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa pada pH larutan inisial antara 1 – 2 dapat mengekstraksi 86%-90% asam sitrat dan 73% - 85% asam malat dari dua macam konsentrasi tersebut diatas.

Kata Kunci : Ekstraksi cair-cair; Asam-asam Karboksilat.

1. Pendahuluan

Sesuai dengan konsep dasar Produksi Bersih salah satu langkah untuk mengurangi resiko terhadap kesehatan manusia dan pencemaran terhadap lingkungan adalah dengan cara meminimalisasi limbah yang dikeluarkan oleh industri [10]. Usaha untuk meminimalisasi limbah dapat dikelompokkan dalam dua langkah, yaitu mereduksi sumbernya dan pemanfaatan limbahnya. Disamping itu, keuntungan suatu industri antara lain diperoleh dengan adanya efisiensi pada proses produksi, baik dibidang pengolahan maupun pada sektor daur ulang bahan yang dipergunakan pada proses produksinya.

Perkembangan teknologi dibidang agroindustri telah mengalami kemajuan yang sangat berarti, namun sisi negatif dari kemajuan tersebut telah menghasilkan limbah industri yang semakin sulit untuk dapat diatasi. Limbah cair agroindustri seperti industri gula tebu

misalnya, merupakan hasil buangan industri yang biasanya langsung dibuang ke sungai. Hal ini akan dapat mengganggu biota yang hidup di sungai, bahkan dapat mengganggu kesehatan manusia, apabila air sungai tersebut dikonsumsi langsung oleh penduduk di sekitarnya. Limbah cair dari industri gula tebu biasanya mengandung asam-asam karboksilat yang larut dalam air, sehingga perlu teknologi khusus untuk memisahkannya [9]. Hingga kini telah dikenal beberapa cara pemisahan asam-asam karboksilat yang terdapat didalam limbah cair dari industri gula tebu, seperti dengan cara pengendapan, destilasi, pengomplekskan, fermentasi dan ekstraksi [8]. Dari beberapa metoda tersebut, ekstraksi merupakan cara yang paling tepat, karena cara ini kecuali lebih hemat energi, sangat mudah dilakukan dan asam-asam dari hasil ekstraksi ini dapat dijual kembali karena memiliki kemurnian yang tinggi [4]. Ada berbagai macam ekstraksi, namun untuk pemisahan asam-asam karboksilat dari limbah cair, dipergunakan ekstraksi cair-cair dengan

campuran pelarut organik baik sebagai ekstrak maupun diluent-nya [5][6]. Untuk asam-asam organik yang volatile (mudah menguap) seperti asam asetat misalnya, alternatif penyelesaian yang dapat dipergunakan antara lain dengan cara distilasi dan azeotrop atau distilasi ekstraksi menggunakan pelarut dapat juga sistem adsorpsi [6][7].

Namun untuk asam-asam karboksilat yang sukar menguap, cara-cara diatas tidak efektif dikarenakan disamping prosesnya mahal, hasilnya tidak dapat optimal. Untuk pemisahan asam sitrat atau malat dari proses fermentasinya dapat dipergunakan dengan penambahan kalsium hidroksida agar terbentuk garam kalsiumnya, kemudian ditambahkan dengan asam sulfat pada pemurnian asam-asam karboksilatnya. Namun, proses ini akan mengkonsumsi bahan kimia dalam jumlah besar dan menimbulkan pencemaran baru. Ekstraksi dengan pelarut lebih efektif untuk asam-asam karboksilat yang sukar menguap dari limbah cairnya. Pelarut yang dapat dipergunakan antara lain, yang memiliki daya ekstraksi besar dan bersifat basa seperti amina tersier atau phosphine oksida [2].

