

## ALTERNATIF PENGGUNAAN $\text{Ca}(\text{OH})_2$ DALAM DAUR ULANG TRIETILAMIN PADA PEMBUATAN TRIHIDRAT AMPISILIN DAN AMOKSISILIN

Meiny Suzery Cahyono<sup>1)</sup>, Dewi Meliati Agustini<sup>2)</sup> dan Agus Supriyanto<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro, Kampus Tembalang - Semarang

<sup>2)</sup> Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Sebelas Maret Surakarta

<sup>3)</sup> Laboratorium "Quality Assurance" PT Sandoz Biochemie Farma Indonesia, Citereup

### ABSTRAK

Cairan induk dari pembuatan ampisilin trihidrat (eks. AMP) dan amoksisilin trihidrat (eks. AMX) mengandung garam trietilammonium hidroklorida (TEA-HCl). Telah dilakukan regenerasi garam tersebut menjadi TEA dengan NaOH 48 %, menghasilkan garam anorganik terlarut (ROI) yang tinggi ( $\pm 800$ -1000 kg/hari) dalam air limbah olahan. Dalam penelitian ini telah dicoba mengganti basa dengan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dan campuran  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - NaOH 48 %. Cairan induk dari sintesis (ML) dan dari bagian daur ulang (FML), baik eks AMP/AMX masa produksi IV-VI dicoba dengan 3 perlakuan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lebih sedikit menggunakan basa dan lebih kecil harga ROI-nya, disamping menunjukkan kualitas TEA-1 dan kualitas limbah yang sama dengan metode yang telah dikenal.

Key- words : Ammonium, regeneration

### PENDAHULUAN

TEA merupakan salah satu pelarut dalam pembuatan AMP dan AMX, bersifat toksik bagi manusia. Senyawa ini dalam ML/FML eks. AMP/AMX berada dalam bentuk garam klorida bersama-sama dengan pengotor seperti air, aseton (ACT), diklorometane (MED), metanol

(MeOH), dimethylasetamide (DMAA), dimethylamin (DMcA), dietilamine (DEA) dan etanol (EtOH)<sup>[1,2]</sup>. Dengan peningkatan jumlah produksi, TEA yang digunakan akan semakin tinggi. Berdasar prinsip perlindungan lingkungan, proses daur ulang

terhadap hasil buangan ini harus dilakukan.

Proses daur ulang TEA meliputi tahap regenerasi TEA-HCl dengan larutan NaOH 48%, distilasi, pemecahan dan pemisahan campuran air-TEA dengan NaOH padat, serta pemurniannya dengan rektifikasi<sup>[2]</sup>.

Dalam rangka menunjang sistem pengolahan limbah secara biologis, tinjauan ekonomis dari penggunaan bahan kimia di sistem daur ulang harus diperhatikan. Mengingat ROI dalam air limbah olahan masih cukup tinggi ( $\pm$  800-1000 kg/hari), maka perlu dilakukan peninjauan kembali proses daur ulang TEA, terutama pada proses regenerasi dengan larutan NaOH 48%. ROI yang cukup tinggi pada air limbah olahan akibat kuantitas basa yang ditambahkan pada tahap regenerasi akan mempengaruhi pada perairan sungai dan tanah di sekitar lumpur buangan.

Dalam penelitian ini akan dipelajari kemungkinan penggunaan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sebagai pengganti basa NaOH 48% dalam proses daur ulang TEA.

## EXPERIMENTAL

Unit percobaan yang diamati adalah ML dan FML eks.AMP serta eks.AMX masa produksi IV sampai dengan VI.

**Regenerasi.** Sejumlah ML/FML diatur pH-nya hingga 12,5 dengan penambahan basa, dihomogenkan dan didistilasi hingga suhu  $\pm 100^\circ\text{C}$ , diperoleh distilat (TEA-1). Sebagai basa digunakan NaOH 48 % (perlakuan 1),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (perlakuan 2) dan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -NaOH 48% (perlakuan 3).

