



PEMBUATAN ASAM OKSALAT DARI SEKAM PADI DENGAN HIDROLISIS BERKATALISATOR NaOH DAN Ca(OH)₂

Primata Mardina^{*)}, Norhayani, Dessy Triutami

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Indonesia

Received 12 April 2013; revised 18 Desember 2013; accepted 28 Desember 2013

Abstract

Rice husk is a major by-product of the rice milling industries. Rice husk is one of the most common lignocellulosic materials those can be converted to oxalic acid by alkaline hydrolysis. This research investigated the effect of the alkaline catalysts at specified temperature and reaction time on the efficiency of process and yield of oxalic acid. Oxalic acid was produced by four processes; alkaline hydrolysis, precipitation, acidification, and crystalization. Washed and dried rice husk was crushed to obtain 0.25 mm diameter particles. The main process was performed by dissolving and hydrolyzing 125 grams of rice husk in 500 mL of 3.5 N NaOH and Ca(OH)₂. Rice husk, which hydrolyzed by NaOH, was precipitated with CaCl₂ before acidification, whereas rice husk, which hydrolyzed by Ca(OH)₂ directly acidified by sulphuric acid without precipitation process. Furthermore, water in acidified solution was evaporated to obtain crystal of oxalic acid. The result showed the alkaline catalyst Ca(OH)₂ was more efficient than NaOH for hydrolysis. It omitted precipitation process. The highest yield of oxalic acid which produced by Ca(OH)₂ catalyzed hydrolysis was 2.232% at 60°C for 60 minutes.

Keywords: oxalic acid, alkaline hydrolysis, rice husk

1. PENDAHULUAN

Padi adalah salah satu produk pertanian yang berlimbah di Kalimantan. Salah satu daerah penghasil padi di Kalimantan adalah kecamatan Anjir Muara, kabupaten Barito Kuala, provinsi Kalimantan Tengah. Berdasarkan laporan dari tahun 2007 hingga 2010 produksi padi mencapai 3,9 ton/Ha. Pabrik penggilingan padi yang dimiliki oleh satu kecamatan, yang terdiri dari 15 desa, adalah sekitar 10 buah. Pabrik-pabrik penggilingan padi tersebut mampu menghasilkan limbah sekam, bekatul, dan dedak mencapai 2,5 ton (Balai Penyuluhan Kecamatan Anjir Muara, 2012). Selama ini penduduk sekitar hanya mengetahui bahwa limbah yang dihasilkan hanya dapat digunakan sebagai abu gosok, pakan ternak, pupuk kompos.

Berdasarkan komposisi kimia, sekam padi merupakan biomassa dengan kandungan lignoselulosa yang besar. Selulosa dan hemiselulosa yang terkandung dalam sekam padi berpotensi untuk dirubah menjadi senyawa kimia dengan proses tertentu. sekam padi

^{*)}Corresponding author. e-mail: dhiena_deena@yahoo.com.

mengandung karbon dalam bentuk selulosa dalam jumlah yang cukup besar. Selulosa adalah penyusun utama kayu yang berwarna putih dan tidak larut dalam air maupun dalam pelarut organik. Selulosa merupakan polisakarida yang tersusun dari molekul-molekul anhidroglukosa. Selulosa bila direaksikan dengan alkali kuat akan menghasilkan asam oksalat, asam asetat dan asam formiat. Reaksi dengan alkali kuat tersebut juga sering disebut hidrolisis berkatalisator basa (Mastuti, 2005).

Tabel 1. Komposisi lignoselulosa sekam padi dari hasil berbagai penelitian.

Referensi	Komposisi, % (w/w)				
	Sellulosa	Holloselulosa	Lignin	Abu	Kelembaban
Saha dan Cotta (2008)	35.6	12.0	15.4	18.7	6.2
Vegas (2004)	34.4	NA*	23.0	11.3	9.0

*NA= *Not Available*

(Ang, *et al*, 2011).

