



Prediksi Kesetimbangan Cair-Cair pada Sistem Air + Asam Format + Pelarut Organik dengan Model UNIFAC

Ahmad Hayiz Azaim¹, Farah Amirah Firyal Ramadhani¹, Saidah Altway^{1*}

¹Departemen Teknik Kimia Industri, FV, ITS, Jalan Raya ITS Sukolilo Kota Surabaya Jawa Timur 60111

*E-mail: saidahaltway@chem-eng.its.ac.id

Abstract

Formic acid can be produced by a fermentation process, producing an aqueous solution in the form of a fermentation broth. The separation of formic acid from water is challenging due to the presence of an azeotropic mixture. The aim of this research is to predict the liquid-liquid equilibrium data using the universal functional activity coefficient (UNIFAC) model for formic acid + organic solvent + water systems at 298.15 and 323.15 K and atmospheric pressure (101.3 kPa). The liquid-liquid equilibrium data are required as a reference for optimal design of formic acid extraction process. This research also introduces new two-phase systems for the separation of formic acid from aqueous solution and expands the scope of thermodynamic studies on formic acid extraction. The extraction performance was in the order of MIPK > 2-hexanone > MIBK. The temperature has no significant influence on the extraction performance. The prediction of formic acid + water + MIBK system at 298,15 K and atmospheric pressure (101.3 kPa) was also compared with the experimental data with the RMSD 9,76 %. This result represented that UNIFAC was a reliable model for the prediction of liquid-liquid equilibria of system involving formic acid.

Keywords: Formic acid; Liquid-Liquid Equilibrium; Organic Solvent; UNIFAC

Pendahuluan

Asam format merupakan asam karboksilat yang memiliki peran penting dalam industri kimia. Asam ini banyak digunakan dalam industri tekstil, industri penyamakan, industri pengolahan karet, dan industri farmasi (Migdadi *et al.*, 2022). Asam format memiliki karakteristik korosif, tidak berwarna, larut dalam air dan memiliki bau yang menyengat. Asam ini membentuk azeotrop (campuran titik didih konstan) dengan air (22,4% asam format, 77,6% air) dengan titik didih maksimum 383,5K. Asam format dapat diproduksi dengan proses fermentasi, menghasilkan larutan berair dalam bentuk *fermentation broth*. Pemisahan asam format dari air menjadi tantangan karena adanya campuran *azeotropic* (Laitinen *et al.*, 2021). Oleh karena itu, teknologi pemisahan yang efisien dan ekonomis perlu dikembangkan.

Proses produksi asam format secara umum dapat dibagi menjadi 3 tahapan utama yaitu proses fermentasi, proses pemisahan, dan proses pemurnian. Hasil fermentasi asam format perlu dipisahkan dari campuran *fermentation broth* dengan menggunakan ekstraksi cair-cair (Xing *et al.*, 2023). Untuk mendapatkan *yield* asam format yang maksimal diperlukan pemurnian menggunakan proses distilasi (Jiang *et al.*, 2018). Pada penelitian kali ini difokuskan pada pengoptimalan proses ekstraksi cair-cair asam format.

Proses ekstraksi cair-cair menggunakan *solvent* yang tepat digunakan untuk memisahkan larutan homogen menjadi fase kaya organik dan *aqueous* dalam kondisi lingkungan (Gupta *et al.*, 2016). Pemilihan *solvent* yang cocok untuk setiap proses ekstraksi sangat penting. Hal yang harus dipertimbangkan dalam pemilihan *solvent* adalah biaya yang rendah, toksisitas rendah, stabilitas tinggi, viskositas dan sifat tegangan antarmuka, dan perbedaan yang cukup dalam titik didih zat terlarut dan pelarut (Lalikoglu and Bilgin, 2014). Beberapa contoh *solvent* yang memiliki peranan penting di industri dinilai efektif dalam memisahkan asam dari *aqueous solution*-nya adalah *methyl isobutyl ketone* (Wannachod *et al.*, 2016), *methyl isopropyl ketone* (Chen *et al.*, 2016), dan *2-hexanone* (Li *et al.*, 2022).

