

Ekstraksi Asam Oksalat Dari Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi L*) Dengan Larutan NaOH Dan HNO₃

David C. Birawidha^{1*}, Yosi Maya Aprilia Sari², Yusup Hendronursito¹, Kusno Isnugroho¹, Muhammad Amin¹, Posman Manurung²

¹Balai Penelitian Teknologi Mineral – LIPI

Jl. Ir. Sutami Km. 15 Tanjung Bintang, Lampung Selatan, Lampung 35361

²Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Lampung

Jl. Prof. Dr. Soemantri Brodjonegoro No. 1 Bandar Lampung 35145

*E-mail korespondensi: davi001@lipi.go.id

Abstrak. Telah dilakukan proses ekstraksi terhadap filtrat jus buah belimbing wuluh yang bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi asam oksalat dari belimbing wuluh menggunakan larutan NaOH dan larutan HNO₃. Proses ekstraksi asam oksalat dengan larutan NaOH diawali dengan melarutkan jus buah belimbing wuluh dalam larutan NaOH 1N, kemudian dipanaskan dengan variasi temperatur 80-100 C dan variasi waktu 60,100, dan 150 menit. Selanjutnya ditambahkan larutan CaCl₂ hingga terbentuk endapan kemudian disaring, Endapan kemudian di oven selama beberapa waktu dan hasilnya ditambahkan H₂SO₄ untuk diambil filtratnya. Proses ekstraksi asam oksalat menggunakan larutan HNO₃ diawali dengan pelarutan jus buah belimbing wuluh dalam larutan HNO₃ 8,4M kemudian dipanaskan dengan variasi temperatur 80-100 C dengan variasi waktu 60, 100, dan 150 menit. Kemudian ditambahkan larutan CaCl₂ kedalam filtrat dan didiamkan selama 12 jam. Hasil campuran tersebut ditambahkan larutan H₂SO₄ dan disaring untuk diambil filtratnya. Kadar asam oksalat yang terdapat dalam kedua filtrat tersebut diketahui dengan metoda titrasi. Asam oksalat terbesar yang diperoleh dari penelitian ini adalah dengan menggunakan larutan natrium hidroksida (NaOH) 1 N sebesar 0,297% dengan temperatur 90 C dan waktu 150 menit.

Kata kunci: Belimbing wuluh, asam oksalat, NaOH, HNO₃, titrasi.

PENDAHULUAN

Belimbing wuluh adalah pohon kecil yang tumbuh hingga setinggi 15m dengan cabang-cabang yang tersusun jarang dan termasuk keluarga Oxalat. Buahnya berwarna kehijauan dengan daging yang keras dan berair yang menjadi lembut saat pemasakan (Alhasan Muhammad, et.al, 2016). Buah belimbing wuluh banyak mengandung asam organik yang terdiri dari asam asetat, asam sitrat, asam format, asam laktat, asam oksalat dan asam malat (Subhadrabandhu, 2001). Buah belimbing wuluh adalah sumber asam oksalat dengan kandungan bisa setinggi 1 wt% dari berat volume (mewakili sekitar 74% dari kandungan asam total, tergantung pada tingkat kematangan buah - buahan).

