

## REVIEW PROSES PRODUKSI BIODIESEL DENGAN MENGGUNAKAN MEMBRAN REAKTOR

**I Gede Wenten<sup>1</sup> dan Mala Hayati Nasution<sup>2\*)</sup>**

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung  
Jln. Ganesa No. 10, Bandung 40132, Telp/Fax: (022) 2500989

<sup>2</sup>Laboratorium Proses Hilir – Pusat Penelitian Bioteknologi, Institut Teknologi Bandung  
Jln. Ganesa No. 10, Bandung 40132, Telp/Fax: (022) 2511404

### Abstrak

*Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang berasal dari bahan baku terbarukan seperti minyak nabati dan lemak hewani. Metode yang umumnya digunakan pada proses produksi biodiesel adalah reaksi transesterifikasi. Secara umum terdapat dua tantangan utama pada reaksi transesterifikasi yaitu (i) reaksi yang bersifat reversibel dan (ii) ketidaklarutan antara fasa minyak dan alkohol. Dua hal tersebut dapat menghambat proses perpindahan massa, membatasi laju reaksi dan menghasilkan biodiesel dengan perolehan rendah. Salah satu metode kontemporer yang saat ini dikembangkan untuk mengatasi tantangan dalam proses produksi biodiesel adalah membran reaktor. Membran reaktor memadukan proses reaksi dan proses pemisahan produk dalam satu tahap yang simultan sehingga terjadi pengadukan bahan baku secara kontinu dan proses perpindahan massa yang besar antara fasa minyak dan alkohol yang saling tidak larut. Selain itu pada membran reaktor dilakukan pemisahan antara reaktan yang tidak bereaksi dan produk yang dihasilkan secara kontinu sehingga kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk dan perolehan produk biodiesel tinggi. Seperti halnya reaksi transesterifikasi pada reaktor konvensional, reaksi transesterifikasi pada membran reaktor dipengaruhi oleh perbandingan molar minyak dan alkohol, katalis, temperatur reaksi, dan waktu reaksi. Secara spesifik, proses pemisahan produk biodiesel dengan membran reaktor dipengaruhi oleh karakteristik membran yang digunakan, laju alir umpan, trans-membrane pressure (TMP) dan fluks permeat.*

**Kata kunci:** membran reaktor; biodiesel; transesterifikasi

### 1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang berasal dari sumber yang terbarukan [1]. Secara kimiawi, biodiesel merupakan campuran metil ester dengan asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari sumber hayati seperti minyak nabati [2,3,4] dan lemak hewani [2] atau dari minyak goreng bekas pakai [2]. Minyak nabati merupakan sumber bahan baku yang menjanjikan bagi proses produksi biodiesel karena bersifat terbarukan, dapat diproduksi dalam skala besar dan ramah lingkungan [5].

Minyak nabati terdiri dari minyak pangan dan minyak non-pangan [2]. Hingga saat ini lebih dari 95% bahan baku proses produksi biodiesel berasal dari minyak pangan karena umumnya dapat diproduksi di berbagai daerah dan karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari minyak ini lebih sesuai untuk digunakan sebagai bahan bakar alternatif selain bahan bakar diesel turunan minyak bumi [6].

Biodiesel memiliki beberapa keunggulan diantaranya efisiensi pembakaran dan angka setana yang lebih tinggi daripada bahan bakar diesel turunan minyak bumi [7]. Biodiesel memiliki kandungan senyawa sulfur dan aromatik yang lebih rendah daripada bahan bakar diesel sehingga emisi gas berbahaya hasil pembakarannya lebih rendah daripada emisi bahan bakar diesel turunan minyak bumi [8]. Selain itu biodiesel juga dapat terdegradasi secara alami. Lebih dari 90% biodiesel dapat terdegradasi secara biologis selama 21 hari [9,10].

Proses produksi biodiesel umumnya melalui reaksi transesterifikasi senyawa trigliserida yang terkandung di dalam minyak atau lemak. Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk menurunkan viskositas minyak atau lemak agar dapat memenuhi spesifikasi sebagai bahan bakar [1]. Terdapat berbagai metode reaksi transesterifikasi melalui berbagai variasi bahan baku, jenis alkohol, katalis, temperatur reaksi, waktu reaksi, jenis reaktor dan proses pemisahan.

Secara umum terdapat dua tantangan dalam pengembangan proses produksi biodiesel yaitu (i) reaksi transesterifikasi yang bersifat reversibel dan (ii) ketidaklarutan antara minyak dan alkohol [11]. Reaksi reversibel harus dijaga agar kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk sehingga perolehan biodiesel tinggi. Untuk

\*) Penulis dimana surat-menyurat dialamatkan. E-mail: malahayatinasution@yahoo.co.id

mencapai hal tersebut, biodiesel atau gliserol harus dipisahkan selama reaksi agar kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk [12]. Reaksi yang tidak sempurna dapat menyebabkan rendahnya kualitas biodiesel karena terdapat zat pengotor seperti Trigliserida, Digliserida, Monogliserida dan kehilangan reaktan [13].

Metode yang umumnya digunakan untuk menjaga kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk adalah dengan menambahkan alkohol namun hal tersebut menambah biaya [13]. Metode lain yang dapat digunakan adalah melalui pencucian aliran produk namun metode tersebut memerlukan tahap pengolahan air limbah [12,13]. Metode lain yang juga dapat digunakan adalah dengan melakukan reaksi pada kondisi ekstrem seperti kondisi superkritik namun metode ini membutuhkan energi yang lebih tinggi [14].

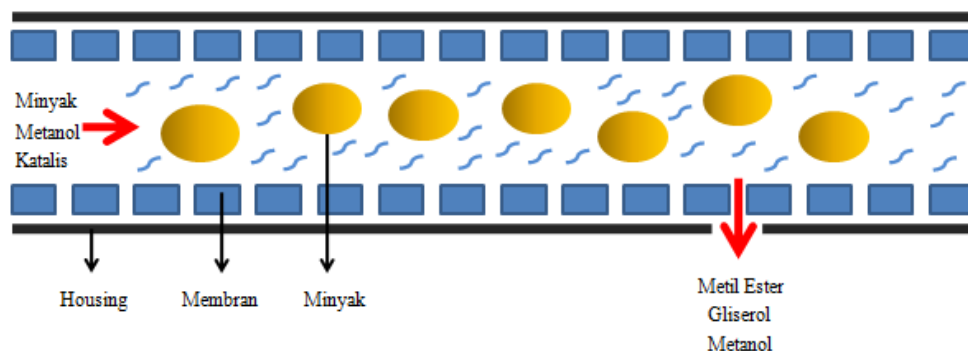
Tantangan kedua pada proses produksi biodiesel adalah ketidaklarutan antara minyak dan alkohol yang dapat menghambat proses perpindahan massa dan membatasi laju reaksi. Untuk mengatasi hal ini dapat digunakan pengadukan pada sistem reaksi. Namun hal ini meningkatkan biaya energi dalam proses produksi. Metode lain yang dapat dilakukan adalah dengan menggunakan pelarut tambahan yang dapat melarutkan minyak dan alkohol seperti tetrahidrofuran (THF). Namun hal ini akan meningkatkan biaya bahan baku dan biaya pada proses pemisahan produk dan pelarut [13,14].

Selain berbagai metode diatas, terdapat metode kontemporer yang saat ini dikembangkan untuk mengatasi kedua tantangan utama dalam proses produksi biodiesel yaitu dengan menggunakan membran reaktor. Membran reaktor memadukan proses reaksi dan proses pemisahan produk dalam satu tahap yang simultan sehingga terjadi pengadukan bahan baku secara kontinu dan menjaga proses perpindahan massa yang besar antara fasa yang saling tidak larut [13, 15]. Membran reaktor dapat melakukan pemisahan reaktan yang tidak bereaksi dan produk yang dihasilkan secara kontinu sehingga kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk dan perolehan produk biodiesel tinggi [11,12,15,16]. Tulisan ini bertujuan untuk memberikan overview dalam perkembangan proses produksi biodiesel dengan menggunakan membran reaktor.

