

HIDROLISIS MINYAK JARAK PAGAR MENJADI ASAM LEMAH BEBAS MENGGUNAKAN KATALIS CaO

Abdulloh Abdulloh^{1*}, Alfa Akustia Widati¹, Faiz Tamamy¹

¹Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Airlangga

*email: abdulloh@fst.unair.ac.id, doelabd71@gmail.com

Abstrak

Telah dilakukan hidrolisis minyak jarak pagar (*Jatropha curcas oil*: JO) menggunakan katalis CaO. Reaksi ini dimaksudkan untuk meningkatkan nilai ekonomis minyak jarak pagar selain biodiesel. Katalis CaO dikalsinasi terlebih dahulu pada suhu 800°C untuk menghindari terjadinya deaktivasi katalis oleh terbentuknya CaCO₃. Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi katalis CaO meliputi struktur kristal CaO, luas permukaan, jumlah situs basa dan kekuatan kebasaaan serta aktivitas katalitiknya. Hasil penelitian menunjukkan, katalis CaO memiliki luas permukaan 26,45 m²/g, kekuatan situs basa (pK_B) pada daerah 7,2 < pK_{BH} CaO < 15,0. Hasil uji aktivitas katalis CaO pada reaksi hidrolisis CJO diperoleh konversi CJO menjadi asam lemak bebas (free fatty acid: FFA) sebesar 77,58% pada waktu 60 menit.

Kata kunci: hidrolisis, minyak jarak pagar (JO), free fatty acid (FFA), CaO dan situs basa

Abstract

Hydrolysis of *Jatropha curcas* oil has been carried out using CaO as a catalyst. This reaction is intended to increase the economic value besides biodiesel. CaO catalyst was calcined at a temperature of 800 °C to avoid catalyst deactivation by formation of CaCO₃. In this research include the characterization of catalysts CaO crystal structure, surface area, the number of base sites and the strength of basicity and catalytic activity. The results of the analysis showed that CaO catalyst has a surface area of 26.45 m²/g, the number of base sites of 221.77 mmol/g and the strength of base sites (pK_{BH}) in the range of 7.2 < pK_{BH} CaO < 15.0. From catalytic activity test showed that that the use of the catalytic activity of CaO catalyst in the hydrolysis reaction CJO into free fatty acids (FFA) as much as 77.58% for 60 minutes.

Keywords: hydrolysis, *Jatropha curcas* oil (JO), free fatty acid (FFA), CaO and base site

Pendahuluan

Jarak pagar (*Jatropha curcas* Linnaeus) merupakan tumbuhan semak berkayu yang banyak ditemukan di daerah tropis. Tumbuhan ini dikenal sangat tahan kekeringan dan mudah diperbanyak dengan stek. Jarak pagar juga dikenal sebagai tanaman obat. Saat ini, jarak pagar dimanfaatkan sebagai sumber bahan bakar hayati untuk mesin diesel. Pada tahun

2005, tanaman jarak pagar banyak dikembangkan di Indonesia. Minyak jarak pagar kasar atau disebut juga *crude jatropha oil* (CJO) banyak digunakan di industri farmasi, pelumas, cat, vernis, tinta cetak, tekstil, otomotif, logam dan karet. Minyak jarak pagar mulai menjadi sorotan dunia semenjak melonjaknya harga bahan bakar minyak. Kandungan minyak yang terdapat dalam biji baik cangkang maupun

buah jarak pagar berkisar 25 – 35 % berat kering biji (Prihandana dan Hendroko, 2007). Akan tetapi, di dalam minyak jarak pagar terkandung racun antara lain zat kurcin (*curcin*) dan ester forbol yang membuat minyak jarak pagar tidak dapat digunakan sebagai minyak makan. Tanaman jarak kemudian menjadi pilihan utama untuk digunakan sebagai bahan bakar alternatif biodiesel karena tidak bersaing dengan produk pangan, seperti minyak kelapa dan CPO (*crude palm oil*) (Kompas, 15/07/06).