Proses ekstraksi adalah suatu proses pemisahan dua atau lebih komponen dari suatu bahan dengan menggunakan zat pelarut tertentu. Pemisahan terjadi atas dasar kemampuan larut yang berbeda-beda dari komponen - komponen dalam campuran (Geankoplis, 1989). Metode ekstraksi air yaitu dengan cara membuat jus dari buah belimbing yang dicampurkan air, jus yang jernih diperoleh dengan melalui kain muslin atau filter stainless steel dengan porositas yang kecil. Ekstrak buah kemudian disimpan dalam pendingin pada 0 °C (Seri Intan Mokhtar and Nur Ain Abd Aziz, 2016). Jus buah belimbing wuluh memiliki kadar oksalat yang tinggi dibuktikan dengan kemampuannya menghilangkan noda besi karat dari pakaian dan mengkilapkan logam kuningan (Wong & Wong, 1995). *Averrhoa bilimbi L* adalah sumber asam oksalat yang sangat baik berkisar antara 8,57 dan 10,32 mg / g. Tingkat asam oksalat tinggi yang ditemukan dalam bilimbi ini mempengaruhi nilai PH yang sangat rendah (0,9-1,5). Asam oksalat bermanfaat dalam dunia industri antara lain dalam dunia tekstil dipakai sebagai bahan pembuatan rayon, bahan peledak, pemurnian glicerol, zat warna dan juga digunakan sebagai elektroplating pada besi agar tidak berkarat. Kebutuhan asam oksalat di Indonesia setiap tahunnya selalu meningkat, pada tahun 2008 adalah sebanyak 53.613,10 ton (BPS, 2010). Asam oksalat dapat diproduksi dengan metode fusi alkali selulosa, proses fermentasi, sintesis dari formasi dan oksidasi oleh asam nitrat (Greenwood dan Earnshaw, 2007). Pengukuran kandungan asam oksalat dalam buah belimbing wuluh dilakukan dengan dibuat jus dan dianalisis duplikat dengan parameter PH pada temperatur 25 °C dan total larut tingkat padatan – TSS. Keasaman total hasilnya dinyatakan dalam gr asam oksalat per 100 gr jus buah menggunakan 0,045 sebagai faktor. Hasil yang didapat adalah 8,57 - 10,32 mg/100 gr dan tingkat asam oksalat ini dipengaruhi juga oleh PH larutan yang rendah yaitu 0,9 - 1,5 (Vera Lucia Arroxelas Galvao De Lima, et.al, 2001).

METODE PENELITIAN

Ekstraksi belimbing wuluh seperti pada penelitian Taslim dkk, 2018, belimbing wuluh digiling halus dan disaring menggunakan saringan mesh 70-100. Filtrat kemudian ditambahkan larutan NaCl dan dipanaskan dengan variasi temperatur dan variasi waktu dengan jumlah rasio berat volume 1:6 dalam volume 750 ml dan diekstraksi dengan larutan chloroform. Larutan katalis H₂SO₄ 20% ditambahkan dengan perbandingan 1:5 berat volume antara material dan larutan H₂SO₄ kemudian dipanaskan pada temperatur 120oC. Kadar asam oksalat dianalisa menggunakan FTIR. Ekstraksi daun belimbing wuluh yaitu dengan menimbang 300g daun direndam dalam etanol (95%) selama 72 jam. Ekstrak disaring dan diuapkan di bawah vakum menggunakan aliran laminar (Precious, et.al, 2012). Selain itu ada beberapa metode selain titrasi seperti metode fluorimetri, spektrofotometri, HPLC, chemiluminescence, HPLC-

chemiluminescence, AAS, metode enzimatik, dan deteksi elektrokimia. Sebagian besar persamaan metode tersebut memerlukan pemisahan awal asam oksalat dari matriksnya terlebih dahulu (Florica Manea, et.al, 2007). Metodologi yang dilakukan pada penelitian ini terdiri dari; 1). Proses preparasi sampel. Sampel buah belimbing wuluh dihancurkan pada mesin blender, hasilnya disaring dengan kertas saring dan didapat filtrat dan endapan, filtrat yang didapat lalu dilakukan *sentrifuse* agar didapat larutan ekstrak yang bersih dari endapan dan disaring kembali; 2). Proses ekstraksi asam oksalat dengan NaOH. 100 ml filtrat hasil *sentrifuse* dimasukkan kedalam gelas reaktor kemudian tambahkan 300 ml larutan NaOH 1N, panaskan pada temperatur dengan variasi 80, 90 dan 100oC selama 60, 100 dan 150 menit. Selanjutnya ambil kembali 50ml larutan yang telah dipanaskan dan dimasukkan kedalam beker gelas kemudian ditambahkan larutan CaCl₂ hingga terbentuk endapan. Saring dengan kertas saring kemudian keringkan didalam oven temperatur 110oC. Endapan yang telah kering dimasukkan kedalam tabung erlenmeyer kemudian tambahkan larutan H₂SO₄ 1N sebanyak 50 ml hingga terbentuk endapan, endapan disaring dan filtrat diambil untuk dilakukan analisa kadar asam oksalat; 3). Proses ekstraksi asam oksalat dengan HNO₃. Timbang 100ml filtrat belimbing wuluh ditambahkan 200ml larutan HNO₃ 8,4M, kemudian dipanaskan dalam labu ukur dengan variasi waktu 60, 100, dan 150 menit, dan temperatur 80, 90, 100 C. Filtrat hasil ekstraksi tersebut ditambahkan dengan larutan CaCl₂ jenuh dan didiamkan selama 12 jam. Campuran tersebut ditambahkan H₂SO₄ 2N berlebih sampai terbentuk endapan. Endapan tersebut dipisahkan dari filtratnya dan filtrat dianalisa kadar asam oksalatnya; 4). Analisa Asam Oksalat dilakukan dengan cara titrasi. Larutan asam oksalat (H₂C₂O₄) 25ml hasil tiap sampel ekstraksi dimasukkan dalam labu ukur 250ml dan diencerkan sampai tanda batas. Larutan sebanyak 25ml dipindahkan kedalam labu *erlenmeyer*. Tambahkan 4 tetes indikator PP kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 0,1N, perulangan sebanyak tiga kali. Kadar asam oksalat dihitung dengan persamaan (1).