Sintesis asam oksalat dari bahan yang mengandung selulosa dengan metode hidrolisis basa telah banyak dilakukan oleh para peneliti (Yenti dkk., 2011; Narimo, 2009; dan Mastuti, 2005). Jenis basa yang digunakan sebagai katalisator adalah basa kuat. Menurut Mastuti (2005), basa kuat yang biasa digunakan untuk pembuatan asam oksalat adalah NaOH dan Ca(OH)₂.

Pada tahun 2011, Yenti dkk membuat asam oksalat dari ampas tebu dengan katalisator basa berupa NaOH 4 N dengan fokus penelitian adalah pengaruh suhu operasi terhadap konversi reaksi hidrolisis untuk menghasilkan asam oksalat. Hasil menunjukkan konversi tertinggi 0,75% pada suhu 180°C. Narimo pada tahun 2009 membuat asam oksalat dari kertas koran bekas dengan katalisator basa berupa NaOH dengan fokus penelitian adalah pengaruh konsentrasi NaOH dan waktu operasi terhadap *yield* asam oksalat. Hasil menunjukkan *yield* terbesar pembuatan asam oksalat 3,05% terdapat pada konsentrasi NaOH 40%, suhu 105°C dan waktu 70 menit. Sedangkan pada tahun 2005, Mastuti membuat asam oksalat dari sekam padi dengan katalisator basa berupa NaOH dengan fokus penelitian pengaruh konsentasi NaOH dan waktu hidrolisis. Hasil menunjukkan *yield* terbesar didapatkan pada suhu didih, konsentrasi NaOH 3,5 N, dan waktu 75 menit.

Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Yenti dkk (2011), Narimo (2009) dan Mastuti (2005) pembuatan asam oksalat dari bahan yang mengandung selulosa dengan metode hidrolisis berkatalisator NaOH meliputi beberapa tahapan yaitu hidrolisis, filtrasi, pengendapan dengan CaCl₂, pengasaman dengan H₂SO₄ dan pengkristalan. Untuk meningkatkan efisiensi pembuatan asam oksalat dari segi teknis dan ekonomis, maka digunakan Ca(OH)₂ sebagai katalisator basa untuk proses hidrolisis. Penggunaan Ca(OH)₂ dalam proses hidrolisis diharapkan dapat mempersingkat tahapan pembuatan asam oksalat. Tahapan hidrolisis dan tahapan pengendapan dapat digabungkan sehingga mengurangi waktu pembuatan dan juga mengurangi pemakaian senyawa CaCl₂.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui dan membandingkan pengaruh penggunaan NaOH dan Ca(OH)₂ sebagai katalisator basa pada proses hidrolisis terhadap *yield* asam oksalat yang dihasilkan, serta mengetahui potensi penggunaan Ca(OH)₂ sebagai katalisator basa untuk meningkatkan efisiensi pembuatan asam oksalat.

2. METODE

Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah sekam padi yang diperoleh dari pabrik penggilingan padi yang berada di Kecamatan Anjir Muara, Kabupaten Barito Kuala, Kalimantan Tengah. NaOH, Ca(OH)₂, CaCl₂, dan H₂SO₄ dibeli dari toko Chemilab, Banjarbaru. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah serangkaian alat hidrolisis yang terdiri dari pemanas mantel, labu leher tiga, kondensor, termometer. Sekam padi dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan kadar air. Sekam padi yang telah kering kemudian dihaluskan dan diayak sehingga berdiameter 0,25 mm, kemudian dianalisis kandungan klason lignin, hollocellulose dan α -cellulose dengan metode ASTM D1106-56, D1104-56, dan D1103-60 berturut-turut. Untuk proses hidrolisis, sekam padi sebanyak 125 gram dimasukkan ke dalam 500 mL larutan Ca(OH)₂ dan NaOH dengan konsentrasi 3,5 N (Mastuti, 2005). Proses hidrolisis berkatalis basa dilakukan pada suhu yang telah ditentukan (30, 60, 90, 120 dan 150 °C). Sampel diambil dalam selang waktu tertentu (15, 30, 60, 90, dan 120 menit) sebanyak 15 ml. Sampel yang diambil didinginkan terlebih dahulu kemudian disaring dan ditambahkan CaCl₂ untuk hasil hidrolisis dengan NaOH agar mengendapkan senyawa oksalat yang ada menjadi CaC₂O₄, sedangkan untuk hasil hidrolisis dengan Ca(OH)₂ langsung ke tahap pengasaman. Tahap pengasaman dilakukan dengan penambahan H₂SO₄ agar terbentuk H₂C₂O₄ dan endapan CaSO₄. Campuran H₂C₂O₄ dan endapan CaSO₄ dipisahkan dengan cara filtrasi. Filtrat yang berupa H₂C₂O₄ akan dianalisis dengan metode titrasi permanganometri untuk mengetahui konsentrasi H₂C₂O₄ yang terkandung. Untuk menghasilkan H₂C₂O₄ padat, filtrat di atas dipanaskan kemudian didinginkan dan ditimbang.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