**Analisis.** Analisis terhadap TEA-1 dilakukan untuk mengetahui kuantitas pengotor (dengan kromatografi gas)<sup>[3]</sup> dan analisis terhadap residu, meliputi analisis kebutuhan oksigen kimia (KOK) dengan dikromatografi refleks terbuka, analisis total nitrogen (TKN) menggunakan mikrokjeldahl, analisis alkalinitas melalui cara electrometrik, analisis ROI dan kuantitas endapan dengan gravimetri, serta analisis biodegradabilitas menggunakan uji laju pemakaian oksigen (OUR)<sup>[4,5,6]</sup>.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Antara AMX dan AMP berbeda dalam pembuatannya : jumlah dan jenis pereaksi, pelarut dan air yang digunakan tidak sama. Keadaan ini akan memberikan perbedaan kuantitas dan kualitas limbah alkalin serta TEA-1 yang dihasilkan. Oleh karena itu,

eks.AMX dan eks AMP tidak dapat dibandingkan secara langsung.

Tabel 1 menunjukkan hasil perbandingan ketiga perlakuan yang digunakan terhadap produk ROI, serta kuantitas endapannya.

Tabel 1. Kuantitas penggunaan basa, ROI dan kuantitas endapan

Contoh	R a t a - R a t a										
	Perlakuan (1)			Perlakuan (2)			Perlakuan (3)				
	$\Sigma$ NaOH 48Z (ml) <sup>a</sup>	ROI (gram) <sup>b</sup>	ROI (g/l)	$\Sigma$ Ca(OH) <sub>2</sub> (gram) <sup>c</sup>	ROI (g/l)	$\Sigma$ endapan (gram) <sup>d</sup>	$\Sigma$ Ca(OH) <sub>2</sub> (gram) <sup>a</sup>	$\Sigma$ NaOH 48Z (ml) <sup>a</sup>	ROI (gram) <sup>b</sup>	ROI (g/l)	$\Sigma$ endapan (gram) <sup>d</sup>
NLK V-VI <sup>†</sup>	21,25	31,88	57,16	18,42	52,76	8,23	2,46	19,17	28,75	53,02	3,65
FNLX IV-VI	19,05	28,58	51,79	19,16	48,68	9,34	2,46	16,80	23,21	49,97	3,78
eks.AMX IV-VI	35,61	51,41	57,7								
NLI IV-VI	27,70	41,53	87,51	26,75	78,92	12,15	2,52	23,77	38,63	81,50	2,95
FMLI IV-VI	26,43	39,63	78,09	25,86	74,19	11,94	2,52	23,72	35,59	77,32	2,86
eks.AMP IV-VI	30,92	46,38	77,4								

Keterangan: <sup>a</sup> = jumlah NaOH 48Z/Ca(OH)<sub>2</sub> per 1 liter unit percobaan

<sup>b</sup> = jumlah endapan yang terbentuk dari 1 liter unit percobaan

<sup>†</sup> = basa produksi IV tidak dirata-ratakan karena menggunakan anoda elektroda yang berbeda

<sup>c</sup> = eks.AMX      <sup>d</sup> = eks.AMP

Pada umumnya, perlakuan 1 menunjukkan kuantitas penggunaan basa yang lebih besar dari perlakuan 2 dan 3 karena NaOH merupakan basa beresam satu, sedangkan

Ca(OH)<sub>2</sub> basa beresam dua; hal yang sama dapat dilihat dari harga ROI-nya. Kuantitas endapan pada perlakuan 2 lebih besar daripada perlakuan 3. Pada FML, sering

terdapat penambahan residu ("bottom product") dari daur ulang aseton dan diklorometana, FML cenderung lebih basa daripada ML,

sehingga dipelukan basa yang lebih sedikit guna mencapai pH yang sama.