Di Indonesia, penelitian biodiesel dirintis oleh Lemigas dan Pertamina yang mencampur biodiesel dan solar dengan rasio 30:70 untuk kendaraan bermesin diesel komersial (Kompas, 19/07/05). Namun, timbul beberapa masalah terkait pengembangan minyak jarak sebagai bahan bakar alternatif yaitu, nilai viskositas dan titik nyala (*flash point*) minyak jarak yang masih cukup tinggi. Nilai viskositas minyak jarak kasar sebesar $24,5 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ pada suhu 15°C dan titik nyalanya sebesar 225°C . Nilai ini masih lebih tinggi dibandingkan minyak diesel yang hanya mempunyai viskositas sebesar $2,60 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ dan titik nyala 68°C (Tiwari et al., 2007). Salah satu usaha untuk meningkatkan nilai ekonomis minyak jarak pagar adalah menghidrolisis minyak jarak pagar menjadi asam lemaknya sehingga asam lemak yang terkandung di dalam minyak jarak pagar bisa dimanfaatkan lebih lanjut. Asam lemak penyusun minyak jarak pagar terdiri atas 22,7% asam jenuh dan 77,3% asam tak jenuh.

Selama ini, reaksi hidrolisis minyak menggunakan katalis homogen, misalnya KOH, NaOH dan lain sebagainya. Katalis homogen berada dalam satu fasa dengan reaktan. Hal ini menyebabkan molekul katalis dan reaktan dapat berinteraksi dengan mudah sehingga reaksi mudah berlangsung. Akan tetapi proses pemisahan katalis dengan produk lebih sulit dibandingkan dengan katalis heterogen. Pada skala industri penggunaan

katalis heterogen lebih disukai karena lebih ramah lingkungan, tidak membutuhkan proses netralisasi katalis dan reaksi dapat dilakukan dengan metode *bed* katalis sehingga biaya produksi lebih murah dibandingkan dengan penggunaan katalis homogen. Salah satu katalis heterogen basa yang saat ini banyak digunakan adalah CaO.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari difraktometer sinar-X Phillip, *surface area analyzer gas sorption analyzer* NOVA-1000, *Quantachrome Corp, hot plate*, krus porselen, mortar agat, ayakan dengan ukuran 200 mesh, rotavapor, furnace, oven, pengaduk magnetik, neraca analitik *Ohaus PAJ603*, seperangkat refluks, termometer, corong pisah, labu leher tiga, *stirer*, labu destilasi, erlenmeyer, dan alat-alat gelas yang lazim digunakan pada laboratorium. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CaO (Merck, 99%), asam oksalat (Merck, 99,5%), minyak jarak pagar dari PTPN-XII Jember, air, asam sulfat (Merck, 98%), kalium hidroksida (Merck, 85%), indikator phenolptalein (Merck), n-heksana Univar, (teknis), etanol (Merck, 96%), toluena (Merck, 99,5%), asam oksalat (Merck, 99,5%), *bromothymol blue* (Merck, 99,5%), *phenolphthalein* (Aldrich, 99%), *2,4-dinitro-aniline* (Aldrich, 98%), *4-nitroaniline* (Aldrich, 99%)

Prosedur Penelitian

Sebelum reaksi hidrolisis dilakukan, 2 g CaO dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 800°C untuk menghilangkan gas CO_2 dan H_2O yang teradsorpsi pada permukaan CaO. Selanjutnya CaO didinginkan dalam desikator. Untuk uji karakteristik katalis CaO meliputi luas permukaan menggunakan peralatan *surface area analyzer gas sorption analyzer* dengan metode BJH (Barrett Joyner-Halenda),

analisis *X-Ray Diffraction*. Adapun untuk menentukan kekuatan basa, kedalam 4 buah labu *Erlenmeyer* dimasukkan 0,05 g katalis CaO, 5 mL toluena dan 2-3 tetes indikator pada setiap labu Erlenmeyer, yaitu *bromothymol blue* ($pK_{BH} = 7.2$), *phenolphthalein* ($pK_{BH} = 9.3$), *2,4-dinitroaniline* ($pK_{BH} = 15.0$) dan *4-nitroaniline* ($pK_{BH} = 18.4$). Dari keempat indikator tersebut, yang memberikan perubahan warna merupakan rentang kekuatan basa.