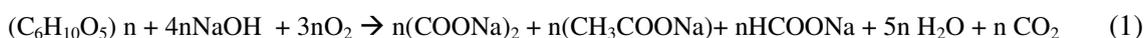
Sekam padi sebagai bahan utama dalam pembuatan asam oksalat pada penelitian ini setelah dibersihkan dan dihaluskan, kemudian dianalisis komposisi lignoselulosa-nya. Komponen lignoselulosa inilah yang dirubah menjadi asam oksalat. Komposisi lignoselulosa dari sekam padi yang didapatkan dari kecamatan Anjir Muara, Kabupaten Barito Kuala, Kalimantan Tengah disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi lignoselulosa dari sekam padi

Parameter	Komposisi (%)
Lignin	22,112
Hollocellulose	32,489
α -cellulose	84,656

Analisis kandungan klason lignin, hollocellulose dan α -cellulose pada Tabel 2 dilakukan dengan metode ASTM D1106-56, D1104-56, dan D1103-60 berturut-turut. Persentase untuk lignin dan hollocellulose didasarkan pada berat sampel analisis, sedangkan persentase α -cellulose didasarkan pada komposisi yang terdapat pada hollocellulosa. Untuk menghasilkan asam oksalat, sekam padi harus melalui beberapa tahapan, yaitu hidrolisis dengan katalisator basa, pengendapan, pengasaman dan pengkristalan (Narimo, 2009). Pada penelitian ini, NaOH dan Ca(OH)₂ digunakan sebagai katalisator basa dalam tahap hidrolisis. Variasi penggunaan katalisator basa pada tahap hidrolisis dimaksudkan untuk mengetahui apakah ada perbedaan tahapan dalam pembuatan asam oksalat jika menggunakan NaOH dan Ca(OH)₂, dan apakah dengan adanya perbedaan tahapan tersebut akan mempengaruhi *yield* dari produk asam oksalat.

Penggunaan NaOH dalam tahap hidrolisis pada pembuatan asam oksalat dari sekam padi mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut:



Kemudian dilanjutkan dengan tahap pengendapan dengan $CaCl_2$, pengasaman dengan H_2SO_4 , dan pengkristalan. Tahapa-tahapan tersebut mengikuti persamaan berikut:



(Mastuti, 2005)