## 2. Prinsip Dasar Operasi Membran Reaktor

Prinsip operasi membran reaktor ditampilkan pada Gambar 1. Berdasarkan gambar tersebut minyak akan berbentuk emulsi atau tetesan tersuspensi di dalam alkohol karena minyak dan alkohol saling tidak larut dan akibat adanya berbagai gaya permukaan. Menurut Cao dkk (2008), partikel minyak akan membentuk tetes dalam lingkungan yang hidrofilik [11]. Reaksi transesterifikasi terjadi pada permukaan tetes minyak. Tetesan minyak tersebut tidak dapat melewati membran permeabel karena ukurannya lebih besar daripada pori membran [11,12].

Dalam hal lain, biodiesel dapat larut dalam alkohol. Pada temperatur reaksi transesterifikasi (umumnya 60°C), metanol dan biodiesel akan saling larut [12]. Oleh karena itu biodiesel dapat melalui pori membran bersama dengan alkohol, gliserol dan katalis karena memiliki ukuran molekul yang lebih kecil daripada pori membran [12,14]. Hal ini memungkinkan perolehan produk biodiesel dengan tingkat kemurnian tinggi sekalipun reaksi tidak berlangsung sempurna [11].



Gambar 1. Prinsip dasar proses produksi biodiesel dengan membran reaktor <sup>[12]</sup>

Berdasarkan uraian diatas, sistem reaksi transesterifikasi merupakan sistem heterogen karena terbentuk fasa polar (alkohol) dan nonpolar (trigliserida) yang saling tidak larut [11,12]. Pada operasi dengan menggunakan membran reaktor pembentukan sistem dua fasa tersebut merupakan hal yang penting untuk mencegah perpindahan trigliserida (TG) dan reaktan yang tidak bereaksi ke arah aliran produk. Oleh karena itu, transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel sesuai jika dioperasikan dengan menggunakan membran reaktor [12].

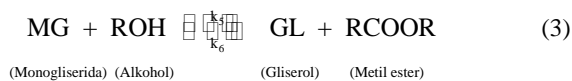
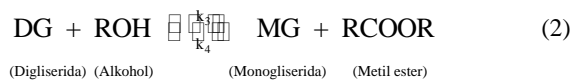
Membran reaktor memiliki beberapa keunggulan dibandingkan konvensional, diantaranya :

1. Integrasi proses reaksi dan pemisahan dalam satu tahap, sehingga akan menurunkan biaya pemisahan dan daur ulang reaktan yang tidak bereaksi [11,15,17].
2. Peningkatan perolehan selama satu kali proses pada reaksi yang terbatas karena kondisi termodinamika atau hambatan produk [12,17].

3. Pengaturan kontak reaktan yang saling tidak larut [12,17]
4. Pemisahan produk samping hasil reaksi secara simultan [17].
5. Tidak terdapat air limbah karena tidak digunakan air pada pemurnian biodiesel [18]
6. Penyederhanaan proses-proses hilir pemurnian biodiesel yang umumnya terdiri dari beberapa tahap [12]
7. Membran reaktor dapat digunakan untuk berbagai macam bahan baku dengan kondisi operasi yang hampir sama untuk menghasilkan biodiesel [14].

### 3. Kinetika Reaksi Transesterifikasi Pada Membran Reaktor

Secara umum, reaksi transesterifikasi terdiri dari tiga tahapan reaksi reversibel dengan pembentukan produk antara berupa Digliserida dan Monogliserida [19]. Tahapan reaksi transesterifikasi disampaikan sebagai berikut:



Berdasarkan tahapan reaksi diatas, Trigliserida (TG) berturut-turut diubah menjadi Digliserida (DG), Monogliserida (MG) dan Gliserol. Pada setiap tahap reaksi, satu molekul biodiesel/metil ester terbentuk untuk setiap satu molekul alkohol yang bereaksi [20].

Noureddini dan Zhu (1997) melakukan studi kinetika transesterifikasi minyak kedelai pada reaktor partaian (*batch*). Hasil studi tersebut menunjukkan tahap pembentukan konversi Trigliserida (TG) menjadi Digliserida (DG) merupakan tahap yang paling lambat dan penentu laju reaksi sedangkan tahap konversi Monogliserida (MG) menjadi Metil Ester dari merupakan tahap yang paling cepat [21]. Monogliserida (MG) merupakan senyawa yang paling tidak stabil diantaranya senyawa intermediet lainnya dan akan segera terkonversi menjadi Gliserol dan Metil Ester karena konstanta laju reaksinya paling cepat [2,22]. Hasil studi yang sama juga diperoleh oleh Darnoko dan Cheryan (2000) yang melakukan studi kinetika transesterifikasi minyak kelapa sawit dan Vicente dkk (2005,2006) yang melakukan studi kinetika transesterifikasi minyak bunga matahari dan minyak *Brassica carinata*. Kedua hasil studi tersebut menunjukkan tahap konversi Trigliserida (TG) menjadi Digliserida (DG) merupakan tahap penentu laju reaksi karena merupakan tahap paling lambat [22,23,24]. Menurut hasil studi Vicente (2005,2006), pada temperatur tinggi, penentu laju reaksi adalah konversi Monogliserida (MG) menjadi Metil Ester [23,24].

Hal yang berbeda dalam reaktor partaian (*batch*) tampak pada studi Diasakou dkk. (1998) yang melakukan transesterifikasi pada kondisi superkritik non-katalitik. Berdasarkan hasil studi tersebut, tahap penentu laju reaksi adalah tahap konversi Monogliserida (MG) menjadi Metil Ester sedangkan tahap paling cepat adalah tahap konversi Trigliserida (TG) menjadi Digliserida (DG) [20].

Kinetika reaksi transesterifikasi pada membran reaktor berbeda dengan reaktor partaian (*batch*). Cao dkk (2009) melakukan studi kinetika reaksi transesterifikasi minyak kanola pada membran reaktor. Hasil tersebut menunjukkan, tahap penentu laju reaksi adalah konversi Digliserida (DG) menjadi Monogliserida (MG) sedangkan tahap yang paling cepat adalah konversi Monogliserida (MG) menjadi Metil Ester [15]. Hal ini karena pada membran reaktor terdapat pengadukan yang baik dan pemisahan antara produk dan reaktan yang tidak bereaksi. Selain itu pada membran reaktor, perbandingan molar minyak dan alkohol yang jauh lebih tinggi daripada reaktor konvensional. Uraian mengenai perbandingan molar minyak dan alkohol akan disampaikan pada bagian 4.

### 4. Faktor-faktor yang Berpengaruh Pada Proses Membran Reaktor

Seperti halnya proses produksi biodiesel secara konvensional, proses produksi biodiesel dengan menggunakan reaktor juga dipengaruhi oleh faktor perbandingan minyak dan alkohol, *recycle* fasa polar, temperatur, waktu reaksi, katalis, dan secara spesifik dipengaruhi oleh laju alir umpan, jenis membran, ukuran pori membran, *trans-membrane pressure* (TMP) dan afinitas [12]. Berikut ini disampaikan uraian faktor-faktor yang berpengaruh pada proses membran reaktor.

#### Perbandingan minyak dan alkohol

Seperti telah disampaikan sebelumnya, sistem reaksi pada membran reaktor merupakan sistem dua fasa antara minyak dan alkohol. Kontinuitas (kesinambungan) fasa dipengaruhi oleh viskositas dan fraksi volume. Fasa dengan viskositas paling rendah memiliki kecenderungan untuk mengalir di sekitar fasa dengan viskositas tinggi. Namun secara kualitatif fasa dengan fraksi volume paling besar diantara dua cairan yang tidak larut akan menjadi

kontinu [16]. Oleh karena itu, jumlah fasa alkohol harus lebih banyak daripada jumlah fasa minyak untuk mencegah terjadinya inversi fasa minyak menjadi fasa kontinu yang dapat menyebabkan pori membran tersumbat [16].

Secara kuantitatif, Ho dkk. (1990) mengajukan model yang menunjukkan titik inversi fasa pada sistem dua fasa [25], sebagai berikut :

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = 1,22 \left( \frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{0,29} \quad (4)$$

dengan  $\mu_1$  dan  $\mu_2$  menyatakan viskositas masing-masing komponen murni serta  $\phi_1$  dan  $\phi_2$  menyatakan fraksi volume masing-masing komponen.

Jika nilai viskositas minyak dan metanol pada temperatur 65°C dimasukkan pada persamaan (4) maka akan diperoleh nilai  $\phi_1 / \phi_2 = 0,44$ . Penjumlahan dua fraksi fasa  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ , maka akan diperoleh nilai  $\phi_1 = 0,31$ . Hal ini menunjukkan pada temperatur 65°C, fraksi volume metanol terendah agar tetap sebagai fasa kontinu adalah 0.31 atau jika dinyatakan dalam ratio molar minyak dan alkohol adalah 1:11 [16,25]. Studi yang dilakukan Cao dkk. (2007) menunjukkan membran reaktor beroperasi efektif pada tipe semi-kontinu pada fraksi volume metanol-minyak lebih besar dari 0,38 atau dengan ratio molar minyak dan alkohol 1:16 [16]. Ratio molar minyak dan alkohol yang digunakan pada membran reaktor lebih besar daripada reaktor konvensional. Ratio molar minyak dan alkohol pada proses produksi biodiesel konvensional antara 1:6 hingga 1:12 [11,19,26,27,28].

Seperti halnya proses produksi biodiesel konvensional, ratio molar minyak dan metanol pada reaksi transesterifikasi berkatalis asam jauh lebih besar daripada reaksi transesterifikasi berkatalis basa. Ratio molar minyak dan alkohol reaksi transesterifikasi berkatalis asam yang dilakukan oleh Zhu dkk. (2010), Dubé dkk. (2007) dan Guerreiro dkk. (2006) berturut-turut adalah 1:28, 1:50 dan 1:125 [12,29,30]. Nilai tersebut lebih tinggi jika dibandingkan dengan reaksi transesterifikasi berkatalis basa yang umumnya dilakukan pada ratio molar minyak dan alkohol 1:24 [14,15,31].

#### Pengumpanan kembali (recycle) fasa polar

Seperti telah disampaikan pada Gambar 1, metanol dapat melalui membran sebagai permeat bersama dengan katalis dan biodiesel (metil ester). Permeat ini dapat langsung terpisah menjadi fasa polar dan nonpolar pada temperatur kamar. Fasa polar sebagian besar terdiri dari metanol (70%-berat), gliserol dan katalis. Fasa nonpolar sebagian besar merupakan biodiesel [11]. Pemisahan kedua fasa tersebut secara kontinu memungkinkan fasa polar untuk diumpankan kembali (recycling) pada sistem reaksi [15]. Pengumpanan kembali (recycling) fasa polar akan memaksimalkan penggunaan metanol dan menghemat penggunaan katalis serta menjaga perbandingan molar campuran reaksi untuk mencegah reaksi berlangsung reversibel.

Berdasarkan studi Cao dkk. (2008), recycling 50%, 75% dan 100% fasa polar dapat mengurangi ratio minyak dan metanol secara keseluruhan pada sistem reaksi dari 1:24 menjadi masing-masing 1:15, 1:12 dan 1:10. Studi tersebut juga menunjukkan fasa nonpolar yang dihasilkan pada membran reaktor dengan recycling merupakan biodiesel dengan kemurnian tinggi karena tidak mengandung trigliserida, monogliserida dan gliserol [11]

Hal yang perlu diperhatikan pada recycling fasa polar adalah kandungan gliserol pada fasa polar. Pengumpanan kembali gliserol bersama dengan fasa polar dapat meningkatkan densitas larutan dan *trans-membrane pressure* (TMP) pada membran. Gliserol sebaiknya dipisahkan terlebih dahulu agar tidak terakumulasi pada membran reaktor [11]. Walaupun berpengaruh pada densitas larutan dan TMP, pengumpanan kembali gliserol tidak berpengaruh pada konversi biodiesel (metil ester). Hasil studi Cao dkk. (2008) menunjukkan konsentrasi biodiesel (metil ester) pada permeat berada pada rentang 55 - 60%-berat setelah 40 menit reaksi untuk seluruh variasi ratio recycle [11].

#### Temperatur

Temperatur optimum reaksi transesterifikasi pada membran reaktor berada pada rentang 55 – 70°C [13]. Menurut studi Cheng dkk (2009), pada temperatur umpan mendekati 60°C, minyak dapat melakukan permeasi pada membran [32]. Rentang temperatur pada membran reaktor tersebut tidak jauh berbeda dengan rentang temperatur reaktor konvensional yaitu 50 – 60°C [33]. Seperti halnya pada reaktor konvensional, semakin tinggi temperatur maka konversi akan semakin tinggi [12]. Pada studi Dubé dkk. (2007), konversi tertinggi (90%) proses produksi biodiesel berkatalis asam diperoleh pada temperatur 70°C [12]. Selain itu reaksi akan lebih sensitif terhadap temperatur pada konsentrasi katalis yang cukup tinggi. Studi Dubé dkk. (2007) menunjukkan reaksi akan sensitif pada konsentrasi katalis asam diatas 2%-berat sekalipun hal tersebut tidak memberikan perubahan konversi yang signifikan [12].

Selain berpengaruh pada proses reaksi, temperatur juga berpengaruh pada proses pemisahan dengan membran. Persamaan Arrhenius berikut ini menunjukkan pengaruh temperatur terhadap fluks larutan [34,35] :

$$J = A_j \exp \left( - \frac{E_j}{RT} \right) \quad (5)$$

dimana  $J$  adalah fluks,  $A_j$  adalah faktor frekuensi dan  $E_j$  adalah energi aktivasi untuk permeasi. Berdasarkan persamaan (5), semakin tinggi temperatur maka fluks larutan yang melalui membran akan semakin besar. Menurut studi Cheng dkk (2009), pada proses ultrafiltrasi trigliserida dari biodiesel, peningkatan temperatur akan berdampak pada penurunan viskositas sistem tiga komponen (metanol,-minyak-metil ester) sehingga koefisien difusi akan meningkat dan meningkatkan fluks permeat [36]. Kelarutan minyak dan metil ester pada fasa metanol meningkat seiring dengan peningkatan temperatur sehingga akan memudahkan proses pemisahan. Pada penggunaan membran polimer, peningkatan temperatur dapat meningkatkan pergerakan panas dari rantai polimer sehingga menimbulkan ruang kosong pada matriks polimer dan meningkatkan fluks permeat [37].