Untuk keperluan uji aktivitas katalis dimasukkan 10 g JO, 2 g CaO dan 100 mL etanol 20% ke dalam labu reaksi leher tiga kemudian direfluks dengan variasi waktu selama 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180 menit sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Untuk memisahkan, FFA, katalis dan gliserol setelah reaksi ditambahkan 100 mL H₂SO₄ 10% untuk mengendapkan Ca(OH)₂ yang berasal dari CaO sebagai CaSO₄. Aktivitas katalitik ditentukan dari perubahan FFA antara sebelum (FFA_o) dan sesudah (FFA_t) reaksi hidrolisis yang nilainya ditentukan berdasarkan bilangan asam (AV), sesuai persamaan 1 dan 2.

$$\text{Konversi} = \frac{FFA_t - FFA_o}{100\% - FFA_o} \quad (1)$$

$$FFA = \frac{AV}{2} \times 100\% \quad (2)$$

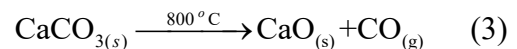
Hasil dan Pembahasan

Karakteristik Katalis CaO

Dari hasil analisis difraktogram CaO sebelum dan sesudah dikalsinasi (Gambar 1) menunjukkan beberapa perbedaan intensitas puncak, yaitu pada sudut 2θ 29,4°, 32,2°, 34,1°, 37,3° dan 47,1°. Intesitas puncak pada sudut 2θ 29,4° adalah puncak khas CaCO₃, pada sudut 2θ 32,2° dan 37,3° adalah puncak khas CaO (Nakatani *et al.*, 2009) dan pada sudut 2θ 34,1° dan 47,1° adalah puncak khas Ca(OH)₂ (Ngamcharussrivichai *et al.*, 2010) Perbedaan ini menunjukkan, bahwa

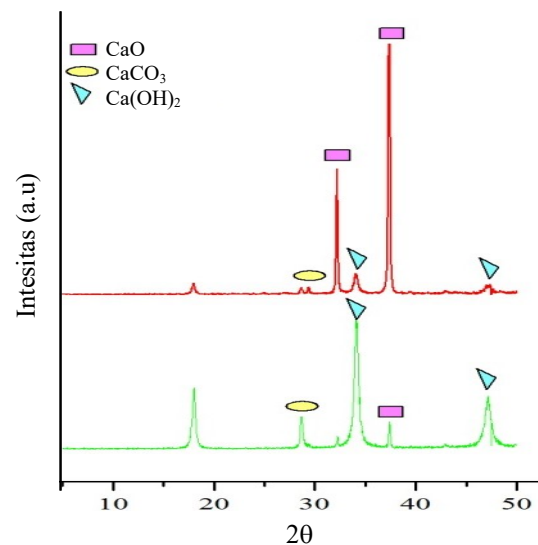
jumlah CaO bertambah dan jumlah CaCO₃ dan Ca(OH)₂ berkurang setelah proses kalsinasi.

Proses kalsinasi katalis CaO juga menyebabkan perubahan dari material non pori menjadi material berpori. Hal ini ditunjukkan oleh adanya perubahan kurva adsorpsi-desorpsi isoterm gas N₂ (Gambar 2 dan 3). Perubahan tersebut juga menyebabkan volume pori bertambah dari 0,015 menjadi 0,234 cm³/g dan luas permukaan bertambah dari 2,065 menjadi 26,451 m²/g (Tabel 1). Pertambahan volume pori dan luas permukaan CaO disebabkan oleh desorpsi molekul-molekul gas CO₂ dan H₂O dari permukaan CaO sesuai reaksi pada persamaan 3 dan 4.



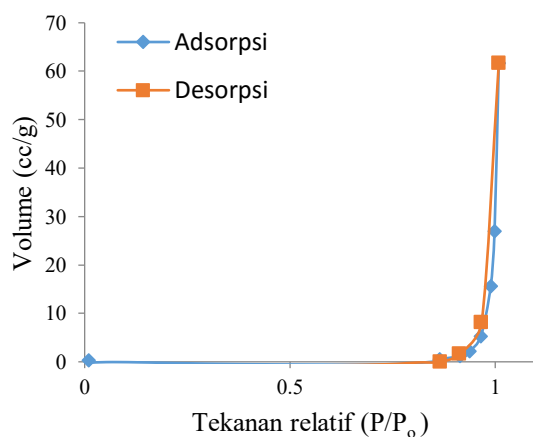
Tabel 1. Luas permukaan dan volume pori CaO sebelum (a) dan sesudah (b) dikalsinasi

Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cm ³ /g)
CaO (a)	2,065	0,015
CaO (b)	26,451	0,234