Belum ada penelitian yang melibatkan sistem *ternary* yang terdiri dari asam format, air, dan *methyl isopropyl ketone* (MIPK) atau *2-hexanone*. Sehingga, data kesetimbangan cair-cair diperoleh dengan menggunakan prediksi *universal functional activity coefficient* (UNIFAC). Hasil data kesetimbangan cair-cair yang diperoleh dapat digunakan untuk mengoptimalkan proses pemisahan pada skala industri dengan meningkatkan kemurnian produk serta menekan biaya produksi dan konsumsi energi.

Oleh karena itu, tujuan dari penelitian ini adalah menyajikan data kesetimbangan cair-cair pada sistem baru untuk pemisahan asam format dengan pelarut organik (*methyl isopropyl ketone*, *2-hexanone*, dan *methyl isobutyl ketone*) pada temperatur 298,15K dan 323,15K serta tekanan atmosfer dengan menggunakan prediksi model termodinamika UNIFAC. Selain itu, penelitian ini bertujuan mengetahui kinerja pelarut organik (*methyl isopropyl ketone*, *2-*



hexanone, dan methyl isobutyl ketone) yang paling optimal dalam memisahkan asam format dari aqueous solution.

Metode Penelitian

1. UNIFAC termodinamika model

Model termodinamika *universal functional activity coefficient* (UNIFAC) memisahkan zat sesuai dengan volume dan luas permukaan. Parameter interaksi antar komponen didefinisikan sebagai a_{ij} dan a_{ji} menunjukkan perbedaan dalam interaksi antar kelompok i dan j . Berikut merupakan bentuk logaritma yang merepresentasikan koefisien aktivitas:

$$\ln \gamma = \ln \gamma^{\text{comb}} + \ln \gamma^{\text{res}} \quad (1)$$

Terdapat bagian *combinatorial* dan juga bagian residu. Pada bagian *combinatorial* bergantung kepada komposisi larutan, volume, dan luas area permukaan pada gugus penyusunnya. Sedangkan pada bagian residu mencakup interaksi energi antar kelompok. Berikut merupakan persamaan yang merepresentasikan kedua bagian tersebut:

$$\ln \gamma = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \cdot \sum x_j l_j + \sum v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2)$$

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{km} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (3)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{R_u T} \right) = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (4)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{\text{NC}} x_j r_j} \quad (5)$$

Pada bagian *combinatorial* x_i merupakan fraksi mol komponen, φ_i dan θ_i secara berturut-turut merupakan volume dan fraksi area permukaan komponen, serta l_i merupakan faktor bulk dari molekul. Kemudian pada bagian residu dengan Γ_k dan $\Gamma_k^{(i)}$ merupakan koefisien aktivitas residual dalam kelompok k pada cairan murni yang hanya berisi komponen i (Fredenslund *et al.*, 1977).

2. Ekstraksi Cair-Cair

Ekstraksi cair-cair termasuk dalam metode pemisahan untuk memisahkan satu atau lebih komponen suatu campuran homogen dengan menambahkan *solvent*. Pada ekstraksi cair-cair terdapat fase cair larutan dan ada pula pelarut. Kinerja ekstraksi ditentukan oleh *separation factor* (S) dan koefisien distribusi (D). Pelarut dengan nilai D dan S *solute* yang lebih tinggi lebih cocok untuk sistem ekstraksi (Wen *et al.*, 2018). Definisi dari *separation factor* (S) ditentukan sebagai rasio dari koefisien distribusi pada solute (asam format) (D_2) terhadap air (D_3), ditunjukkan pada persamaan berikut: (Geankoplis, 1980).