Tabel 2. Kadar pengotor serta volume TEA-1 pada seri aks. MX dan eks.AMP

Contoh TEA-1	Volume (ml) TEA-1 <sup>1</sup>	Kadar Pengotor (Z w/w)								
		MeOH	nHex	EtOH	ACT	NEB	DEA	PNB	Tol	BMAA
eks.AHXIV <sup>1</sup>	51,13	0,1359	-	3,6851	7,1024	14,1434	0,0473	-	-	0,1481
MLX IV 11-17	120,73	0,4526	-	0,4369	36,6500	3,0000	-	-	-	0,1079
MLX IV 21-27	112,47	0,8166	-	0,0444	41,5800	2,8800	-	-	-	0,0810
MLX IV 31-37	113,17	0,8212	-	0,0437	42,7800	2,7300	-	-	-	0,1037
FXLX IV 11-17	101,87	0,9254	5,0130	0,0409	17,1500	0,2959	-	-	-	0,1306
FXLX IV 21-27	104,70	0,7090	1,5256	0,0308	14,4000	0,2405	-	-	-	0,1063
FXLX IV 31-37	102,20	1,0085	4,0700	0,0427	20,4200	0,3743	-	-	-	0,1543
eks.AHXV <sup>1</sup>	46,38	0,4094	-	8,6622	9,2380	2,0236	0,0480	0,0066	-	0,1766
MLX V 11-15	137,80	0,7213	1,5383	0,1404	31,3113	3,1671	0,0237	-	0,0026	0,1284
MLX V 21-25	122,67	0,7815	0,9917	0,1283	30,9092	2,6846	0,0273	-	0,0030	0,0773
MLX V 31-35	134,10	0,4884	2,2293	0,0910	29,2374	2,9699	0,0017	-	0,0012	0,0993
eks.AHXVI <sup>1</sup>	49,77	0,2970	-	8,9412	6,8078	0,7179	0,0236	0,0062	0,0011	0,1921
MLX VI 11-17	152,00	0,5278	0,4256	0,1012	20,1399	1,9857	0,0087	-	-	0,1049
MLX VI 21-27	124,63	0,4532	0,5695	0,0836	27,3719	2,7952	0,0192	-	-	0,0774
MLX VI 31-37	151,67	0,5386	0,7990	0,0887	20,8197	1,8958	0,0172	-	-	0,1039
FXLX VI 11-17	120,37	0,5442	1,2924	0,0507	7,1188	0,3006	-	-	-	0,0937
FXLX VI 21-27	97,37	0,8029	1,5311	0,0962	11,5227	0,5434	-	-	-	0,0825
FXLX VI 31-37	127,70	0,5997	1,4606	0,0542	8,1466	0,3807	0,0013	-	-	0,0992
eks.AHXVII <sup>1</sup>	49,92	0,0071	-	0,4262	8,7965	11,1807	0,0917	-	-	-
MLI IV 11-16	154,47	0,0081	-	0,3597	19,2782	0,3569	0,0079	-	-	-
MLI IV 21-26	138,27	0,0200	-	0,7570	23,1376	0,4716	0,0131	-	-	-
MLI IV 31-36	143,57	0,0180	-	0,7149	21,9686	0,3817	0,0104	-	-	-
FXLI IV 11-16	121,97	0,0110	-	0,6718	16,2803	0,2824	0,0153	-	-	-
FXLI IV 21-25	101,93	0,0171	0,0774	0,8429	14,9432	2,3521	0,0207	-	-	-
FXLI IV 31-35	139,67	0,0185	-	0,8114	15,2136	0,5972	0,0072	-	-	-
eks.AHXVIII <sup>1</sup>	48,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MLI V 11-16	163,47	0,0169	-	0,7244	30,4683	1,6529	0,0360	-	-	-
MLI V 21-24	146,63	0,0192	-	0,7600	32,1943	1,7892	0,0405	-	-	-
MLI V 31-36	166,17	0,0159	-	0,7096	29,3681	1,5166	0,0346	-	-	0,1237
FXLIV V 11-14	135,43	0,2169	0,8823	0,5672	14,5687	0,3714	0,0075	-	-	0,1178
FXLIV V 21-24	106,60	0,2051	0,5382	0,4739	15,9468	2,9164	0,0162	-	-	0,1555
FXLIV V 31-34	146,47	0,2131	0,9025	0,5475	13,3578	0,3492	0,0048	-	-	-
eks.AHXIX <sup>1</sup>	70,85	0,1106	0,1538	0,5754	12,7542	9,2536	0,2491	-	-	-
MLI VI 11-18	176,13	0,0109	-	0,5101	26,3167	1,0463	0,0058	-	-	-
MLI VI 21-28	152,73	0,0114	-	0,5430	27,9777	1,1567	0,0092	-	-	-
MLI VI 31-38	175,23	0,0111	-	0,5393	24,8258	1,0613	0,0082	-	-	-
FXLVI VI 11-18	129,57	0,0195	-	0,6025	13,6591	1,4924	0,0072	-	-	-
FXLVI VI 21-28	106,73	0,0211	-	0,7057	14,6923	4,3629	0,0188	-	-	-
FXLVI VI 31-38	132,47	0,0253	-	0,6668	14,2098	0,6911	0,0183	-	-	-

