

EKSTRAKSI ASAM TARTRAT DAN ASAM MALAT : PENGARUH TRI (6 – METHYL HEPTYL) AMIN SEBAGAI EXTRACTING POWER DALAM BERBAGAI SOLVEN TERHADAP KOEFISIEN DISTRIBUSI.

B. Jos^{*)}

Abstrak

Limbah buangan industri minuman anggur masih mengandung asam tartrat dan asam malat. Dengan mereduksi kadar asam tartrat dan asam malat dalam limbah akan mengurangi polusi yang ditimbulkan. Kemungkinan pengambilan kembali asam-asam ini dengan cara ekstraksi cair-cair telah berkembang. Dalam penelitian ini digunakan Tri (6-Methyl heptyl) Amin sebagai Extracting Power dalam berbagai solven seperti Hexanol-1; Chloroform, campuran Heptan (50 % vol) + Hexanol-1 (50 % v); dan 2,6 Dimehtyl-4 Heptanon. Harga Koefisien distribusi untuk masing-masing asam ditentukan berdasarkan konsentrasi Amin dalam solven berkisar antara 0,1 sampai 0,8 mol Amin per liter larutan. Koefisien distribusi asam tartrat yang diperoleh pada berbagai solven berkisar antara 2,5 – 165,1; sedangkan untuk asam malat antara 1,7 – 73,9. Dengan besarnya harga koefisien distribusi untuk masing-masing asam yang diperoleh Tri (6-Methyl heptyl) Amin sebagai Extracting Power dalam Solven dapat digunakan untuk mengekstrak asam tartrat dan asam malat.

Kata kunci : Ekstraksi cair-cair; Asam Tartrat; Asam Malat; Amin

Pendahuluan

Proses ekstraksi cair-cair adalah salah satu alternatif proses yang dapat digunakan untuk pengambilan kembali asam tartrat dan asam malat dari buangan industri minuman anggur. Asam-asam ini sering digunakan dalam industri kimia, bahan makanan dan industri farmasi (Berger, 1981). Ekstraksi yang menggunakan solven konvensional seperti alkohol dan keton adalah tidak efisien ketika diterapkan pada larutan dengan kadar asam karboksilat rendah karena memberikan harga koefisien distribusi yang kecil. (Marinova dkk, 2004; Yang, 1991)

Interaksi yang kuat antara amin dan asam akan membentuk formasi kompleks Asam – Amin yang akan memberikan harga koefisien distribusi yang besar. Ketika menggunakan Amin sebagai Extracting Power akan terjadi perpindahan proton selama proses ekstraksi dan asam yang terdapat pada fasa organik membentuk pasangan ion kompleks Amin – Asam. Beberapa Amin alifatik telah digunakan untuk mengekstrak asam-asam karboksilat dengan hasil yang memuaskan (Kertes dkk, 1986; Tamada dkk, 1990; Wennersten, 1983, Poposka dkk, 2001). Dengan adanya rantai panjang pada Amin tertier akan menyebabkan kelarutan senyawa ini pada fasa aqeous sangat kecil. Pada penelitian ini Tris (6-Methyl heptyl) Amin sebagai extracting power yang dilarutkan pada berbagai solven digunakan untuk mengekstrak asam tartrat dan asam malat. Keempat solven yang digunakan adalah Hexanol-1; chloroform;

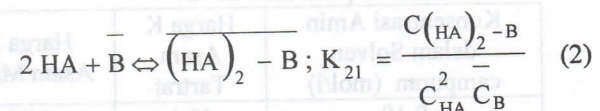
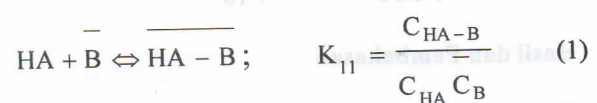
campuran Heptan (50%v) + Hexanol-1 (50%v) dan 2,6 Dimethyl-4-Heptanon.