$$S = \frac{D_2}{D_3} = \frac{w_2^I/w_2^{II}}{w_3^I/w_3^{II}} \quad (6)$$

3. Root Mean Square Deviation (RMSD)

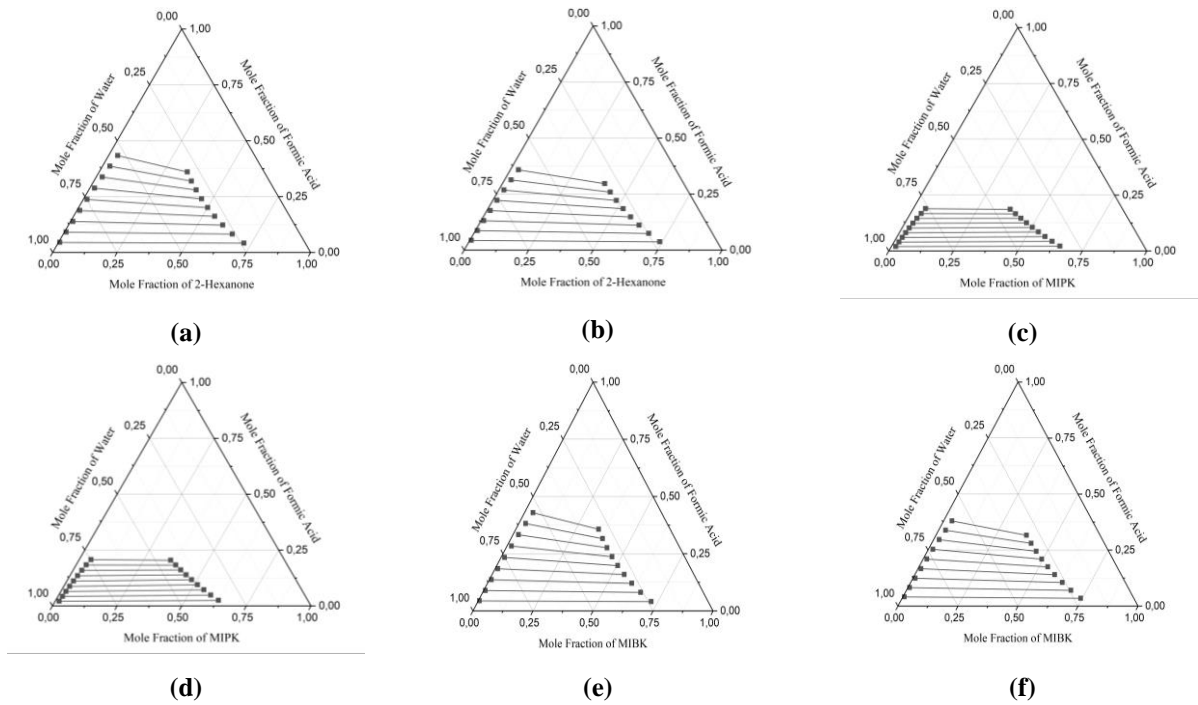
Reliabilitas dari model termodinamika UNIFAC dapat ditentukan menggunakan RMSD, yang mana merupakan deviasi dari komposisi antara data eksperimen dengan perhitungan menggunakan termodinamika model (Cháfer *et al.*, 2012):

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_\alpha \sum_k (w_{ik}^{\alpha(\text{exp})} - w_{uk}^{\alpha(\text{cal})})^2}{2gn}} \quad (7)$$

Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan perhitungan model UNIFAC untuk sistem kesetimbangan cair-cair air + asam format + MIBK pada temperatur 298,15 K dan dibandingkan dengan data eksperimen kesetimbangan cair-cair dari literatur Wannachod *et al.* (2016). Nilai RMSD digunakan untuk menentukan keakuratan prediksi (Liu *et al.*, 2018). Nilai RMSD antara data eksperimen dgn model UNIFAC untuk sistem air + asam format + MIBK pada temperatur 298,15K sebesar 9,76% menunjukkan bahwa model termodinamika tersebut dapat digunakan untuk prediksi data kesetimbangan cair-cair sistem asam format + air + pelarut organik yang mana datanya belum tersedia di literatur.