Deterangan : 1 = contoh TEA-1 dari IF

Tidak ada contoh TEA-1 AMP V dari IF

Pengaruh perbedaan perlakuan pada kualitas dan kuantitas TEA-1 diperlihatkan pada tabel 2. Umumnya, pada seri eks.AMX jenis pengotor pada TEA-1 hasil percobaan sama dengan jenis pengotor pada TEA-1 dari bagian daur ulang (TF). Begitu pula pada seri eks.AMP, kecuali untuk TEA-1 ML1 V 31-36, FML1 V 11-14 dan 21-24 terdapat DMAA yang semestinya hanya ada pada seri eks.AMX. Hal tersebut dapat disebabkan kontaminasi saat analisis. ACT dari pencucian seringkali terbawa ke penampungan ML pada bagian sintesis karena gangguan pada sistem pengambilan ACT dari supernatan sentrifugasi sehingga menyebabkan kadar ACT TEA-1 dari unit percobaan ML lebih besar dari FML.

Perbedaan kadar masing-masing pengotor TEA-1 dari TF dengan TEA-1 dari FML perlakuan 1 dapat disebabkan dari cara pengambilan contoh TEA-1 dari TF yang tidak representatif dari setiap kenaikan suhu sampai 100°C serta cara penyimpanan contoh ML/FML yang menyebabkan beberapa senyawa pengotor bertitik didih

rendah menguap (seperti MED). Penggunaan jenis basa yang berbeda sifat kereaktifannya terhadap air menyebabkan perbedaan volume distilata (Vd) TEA-1 yang diperoleh. Vd perlakuan 2 umumnya lebih kecil dari Vd perlakuan 1 dan 3. Perbedaan pengaturan suhu akhir distilasi menyebabkan perbedaan Vd TEA-1 dari TF dengan Vd TEA-1 perlakuan 1.

Karakteristik residu/filtrat residu ketiga perlakuan terhadap kualitas air limbah diamati dari parameter kimia KOK, TKN, alkalinitas dari ROI serta dari parameter biokimia biodegradabilitas (tabel 3 dan tabel 4).

Berdasarkan data di atas, umumnya perlakuan 2 menunjukkan karakteristik kualitas limbah yang baik dari kedua perlakuan lainnya walaupun tidak berbeda jauh. Hal ini dapat dikaitkan bahwa pada perlakuan 2, jumlah pengotor yang terdistilasi lebih banyak dan kemampuan dari  $\text{Ca(OH)}_2$  yang tidak terlarutkan dengan sifat luas permukaan spesifiknya dan mampu mengabsorpsi sisa senyawa organik terlarut.