$$\% \text{ Kadar Asam Oksalat} = \frac{V_{\text{penitrasi}} \times N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Sampel}} \times 1000} \times 10 \times 100\% \quad (1)$$

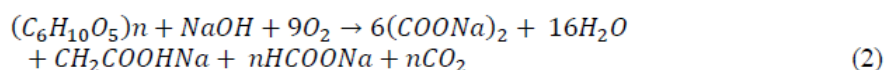
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa awal ampas dan filtrat jus buah belimbing wuluh per 100g diperoleh kandungan asam oksalat yang ada pada filtrat cukup tinggi sebanyak 41,03% sedangkan pada ampas masih tersisa sebanyak 4,61 %, dapat dilihat pada Tabel 1. Asam oksalat jus buah belimbing wuluh didapatkan dengan menggunakan pelarut NaOH diperlihatkan pada persamaan (2).

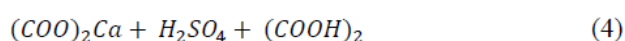
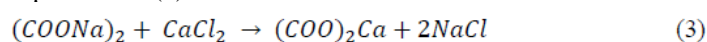
Tabel 1. Analisa Ampas dan Filtrat buah belimbing wuluh

No	Parameter	Satuan	Hasil Uji	Keterangan
1	Asam Oksalat	%	4,61	Ampas
2	Asam Oksalat	%	41.03	Filtrat

*Sumber: Kumiawan.B, dkk,2010



Larutan NaOH bersifat basa kuat yang dikenal sebagai soda kaustik Natrium hidroksida (NaOH). Natrium hidroksida membentuk larutan alkalin yang kuat ketika dilarutkan kedalam air dan akan melepaskan panas yang dapat membantu percepatan reaksi sehingga temperatur yang digunakan untuk melakukan ekstraksi asam oksalat dari belimbing wuluh tidak memerlukan temperatur yang terlalu tinggi. Pemanasan menyebabkan reaksi hidrolisis terhadap asam-asam yang ada pada belimbing wuluh dan selanjutnya akan mengalami oksidasi serta pemecahan yang menyebabkan pembentukan garam oksalat, acetat, dan formiat. NaOH sangat larut sempurna dengan air sehingga banyak digunakan sebagai pengendap. Hasil ekstraksi yang menghasilkan garam natrium akan diendapkan sebagai garam kalsium oksalat dan sebagai pengendapnya digunakan Ca(OH)₂ atau CaCl₂ selanjutnya endapan yang terjadi dipisahkan dengan proses penyaringan. Adapun reaksinya ditunjukkan pada persamaan (3). Larutan asam sulfat encer yang digunakan akan membentuk endapan ketika bereaksi dengan garam kalsium oksalat, kemudian endapan kalsium sulfatnya dipisahkan dengan jalan penyaringan. Penggunaan H₂SO₄ didasarkan ketika direaksikan dengan air maka akan menjadi basa kuat, selain berfungsi sebagai pengoksidasi asam sulfat juga berfungsi sebagai bahan pengdehidrasi yang kuat dan mampu menyingkirkan air dari banyak senyawa organik untuk membentuk asam oksalat. Adapun reaksinya ditunjukkan pada persamaan (4):



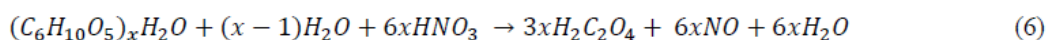
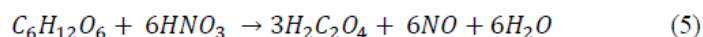
Lama waktu pemanasan berpengaruh terhadap hasil asam oksalat yang diperoleh seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2, hal ini disebabkan penguapan kadar air pada saat pemanasan terjadi secara merata, semakin tinggi temperatur pemanasan maka hasil asam oksalat yang diperoleh juga semakin banyak. Waktu terbaik untuk memperoleh asam oksalat sangat dipengaruhi oleh cepat lambatnya peleburan, temperatur, dan jumlah zat yang dilebur, begitu juga

dengan temperatur peleburan semakin tinggi temperatur peleburan semakin besar kecepatan reaksi. Hasil ekstraksi asam oksalat dari belimbing wuluh dengan larutan natrium hidroksida (NaOH) 1N dengan variasi waktu 150 menit dengan temperatur 90oC menghasilkan persentase asam oksalat yang paling baik yaitu sebesar 0,297%, dan pada waktu 100 menit dengan temperatur 80 oC menghasilkan persentase asam oksalat yang paling kecil yaitu sebesar 0,211%. Dengan adanya pemanasan maka larutan NaOH akan masuk ke dalam serat buah belimbing wuluh untuk menggantikan kedudukan air dalam pori-pori buah belimbing wuluh. Akibat adanya desakan, air akan menerobos keluar dan dinding buah belimbing wuluh akan pecah. Tahapan peleburan yaitu dengan melarutkan jus buah belimbing wuluh dengan HNO₃ 8,4M, kemudian dipanaskan dengan variasi temperatur dan variasi waktu. Reaksi antara asam nitrat dengan zat pereduksi akan menghasilkan NO₂ dan NO seperti diperlihatkan pada persamaan (5).

Tabel 2. Persentase asam oksalat yang dihasilkan dengan larutan NaOH.

Waktu (menit)	% Asam Oksalat		
	80°C	90°C	100°C
60	0,276	0,287	0,256
100	0,211	0,218	0,263
150	0,244	0,297	0,280

Asam nitrat mampu mempengaruhi hidrolisis dan oksidasi selulosa padat secara simultan bahan sesuai dengan persamaan (6) (Weast, 1980).



Ekstraksi asam oksalat dari belimbing wuluh dengan larutan asam nitrat (HNO₃) 8,4 M dengan variasi waktu 150 menit dan temperatur 100oC menghasilkan persentase asam oksalat yang paling baik yaitu sebesar 0,153%, dan pada waktu 60 menit dengan temperatur 80 oC menghasilkan persentase asam oksalat yang paling kecil yaitu sebesar 0,111% seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Persentase asam oksalat yang dihasilkan dengan larutan HNO₃.

Waktu (menit)	% Asam Oksalat		
	80°C	90°C	100°C
60	0,111	0,137	0,117
100	0,145	0,137	0,142
150	0,120	0,148	0,153

Ekstraksi asam oksalat pada belimbing wuluh dengan menggunakan pelarut NaOH lebih baik dibandingkan larutan HNO₃, hal ini disebabkan saat reaksi terjadi pada pelarutan belimbing wuluh dengan menggunakan pelarut yang bersifat basa kuat, waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kestabilan pada penambahan asam nitrat lebih singkat sehingga reaksi yang terjadi dalam proses ekstraksi masih kurang sempurna sedangkan waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kestabilan pada penambahan natrium hidroksida lebih lama sehingga reaksi ekstraksi mengalami kesempurnaan dalam pembentukan asam oksalat. Terlihat bahwa suatu konsentrasi berbanding lurus dengan kuantitas zat terlarut. Tingkat kelarutan NaOH lebih sempurna dibandingkan dengan tingkat kelarutan HNO₃, selain itu terlihat bahwa semakin besar % massa maka akan semakin besar pula massa zat tersebut jika volume yang digunakan konstan.

