**PENDAHULUAN**

**Latar Belakang**

Permasalahan energi yang dihadapi Indonesia sekarang ini adalah kebutuhan energi nasional yang besar dan meningkat setiap tahun sementara cadangan dan produksi bahan bakar minyak (BBM) semakin terbatas, sehingga sejak beberapa tahun terakhir Indonesia telah berubah dari eksportir menjadi net importer minyak mentah (Idris 2006). ESDM (2008) melaporkan bahwa total cadangan minyak mentah Indonesia baik yang tersedia maupun yang potensial menurun sekitar 14.47 % dari 9.61 milyar barel menjadi 8.22 milyar barel pada tahun 2008. Cadangan minyak mentah yang tersedia sebesar 3.75 milyar barel pada tahun 2008 atau mengalami penurunan sebesar 26.81 % sejak tahun 2000. Oleh karena itu untuk memenuhi konsumsi energi dalam negeri, pemerintah mengimpor minyak mentah sekitar 38 % dari total produksi dan mengalami peningkatan sejak tahun 2006. Konsumsi energi didominasi oleh bahan bakar minyak bumi sekitar 52.2 % dari total konsumsi energi di Indonesia.

Dalam rangka menjamin pasokan energi dalam negeri, pemerintah telah menerbitkan Peraturan Pemerintah No.5 tahun 2006 mengenai kebijakan energi nasional sebagai pedoman dalam pengelolaan energi nasional. Untuk percepatan penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati (biofuel), maka pemerintah mengeluarkan Instruksi Presiden No. 1 Tahun 2006. Selain itu pemerintah juga menetapkan mandatori bahan bakar nabati dalam Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral (Permen ESDM) No. 32 tahun 2008 tentang penyediaan, pemanfaatan dan tata niaga bahan bakar nabati (Biofuel) sebagai bahan bakar lain.

Permasalahan krisis energi yang dialami Indonesia dan didukung dengan kebijakan energi nasional membuka peluang yang besar untuk pengembangan biodiesel di Indonesia sebagai sumber energi alternatif. Biodiesel merupakan bahan bakar subtitusi solar/diesel yang diproduksi melalui transesterifikasi minyak nabati seperti minyak sawit, minyak jarak, minyak kelapa dan lain-lain. Salah satu bahan baku biodiesel yang memiliki potensi besar di Indonesia adalah minyak sawit dalam bentuk *crude palm oil* (CPO). Produksi CPO di Indonesia tahun 2008 mencapai 18.1 juta ton (Deptan 2010). Anonim (2010) menargetkan produksi CPOIndonesia tahun 2010 sebesar 22 juta ton. Selain itu ekspor CPO ditargetkan mencapai 17 juta ton dan sisanya untuk konsumsi didalam negeri.

Biodiesel menurut ASTM didefinisikan sebagai ester mono alkil rantai asam lemak yang berasal dari minyak nabati atau lemak hewan. Keuntungan yang diperoleh dengan menggunakan biodiesel dibandingkan bahan bakar diesel adalah dapat diperbaharui (*renewable*), mudah terurai (*biodegradable*), ramah lingkungan, tidak toksik, menghasilkan emisi karbon yang rendah karena pembakaran (*combustion*) yang lebih baik, menghasilkan emisi yang tidak mengandung sulfur dan polutan lain karena pengaruh adanya proses pelumasan mesin yang lebih baik (Marchetti *et al*. 2007; Marchetti & Errazu 2008b). Selain itu menurut Macleod *et al*. (2008), diacu dalam Sathyaselvabala *et al.* (2010), biodiesel dapat menurunkan emisi gas rumah kaca sampai 45 %.

Biodiesel pada umumnya diproduksi melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati menggunakan metanol dan katalis alkali seperti KOH dan NaOH. Jenis katalis alkali ini sangat sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas dan kadar air dalam minyak dan metanol. Oleh sebab itu pada reaksi transesterifikasi harus digunakan bahan baku minyak nabati murni yang mengandung asam lemak bebas (FFA) yang rendah. Gerpen *et al*. (2004) menyarankan bahwa jumlah maksimum kandungan asam lemak bebas (FFA) minyak nabati yang dapat ditoleransi oleh katalis basa pada reaksi transesterifikasi adalah kurang dari 2 % dan lebih disukai kurang dari 1 %. Penggunaan minyak nabat murni pada proses produksi biodiesel menyebabkan meningkatnya biaya produksi biodiesel karena untuk menghasilkan minyak nabati murni membutuhkan biaya yang mahal (Yan *et al*. 2009). Menurut Haas *et al*. (2006), diacu dalam Yan *et al*. (2009), biaya untuk pengadaan bahan baku minyak murni mencapai 88% dari biaya produksi biodiesel.