Tabel 3. Hasil analisis parameter kimia residu/filtrat residu seri eks AMX dan eks. AMP

Contoh	KOK (ng/l)	Beban KOK (kg/ton prod)	Rata-rata + Simpangan Baku			ROI (g/l)	Beban ROI (kg/ton prod)	Alkalinitas (meq/l)
			TKN (ng/l)	Beban TKN (kg/ton prod)	ROI			
Alk eks. AMX IV-VI	38357 ± 3078	507,8 ± 30,8	1961 ± 145	25,99 ± 1,85	52,7 ± 1,2	698 ± 39	214 ± 35	
NLX 1 V-VI <sup>1</sup>	29147 ± 592	374,4 ± 4,8	2037 ± 60	26,43 ± 0,25	57,1 ± 0,7	734 ± 74	92 ± 70	
NLX 2 V-VI <sup>2</sup>	27430 ± 253	352,4 ± 10,3	2015 ± 26	25,89 ± 0,66	52,7 ± 0,7	677 ± 17	62 ± 2	
NLX 3 V-VI <sup>3</sup>	28501 ± 331	366,2 ± 9,9	1971 ± 91	25,30 ± 0,19	53 ± 2	602 ± 52	78 ± 19	
FXLX 1 IV-VI	27039 ± 1451	358,8 ± 11,3	1902 ± 113	25,23 ± 0,65	52 ± 1	688 ± 45	74 ± 0,8	
FXLX 2 IV-VI	24563 ± 714	353,7 ± 27,7	1936 ± 37	25,77 ± 2,49	48,6 ± 2,3	646 ± 25	61 ± 5	
FXLX 3 IV-VI	27126 ± 1265	360,1 ± 13,9	1940 ± 16	25,81 ± 2,40	50 ± 4	663 ± 9	56 ± 3	
Alk eks. AMP IV-VI	35347 ± 58	300,8 ± 11,15	1208 ± 122	10,3 ± 1,4	77,4 ± 4,8	658 ± 24,5	140 ± 26	
NLI 1 IV-VI	27403 ± 369	233,2 ± 10,3	1163 ± 91	9,91 ± 1,04	82,5 ± 2,0	702 ± 28	64 ± 13	
NLI 2 IV-VI	25803 ± 611	219,6 ± 8,1	1077 ± 94	9,17 ± 1,03	78,9 ± 2,0	677 ± 29	51 ± 3	
NLI 3 IV-VI	27078 ± 1218	230,4 ± 12,7	1157 ± 95	9,86 ± 1,17	81,5 ± 2,9	694 ± 35	63 ± 14	
FXLI 1 IV-VI	25733 ± 1211	218,9 ± 10,3	1211 ± 80	10,3 ± 0,9	78,1 ± 4,4	665 ± 62	62 ± 18	
FXLI 2 IV-VI	24101 ± 1100	205,2 ± 13,5	1135 ± 120	9,68 ± 1,22	74,2 ± 4,4	632 ± 57	48 ± 7	
FXLI 3 IV-VI	25408 ± 484	218,7 ± 11,7	1205 ± 104	10,26 ± 1,07	77,3 ± 4,5	659 ± 59	53 ± 27	

Keterangan : 1 = hasil analisis dari masa produksi IV tidak ikut perhitungan rata-rata dan simpangan baku

Semua perlakuan 1 bila dibandingkan dengan limbah alkalin dari TF baik eks. AMX/AMP menunjukkan hasil yang lebih kecil, kecuali pada ROI dan beban ROI. Hal tersebut belum dapat menunjukkan bahwa hasil percobaan memberikan karakteristik kualitas limbah yang lebih baik dibanding dengan limbah alkalin, karena bisa jadi dengan harga KOK/TKN yang lebih besar akan memudahkan degradasi oleh mikroorganisme. Limbah alkalin di TF kadangkala terencerkan dengan air/residu evaporasi, sehingga tidak

memberikan ROI yang sebenarnya. Residu/filtrat residu ketiga perlakuan dapat didegradasi secara biologis (tabel 4).

Penggantian jenis limbah dari eks. AMX dengan eks. AMP pada Sistem Pengolahan Limbah Secara Biologis (SPLSB) dan perubahan sistem aerasi (dari bergantian menjadi kontinyu) menyebabkan aktivitas bakteri nitrifikasi terhambat sehingga mempengaruhi analisis untuk filtrat residu perlakuan 2 dan 3 yang umumnya memberikan harga OUR N-max nol.