Selanjutnya pada penelitian ini dilakukan prediksi untuk sistem air + asam format + pelarut organik (*methyl isobutyl ketone*, *methyl isopropyl ketone*, *2-Hexanone*) pada temperatur 298,15 K dan 323,15 pada tekanan atmosfer dengan model UNIFAC dapat dilihat pada Gambar 1 dan Tabel 1. Pemilihan *solvent* dapat ditentukan juga melalui kelarutan dalam air. Kelarutan *Methyl IsoButyl Ketone* (MIBK) dalam air sebesar 19,1 g/l (Gad, 2005), *Methyl Isopropyl Ketone* (MIPK) sebesar 8,21 g/l (Merck, 2021) dan *2-Hexanone* sebesar 14 g/l dalam temperatur 20°C (International Labour Organization, 1998). Semakin rendah kelarutan *solvent* dalam air dapat meningkatkan performa ekstraksi serta mengurangi potensi *solvent loss* (Justyna *et al.*, 2017). Jumlah *solvent* yang ikut dalam fase *aqueous* menunjukkan tingkat *solvent loss* dapat dilihat pada nilai distribusi koefisien air pada Tabel 1.



Gambar 1. Diagram fase data kesetimbangan cair-cair (a) air + asam format + 2-Hexanone pada temperatur 298,15K, (b) air + asam format + 2-Hexanone pada temperatur 323,15K, (c) air + asam format + Methyl IsoPropyl Ketone (MIPK) pada temperatur 298,15K, (d) air + asam format + Methyl IsoPropyl Ketone (MIPK) pada temperatur 323,15K, (e) air + asam format + Methyl IsoButyl Ketone (MIBK) pada temperatur 298,15 K dan dan (f) air + asam format + Methyl IsoButyl Ketone (MIBK) pada temperatur 323,15 K

Tabel 1. Data prediksi kesetimbangan cair-cair, separation factor dan distribusi koefisien pada sistem air (1) + asam format (2) + solvent (methyl isobutyl ketone / methyl isopropyl ketone / 2-hexanone) (3) dengan temperatur 298.15 K dan 323.15 K serta tekanan atmosfer

Sistem	Organic Phase			Aqueous Phase			D ₂	D ₃	S
	W ₁ ^I	W ₁ ^{II}	W ₁ ^{III}	W ₂ ^I	W ₂ ^{II}	W ₂ ^{III}			
Air + Asam Format + Methyl IsoButyl Ketone pada suhu 298,15K	0,2368	0,0409	0,7223	0,9505	0,0442	0,0054	0,926	0,249	3,72
	0,2611	0,0811	0,6578	0,9035	0,0895	0,007	0,906	0,289	3,14
	0,2782	0,1205	0,6013	0,8545	0,1365	0,009	0,883	0,326	2,71
	0,2901	0,1593	0,5506	0,8037	0,1848	0,0116	0,862	0,361	2,39
	0,2979	0,198	0,5041	0,7513	0,234	0,0147	0,846	0,396	2,13
	0,3022	0,2368	0,461	0,6977	0,2837	0,0186	0,835	0,433	1,93
	0,3035	0,276	0,4205	0,6435	0,3332	0,0232	0,828	0,472	1,76
	0,302	0,316	0,3821	0,5892	0,382	0,0288	0,827	0,513	1,61
	0,2979	0,3568	0,3454	0,5352	0,4293	0,0355	0,831	0,557	1,49
Air + Asam Format + Methyl IsoButyl Ketone pada suhu 323,15 K	0,2211	0,0351	0,7439	0,9528	0,0412	0,006	0,852	0,232	3,67
	0,2442	0,0704	0,6854	0,9098	0,0825	0,0077	0,853	0,268	3,18
	0,2626	0,1055	0,6319	0,8658	0,1244	0,0098	0,848	0,303	2,80
	0,277	0,1403	0,5826	0,8207	0,167	0,0123	0,840	0,338	2,49
	0,2881	0,175	0,5369	0,7745	0,2101	0,0154	0,833	0,372	2,24