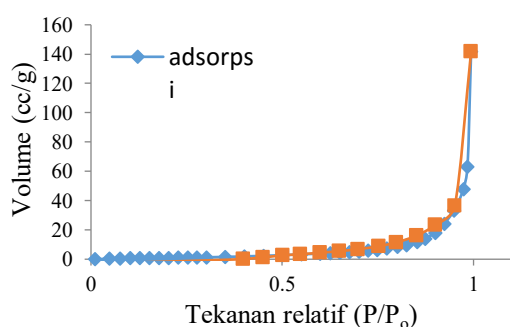


Gambar 1. Difraktogram CaO sebelum (a) dan sesudah (b) dikalsinasi

Dari hasil pengamatan perubahan warna indikator (*bromothymol* biru, *phenolphthalein*, 2,4-dinitroanilin dan 4-nitroanilin) yang diteteskan kedalam labu Erlenmeyer yang mengandung CaO, hanya indikator *bromothymol* biru dan 2,4-dinitroanilin yang menunjukkan perubahan warna indikator. *Bromothymol* biru mengalami perubahan warna dari tidak berwarna menjadi biru dan 2,4-dinitroanilin dari tidak berwarna menjadi berwarna kuning. Hal ini menunjukkan bahwa kekuatan situs basa (pK_{BH}) CaO berada dalam rentang $7,2 < pK_{BH} \text{ CaO} < 15$.



Gambar 2. Adsorpsi-desorpsi Isoterm gas N₂ pada CaO sebelum dikalsinasi



Gambar 3. Adsorpsi-desorpsi isoterm gas N₂ pada CaO sesudah dikalsinasi

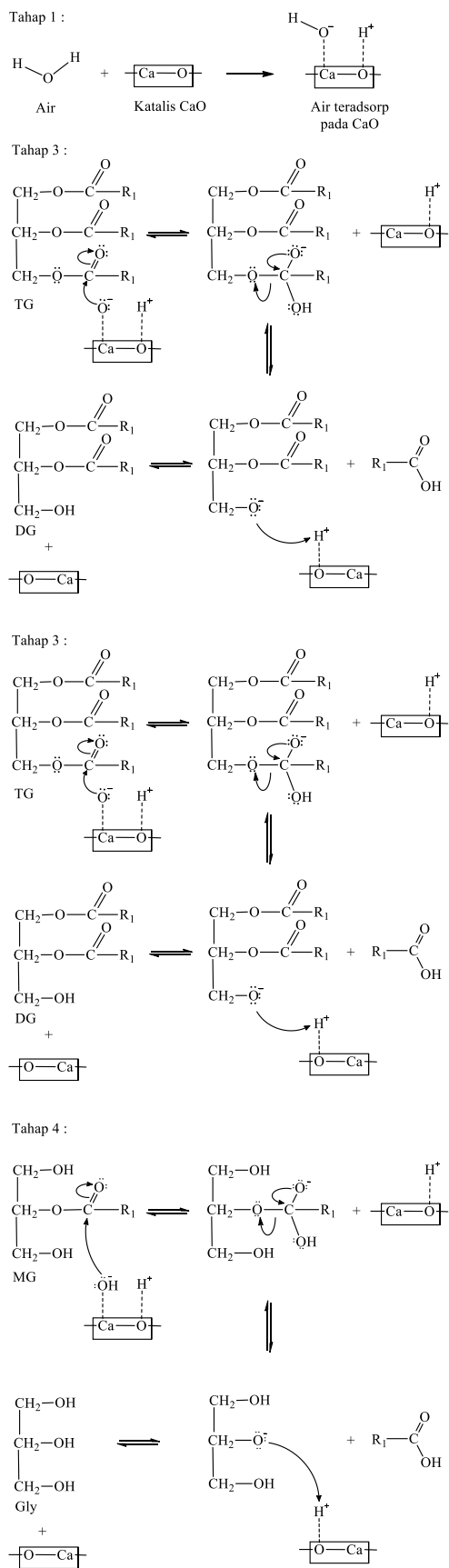
Aktivitas Katalis CaO pada Hidrolisis JO

Mekanisme reaksi pembentukan FFA melalui hidrolisis minyak jarak pagar menggunakan katalis CaO hampir sama dengan mekanisme reaksi pada pemakaian katalis CaO pada reaksi transesterifikasi

minyak (trigliserida: TG) dengan metanol menjadi biodiesel. Pada mekanisme reaksi transesterifikasi, reaksi diawali oleh proses adsorpsi metanol pada permukaan katalis CaO pada tahap 1, kemudian diikuti oleh reaksi tahap 2 yaitu pembentukan biodiesel dan digliserida (DG). Reaksi tahap 2 berlangsung kembali sampai diperoleh gliserol (Kouzu *et al.*, 2008). Berdasarkan mekanisme tersebut maka mekanisme reaksi hidrolisis minyak jarak pagar adalah sebagai berikut (Gambar 4):

1. Tahap 1 adalah reaksi adsorpsi air pada permukaan katalis CaO
2. Tahap 2 adalah reaksi transesterifikasi TG menjadi FFA dan DG pada permukaan katalis CaO
3. Tahap 3 adalah reaksi transesterifikasi DG menjadi FFA dan MG pada permukaan katalis CaO
4. transesterifikasi MG menjadi FFA dan gliserol pada permukaan katalis CaO

Dari hasil pengamatan menunjukkan bahwa jumlah FFA semakin bertambah dari 11,36% menjadi 24,07% saat 15 menit dan 77,37% saat 45 menit (Tabel 2). Tabel 2 juga ditunjukkan bahwa aktivitas katalis CaO bertambah besar dari 0 menjadi 0,96 saat 15 menit, 1,20 saat 30 menit dan 1,68 saat 45 menit. Peningkatan aktivitas katalis tersebut disebabkan oleh adanya terbentuknya kompleks CaO-gliserin selama reaksi berlangsung yang dapat meningkatkan aktivitas katalis CaO (Kawashima *et al.*, 2009). ktivitas katalis CaO mulai berkurang dari 1,68 menjadi 1,29 saat 60 menit, 0,82 saat 90 menit dan seterusnya (Tabel 2). Hal ini disebabkan karena katalis CaO mengalami pengikisan sebagai akibat dari reaksi CaO dengan FFA (Kouzu *et al.*, 2008) membentuk sabun sehingga jumlah adsorpsi H₂O pada permukaan katalis menjadi berkurang. Adanya reaksi FFA dengan katalis CaO pada reaksi hidrolisis pada penelitian ini ditunjukkan oleh adanya penurunan jumlah konversi dan fluktuasi jumlah FFA setelah mencapai konversi maksimum, yaitu 77,58% saat reaksi berlangsung 60 menit.



Tabel 2. Jumlah FFA dan aktivitas katalis CaO pada reaksi hidrolisis JO

Waktu (menit)	FFA (%)	Konversi (%)	Aktivitas
0	11,36	0	0
15	24,07	14,34	0,96
30	43,27	36,00	1,20
45	78,37	75,60	1,68
60	80,12	77,58	1,29
90	76,59	73,59	0,82
120	76,25	73,21	0,61
150	78,33	75,55	0,50
180	77,86	75,03	0,42

Kesimpulan

1. Katalis CaO yang digunakan untuk reaksi hidrolisis pada penelitian ini memiliki kekuatan situs basa dan luas permukaan berturut-turut $7,2 < pK_{BH}$ CaO $< 15,0$ dan $26,45 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. CaO dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi hidrolisis pada minyak jarak pagar.
3. Aktivitas katalis CaO pada awal reaksi semakin bertambah besar sampai diperoleh konversi maksimum sebesar 77,58% saat reaksi berlangsung selama 60 menit tetapi kemudian mengalami penurunan dan fluktuasi.

Daftar Pustaka

Kawashima, A., Matsubara, K. and Honda, K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology*, 100, 696–700.

Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. and Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87, 2798–2806.

Tiwari, K. A., Kumar, A. and Raheman, H. (2007). Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process, *Biomass and Bioenergy*, 31, 569–575.

Gambar 4. Mekanisme reaksi hidrolisis minyak jarak pagar dengan katalis CaO

- Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K. and Sakugawa, H. (2009). Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, *Bioresource Technology*, 100, 1510–1513.
- Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S. and Bunyakiat, K. (2010). Biodiesel production through transesterification over natural calciums, *Fuel Processing Technology*, 91, 1409–1415.
- Prihandana, R. dan Hendroko, R. (2007). *Energi Hijau Pilihan Bijak Menuju Negeri Mandiri Energi*, Penebar Swadaya, Jakarta.