KESIMPULAN

Ekstraksi asam oksalat dari belimbing wuluh dengan larutan asam nitrat (HNO₃) 8,4 M dengan variasi waktu 150 menit dan temperatur 100oC menghasilkan persentase asam oksalat yang paling baik yaitu 0,153%. Asam oksalat terbanyak diperoleh dengan menggunakan larutan natrium hidroksida (NaOH) 1 N sebesar 0,297% dengan temperatur 90oC dan waktu 150 menit. Dengan karakteristik reaktifitas yang lebih lama, Natrium hidroksida (NaOH) lebih efektif mengekstrak asam oksalat dibandingkan menggunakan HNO₃.

DAFTAR PUSTAKA

- A. G. Patil, D. A. Patil, A. V. Phatak, and N. Chandra, "Physical and chemical characterization of carambola (*Averrhoa carambola* L.) fruit at three stages of maturity," *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2010; 1(2): 624–629.
- Alhassan Muhammad Alhassan and Qamar Uddin Ahmed, 2016, *Averrhoa bilimbi* Linn.: A review of its ethnomedicinal uses, phytochemistry, and pharmacology, *Journal ListJ Pharm Bioallied Sciv.*8(4); Oct-Dec 2016, pp 265–271

- Badan Pusat Statistik. 2010. *Data Ekspor Indonesia*. Badan Pusat Statistik.
- Florica Manea , Ciprian Radovan , Ioana Corb , Aniela Pop , Georgeta Burtica , Plamen Malchev , Stephen Picken and Joop Schoonman, Electrochemical Oxidation and Determination of Oxalic Acid at an Exfoliated Graphite-Polystyrene Composite Electrode, *Sensors* 2007, 7(4), 615-627
- Greenwood, N.N and Earnshaw A. (2007). "Chemistry of the Elements," 2nd ed., Butterworth- hernemann, Oxaford, UK, pp 120-130
- Gilman. 1995. *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc. New York.
- Geankoplis. 1989. *Transport Process and Unit Operations*. Page: 723-724, Second Edition
- Manish Kumar, 2013, Oxalic Acid Production By *Aspergillus Niger*, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, vol 4(1): (B) 828 – 834
- Precious Love A. Agena, Coren Jane P. Albay, Celestine L. Apusen, Mary Rose M. Arago, Janina Camille E. Catapang & Rheinmark Lloyd S. Siapco, 2012, Topical administration of *Averrhoa bilimbi* Linn. Leaves crude extract prevents UVB-induced oxidative damage in albino mice, *Journal The Steth* vol 6, 2012, pp.29-41
- Seri Intan Mokhtar and Nur Ain Abd Aziz, 2016, Antimicrobial Properties of *Averrhoa bilimbi* Extracts at Different Maturity Stages, *Journal of Medical Microbiology & Diagnosis*, Volume 5 • Issue 3 • 1000233, pp1-3
- Soekarto, S. T. 1981. Penilaian Organoleptik. Pusat Pengembangan Teknologi Pangan. *Jurnal Institut Pertanian Bogor*. Bogor.
- Soetanto. 1998. Manisan Buah-Buahan 3 Ceremai, Belimbing, Jambu Biji, Penerbit Kanisius, Yogyakarta.
- Subhadrabandhu, S. 2001. Under-Utilized Tropical of Thailand, (Online), (<ftp:ftp.fao.org/docrep/fao/004/ab777e/ab77e00.pdf>, diakses 12 Februari 2018).
- Taslim, Muthia Mirandaulia, Iriany dan Rondang Tambun, 2018, Furfural Production From Mile-a Minute Weed (*Mikania Micrantha*) Using Organic Acid From Bilimbi (*Averrhoa Bilimbi*), *Asian Journal of Chemistry*, vol 30 no.5.pp.1007-1011
- Vera Lucia Arroxelas Galvao De Lima, Eanayade De Almedia Melo, Lueci Dos Santos Lima, *Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP*, v. 23, n. 2, p. 421-423
- Wong dan Wong, 1995 Dalam Jurnal Sri Roikah, Wara Dyah Pita Rengga, Latifah, dan Ella Kusumastuti, 2016, Ekstraksi dan Karakterisasi Pektin Dari Belimbing Wuluh (*Averrhoa Bilimbi, L*), *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, JBAT 5 (1) (2016) 29-36
- Weast, R.C. (1980). "CRC handbook of chemistry and physics," 61st ed, CRC press inc, pp 90-105.