Tabel 4. Hasil analisis biodegradabilitas dengan uji OUR

Contoh Residu/ Filtrat Residu	K a l a - r a t a								
	Perlakuan (1) <sup>A</sup>			Perlakuan (2) <sup>B</sup>			Perlakuan (3) <sup>C</sup>		
	OUR (mgO <sub>2</sub> /l jam)			OUR (mgO <sub>2</sub> /l jam)			OUR (mgO <sub>2</sub> /l jam)		
	C	C-naa	M-naa	C	C-naa	M-naa	C	C-naa	M-naa
MLX IV - VI	49,93	97,5	1,21	51,3	105,5	2,3	58,4	118,5	2,8
FMLX IV - VI	45,35	99,25	2,99	54,25	118,5	0	57,13	115,5	0
MLI IV - VI	39,42	72,17	4,57	49,68	74,3	0	51,3	87	0
FMLI IV - VI	42,67	74,67	1,33	52,1	90,5	0	54,67	88,3	0

Keterangan : A = analisis dilakukan pada 11 / 11 / 1996

B = analisis dilakukan pada 12 / 11 / 1996

C = analisis dilakukan pada 13 / 11 / 1996

Penentuan pH akhir sebelum distilasi didasarkan pada hasil penelitian pendahuluan untuk variasi pH sebelum distilasi. Variasi pH tersebut adalah 12, 12,5, 13 dan 13,5, ternyata mulai pH 12,5 sampai 13,5, residu hasil distilasi tidak lagi memberikan bau NH<sub>3</sub> jika ditambahkan basa kuat dan dipanaskan. Ditetapkan pH 12,5 sebagai pH akhir sebelum distilasi didasarkan pada pertimbangan ekonomis pemakaian pereaksi.

Perlakuan 2 memberikan kuantitas penggunaan basa yang lebih kecil, kualitas TEA-1 dan karakteristik kualitas limbah yang sama, tetapi endapan yang dihasilkan menunjukkan kekurangan dari perlakuan 2. Tidak demikian halnya untuk perlakuan 3 terhadap perlakuan-1 karena kuantitas

penggunaan basanya tidak jauh berbeda.

## KESIMPULAN

Penggunaan basa Ca(OH)<sub>2</sub> dapat menggantikan NaOH 48 % untuk regenerasi garam TEA hidroklorida pada skala laboratorium karena lebih kecil dalam penggunaan basa, disamping menghasilkan kualitas TEA-1 serta karakteristik kualitas limbah yang sama dengan penggunaan NaOH 48 %. Meskipun demikian, kemungkinan penggunaan metode ini dalam skala pabrik memerlukan penelitian lebih mendalam.

**Ucapan Terimakasih.** Rasa terimakasih disampaikan pada :

1. Direktur PT. SANDOZ Biochemie Farma Indonesia, yang telah memberikan fasilitas dan dana penelitian
2. Dra. Sriani Hendarko, SU (Dekan F. MIPA UNDIP) dan DR. Bambang CAHYONO, MSc. Atas segala saran dan bantuan yang diberikan

**REFERENSI :**

1. The Royal Society of Chemistry, 1992, Chemical Safety Data Sheets, Vol. 1 : Solvents. Thomas Graham House Science Park, Cambridge.
2. P.T. Sandoz Biochemie Farma Indonesia, 1995/1996, "Internal Literatur (unpublished)", Bogor
3. P.T. Sandoz Biochemie Farma Indonesia, 1993, "Standard Operating Procedure in Process Control Laboratorium (unpublished)", Bogor.
4. NAW-DIN, 1989, "Deutsche Einheits verfahren zur Wasser Abwasser und Schlamm-Untersuchung, Physikalische, Chemische, Biologische und Bakteriologische Verfahren", Fachruppe Wasserchemie inder Gesselchaft Deutsche Chemicer, Berlin
5. The American Society for Testing and Materials, 1993, "Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01 dan 11.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia
6. A.E. Greenberg, 1992, "Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington D.C

------(BC)-----