Bahan baku alternatif yang dapat digunakan untuk mensubtitusi minyak nabati murni adalah minyak nabati kasar (*crude vegetable oil*) seperti *crude palm oil* (CPO), minyak jarak kasar (CJO), minyak jelantah dan lain-lain. Jenis bahan baku seperti *crude palm oil* (CPO) mengandung jumlah asam lemak bebas (FFA) yang tinggi. Penggunaan jenis bahan baku ini pada proses pembuatan biodiesel melalui transesterifikasi menggunakan katalis alkali menimbulkan permasalahan. Kandungan asam lemak bebas (FFA) bahan baku diatas 0.5 % pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis alkali seperti KOH dan NaOH menyebabkan terbentuknya sabun yang akan mengkonsumsi katalis seperti bahan baku. Pembentukan sabun pada proses produksi biodiesel menyebabkan kesulitan dalam proses pemisahan dan pemurnian biodiesel (Marchetti *et al*. 2007; Marchetti *&* Errazu 2008a; Carmo Jr *et al*. 2009; Chung dan Park 2009; Sathyaselvabala *et al.* 2010). Untuk mengatasi hal ini, proses produksi biodesel secara dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi) dapat dijadikan sebagai teknologi alternatif. Teknologi ini diawali dengan *pretreatment* bahan baku melalui proses esterifikasi yang bertujuan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas dalam bahan baku minyak dan mengubah asam lemak bebas (FFA) menjadi ester. Tahap berikutnya yaitu reaksi transesterifikasi dengan katalis homogen basa untuk menghasilkan metil ester (biodiesel).

Reaksi esterifikasi pada proses pembuatan biodiesel secara dua tahap (esterifikasi dan transesterifikasi) dapat meningkatkan produksi biodiesel dan mempengaruhi karakteristik biodiesel (Marchetti *et al*. 2007). Umumnya reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam homogen seperti asam sulfat (H2SO4) dan asam klorida (HCl). Jenis katalis homogen asam ini bersifat toksik sehingga menjadi masalah lingkungan, bersifat korosif, mengkontaminasi produk akhir biodiesel serta sulit dilakukan proses pemisahan. Katalis heterogen asam mempunyai potensi untuk menggantikan peran katalis homogen asam tersebut pada reaksi esterifikasi (Marchetti & Errazu 2008a; Carmo Jr *et al*. 2009; Sathyaselvabala *et al.* 2010). Menurut Yan *et al*. (2009), bahwa katalis heterogen lebih toleran terhadap kandungan asam lemak bebas (FFA) dan kadar air yang tinggi dalam minyak. Keuntungan lain pengunaan katalis heterogen ini yaitu mudah dilakukan pemisahan, tidak bersifat toksik serta dapat didaur ulang (Park *et al*. 2010).

Katalis heterogen asam mempunyai potensi yang cukup besar untuk menggantikan katalis homogen asam karena memiliki sifat–sifat seperti mempunyai sistem pori yang saling berhubungan satu sama lain, sisi asam kuat yang cukup dan permukaan yang hidrofobik (Sathyaselvabala *et al.* 2010). Salah satu jenis katalis heterogen asam yang dapat digunakan dalam proses produksi biodiesel adalah zeolit. Zeolit merupakan padatan kristal mikroporous dengan struktur yang baik yang mengandung silika, aluminium dan oksigen yang terdapat pada kerangka zeolit dan kation–kation. Zeolit sebagai katalis disebabkan karena zeolit menunjukkan aktivitas asam yang cukup besar dan terutama karena sifat selektifitasnya (*shape selective*) (Chung dan Park 2009).

Zeolit dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok besar yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik. Zeolit alam yaitu zeolit yang diperoleh dari endapan di alam, sedangkan zeolit sintetik adalah zeolit yang direkayasa dari bahan berkemurnian tinggi dan mempunyai karakteristik tertentu (Csicsery 1986). Penelitian ini menggunakan zeolit alam sebagai katalis pada reaksi esterifikasi karena harganya relatif murah dan berlimpah, memiliki sifat kimia dan fisika yang bervariasi serta tidak beracun sehingga lebih ramah lingkungan (Handoko 2002). Zeolit alam pada umumnya memiliki aktifitas katalitik rendah sehingga perlu diaktivasi sebelum digunakan (Handoko 2002). Aktivasi zeolit dapat dilakukan dengan cara pemanasan, penambahan asam atau basa. Jenis aktivasi zeolit yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan metode pengasaman.