2. Metode Penelitian

Tributylphosphat (TBP), *Dodecane*, asam malat, asam sitrat, NaOH, H₂SO₄ dan indikator dibeli dari Aldrich Chemical Company. Air dimineralisasi diperoleh dari Millipore Mille-Q. Analisis dilakukan dengan menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) model Spectra Seri P 100, integrator Chromjet SP 4400 dan detektor UV spectra-Physics 100 UV-VIS, serta kolom analisa AMINEX HPX-87P pada suhu 35°C.

Berdasarkan hasil analisa limbah cair industri gula tebu [9], ternyata mengandung asam-asam karboksilat seperti; asam malat, asam sitrat dan lain-lain dengan kisaran konsentrasi 0,5 g/l sampai dengan 8 g/l, dalam penelitian ini digunakan dua jenis konsentrasi 5 g/l dari batas bawah dan 10 g/l sebagai batas atas konsentrasi untuk kedua jenis asam tersebut. Sebagai campuran pelarut organik dipergunakan TBP untuk ekstrak dengan variasi persentasi volume 70 % vol TBP dan 30% vol Dodekan.

50 mililiter fasa organik (ekstraktan + *diluent*) dan 50 mililiter fasa cair yang berisi larutan asam malat atau sitrat

dimasukkan ke dalam corong pemisah, dikocok selama 3 jam, kemudian diamkan agar terjadi pemisahan antara fasa cair dan fasa organik selama kurang lebih 2 jam. Setelah kedua fasa terpisah sempurna, tempatkan fasa cair ke dalam gelas piala dan fasa organik ke dalam gelas piala yang lain.

- Timbang 10 gram fasa cair sebanyak tiga buah, titrasi masing dengan larutan NaOH 0,01 N, 0,1N atau 1 N sertakan Phenolftalin (pp) sebagai indikatornya.
- Timbang 10 gram fasa organik sebanyak tiga buah, titrasi dengan larutan NaOH 0,01 N, 0,1 N atau 1 N. Untuk mempermudah jalannya titrasi tambahkan alkohol secukupnya dan sertakan Phenolftalin (pp) sebagai indikatornya.
- Ulangi hal ini untuk masing-masing komposisi pelarut, terhadap fasa cairnya untuk setiap jenis asam tersebut diatas.

Verifikasi hasil titrasi ini dengan hasil analisa dari HPLC, agar mendapatkan besarnya persentasi asam yang terkestraksi dengan pasti. Analisa dan titrasi sebaiknya dilakukan pada hari yang sama dengan proses ekstraksi agar terhindar dari proses oksidasi dan *biodegradasi* sampel.

3. Hasil dan Pembahasan

Kandungan gugus *Phosphoryl* yang merupakan ikatan antara Oksigen dan Phosphor dalam TBP, berfungsi sebagai basa Lewis, adalah merupakan ekstrak yang lebih kuat daripada ekstrak yang mengandung gugus karbonil, sehingga dapat mengikat asam-asam karboksilat dalam limbah cair. Dalam hal ini hanya asam-asam karboksilat yang tidak terdesosiasi saja yang dapat diikat oleh TBP. Namun karena karakteristiknya secara kimia-fisik maka untuk mempermudah proses ekstraksi diperlukan pelarut pendamping seperti DIPE, MIBK dan Dodecane sebagai diluent [1][11]. Sebagai *diluent*, DIPE dan MIBK adalah merupakan *diluent* yang baik dikarenakan kedua pelarut pendamping ini memiliki harga viskositas dan massa jenis rendah serta bersifat polar, sehingga akan dapat meningkatkan transfer asam-asam organik dari fasa cair ke fasa organik, terbukti dengan harga koefisien partisi yang tinggi. Namun karena kedua diluent ini larut dalam air, maka hal ini akan sangat

merugikan, karena proses produksinya menjadi tidak ekonomis. Sehingga diluent yang baik untuk proses ini adalah Dodecane, karena diluent ini merupakan hidrokarbon *alifatik* yang inert dan tidak larut dalam air [2].

Distribusi asam-asam karboksilat dari fasa cair ke fasa organik sangat dipengaruhi oleh kekuatan asamnya, untuk asam-asam poli karboksilat besarnya prosentase asam terekstraksi sangat tergantung dari harga derajat desosiasi pertamanya. Untuk pH inisial larutan antara 2 –2,4 dimana lebih kecil dari pKA asamnya, maka asam ini akan lebih mudah ditarik oleh pelarutnya, sehingga menghasilkan persentase ekstraksi lebih besar [5]. Penambahan NaOH pada fasa cair untuk menaikkan besarnya pH, akan mempengaruhi keberadaan asam-asam organiknya. Karena asam sitrat lebih kuat daripada asam malat, maka asam sitrat akan lebih banyak bereaksi dengan NaOH dan mengakibatkan pengurangan jumlah asam sitrat dalam bentuk molekul. Sehingga, pelarut organik akan lebih banyak mengekstraksi asam malat yang tidak banyak mengalami ionisasi. Semakin tinggi harga pH larutan awal, akan menurunkan secara drastis kemampuan ekstraksinya. Fenomena ini juga disebabkan adanya netralisasi asam oleh NaOH tersebut, yang mengakibatkan sistem pengompleksan antara pelarut organik dengan asam-asam karboksilat menjadi tidak sempurna.

Tabel 1 : Pengaruh Kenaikan pH inisial pada Persentase Ekstraksi Asam

Kondisi operasional

Asam sitrat : 5 g/l
 Acide malat : 5 g/l
 Perbandingan Fasa Pelarut : 1
 Campuran Pelarut : (70% vol) T.B.P. + (30%vol) Dodékan

pH Larutan Awal	% Ekstraksi Asam Sitrat	% Ekstraksi Asam Malat	% Kemurnian Asam Sitrat
1	46,15	25,30	64,80
2	53,47	39,00	57,70
3	34,53	28,27	54,40
4	29,13	31,95	47,62
5	23,52	26,64	46,10

Tabel 2 : Pengaruh Kenaikan pH inisial pada Persentase Ekstraksi Asam

Kondisi operasional

Asam sitrat : 10 g/l
 Acide malat : 10 g/l

Perbandingan Fasa Pelarut : 1
 Campuran Pelarut : (70% vol) T.B.P. + (30% vol) Dodékan

pH Larutan Awal	% Ekstraksi Asam Sitrat	% Ekstraksi Asam Malat	% Kemurnian Asam Sitrat
1	42,87	35,17	54,60
2	52,93	46,60	50,46
3	26,77	24,52	51,69
4	14,77	15,68	52,21
5	13,15	14,07	47,25

Tabel 3 : Pengaruh Kenaikan pH inisial pada Persentase Ekstraksi Asam

Kondisi operasional

Asam sitrat : 5 g/l
 Acide malat : 5 g/l
 Perbandingan Fasa Pelarut : 3
 Campuran Pelarut : (70% vol) T.B.P. + (30% vol) Dodékan

pH Larutan Awal	% Ekstraksi Asam Sitrat	% Ekstraksi Asam Malat	% Kemurnian Asam Sitrat
1	74,20	60,70	55,24
2	78,43	67,30	53,70
3	47,17	46,40	49,82
4	28,63	32,00	47,15
5	22,62	23,97	47,75

Tabel 4 : Pengaruh Kenaikan pH inisial pada Persentase Ekstraksi Asam

Kondisi operasional

Asam sitrat : 10 g/l
 Acide malat : 10 g/l
 Perbandingan Fasa Pelarut : 3
 Campuran Pelarut : (70% vol) T.B.P. + (30% vol) Dodékan

pH Larutan Awal	% Ekstraksi Asam Sitrat	% Ekstraksi Asam Malat	% Kemurnian Asam Sitrat
1	73,53	55,51	56,98
2	77,02	70,84	52,09
3	39,76	39,61	50,10
4	19,45	23,24	45,56
5	10,86	11,63	48,29