Jenis dari solven dan konsentrasi Amin dalam solven akan berpengaruh terhadap besarnya harga koefisien distribusi karena tergantung pada sifat kestabilan pasangan ion kompleks yang terbentuk (Yobannavar dkk, 1991; Quin dkk, 2001)

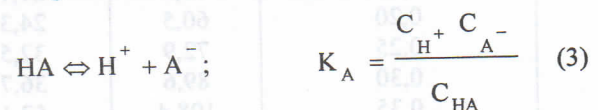
Model Keseimbangan Komplek Asam-Amin

Reaksi antara Asam karboksilat dengan Amin dijelaskan oleh Hong dkk 2005 sebagai berikut :

A) Reaksi antara Asam mono karboksilat dengan Amin



Harga konstanta keseimbangan (K_A)



$$pK_A = -\log K_A \quad (4)$$

^{*)} Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Semarang
Jl. Prof Sudarto, SH Tembalang 50239

$$pH = pK_A + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (5)$$

Dari persamaan (5) harga konsentrasi asam mono karboksilat yang tak terdisosiasi akan diperoleh

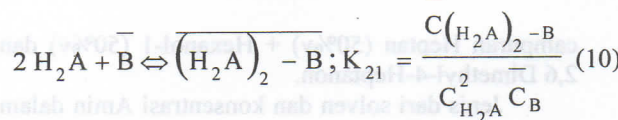
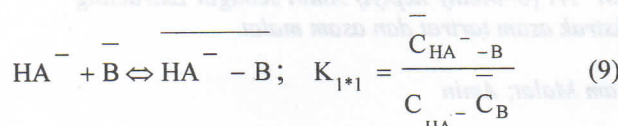
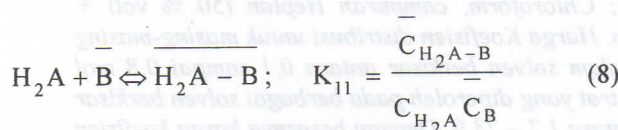
$$C_{HA} = \frac{C_{HA, total}}{1 + 10^{pH - pK_A}} \quad (6)$$

Harga total keseimbangan Konsentrasi Asam mono karboksilat

$$C_{HA} = C_{HA-B} + 2 C_{(HA)_2-B} \quad (7)$$

$$= K_{11} C_{HA} C_B + 2 K_{21} C_{HA}^2 C_B$$

B) Reaksi antara Asam bikarboksilat dengan Amin



Harga konsentrasi asam yang tak terdisosiasi dan Anion bikarboksilat menjadi

$$C_{H_2A} = \frac{C_{H_2A, total}}{1 + 10^{pH - pK_{A1}} + 10^{2pH - pK_{A1} - pK_{A2}}} \quad (11)$$

$$C_{H^-} = \frac{C_{H_2A, total} \times 10^{pH - pK_{A1}}}{1 + 10^{pH - pK_{A1}} + 10^{2pH - pK_{A1} - pK_{A11}}} \quad (12)$$

Hasil dan Pembahasan

Tabel 1. Koefisien Distribusi (K) asam Tartrat dan Asam Malat dengan solven Tri (6- Methyl Heptyl) Amin dalam Hexanol-1 pada suhu 25°C.

Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat	Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat
0,10	42,1	16,3	0,45	165,1	73,9
0,15	49,9	21,1	0,47	159,8	70,5
0,20	60,5	24,3	0,50	154,2	64,2
0,25	72,9	32,5	0,55	140,0	61,7
0,30	89,6	36,7	0,60	139,3	56,2
0,35	108,4	52,1	0,65	136,5	55,3
0,40	140,3	61,3	0,70	132,1	55,0
0,42	152,2	67,1	0,75	132,0	54,8

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan kimia penelitian seperti asam tartrat, asam malat, tri (6- methyl heptyl) Amin, Hexanol-1, Chloroform, Heptan dan 2,6-Dimethyl-4-Heptanon dengan kemurnian 99% diperoleh dari Aldrich Chemical Co. Kelarutan Tri (6-methyl heptyl) Amin dalam air kurang dari 20 mg/l. Analisa kandungan asam baik difasa ekstrak dan fasa rafinat menggunakan High - Performance Liquid Chromatography (HPLC).

Prosedur Percobaan

Menyiapkan larutan asam tartrat dan asam malat masing-masing 1% dalam air secara terpisah. Sebanyak 25 gr masing-masing larutan asam dicampur dengan 50 gr solven (Amin + Diluen) dalam glass-stoppered separatory funnel yang dilengkapi dengan thermostat pada suhu 25°C dan diaduk selama 3 jam. Setelah melalui proses dekantasi selama 1 jam, kedua fasa yang terpisah yaitu fasa ekstrak (organik) dan fasa rafinat masing-masing dianalisa kadar asamnya menggunakan HPLC.

Waktu pengadukan selama 3 jam dilakukan karena setelah pengadukan lebih dari 2 jam kadar asam di masing-masing fasa sudah stabil (tidak berubah lagi). Jadi waktu pengadukan selama 3 jam sudah cukup untuk proses terjadinya keseimbangan. HPLC yang digunakan dilengkapi dengan sebuah pompa (Spectra physics model SP 8800), sebuah intregrator (Chram jet SP 4400), Spectra photo meter U.V (Spectra 100 - U.V) dan sebuah kolom Aminex HPX - 87.H yang bekerja pada suhu 40°C. Larutan eluen menggunakan H₂SO₄ (0,005 M) dengan kecepatan 0,4 ml/menit. Untuk menganalisa kadar asam di masing-masing fasa dilakukan dengan cara membandingkan tinggi grafik pada Chromatogram dengan grafik standar yang telah diketahui. Standar Deviasi kadar asam diperkirakan hanya 1% saja untuk semua percobaan. Koefisien distribusi (K) didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi asam (% berat) dalam fasa ekstrak dengan konsentrasi asam (% berat) dalam fasa rafinat.

Tabel 2. Koefisien Distribusi (K) asam Tartrat dan asam Malat dengan Solven Tri (6- Methyl Heptyl) Amin dalam Chloroform pada suhu 25°C

Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat	Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat
0,03	9,2	2,5	0,37	78,3	28,3
0,12	22,5	4,8	0,40	73,8	25,2
0,15	29,1	7,7	0,42	67,6	20,2
0,17	37,2	9,2	0,50	57,4	16,6
0,20	46,1	13,1	0,55	52,1	13,1
0,30	89,3	30,1	0,60	47,4	12,8
0,33	95,9	35,3	0,65	46,3	12,5

Tabel 3. Koefisien Distribusi Asam Tartrat dan Asam Malat dengan Solven Tri (6- Methyl Heptyl) Amin dalam Heptan (50% v) + Hexanol - 1 (50%v) pada suhu 25°C

Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat	Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat
0,1	24,7	9,5	0,50	72,3	31,1
0,20	28,7	11,3	0,55	69,7	29,4
0,30	39,8	14,4	0,65	68,9	29,1
0,35	50,0	17,4	0,75	68,7	28,7
0,40	64,8	25,2	0,80	68,4	28,5
0,45	82,4	40,5			

Tabel 4. Koefisien Distribusi Asam Tartrat dan Asam Malat dengan Solven Tri (6- Methyl Heptyl) Amin dalam 2,6 Dimethyl - 4 Heptanon pada suhu 25°C

Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat	Konsentrasi Amin dalam Solven campuran (mol/l)	Harga K Asam Tartrat	Harga K Asam Malat
0,01	2,5	1,7	0,50	10,3	8,3
0,20	3,5	2,5	0,55	10,1	8,3
0,25	5,5	3,5	0,60	10,0	8,2
0,30	6,6	4,3	0,65	9,9	8,2
0,35	9,0	7,4	0,70	9,8	8,2
0,40	11,7	9,7	0,80	9,3	8,1

Tabel 1 - 4 memperlihatkan koefisien distribusi asam tartrat dan asam malat pada berbagai konsentrasi tri (6-Methyl Heptyl) amin dalam berbagai solven. Solven polar akan meningkatkan "Extracting Power" dari amin yang disebabkan terbentuknya senyawa kompleks Asam - Amin pada fasa Ekstrak (Yang, dkk, 1991). Tabel 1 memperlihatkan harga koefisien distribusi yang cukup tinggi baik untuk asam tartrat maupun asam malat dibandingkan dengan hasil tabel yang lain karena senyawa Hexanol-1 lebih polar dibandingkan senyawa Chloroform, Heptan dan 2,6 Dimethyl 4 Heptanon. Dengan meningkatnya konsentrasi Amin dalam solven akan meningkatkan koefisien distribusi Asam Tartrat dan Malat. Akan tetapi pada kondisi dimana konsentrasi Amin dalam solven Hexanol-1 lebih besar dari 0,45 mol/l, dalam solven Chloroform lebih besar dari 0,33 mol/l, dalam solven Heptan (50% V) + Hexanol - 1 (50%V) lebih besar dari 0,45 mol/l dan solven 2,6- Dimethyl-4-Heptanon lebih

besar dari 0,40 mol/l akan menyebabkan koefisien distribusi asam tartrat dan asam malat akan menurun disebabkan sifat polar dari solven akan menurun pula.

Amin tertier seperti Tri (6- Methyl Heptyl) Amin hanya mengekstrak asam-asam yang tidak terdisosiasi membentuk kompleks asam - basa (Kertes dkk, 1986).

Ekstraksi asam-asam organik tergantung pada pH dari larutan asal, Amin tertier merupakan extractan yang baik jika digunakan untuk mengekstrak asam-asam organik pada pH larutan asal dibawah 3 (Yang dkk, 1991; Matsumot dkk, 2001). Pada penelitian ini larutan asal 1% massa asam tartrat mempunyai pH 2,3 dengan pKa 2,9 sedangkan 1% massa asam malat mempunyai harga pH 2,1 dengan pKa = 3,4. Dengan harga pH yang besarnya dibawah 3 maka asam Tartrat dan asam Malat akan mudah untuk diekstrak oleh Tri (6-methyl heptyl) Amin,

setelah proses ekstraksi berakhir fasa raffinat mempunyai harga pH antara 2,9 sampai 3,1.

Kesimpulan

Dengan relatif besarnya harga koefisien distribusi asam tartrat dan asam malat yang diperoleh, maka Tri (6-methy; heptyl) Amin yang dilarutkan dalam Hexanol, Chloroform, Heptan (50% v) + Hexanol-1 (50% v) dan 2,6-Dimthyl-4-Heptanon sebagai solven dapat digunakan untuk mengekstrak asam tartrat dan asam malat.

Selanjutnya Amin tertiar yang digunakan sebagai solven mempunyai sifat relatif tidak larut dalam air sehingga tidak akan menimbulkan polusi pada fasa raffinat.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada J. Molinier dan G. Malmary di Laboratoire de Genie Chimie ENSCT France yang telah memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian dengan segala fasilitasnya.

Notasi

- A⁻ = Asam terdisosiasi
- B = Amin tertiar
- C = Konsentrasi (mol/kg)
- HA = Asam mono karboksilat (dalam bentuk tak terdisosiasi)
- HA⁻ = Anion bikarboksilat
- H₂A = Asam bikarboksilat (dalam bentuk tak terdisosiasi)
- K₁₁ = Konstanta reaksi keseimbangan untuk (1,1) kompleks Asam - Amin
- K₁₊₁ = Konstanta reaksi keseimbangan untuk (1,1) kompleks Asam (HA⁻) - Amin

- K₂₁ = Konstanta reaksi keseimbangan untuk (2,1) kompleks Asam - Amin
- KA = Konstanta reaksi keseimbangan untuk Asam yang terdisosiasi
- = pada phase organik

Daftar Pustaka

Berger, S.E, 1981, "In Encyclopedia of Cchemical Technology", 3rd edition, Kirk - Othmer.Ed.Wiley; New York, Vol 13 p 103.

Hong, Y.K and Hong, W.H., 2005, "Separation and Purification Technology", 42,152

Kertes, A.S and King, C., 1986, "Biotechnologi Bioengineering", 28, 269.

Marinova.M, Kyuchonkov, Albert.J, Molimer.J, and Malmary.G., 2004, "Separation and Purification Technology", 37,200.

Matsumoto,M, Otono,T and Kondo,K., 2004, "Separation and Purification Technology", 24, 337.

Poposka,F.A, Prochazka,J and Tomvaska,R., 2000, Chem.Eng.Sci, 55,1591.

Qin.W, Cao.Y, Luo.X, Liu.G and Dai.Y, 2001, "Separation and Purification Technology", 24,419.

Tamada,J.A and King.C., 1990, Ind.Eng.Chem.Res, 29, 1333

Wennersten,R., 1983, "Chemical Biotechnology", 33 B, 85

Yang,S.T, White,S.A and Hou,S.T., 1991, Ind.Eng.Chem.Res, 30,1335.

Yobannavar,V.M and Wang,D.I.C., 1991, Biotechnology - Bio Engineering, 37, 1095.