Asam oksalat yang dihasilkan dari penggunaan NaOH sebagai katalisator basa pada tahap hidrolisis ditunjukkan pada Tabel 3. Tahap hidrolisis dilakukan dengan memasukkan 125 gram sekam padi dalam larutan NaOH 3,5 N sebanyak 500 mL. Hidrolisis berlangsung pada suhu operasi 30°C, 60°C, 90°C, 120°C dan 150°C, dengan waktu 15, 30, 60, 90 dan 120 menit dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Hasil menunjukkan *yield* pada awal proses hidrolisis mengalami kenaikan yang cukup signifikan untuk semua variasi suhu dan waktu operasi. Namun pada suatu titik, *yield* mengalami penurunan. Untuk suhu 30°C, 60°C dan 150°C, penurunan *yield* terjadi pada menit ke 90. Untuk suhu 90°C, *yield* turun pada menit ke 120, sedangkan untuk suhu ke 120°C, *yield* turun pada menit ke 60. Menurut Kirk dan Othmer (1963) hal ini disebabkan asam oksalat yang dihasilkan dari hidrolisis berkatalisator basa sensitif terhadap suhu yang tinggi, karena asam oksalat teroksidasi menjadi asam formiat dan karbondioksida. *Yield* tertinggi didapatkan pada suhu 60°C dan waktu operasi 60 menit.

Tabel 3. *Yield* asam oksalat dari proses hidrolisis dengan katalisator NaOH

Waktu (menit)	$H_2C_2O_4$ pada berbagai suhu operasi					
		30°C	60°C	90°C	120°C	150°C
15	Massa (gram)	0,563	1,046	0,788	0,008	0,006
	Yield (%)	0,450	0,837	0,630	0,006	0,005
30	Massa (gram)	0,788	1,575	0,576	0,011	0,006
	Yield (%)	0,630	1,260	0,461	0,009	0,005
60	Massa (gram)	1,125	4,275	0,835	0,008	0,011
	Yield (%)	0,900	3,420	0,668	0,006	0,009
90	Massa (gram)	0,788	3,375	0,908	0,003	0,006
	Yield (%)	0,630	2,700	0,726	0,002	0,005
120	Massa (gram)	0,675	1,688	0,713	0,003	0,004
	Yield (%)	0,540	1,350	0,570	0,002	0,003

Penggunaan $Ca(OH)_2$ sebagai katalisator basa pada proses hidrolisis dapat mengurangi tahap pengendapan dengan $CaCl_2$, karena senyawa oksalat hasil dari proses hidrolisis telah diikat oleh ion Ca^{2+} dari $Ca(OH)_2$ yang berlangsung secara simultan dengan proses hidrolisis tersebut. Setelah proses hidrolisis, hasil reaksi langsung ke tahap pengasaman, dimana pada tahap pengasaman ditambahkan H_2SO_4 . Persamaan reaksi yang mengikuti tahapan proses

pembuatan asam oksalat dengan menggunakan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada proses hidrolisis adalah sebagai berikut:



Asam oksalat yang dihasilkan dari penggunaan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai katalisator basa pada tahap hidrolisis ditunjukkan pada Tabel 4. Tahap hidrolisis dilakukan dengan memasukkan 125 gram sekam padi dalam larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dengan konsentrasi yang sama 3,5 N sebanyak 500 mL. Proses hidrolisis dilaksanakan dengan kondisi operasi yang sama pada suhu operasi 30°C, 60°C, 90°C, 120°C dan 150°C, dengan waktu 15, 30, 60, 90 dan 120 menit dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Kecenderungan *yield* $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yang dihasilkan dari proses hidrolisis berkatalisator $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hampir sama dengan *yield* yang dihasilkan dari proses hidrolisis berkatalisator NaOH. Pada awal proses hidrolisis *yield* yang dihasilkan mengalami kenaikan yang cukup signifikan untuk semua variasi suhu dan waktu operasi. Namun pada suatu titik, *yield* mengalami penurunan. Untuk suhu 30°C, penurunan *yield* terjadi pada menit ke 120 menit. Untuk suhu 60°C, 90°C, 120°C dan 150°C, *yield* turun pada menit ke 90. *Yield* tertinggi didapatkan pada suhu 60°C dan waktu operasi 60 menit.