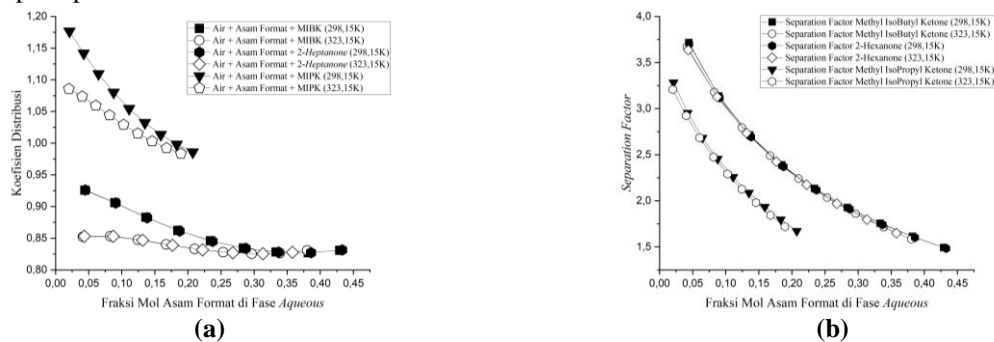


	0,2962	0,2098	0,494	0,7275	0,2533	0,0191	0,828	0,407	2,03
	0,3019	0,2447	0,4534	0,68	0,2964	0,0236	0,826	0,444	1,86
	0,3052	0,28	0,4148	0,6322	0,3388	0,0289	0,826	0,483	1,71
	0,3066	0,3158	0,3776	0,5844	0,3802	0,0353	0,831	0,525	1,58
	0,2377	0,0415	0,7208	0,9498	0,0448	0,0054	0,926	0,250	3,70
	0,2622	0,0823	0,6556	0,9021	0,0908	0,0071	0,906	0,291	3,12
	0,2793	0,1222	0,5986	0,8524	0,1385	0,0091	0,882	0,328	2,69
	0,2911	0,1615	0,5475	0,8008	0,1874	0,0117	0,861	0,363	2,37
Air + Asam Format + 2- Hexanone pada suhu 298,15 K	0,2987	0,2005	0,5008	0,7478	0,2372	0,015	0,845	0,399	2,12
	0,3028	0,2397	0,4575	0,6937	0,2874	0,0189	0,834	0,436	1,91
	0,3038	0,2792	0,417	0,6392	0,3371	0,0236	0,828	0,475	1,74
	0,302	0,3193	0,3787	0,5847	0,3859	0,0293	0,827	0,517	1,60
	0,2977	0,3601	0,3422	0,5308	0,4331	0,0361	0,831	0,561	1,48
	0,223	0,037	0,74	0,9505	0,0434	0,0061	0,853	0,235	3,64
	0,247	0,0743	0,6787	0,905	0,0871	0,0079	0,853	0,273	3,13
	0,2658	0,1113	0,6229	0,8584	0,1314	0,0102	0,847	0,310	2,74
Air + Asam Format + 2- Hexanone pada suhu 323,15 K	0,2803	0,1481	0,5717	0,8105	0,1765	0,013	0,839	0,346	2,43
	0,2911	0,1847	0,5241	0,7615	0,2221	0,0164	0,832	0,382	2,18
	0,2989	0,2215	0,4796	0,7116	0,2679	0,0206	0,827	0,420	1,97
	0,3039	0,2586	0,4375	0,6611	0,3133	0,0256	0,826	0,460	1,80
	0,3065	0,2962	0,3973	0,6104	0,3578	0,0317	0,828	0,502	1,65
	0,3453	0,0247	0,63	0,9634	0,021	0,0156	1,18	0,358	3,28
	0,3633	0,0486	0,588	0,9397	0,0426	0,0177	1,14	0,387	2,95
	0,3784	0,072	0,5496	0,915	0,0649	0,0201	1,11	0,414	2,68
Air + Asam Format + Methyl IsoPropyl Ketone pada suhu 298,15 K	0,3915	0,0948	0,5137	0,8894	0,0877	0,0229	1,08	0,440	2,45
	0,403	0,1172	0,4799	0,8627	0,1111	0,0261	1,05	0,467	2,26
	0,4133	0,1393	0,4474	0,8352	0,1349	0,0299	1,03	0,495	2,09
	0,4228	0,1611	0,4161	0,8067	0,1589	0,0343	1,01	0,524	1,93
	0,4317	0,1828	0,3855	0,7773	0,1831	0,0395	1,00	0,555	1,80
	0,326	0,0217	0,6523	0,9628	0,02	0,0172	1,09	0,339	3,21
	0,3453	0,0432	0,6115	0,9404	0,0402	0,0194	1,07	0,367	2,92
	0,3621	0,0643	0,5736	0,9173	0,0607	0,022	1,06	0,395	2,68
Air + Asam Format + Methyl IsoPropyl Ketone pada suhu 323,15 K	0,3771	0,0851	0,5378	0,8935	0,0816	0,0249	1,04	0,422	2,47
	0,3906	0,1057	0,5037	0,869	0,1027	0,0282	1,03	0,449	2,29
	0,4029	0,1261	0,471	0,8438	0,1242	0,0321	1,02	0,478	2,13
	0,4144	0,1463	0,4393	0,8176	0,1458	0,0365	1,00	0,507	1,98