Penelitian sebelumnya tentang penggunaan zeolit sebagai katalis pada proses pembuatan biodiesel telah banyak dilakukan antara lain penelitian yang dilakukan oleh Chung *et al.* (2008) dan Marchetti dan Errazu (2008a).Chung *et al.* (2008) menggunakan zeolit jenis ZSM-5 (MFI) dan modernit (MOR) sebagai katalis pada reaksi esterifikasi campuran minyak jelantah dan 10 % (v/v) asam oleat yang menghasilkan konversi asam lemak bebas (FFA) sebesar 60.6–80.6 % untuk katalis ZSM-5 (MFI) dan 76.5–80.9 % untuk katalis modernit (MOR). Hasil penelitian yang dilakukan oleh Marchetti dan Errazu (2008a) diperoleh konversi asam lemak bebas (FFA) dibawah 30 % menggunakan jenis katalis sintetik NaY dan USY pada reaksi esterifikasi asam oleat.

Penelitian ini menggunakan zeolit teraktivasi dengan asam dan kombinasinya sebagai katalis dalam proses esterifikasi pada proses pembuatan biodiesel secara dua tahap (esterifikasi–transesterifikasi). Selain itu akan dilakukan optimasi kondisi reaksi esterifikasi meliputi konsentrasi katalis zeolit, rasio molar antara *crude palm oil* (CPO) dan metanol serta lama proses. Sebagai pembanding pada penelitian ini dilakukan proses konversi biodiesel menggunakan katalis zeolit sintetik komersil dan katalis homogen asam asam sulfat (H2SO4). Karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari penelitian ini juga dianalisa.

**Perumusan Masalah**

Dari uraian latar belakang dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

1. Peningkatan kemampuan katalis zeolit alam yang teraktivasi dan pemilihan jenis aktivasi dengan berbagai metode perlakuan asam pada reaksi esterifikasi dalam proses produksi biodiesel.
2. Penentuan kondisi optimal reaksi esterifikasi asam oleat dalam minyak sawit murni menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi asam terpilih.
3. Perbandingan aktivitas katalitik zeolit alam teraktivasi asam, katalis zeolit sintetik komersil dan katalis homogen asam (H2SO4) pada reaksi esterifikasi *crude palm oil* (CPO).

**Tujuan Penelitian**

Kegiatan penelitian ini bertujuan untuk memperoleh desain reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit teraktivasi pada proses pembuatan biodiesel dari *crude palm oil* (CPO). Konversi CPO menjadi biodiesel dilakukan melalui teknologi transesterifikasi dua tahap (esterifikasi-transesterifikasi). Adapun tujuan khusus dari penelitian ini meliputi :

1. Mendapatkan informasi mengenai karakteristik jenis zeolit sebelum dan sesudah aktifasi dengan berbagai jenis asam.
2. Memperoleh jenis zeolit teraktivasi yang efektif sebagai katalis pada reaksi esterifikasi dari campuran minyak goreng dan asam oleat (1:1).
3. Mendapatkan konsentrasi katalis zeolit, rasio molar antara minyak dan metanol serta waktu reaksi yang optimal pada reaksi esterifikasi menggunakan jenis katalis zeolit yang terpilih.
4. Membandingkan aktifitas katalis zeolit alam teraktivasi dengan katalis zeolit sintetik dan katalis homogen (H2SO4) pada proses produksi biodiesel.
5. Mendapatkan informasi mengenai karakteristik biodiesel yang dihasilkan pada kondisi optimal proses produksinya.

**Ruang Lingkup**

Untuk mendapatkan hasil yang jelas dan terarah, maka ruang lingkup pada penelitian ini meliputi :

1. Preparasi zeolit alam jenis Bayah (campuran klinoptilolit dan modernit) yang meliputi karakterisasi zeolit alam sebelum aktivasi, proses aktivasi dan karakterisasi zeolit alam sesudah aktivasi. Teknik aktivasi zeolit alam dilakukan dengan penambahan asam yaitu asam sulfat (H2SO4), asam klorida (HCl) dan kombinasinya pada suhu aktivasi yang berbeda.
2. Pemilihan jenis zeolit alam teraktivasi yang efektif sebagai katalis pada reaksi esterifikasi campuran minyak goreng dan asam oleat (1:1) berdasarkan konversi asam lemak bebas (FFA) yang tertinggi.
3. Optimasi dan validasi kondisi reaksi esterifikasi dengan variasi konsentrasi katalis zeolit alam teraktivasi, rasio molar antara minyak dan metanol, serta waktu reaksi untuk menentukan penurunan kadar asam lemak bebas (FFA) yang optimal menggunakan teknik optimasi *response surface method* (RSM*)* dan *central composite design* (CCD).
4. Perbandingan aktivitas katalitik zeolit teraktivasi yang terpilih dengan katalis zeolit sintetik serta katalis homogen asam sulfat (H2SO4) pada reaksi esterifikasi berdasarkan konversi asam lemak bebas (FFA).
5. Karakterisasi biodiesel yang dihasilkan pada kondisi optimal proses produksinya dengan menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi.