

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia termasuk negara yang berkembang dan sedang melakukan pembangunan pada segala bidang dimana di dalamnya termasuk bidang industri, hal ini tertera dalam Rencana Induk Pembangunan Industrial Nasional (RIPIN) Sektor Industri 2015-2035 menjadi penggerak utama pembangunan ekonomi nasional karena telah mampu memberikan kontribusi signifikan dalam peningkatan nilai tambah, lapangan kerja dan devisa, serta mampu memberikan kontribusi yang besar dalam pembangunan nasional dan mencapai ketahanan nasional (RIPIN, 2015).

Ketahanan energi sebagai ketersediaan sumber energi yang tidak terputus dengan harga terjangkau seperti definisi *International Energy Agency* (IEA), berada di posisi penting dan strategis dengan tujuan menjaga stabilitas dan ketahanan nasional dari kegiatan ekonomi (IEA, 2013). Suatu negara dapat dijuluki memiliki ketahanan energi jika memiliki minyak untuk kebutuhan impor sebanyak 90 hari, karena ketahanan energi dianggap penting oleh suatu negara agar dapat digunakan dalam produksi barang maupun jasa. Terdapat beberapa hambatan yang dapat menurunkan ketersediaan pasokan energi dalam bentuk bahan bakar primer seperti minyak bumi, gas alam dan batu bara, ataupun listrik, dimana gangguan tersebut dapat mengganggu perekonomian suatu wilayah. dan jika *magnitude* gangguan sampai pada tingkat nasional dapat membuat pertumbuhan ekonomi meleset dari apa yang telah ditentukan.

Kondisi Indonesia saat ini masih menghadapi persoalan terkait mencapai target dalam pembangunan di bidang energi. Tingginya angka ketergantungan negara Indonesia terhadap energi primer mencapai 90% untuk memenuhi kebutuhan konsumsi dalam negeri. Dari total konsumsi energi tersebut, yaitu diketahui bahwa minyak bumi sekitar 39%, gas alam sekitar 22%, batu bara 29%, panas bumi 4%, bioenergi 5%, energi air 1%. Konsumsi energi fosil sangat tinggi tersebut diakibatkan oleh pemberian subsidi oleh pemerintah, sehingga harga energi menjadi lebih murah dan masyarakat cenderung boros dalam menggunakan energi tersebut (Anonim, 2014).

Selain penggunaan yang cukup tinggi, Indonesia menghadapi penurunan cadangan energi fosil yang terus terjadi. Hingga saat ini, pemenuhan kebutuhan energi Indonesia belum dapat diimbangi dengan penemuan cadangan baru. Dengan produksi minyak yang hanya sekitar 853.000 barel per hari atau bisa dikatakan hanya sekitar 1% produksi dari total produksi minyak dunia, artinya Indonesia tengah mengalami krisis energi dan keamanan energi minyaknya sedang terancam. Terlebih jika tingkat konsumsi minyak Indonesia yang mencapai dua kali lipatnya, yaitu sekitar 1,6 juta barel per hari atau 1,8% dari total konsumsi dunia (Darmanto and Ireng, 2006)

Indonesia saat ini masih bergantung pada ketersediaan sumber daya energi dengan bahan bakar berbasis fosil. Data yang didapat dari Departemen Energi Sumber Daya Mineral menunjukkan bahwa dengan persediaan minyak mentah di Indonesia, yaitu sekitar 9 milyar barrel, dan dengan laju produksi rata-rata 500 juta barel per tahun, persediaan tersebut akan habis dalam 18 tahun. Salah satu cara

untuk mengurangi ketergantungan minyak bumi dan memenuhi persyaratan lingkungan global dengan cara mengembangkan bahan bakar alternatif ramah lingkungan.

Solar merupakan produk minyak bumi yang paling sering digunakan pada berbagai macam bidang diantaranya bidang pertanian, industri, dan transportasi. Tabel 1.1 memberikan data konsumsi solar di Indonesia yang mengalami peningkatan sebesar 20%-35%. Kebijakan blueprint energi Dengan adanya kondisi tersebut, mendorong pemerintah untuk mengeluarkan *blueprint* energi pada tahun 2006 yang menekankan dilakukan substitusi energi fosil menjadi energi baru terbarukan dan ramah lingkungan dengan target 5% dari kebutuhan energi nasional, selanjutnya untuk meningkatkan menjadi 10% pada tahun 2008 diterbitkan peraturan Menteri ESDM No. 32 dan yang terakhir adalah peraturan Menteri ESDM No. 12 tahun 2015 bahwa substitusi energi fosil sebanyak 15%. Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk mensubstitusi kebutuhan energi fosil dengan memanfaatkan biodisel sebagai pengganti solar, yang mana bahan bakunya masih dalam jumlah besar untuk dikembangkan (Darmanto and Ireng, 2006). Secara umum bahan baku yang dapat dimanfaatkan untuk pembuatan biodisel adalah minyak nabati, yang terdiri dari minyak pangan (*edible oil*) dan minyak non-pangan (*non edible oil*). Hampir 90% bahan baku yang digunakan dalam pembuatan biodisel berasal dari minyak pangan, namun dalam aplikasinya penggunaan minyak pangan bersaing dengan kebutuhan konsumsi dan harganya yang relatif tinggi, sehingga tidak dapat mengurangi biaya produksi biodisel

Tabel 1.1 Konsumsi Minyak Solar di Indonesia

Sektor	Konsumsi tiap tahun (kilo liter)				
	2011	2012	2013	2014	2015
Transportasi	11.457.458	18.357.312	16.087.380	17.507.896	19.000.067
Industri	161.090	79.137	79.137	60.870	533.105
Pertanian	167.581	307.836	326.874	405.550	129.311
Lainnya	1.884.394	3.189.649	311.809	386.858	3.443.304
Total Konsumsi	13.670.523	21.933.934	16.805.200	18.361.174	23.105.787

Sumber : (Badan Pusat Statistik, 2017)

Biodiesel atau metil ester merupakan bahan bakar dari minyak nabati yang memiliki sifat menyerupai minyak diesel/solar, selain itu biodiesel yang termasuk dari salah satu energi terbarukan jenis bahan bakar nabati (BBN) yang dapat menggantikan bahan bakar minyak (BBM) jenis minyak solar tanpa memerlukan modifikasi pada mesin dan menghasilkan emisi yang lebih bersih. Dibandingkan dengan diesel/solar, biodiesel memiliki kelebihan diantaranya (Hambali et al., 2007) :

1. Bahan bakar lebih ramah lingkungan karena menghasilkan emisi jauh lebih baik jika dibandingkan dengan bahan bakar minyak kasar atau solar (*free sulphur, smoke number* rendah).
2. *Cetane number* lebih tinggi sehingga efisiensi pembakaran lebih baik dibandingkan dengan minyak kasar.
3. Memiliki sifat pelumasan terhadap piston mesin.
4. Dapat terurai (*biodegradable*).
5. Merupakan *renewable* energi karena terbuat dari bahan alam yang dapat diperbarui.

6. Meningkatkan independensi suplai bahan bakar karena dapat diproduksi secara lokal.

Salah satu pemanfaatan bahan dari jenis minyak nabati pengganti solar adalah limbah minyak goreng atau biasa disebut juga minyak goreng bekas (jelantah). Minyak jelantah (*waste cooking oil*) merupakan limbah dan bila ditinjau dari pemakaian minyak jelantah yang berkelanjutan dapat merusak kesehatan manusia, menimbulkan penyakit kanker, serta dapat mengurangi kecerdasan. Penggunaan minyak goreng bekas merupakan alternatif untuk mendapatkan harga yang lebih murah. Biaya yang harus dikeluarkan untuk bahan mentah kira-kira mencapai 60%-70% total biaya produksi, sehingga untuk menekan biaya produksi maka dengan menggunakan jelantah yang secara ekonomis tidak bernilai tinggi (Hariadi et al., 2004)

Berdasarkan studi kelayakan yang dilakukan oleh (Haas and Foglia, 2005); (Rochiq and Jawsis, 2001)(Wang et al., 2007), (Zhang et al., 2003); (Wang et al., 2007); Canakci (2007); Gui, *et al* (2008); Pahn and Pahn (2008); Halim, *et al* (2009); dan kuncoro, *et al* (2013), jenis minyak nabati yang paling efektif dan efisien untuk dijadikan bahan baku biodisel adalah minyak goreng bekas atau minyak jelantah. Alasan utama pengolahan biodisel dari minyak jelantah, antara lain:

1. Cara paling efektif untuk menurunkan biaya produksi biodisel, karena berasal dari limbah rumah tangga atau industri dan murah.
2. Pembuangan minyak jelantah secara langsung ke lingkungan dapat mencemari lingkungan khususnya pencemaran air karena dapat menaikkan

kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) dan *Biology Oxygen Demand* (BOD).

3. Data statistik menunjukkan peningkatan produksi minyak goreng antara 28% setiap tahunnya.

Penggunaan minyak jelantah sebagai bahan konsumsi dapat mengganggu kesehatan (Zhang et al., 2003) (Rochiq and Jawsis, 2001) dan pemanfaatan minyak jelantah di Indonesia masih belum maksimal sampai saat ini sebagian besar limbah minyak goreng dari konsumsi masyarakat di buang ke selokan dan tempat sampah atau dijual ke pedagang kaki lima dan kemudian digunakan untuk menggoreng dagangannya. Menurut Nadesul pada tahun 2007 , limbah minyak jelantah bersifat karsinogenik jika di konsumsi rutin untuk jangka waktu lama, akan memiliki dampak tidak sehat seperti bahan karsinogenik lainnya. Setelah diteliti, minyak jelantah ternyata mengandung gugus benzena yang dapat mengeluarkan senyawa dioksin ketika digunakan untuk menggoreng dengan temperatur dibawah 800°C. Ketika senyawa dioksin masuk ke dalam tubuh seseorang, maka sistem reproduksi sel tubuh akan terganggu, sehingga dapat menimbulkan penyakit kanker. Secara nasional Data Survey Sosial Ekonomi Nasional (SUSENAS) mengenai konsumsi minyak goreng rumah tangga di Indonesia pada tahun 2011 sampai 2016 dapat dilihat pada Tabel 1.2

Tabel 1.2 Konsumsi Minyak Goreng Rumah Tangga di Indonesia

Tahun	Konsumsi (liter/kapita/tahun)
2011	8,239
2012	9,334
2013	8,916
2014	9,212
2015	9,436

Lanjutan Tabel 1.2 Konsumsi Minyak Goreng Rumah Tangga Indonesia	
Tahun	Konsumsi (liter/kapita/tahun)
2016	9,660

Sumber : SUSENAS, (Badan Pusat Statistik, 2018)

Menurut Kayun pada tahun 2007, limbah minyak jelantah sebagai bahan baku biodiesel dapat dikumpulkan dari beberapa sumber yaitu rumah tangga, restoran, hotel dan industri pengolahan makanan. Jumlah limbah minyak jelantah yang dihasilkan rumah tangga sebanyak 305 ribu ton, jumlah limbah minyak jelantah yang dihasilkan dari industri pengolahan makanan adalah sebanyak 2 juta ton dan jumlah limbah minyak jelantah yang dihasilkan dari penggunaan minyak goreng oleh hotel dan restoran adalah sebanyak 1.5 juta ton. Total jumlah limbah minyak jelantah yang tersedia dari berbagai pihak yang menggunakan minyak goreng adalah sebanyak 3.8 juta ton per tahun.

Dengan kondisi seperti ini, pemanfaatan minyak jelantah sebagai bahan baku biodiesel merupakan salah satu alternatif yang dapat dilakukan saat ini. Pemerintah melalui Kementerian ESDM telah berupaya untuk mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar solar dengan di terbitkannya peraturan menteri ESDM No. 12 tahun 2015 tentang *blending* (B20). Minyak jelantah merupakan harapan bahan bakar alternatif yang dapat digunakan dimasa mendatang, mengingat minyak jelantah berasal dari limbah rumah tangga dan Industri. Dengan demikian pabrik biodiesel dari minyak jelantah ini dapat diperhitungkan untuk didirikan.

1.1.1 Ketersediaan Bahan Baku

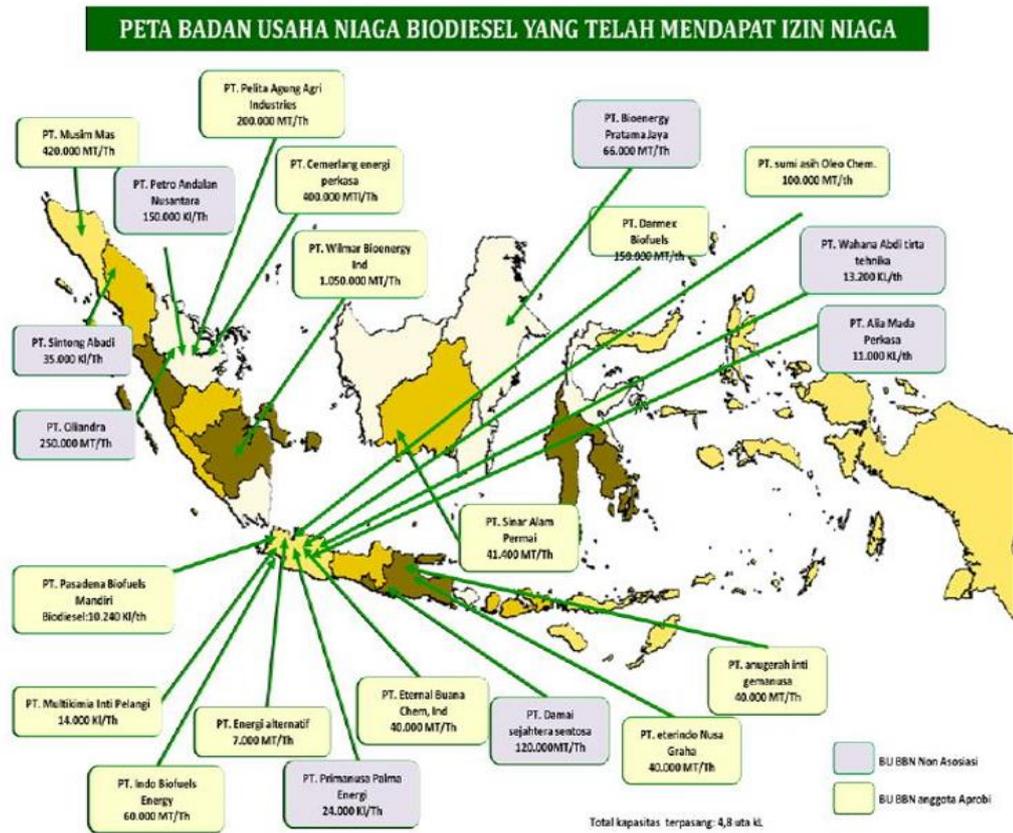
Bahan baku yang digunakan dalam memproduksi biodiesel adalah metanol dan minyak jelantah. Metanol diperoleh dari PT Kaltim Methanol Industri, Bontang dengan kapasitas 660.000 ton/tahun dan PT Medcol Metanol Bunyu 330.000

ton/tahun, sedangkan minyak jelantah diperoleh dari Yayasan Lengis Hijau, Bali dengan jumlah 258.420 ton/tahun, APJETI (Asosiasi Pengumpul Minyak Jelantah), Jakarta Timur sebanyak 7.200 ton/tahun, limbah minyak jelantah di Jabodetabek sebanyak 689.669,69 ton/tahun, minyak jelantah di kota Malang sebanyak 310.320 ton/tahun, minyak jelantah di kota Bogor sebanyak 16.090 ton/tahun.

1.1.2 Kapasitas Perancangan dan Segmen Pasar

Berdasarkan data dari Direktorat Jenderal Energi Baru Terbarukan dan Konversi Energi (Dirjen EBTKE) pada tahun 2012 produsen biodisel di Indonesia yang telah mendapatkan niaga sebanyak 26 perusahaan dengan kapasitas produksi terpasang mencapai 4.8 juta kilo liter seperti pada Gambar 1.1. Diantara 26 perusahaan biodisel di Indonesia terdapat 4 perusahaan biodisel dengan kapasitas besar diantaranya (Anonim, 2014):

1. PT Eterindo Wahanatama (120.000 ton/tahun-umpan beragam)
2. PT Sumi Asih (100.000 ton/tahun dengan RBD Strearin sebagai bahan mentah)
3. PT Indo BBN (50.000 ton/tahun-umpan beragam)
4. Wilmar Bioenergy (350.000 ton/tahun dengan CPO sebagai bahan mentah)
5. PT Bakrie Rekin Bioenergy (150.000 ton/tahun)
6. PT Musim Mas (100.000 ton/tahun).



Gambar 1.1 Peta Badan Usaha Niaga Biodiesel di Indonesia

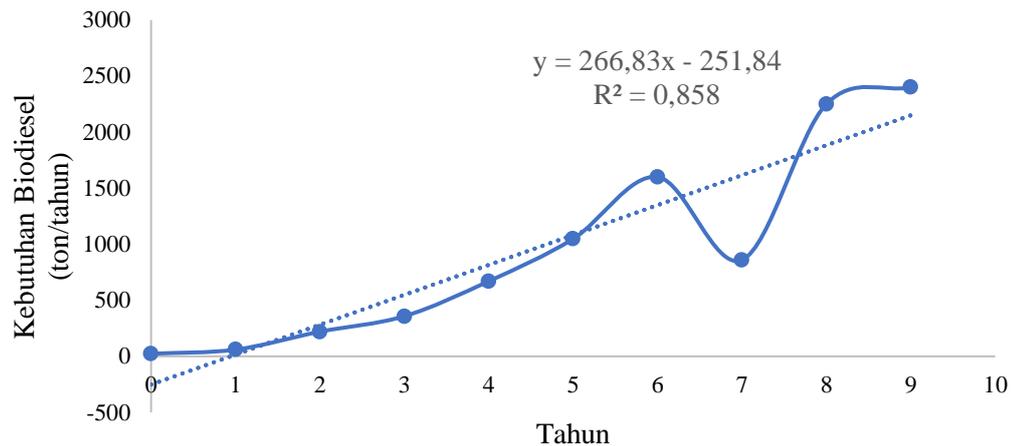
Sumber: (Dirjen EBTKEB, 2014)

Penentuan kapasitas perancangan pabrik biodiesel dari minyak elantah berdasarkan kebutuhan biodiesel di Indonesia tertera pada Tabel 1.3 yang menunjukkan permintaan dan pasokan biodiesel di Indonesia.

Tabel 1.3 Permintaan dan Pasokan Biodiesel di Indonesia (ribu kilo liter)

Specification	Year									
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Beginning stocks	18	15	81	38	40	55	7	57	34	34
Production	630	330	740	1800	2200	2800	3000	1180	2450	2600
Import	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Export	610	204	563	1440	1515	1800	1350	343	200	100
Consumption	23	60	220	358	670	1048	1600	860	2250	2400
Ending stocks	15	81	38	40	55	7	57	34	34	134

Sumber: (Indonesian Palm Oil Association (GAPKI IPOA, 2017)



Gambar 1.2 Grafik Regresi Linear Kebutuhan Biodiesel di Indonesia

Berdasarkan regresi linear kebutuhan biodisel di Indonesia diperoleh persamaan linear $y = 226,83x - 251,83$ dengan persamaan tersebut dapat dihitung proyeksi kebutuhan biodisel di Indonesia pada tahun 2021 mencapai 3.216,43 ribu kilo liter atau 2.846.540 ton/tahun. Atas dasar kebutuhan biodisel pada tahun 2021, kapasitas perancangan pabrik biodisel dari minyak jelantah didesain untuk memenuhi 9% kebutuhan biodisel yaitu sebesar 256.188,6495 ton/tahun dengan demikian kapasitas perancangan pabrik ditetapkan sebesar 250.000 ton/tahun.

1.2 Tinjauan Pustaka

1.2.1 Biodiesel

Biodiesel merupakan salah satu jenis *biofuel* (bahan bakar cair dari pengolahan tumbuhan) di samping bioetanol. Biodiesel adalah senyawa alkil ester yang diproduksi melalui proses alkoholisis (transesterifikasi) antara trigliserida dengan metanol atau etanol dengan bantuan katalis basa menjadi alkil ester dan gliserol; atau esterifikasi asam-asam lemak (bebas) dengan metanol atau etanol dengan

bantuan katalis basa menjadi senyawa alkil ester dan air. Biodiesel memiliki rantai karbon antara 12 sampai 20 serta mengandung oksigen

Menurut (Murtiningrum and Firdaus, 2018) dan Wenten (2010), biodiesel merupakan campuran metil ester dengan asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari sumber hayati seperti minyak nabati dan lemak hewani atau dari minyak goreng bekas pakai. Minyak nabati merupakan sumber bahan baku yang menjanjikan bagi proses produksi biodiesel karena bersifat terbarukan, dapat diproduksi dalam skala besar dan ramah lingkungan.

Penggunaan minyak nabati sebagai biodiesel banyak digunakan karena lebih ekonomis dibandingkan dengan minyak hewani. Sementara itu penggunaan minyak nabati juga memiliki beberapa kerugian diantaranya viskositas yang tinggi sehingga dapat menyebabkan penyumbatan pada pompa penginjeksi bahan bakar mesin diesel sehingga mesin diesel tidak mampi menghasilkan pengkabutan yang baik pada ruang pembakaran. Selain itu memiliki bilangan setana (*cetane number*) yang lebih rendah dibandingkan dengan petro diesel sehingga tenaga yang dihasilkan lebih rendah juga. Meskipun memiliki beberapa kerugian, tetapi minyak nabati masih tetap potensial untuk dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel karena perbedaan karakteristik tersebut dapat diatasi dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi.

Tabel 1.4 Standar SNI untuk biodiesel SNI 7182:2012

No	Parameter	Satuan	Nilai
1	Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850-890
2	Viskositas kinematik pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2.3-6.0
3	Angka setana (<i>cetane number</i>)	-	min. 51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	min. 100

Lanjutan Tabel 1.4 Standar SNI untuk biodiesel SNI 7182:2012			
No	Parameter	Satuan	Nilai
5	Titik kabut	°C	maks. 18
6	Korosi lempeng tembaga (3jam pada 50°C)	-	maks. no 1
7	Residu karbon :	%-massa	
	dalam contoh asli, atau	-	maks. 0.05
	dalam 10% ampas distilasi	-	maks. 0.30
8	Air dan sedimen	%-vol	maks. 0.05
9	Temperatur distilasi 90%	°C	maks. 360
10	Abu tersulfatkan	%-massa	maks. 0.02
11	Belerang	(mg/kg)	maks. 100
12	Fosfor	(mg/kg)	maks. 10
13	Angka asam	mg-KOH/g	maks. 0.6
14	Gliserol bebas	%-massa	maks 0.02
15	Gliserol total	%-massa	maks. 0.24
16	Kadar ester alkil	%-massa	maks 96.5
17	Angka iodium	%-massa (g I ₂ /100g)	maks 115
18	Kestabilan oksidasi periode induksi metode rancimat atau periode induksi metode perto oksidasi	Menit	360
		Menit	27

Keuntungan penggunaan biodiesel, antara lain sifat bahan bakunya yang dapat diperbaharui (*renewable*), penggunaan energi lebih efisien, dapat menggantikan bahan bakar diesel dan turunannya dari petroleum, dapat digunakan kebanyakan peralatan diesel dengan tidak ada modifikasi atau hanya modifikasi kecil, dapat mengurangi emisi/pancaran gas yang menyebabkan pemanasan global, dapat mengurangi emisi udara beracun, bersifat *biodegradable*, cocok untuk lingkungan sensitif dan mudah digunakan (Tyson, 2004). Sifat fisika kimia biodiesel memiliki kemiripan dengan bahan bakar solar (petrodiesel), tetapi pada beberapa hal biodiesel lebih unggul. Biodiesel memiliki sifat ramah lingkungan dibandingkan dengan petrodiesel karena biodiesel tidak mengandung sulfur dan senyawa benzena. Kandungan energi, viskositas dan perubahan fase pada biodiesel relatif

sama dengan petrodiesel. Penggunaan biodiesel pada mesin dapat digunakan secara murni atau dicampur dengan petrodiesel dalam rasio tertentu, seperti B10, B20 atau B30 yang artinya kadar pencampuran antara metil ester dengan petrodiesel yakni dengan kadar 10%, 20% dan 30%. Tabel 1.5 berikut menunjukkan perbandingan karakteristik biodiesel dan petrodiesel.

Tabel 1.5 Perbandingan Karakteristik Biodiesel dan Solar (Petrodiesel)

Fisika Kimia	Biodiesel	Solar (Petrodiesel)
Kelembaban (%)	0.1	0.3
Engine power	Energi yang dihasilkan 128.000 BTU	Energi yang dihasilkan 130.000 BTU
Viskositas	4.8 cSt	4.6 cSt
Densitas	0.8624 g/ml	0.8750 g/ml
Bilangan setana (<i>cetane number</i>)	62.4	53
Engine torque	Sama	Sama
Modifikasi engine	Tidak diperlukan	-
Konsumsi bahan bakar	Sama	Sama
Lubrikasi	Lebih tinggi	Lebih rendah
Emisi	CO rendah, total hidrokarbon, SO ₂ , nitroksida	CO rendah, total hidrokarbon, SO ₂ , nitroksida
Penanganan	<i>Flamable</i> lebih rendah	<i>Flamable</i> lebih tinggi
Lingkungan Keberadaan	Toksisitas rendah Terbarukan	Toksisitas 10x lebih tinggi Tak terbarukan

Sumber : (Suhirman et al., 2009)

Biodiesel juga menghasilkan tingkat emisi hidrokarbon yang lebih kecil, sekitar 30% dibanding dengan solar, emisi CO juga lebih rendah sekitar 18%, emisi particulate molecul lebih rendah 17%, sedang untuk emisi NOx lebih tinggi sekitar 10%, sehingga secara keseluruhan, tingkat emisi biodiesel lebih rendah dibandingkan dengan solar, sehingga lebih ramah lingkungan seperti pada Tabel 1.6 (Firdaus, 2010).

Tabel 1.6 Perbandingan Emisi Biodiesel dengan Solar

Kriteria	Biodiesel	Solar
SO ₂ (ppm)	0	78
CO (ppm)	10	40
NO (ppm)	37	64
NO ₂ (ppm)	1	1
Total partikulat (mg/Nm ₃)	0,25	5,6
Benzen (mg/Nm ₃)	0,3	5,01
Toluen (mg/Nm ₃)	0,57	2,31
Xylene (mg/Nm ₃)	0,73	1,57
Etilbenzen (mg/Nm ₃)	0,3	0,73

Sumber: (KemenPerin, 2015); (Setyadi, 2007)

Kadar polusi yang ditimbulkan biodiesel lebih rendah dibandingkan solar, dan emisi gas buang lokal lebih aman. Emisi langsung kendaraan diesel dengan bahan bakar biodiesel lebih tidak beracun dibandingkan dengan bahan bakar solar. Efek pengurangan karbon monoksida yang sangat beracun, dan emisi hidrokarbon tak terbakar (*unburn hydrocarbon*) adalah keuntungan pemakaian biodiesel secara langsung karena membantu pengurangan efek pemanasan global yang sangat berbahaya bagi kehidupan manusia (Encinar *et al.* 2005).

1.2.2 Minyak Jelantah

Minyak goreng adalah minyak yang berasal dari lemak tumbuhan atau hewan yang dimurnikan dan berbentuk cair dalam suhu kamar dan biasanya digunakan untuk menggoreng bahan makanan. Minyak goreng yang telah dipakai untuk memasak sudah dapat dikatakan sebagai minyak jelantah. Penggorengan pada suhu tinggi dan pemakaian berulang akan merusak ikatan rangkap pada asam lemak. Perubahan fisik yang terjadi selama pemanasan menyebabkan perubahan indeks bias, viskositas, warna dan penurunan titik bakar. Keadaan tersebut menyebabkan penerimaan panas oleh minyak menjadi lebih cepat sehingga waktu yang

dibutuhkan saat minyak mulai dipanaskan hingga mencapai titik bakar menjadi lebih cepat pada frekuensi menggoreng berikutnya. Akibat reaksi kompleks pada minyak, ikatan asam lemak tak jenuh berubah menjadi jenuh. Semakin tinggi kandungan asam lemak jenuh pada minyak menandakan semakin menurunnya mutu dari minyak tersebut. Bertambah tingginya kadar asam lemak jenuh dan suhu penggorengan menyebabkan semakin tinggi nilai kalor karena jumlah atom karbonnya bertambah.

Jelantah adalah minyak goreng yang telah dipergunakan sehingga mengalami penurunan kualitas. Namun demikian, jelantah sebagaimana minyak tetap merupakan triester gliserol dari asam lemak jenuh dan tidak jenuh. Hampir semua minyak murni mengandung 98% trigliserida sedangkan 2% merupakan komponen non-trigliserida seperti monogliserida dan digliserida, asam lemak bebas, fosfolipid, tokoferol, serta sedikit komponen zat warna. Minyak dapat bersumber dari tanaman, misalnya kelapa sawit, jagung, kedelai, dan bunga matahari. Minyak dapat juga bersumber dari hewan, misalnya ikan paus dan ikan sarden (Ketaren, 1986).

Minyak jelantah (*waste cooking oil*) merupakan limbah dari penggunaan minyak goreng dimana minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan. Pemakaian minyak jelantah yang berkelanjutan dapat merusak kesehatan manusia, menimbulkan penyakit kanker, dan akibat selanjutnya dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya. Hal ini memerlukan pemanfaatan yang tepat agar limbah minyak jelantah ini dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan

manusia dan lingkungan. Salah satu bentuk pemanfaatan minyak jelantah agar dapat bermanfaat adalah dengan mengubahnya menjadi biodiesel. Hal ini dapat dilakukan karena minyak jelantah juga merupakan minyak nabati, turunan dari CPO (*crude palm oil*). Pembuatan biodiesel dari minyak jelantah ini menggunakan reaksi transesterifikasi seperti pembuatan biodiesel pada umumnya dengan pretreatment untuk menurunkan angka asam pada minyak jelantah.

1.2.3 Esterifikasi dengan Fluida Superkritik

Proses transesterifikasi konvensional biasanya dengan menggunakan katalis homogen ataupun katalis heterogen, dimana katalis basa homogen merupakan metode yang paling sering digunakan pada skala laboratorium maupun industri. Proses transesterifikasi dengan katalis basa homogen dapat menghasilkan *yield* yang tinggi (97% atau lebih) dalam waktu yang singkat (10 menit-2 jam) dengan temperatur reaksi rendah (25-70°C) (Issariyakul and Dalai, 2014). Katalis yang biasa digunakan dalam proses transesterifikasi ini adalah logam hidroksida (NaOH, KOH), alkoksida, dan metoksida. Katalis tersebut lebih sering digunakan karena:

1. Dapat digunakan pada temperatur reaksi yang rendah
2. Dapat mencapai konversi yang tinggi dengan waktu yang singkat
3. Selalu tersedia dan memiliki harga yang dapat dijangkau (murah)

Reaksi dengan katalis basa ini memiliki masalah dengan kemurnian reaktannya (*sensitive*), selain itu katalis ini hanya digunakan untuk minyak tumbuhan dengan kandungan FFA < 0,5% wt (Wang et al., 2007) karena jika tetap digunakan untuk kandungan FFA tinggi dapat menyebabkan terjadinya sabun dan deaktivasi katalis.

Proses transesterifikasi konvensional dapat menimbulkan beberapa permasalahan yaitu membutuhkan waktu reaksi yang lama dan kompleksnya pemisahan dan pemurnian produk. Selain itu, proses ini juga membutuhkan biaya produksi dan konsumsi energi yang tinggi. Sebuah alternatif teknologi produksi biodiesel konvensional adalah esterifikasi minyak non-katalitik dengan alkohol dalam kondisi superkritis yang dapat memproses minyak nabati yang berkualitas rendah (misalnya jelantah) dengan FFA tinggi dan kadar air. Ini tidak hanya memulihkan energi dari limbah minyak tetapi juga menyediakan solusi yang ramah lingkungan untuk pembuangannya. Pada esterifikasi dua tahap ini tidak menggunakan katalis dalam proses superkritis yang berarti pemisahan dan pemurnian produk akhir lebih sederhana. Selain itu juga tidak ada air limbah yang terkontaminasi dari pencucian biodiesel yang menurunkan biaya investasi dan operasional secara keseluruhan serta efek lingkungan ((Micic et al., 2014); Da Silva dan Oliveira, 2014; (Minami and Saka, 2006).

Sebagai alternatif proses dua tahap terdiri dari hidrolisis minyak ke FFA dan gliserol, serta metil esterifikasi superkritis berikutnya dari FFA ke FAME ((Micic et al., 2015, 2016); (Minami and Saka, 2006). Esterifikasi dengan metanol superkritis hanya membutuhkan waktu 2-4 menit sedangkan transesterifikasi dengan metode konvensional membutuhkan waktu 1-8 jam (Kusdiana and Saka, 2001). Metanol pada reaksi superkritis tidak hanya bertindak sebagai solven tetapi juga sebagai katalis asam (Warabi et al., 2004). Esterifikasi dengan metode superkritis ini mempunyai 3 keuntungan (Helwani dkk., 2009) yaitu:

1. Ramah lingkungan, karena tidak memerlukan katalis sehingga penanganan setelah proses produksi menjadi lebih sederhana
2. Reaksi superkritik membutuhkan waktu yang lebih pendek daripada reaksi transesterifikasi katalitik konvensional dan kecepatan konversinya sangat tinggi
3. Keasaman dan kandungan air tidak mempengaruhi reaksi.