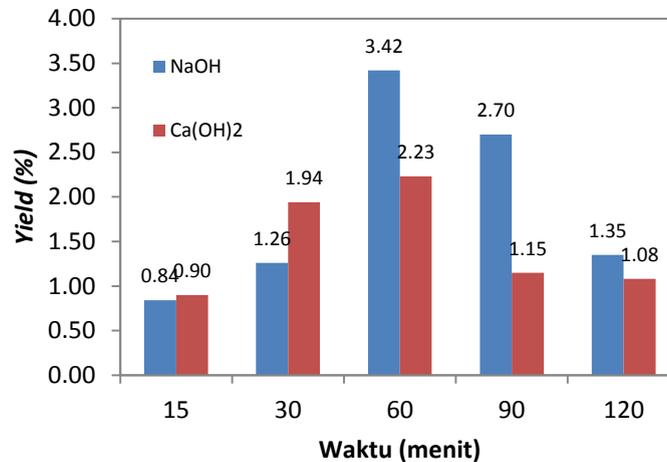
Tabel 4. *Yield* asam oksalat dari proses hidrolisis dengan katalisator $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Waktu (menit)		$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pada berbagai suhu				
		30°C	60°C	90°C	120°C	150°C
15	Massa (gram)	0,006	1,125	0,990	0,450	0,450
	Yield (%)	0,005	0,900	0,792	0,360	0,360
30	Massa (gram)	0,009	2,430	1,016	0,675	0,810
	Yield (%)	0,007	1,944	0,813	0,540	0,648
60	Massa (gram)	0,018	2,790	1,350	1,350	1,260
	Yield (%)	0,014	2,232	1,080	1,080	1,008
90	Massa (gram)	0,019	1,440	1,035	0,810	0,900
	Yield (%)	0,015	1,152	0,828	0,648	0,720
120	Massa (gram)	0,013	1,350	0,900	0,765	0,685
	Yield (%)	0,010	1,080	0,720	0,612	0,548

Penggunaan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebagai katalisator basa pada proses hidrolisis pembuatan asam oksalat menghasilkan *yield* lebih rendah dari yang dihasilkan oleh proses hidrolisis dengan menggunakan NaOH. Berdasarkan hasil pada titik di menit ke 60 dan suhu 60°C, persentase perbedaan *yield* yang dihasilkan dari proses hidrolisis menggunakan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terhadap NaOH adalah 34,74%.

Perbedaan dari *yield* yang dihasilkan antara penggunaan NaOH dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diakibatkan oleh karakteristik dari NaOH dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itu sendiri. Berdasarkan penggolongan unsur kimia dalam sistem periodic, Na berada pada golongan IA dan Ca pada golongan IIA. NaOH yang merupakan senyawa golongan IA memiliki kereaktifan yang lebih besar dibanding dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang merupakan golongan IIA. Kereaktifan ini dipengaruhi oleh jari-jari atom dan potensial ionisasi. Jari – jari unsur golongan IA lebih besar bila dibandingkan dengan golongan IIA sehingga potensial ionisasi golongan IA akan lebih kecil, dikarenakan elektron valensi

unsur golongan IA lebih mudah terlepas dari golongan IIA (Syukri, 1999). Konversi selulosa menjadi asam oksalat akan lebih mudah jika dibantu oleh katalisator NaOH.



Gambar 1. Perbandingan *yield* asam oksalat antara hasil proses hidrolisis dengan katalisator NaOH dan Ca(OH)₂ pada berbagai waktu hidrolisis dengan kondisi operasi suhu 60°C dan kecepatan pengadukan 200 rpm.

Kelarutan tiap senyawa juga mempengaruhi proses terambilnya senyawa oksalat dari sekam padi. Ini terlihat dari kelarutan NaOH dan Ca(OH)₂, kelarutan NaOH lebih besar dibandingkan dengan Ca(OH)₂, kelarutan NaOH dalam air dalam 100°C sebesar 3,47 g/ml dan Ca(OH)₂ sebesar $7,7 \times 10^{-4}$ g/ml (Perry, 1997). Sehingga NaOH lebih mudah untuk melarutkan selulosa untuk mendapatkan senyawa oksalat.

Yield yang dihasilkan dari penggunaan Ca(OH)₂ lebih rendah dari yang dihasilkan oleh penggunaan NaOH. Namun penghilangan tahap pengendapan jika digunakan katalisator Ca(OH)₂ dapat menghemat penggunaan bahan kimia berupa CaCl₂ sebagai pengendap serta dapat menghemat waktu pembuatan. Walaupun *yield* yang dihasilkan lebih rendah namun pertimbangan efisiensi waktu dan pemakaian bahan kimia, maka Ca(OH)₂ berpotensi digunakan menjadi katalisator proses hidrolisis pembuatan asam oksalat.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan analisa yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa asam oksalat dapat dibuat dari sekam padi dengan proses hidrolisis berkatalisator basa. Untuk mendapatkan asam oksalat, proses hidrolisis diikuti dengan proses pengendapan dengan CaCl₂, pengasaman dengan H₂SO₄ dan pengkristalan. Namun penggunaan Ca(OH)₂ sebagai katalisator pada proses hidrolisis dapat menghilangkan tahapan pengendapan sehingga bisa mengurangi pemakaian bahan kimia, CaCl₂, dan menghemat waktu pembuatan asam oksalat. *Yield* asam oksalat yang dihasilkan dari penggunaan Ca(OH)₂ lebih rendah daripada *yield* asam oksalat yang dihasilkan dari penggunaan NaOH, tetapi berdasarkan pertimbangan efisiensi pemakaian bahan kimia dan waktu maka Ca(OH)₂ sangat berpotensi digunakan sebagai katalisator basa dalam pembuatan asam oksalat. *Yield* asam oksalat tertinggi dari penggunaan Ca(OH)₂ adalah 2,232% pada suhu 60°C dan waktu hidrolisis 60 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- Ang, T.N., Yoon, L.W. dan Lee, K. M., (2011), *Rice husk dissolution by ILs*, Bio Resources, 6, pp. 4790-4800.
- Balai Penyuluhan Kecamatan Anjir Muara, (2012), *Laporan Tahunan*.
- Davies, D.D. and Asker H., (1983), *Synthesis of Oxalic Acid by Enzymes from Lettuce Leaves*, Plant Physiol, 72, pp. 134-138.
- Irvan, (2008), *Golongan Alkali dan Alkali Tanah*, <http://van88.wordpress.com/golongan-alkali-alkali-tanah/>, 31 Januari 2013.
- Kirk, RE and Othmer, DF, (1998), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 5, 4-ed, John Wiley Interscience Publisher Inc. New York. Pp.458.
- Mastuti, E., (2005), *Pembuatan Asam Oksalat dari Sekam Padi*, Ekuilibrium, 4(1), pp. 13-17.
- Millerd, M, and Wells., (1963), *Oxalic Acid Synthesis in Shoots of Oxalis pes-caprae*, Biochem.J., 88, pp. 276-280.
- Narimo, (2009), *Pembuatan Asam Oksalat dari peleburan kertas koran bekas dengan larutan NaOH*, Jurnal Kimia dan Teknologi, 5(2), pp. 73-79.
- Panjaitan, R.R., (2008), *Pemanfaatan Sabut Akar Pinang untuk Pembuatan Asam Oksalat*, 39 (1), pp. 42-49.
- Palaniswamy, R. Usha, (2004), *Oxalic Acid Concentration in Purslane (PortLaca Oleraceae L.) is Altered by The Stage of Harvest and The Nitrate to Ammonium Ratios Min Hydroponic*, Scientia Horticulturæ, 102, pp. 267-275.
- Perry, R. Green, (1997), *Perry's Chemical Engineering Handbook 7th*, McGraw Hill, New York.
- Syukri,S., (1999), *Kimia Dasar Jilid 1*, Penerbit ITB, Bandung.
- Yenti, S.R., Herman, S., dan Zultiniar, (2011), *Kinetika Proses Pembuatan Asam Oksalat dari Ampas Tebu*, Prosiding SNTK TOPI, Pekanbaru, pp. 29-32.