Tabel 5 : Pengaruh Kenaikan pH inisial pada Persentase Ekstraksi Asam

Kondisi operasional

Asam sitrat : 5 g/l
 Acide malat : 5 g/l
 Perbandingan Fasa Pelarut : 5
 Campuran Pelarut : (70% vol) T.B.P. + (30% vol) Dodékan

pH Larutan Awal	% Ekstraksi Asam Sitrat	% Ekstraksi Asam Malat	% Kemurnian Asam Sitrat
1	85,82	72,94	54,30
2	89,97	77,50	52,17
3	50,58	52,25	48,59
4	28,28	34,24	45,16
5	15,08	18,76	43,77

Tabel 6 : Pengaruh Kenaikan pH inisial pada Persentase Ekstraksi Asam

Kondisi operasional

Asam sitrat : 10 g/l
 Acide malat : 10 g/l
 Perbandingan Fasa Pelarut : 5
 Campuran Pelarut : (70% vol) T.B.P. +
 (30% vol) Dodékan

pH Larutan Awal	% Ekstraksi Asam Sitrat	% Ekstraksi Asam Malat	% Kemurnian Asam Sitrat
1	83,00	72,60	53,34
2	85,20	79,20	51,82
3	41,92	46,12	47,61
4	10,20	14,75	40,88
5	2,40	3,50	40,68

Dari hasil analisa (Tabel 1 – 6), nampak bahwa semakin tinggi pH larutan awal akan menurunkan harga/persentase ekstraksinya. Untuk berbagai jenis perbandingan komposisi pelarut (ekstraktan + diluent) dengan fasa cairnya terhadap berbagai jenis asam yang diekstrak, akan dapat menaikkan persentase ekstraksi untuk kedua jenis asamnya. Hal ini logis, dikarenakan semakin besar konsentrasi ekstraktan akan menaikkan daya ekstraksinya.

Daftar Pustaka

- [1] Achour J., Malmay G., Putranto A., Nezzal G., Mourgues J.F., Molinier J., *Liquid-liquid Equilibrium of Lactic Acid between Water and Tris (6-methylheptyl) amine and Trybutylphosphate in Various Diluents.*, 1994, J. Chem. Eng. Data., 39., 711 – 713.,
- [2] Baniel, A.M; Blumberg, R; Hajdu, K, *Recovery of Acids from Aqueous Solutions*, 1981, U.S. Patent, 4, 275, 234.
- [3] Busche, R.M., *The Business of Biomass.*, 1985, Biotechnol.Prog, 1, 165 – 180.
- [4] Juang, R.S. ; Huang, R.H., -, 1997, Chem Eng J., 65, 47–53.
- [5] Kertes A.S., King C.J., -, 1986, Biotechnol. Bioeng., 28, 277.
- [6] King C.J., *Advances in Separation techniques : Recovery of Polar Organic from aqueous solution*, 1993, Proceedings of 11th International Congress of Chemical Engineering. Chisa, Praha.
- [7] Kuo, Y., Munson, C.L., Rixey, W.G., Garcia, A.A., Frieman, M., *Use of Adsorbents for Recovery of Acetic Acid from aqueous Solutions., I – Factors Governing Capacity.*, 1987, Sep. Purif. Methods, 16, 31 –64.
- [8] Lockwood, L.B., *Production of Organic Acids by Fermentation. In Microbial Technology*; Pepler, 1979, H.J., Perlman, D., Eds Academics, New York, pp 356 –387.
- [9] Myrtill – Celestine D., Parfait A., 1988, Int. Sugar J., 90, 28–32.
- [10] Pujiastuti, L., *Produksi Bersih.*, 1999, DirJen DIKTI.
- [11] Putranto A., Malmay G., Albet J., Molinier J., *Separation of Organic Acids from Simulated Aqueous Effluents of Agroindustries through Solvent Extraction*, 2000, Proceedings of 5th Indonesian Student's Scientific Meeting : 224 – 227.
- [12] Yang S.T., White S, A., Tsiung Hsu S., -, 1991, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1335–1342.