Proses esterifikasi dua tahap dengan rasio molar 1:20 ditekan oleh pompa menjadi 80 bar dan dipanaskan oleh aliran produk untuk memulihkan panas dari gliserol dan FAME serta untuk meminimalkan kehilangan panas di pemisah flash. Pemanas memanaskan umpan ke suhu yang dibutuhkan 250°C sebelum memasuki reaktor aliran-hidrolisis. Gliserol dan kelebihan air dipisahkan dalam decanter dari FFA dan dimurnikan dengan distilasi. Umpan metanol segar dan *recycle* dicampur dengan FFA dalam minyak dengan rasio molar metanol 1:20 dan dipanaskan hingga 270°C dan direaksikan dalam reaktor alir pipa esterifikasi kedua dengan menggunakan tekanan 80 bar. Konversi, waktu tinggal dan kondisi operasional di kedua reaktor dioptimalkan dan diatur agar sesuai dengan temuan eksperimen sebelumnya (Micic et al., 2015, 2016). Panas dari aliran keluar dari reaktor didinginkan hingga 250°C untuk meminimalkan kehilangan panas di *flash separator*, karena jika tidak maka akan membutuhkan pendinginan, sehingga kehilangan sejumlah energi dalam jumlah yang besar. Dalam kolom distilasi air dan metanol dipisahkan. Perlu dicatat bahwa tidak ada air yang dikonsumsi dalam proses dan semua air yang dikonsumsi dalam reaktor pertama dipulihkan pada tahap

kedua dari proses. Aliran FAME cair dikirim ke sistem adsorber yang beroperasi pada kondisi yang memungkinkan kapasitas tertinggi silika untuk menyerap FFA.

Pada proses dua tahap ini membutuhkan suhu dan tekanan sebesar 250/270°C dan 80 bar. Kondisi yang lebih ringan dari proses dua langkah berarti bahwa prosesnya kurang menuntut dan reaktor dan peralatan lain dapat dibuat dari bahan yang lebih murah, keamanan proses ditingkatkan dan kontrol menjadi lebih mudah. Juga pada suhu di bawah 300°C degradasi termal tidak terjadi yang memungkinkan konversi yang lebih tinggi dan lebih baik menggunakan bahan baku minyak. Lebih jauh lagi, ini menghilangkan kemungkinan kontaminasi biodiesel dengan produk sampingan pirolisis beracun seperti dalam proses satu langkah (Martinez et al., 2016; Lin *et al.*, 2013). Menurut Martinovic et al. pada tahun 2017 volume reaktor dalam proses dua tahap menghasilkan (177 kg FAME/m³h) dimana hal ini karena proses dua langkah memiliki yield yang lebih tinggi yaitu 95% dan menggunakan rasio setengah jumlah metanol:rasio molar (20:1).

Proses esterifikasi dua tahap ini memiliki kerugian yaitu membutuhkan jumlah energi panas yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan proses satu langkah (3,6 MJ/kg vs 2,6 MJ/kg biodiesel) (Martinovic et al., 2017). Total panas yang dibutuhkan dalam proses dapat diperoleh dengan menjumlahkan semua panas endotermik. Ini tampaknya bertentangan dengan penelitian Micic et al. sebelumnya di mana ia mengamati bahwa proses dua langkah menggunakan lebih sedikit energi. Hal ini karena dalam penelitian tersebut hanya garis biodiesel yang diamati, sedangkan pemurnian reaktan yang tidak bereaksi tidak dipertimbangkan. Dalam proses dua langkah sejumlah besar air hadir dan harus dipisahkan dari gliserol dan

metanol dengan distilasi, dimana kedua operasi ini menghabiskan banyak energi yang diperlukan. Adapun proses perbandingan seperti pada Tabel 1.7

Tabel 1.7 Perbandingan Proses Metanol Superkritis dengan Konvensional (katalis Homogen)

Parameter	Proses Konvensional	Proses Superkritis
Waktu reaksi	1-6 jam	0.067 jam
Temperatur reaksi	30-65°C	250-350°C
Tekanan reaksi	0.1 Mpa	10-65 Mpa
Katalis	Alkali	None
FFA	produk hasil saponifikasi	metil ester
Yield (%)	96-97	98
Komponen yang dihilangkan dalam pemurnian	metanol, katalis, dan produk hasil saponifikasi	Metanol

Sumber: (Kusdiana and Saka, 2001)