Berdasarkan pada Gambar 1 mengenai *tie-line* dari sistem air + asam format + 2-*hexanone* dan sistem air + asam format + *methyl isobutyl ketone* memiliki *slope* yang negatif, mengindikasikan bahwa nilai koefisien distribusi dibawah satu. Sedangkan, pada Gambar 1 menunjukkan *tie line* dari sistem air + asam format + *methyl isopropyl ketone* memiliki *slope* positif, mengindikasikan bahwa nilai koefisien distribusi lebih dari 1 atau sama dengan 1



berkisar antara 1 hingga 1,18. *Slope tie-line* yg positif dan nilai koefisien distribusi yang lebih besar dari 1 menunjukkan bahwa kandungan asam format di fase organik lebih besar dibandingkan dengan kandungan asam format di fase *aqueous*. Dari hasil ini dapat disimpulkan kinerja ekstraksi asam format yang baik dengan ketiga pelarut yg digunakan pada penelitian ini.



Gambar 2. Grafik data lle (a) Koefisien Distribusi Air + Asam Format + Solvent (*Methyl Ethyl Ketone / Ethyl Acetate / 2-Pentanol*) pada temperatur 298,15 K dan 323,15K, (b) *Separation Factor* Air + Asam Format + Solvent (*Methyl IsoButyl Ketone / 2-Hexanone / Methyl IsoPropyl Ketone*) pada temperatur 298,15 K dan 323,15 K.

Kinerja ekstraksi asam format dengan menggunakan pelarut organik dapat dilihat dari nilai *separation factor* dan koefisien distribusi asam format. Nilai *separation factor* dan koefisien distribusi lebih dari 1 menunjukkan kinerja ekstraksi yang baik (Timedjehdine *et al.*, 2016). Nilai koefisien distribusi pada *Methyl IsoPropyl Ketone* (MIPK) lebih tinggi hingga 1,27 kali lipat dari MIBK dan lebih tinggi hingga 1,38 kali lipat dari *2-hexanone*. Namun, pada *2-hexanone* dengan *Methyl IsoPropyl Ketone* (MIPK) perbedaan nilai koefisien distribusi rendah. Sedangkan *separation factor* pada *Methyl IsoButyl Ketone* (MIBK) lebih tinggi hingga 1,15 kali lipat dari *Methyl IsoPropyl Ketone* (MIPK) dan hampir sama dengan *2-hexanone*. Koefisien distribusi dan *separation factor* untuk setiap solvent dijelaskan pada Tabel 1 dan Gambar 2. Kinerja ekstraksi dengan menggunakan pelarut *methyl isopropyl ketone*, *2-hexanone*, dan *methyl isobutyl ketone* berdasarkan nilai *separation factor* dan koefisien distribusi adalah *methyl isopropyl ketone* > *2-hexanone* > *methyl isobutyl ketone*. Selain itu, dapat dilihat pengaruh temperatur yang terlihat pada nilai koefisien distribusi dan *separation factor* pada Gambar 2a dan Gambar 2b. Pada Gambar 2a perbedaan temperatur pada setiap solvent menunjukkan nilai koefisien distribusi pada temperatur 298,15 K lebih tinggi 1,1 kali lipat dibandingkan dengan temperatur 323,15 K. Sedangkan, pada Gambar 2b temperatur tidak berpengaruh signifikan terhadap nilai *separation factor* pada setiap pelarut organik yang digunakan.

Kesimpulan

Pada penelitian ini, data kesetimbangan cair-cair menggunakan solvent MIBK, *2-Hexanone* dan MIPK pada temperatur 298,15 K dan 313,15 K serta tekanan atmosfer yang diprediksi dengan menggunakan model termodinamika UNIFAC mendapatkan data yang baik karena data pada fase organik memiliki kandungan asam format yang lebih banyak daripada kandungan air. Prediksi sistem asam format + air + MIBK pada 298,15 K juga dibandingkan dengan data eksperimen dengan RMSD 9,76%. Pada penelitian ini dilakukan prediksi dengan menggunakan model termodinamika UNIFAC. Kinerja ekstraksi dengan menggunakan pelarut *methyl isopropyl ketone*, *2-hexanone*, dan *methyl isobutyl ketone* berdasarkan nilai *separation factor* dan koefisien distribusi adalah *methyl isopropyl ketone* > *2-hexanone* > *methyl isobutyl ketone*. Temperatur tidak berpengaruh terhadap performa ekstraksi.

Daftar Notasi

- S = *separation factor*
- D = koefisien distribusi
- Ψ = kelompok parameter interaksi
- φ = fraksi volume
- γ = koefisien aktivitas
- W^I = fraksi mol air
- W^{II} = fraksi mol asam
- W^{III} = fraksi mol solvent
- θ = fraksi area permukaan
- Γ = koefisien aktivitas residu
- Z = *lattice coordination number*
- $w_{ik}^{\alpha(\text{exp})}$ = fraksi massa data eksperimen komponen i di fase α dalam *tie line* k



$w_{uk}^{\alpha(cal)}$ = fraksi massa perhitungan dari komponen i di fase α dalam *tie-line* k
 g = banyaknya komponen
 n = banyaknya *tie-line*

Daftar Pustaka

- Aylward, G. H. and Findlay, T. J. V. (2008) *SI Chemical Data*. 6th edn. Wiley.
- Ayuso, M. *et al.* (2020) 'Enhanced separation of benzene and cyclohexane by homogeneous extractive distillation using ionic liquids as entrainers', *Separation and Purification Technology*, 240(October 2019), p. 116583. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116583.
- Cháfer, A. *et al.* (2012) 'Fluid Phase Equilibria Measurements and correlation of liquid – liquid equilibria of 4-methyl-2-pentanone + ethanol + water and 4-methyl-2-pentanone + n -butanol + water ternary systems between 283 . 2 and', *Fluid Phase Equilibria*, 317, pp. 89–95. doi: 10.1016/j.fluid.2012.01.009.
- Chen, Y. *et al.* (2016) 'Ternary liquid – Liquid equilibria for methyl isopropyl ketone + (resorcinol or hydroquinone) + water systems at different temperatures', *Fluid Phase Equilibria*, 429, pp. 93–97. doi: 10.1016/j.fluid.2016.08.040.
- Fredenslund, A. *et al.* (1977) 'Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients', *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(4), pp. 450–462. doi: 10.1021/i260064a004.
- Gad, S. E. (2005) 'Methyl IsoButyl Ketone', *Encyclopedia of Toxicology*. doi: 10.1016/B0-12-369400-0/00615-3.
- Geankoplis, C. (1980) *Transport processes and unit operations*.
- Gupta, B. S. *et al.* (2016) 'Separation of 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane, acetonitrile and tert-butanol from their aqueous solutions by using Good's buffer HEPES-Na as an auxiliary agent', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, pp. 43–53. doi: 10.1016/j.jtice.2016.06.024.
- International Labour Organization (1998) *International Chemical Safety Cards (ICSCs)*.
- Jiang, L. *et al.* (2018) 'Butyric acid: Applications and recent advances in its bioproduction', *Biotechnology Advances*, 36(8), pp. 2101–2117. doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.09.005.
- Justyna, P. *et al.* (2017) 'Trends in Analytical Chemistry Extraction with environmentally friendly solvents', 91, pp. 12–25. doi: 10.1016/j.trac.2017.03.006.
- Laitinen, A. T. *et al.* (2021) 'Liquid-Liquid Extraction of Formic Acid with 2-Methyltetrahydrofuran: Experiments, Process Modeling, and Economics', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(15), pp. 5588–5599. doi: 10.1021/acs.iecr.1c00159.
- Lalikoglu, M. and Bilgin, M. (2014) 'Ternary phase diagrams for aqueous mixtures of butyric acid with several solvents: Experimental and correlated data', *Fluid Phase Equilibria*, 371, pp. 50–56. doi: 10.1016/j.fluid.2014.03.008.
- Li, X. *et al.* (2022) 'Response of earthworm coelomocytes and catalase to pentanone and hexanone: a revelation of the toxicity of conventional solvents at the cellular and molecular level', *Environmental Science and Pollution Research*, 29(29), pp. 44282–44296. doi: 10.1007/s11356-022-18864-1.
- Liu, H. *et al.* (2018) 'Liquid – Liquid Equilibria for the Ternary Systems Water + Cyclohexanol + Methyl Isobutyl Carbinol and Water + Cyclohexanol + Methyl Isobutyl Ketone at Di fferent Temperatures'. doi: 10.1021/acs.jced.7b00683.
- Merck (2021) 'Lembaran Data Keselamatan', *Lembar Data Keselamatan (Isopropyl Methyl Ketone)*. Available at: https://www.merckmillipore.com/ID/id/product/msds/MDA_CHEM-113126?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F.
- Merck (2023) 'Lembar Data Keselamatan', *Lembar Data Keselamatan (Asam Format)*.
- Migdadi, Y. K. A. *et al.* (2022) 'A Conceptual Framework of Customer Value Proposition of CCU-Formic Acid Product', *Sustainability (Switzerland)*, 14(24), pp. 1–21. doi: 10.3390/su142416351.
- Timedjeghdine, M. *et al.* (2016) 'Fluid Phase Equilibria Liquid e liquid equilibrium data for water þ formic acid þ solvent (butyl acetate , ethyl acetate , and isoamyl alcohol) at T ¼ 291 . 15 K', 415. doi: 10.1016/j.fluid.2016.01.045.
- Wannachod, T. *et al.* (2016) 'Influence of salt on the solubility and tie-line data for water + formic acid + methyl isobutyl ketone at T = 298.15 K', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61(7), pp. 2433–2439. doi: 10.1021/acs.jced.6b00109.
- Wen, G. *et al.* (2018) 'Ternary liquid–liquid equilibrium of an azeotropic mixture (hexane + methanol) with different imidazolium-based ionic liquids at T = 298.15 K and 101.325 kPa', *Fluid Phase Equilibria*, 461, pp. 51–56. doi: 10.1016/j.fluid.2018.01.008.
- Xing, T. *et al.* (2023) 'Liquid–Liquid Extraction of Volatile Fatty Acids from Anaerobic Acidification Broth Using Ionic Liquids and Cosolvent', *Energies*, 16(2). doi: 10.3390/en16020785.