#### Waktu reaksi

Laju konversi minyak meningkat seiring dengan waktu reaksi. Pada permulaan, reaksi berlangsung lambat karena pencampuran dan dispersi alkohol ke dalam minyak. Setelah beberapa waktu reaksi berlangsung sangat cepat. Reaksi transesterifikasi umumnya mencapai perolehan maksimum kurang dari 90 menit dan akan tetap konstan dengan penambahan waktu reaksi [38]. Semakin lama waktu reaksi, maka akan semakin tinggi konversi yang dihasilkan [16]. Sebaliknya pada waktu reaksi yang terlalu singkat, reaktan belum sepenuhnya terkonversi menjadi biodiesel. Waktu reaksi pada membran reaktor tidak jauh berbeda dengan waktu reaksi pada reaktor konvensional. Waktu reaksi untuk reaksi transesterifikasi berkatalis basa umumnya 60 – 360 menit [13,15,19,26]. Waktu reaksi untuk reaksi berkatalis asam antara 6 – 60 jam tergantung pada jenis alkohol yang digunakan [11, 19,39].

#### Katalis

Seperti halnya proses produksi biodiesel pada reaktor konvensional, konversi dengan menggunakan katalis basa pada membran reaktor jauh lebih besar daripada katalis asam. Hal ini karena laju reaksi dengan menggunakan katalis asam lebih rendah daripada laju reaksi dengan menggunakan katalis basa [12]. Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen dan heterogen. Pada reaksi berkatalis basa, katalis yang digunakan umumnya merupakan katalis homogen sedangkan pada reaksi berkatalis asam dapat menggunakan katalis homogen dan heterogen. Penggunaan katalis heterogen pada reaksi berkatalis asam bertujuan untuk mempermudah proses pemisahan dan penggunaan kembali serta mencegah korosi [29,30].

Katalis heterogen pada reaksi berkatalis asam dapat berupa resin asam yang umumnya digunakan pada *ion exchange* atau membran katalitik yang mengandung gugus asam [30]. Penyiapan membran katalitik dilakukan dengan cara pencampuran polimer yang memiliki lapisan film yang baik (seperti *polyvinyl alcohol*, *polyacrylonitrile*) dengan polimer lain yang mengandung gugus asam kuat (seperti : *poly(styrene sulfonic acid)*). Metode lain yang dapat digunakan adalah melalui *crosslinking* polimer dengan senyawa asam seperti *Sulfosuccinic acid* dan *5-sulfosalicylic acid* (SS) [30].

Konsentrasi katalis basa umumnya berada pada rentang 0,5 – 2 %-berat dan untuk katalis asam 1 – 5 % berat [12]. Semakin tinggi konsentrasi katalis maka konversi reaksi akan semakin tinggi [12], karena hampir seluruh minyak pada umpan awal reaktor telah terkonversi menjadi metil ester [40]. Peningkatan konsentrasi katalis juga dapat mengurangi waktu tinggal reaksi untuk mencapai kondisi tunak dan tanpa akumulasi minyak pada reaktor [40]. Namun pada studi Dubé dkk. (2007), konversi reaksi tidak memberikan hasil yang signifikan jika konsentrasi katalis diatas 2% [12].

Reaksi transesterifikasi pada membran reaktor juga dapat berlangsung pada konsentrasi katalis rendah. Studi Tremblay dkk (2008) menunjukkan operasi membran reaktor dapat berlangsung kontinu jika konsentrasi katalis berada diatas 0,05%-berat dan 0,03%-berat untuk waktu tinggal masing-masing 1 jam dan 2 jam. Jumlah tersebut 10-33 kali lebih rendah daripada konsentrasi katalis komersial yaitu antara 0,5-1% berat.

Pada konsentrasi katalis yang rendah, warna dan kualitas gliserol meningkat. Warna biodiesel akan meningkat pada konsentrasi katalis yang rendah. Namun hal tersebut juga dipengaruhi oleh kualitas bahan baku minyak yang digunakan. Menurut studi Tremblay (2008), warna fasa Metil Ester akan meningkat pada konsentrasi katalis dibawah 0,1% berat [40]. Warna fasa polar yaitu fasa kaya metanol lebih terang pada konsentrasi katalis 0,05% dibandingkan dengan konsentrasi katalis 0,5%.

Pada konsentrasi katalis rendah, produk biodiesel tidak terdegradasi cukup banyak. Selain itu, semakin rendah konsentrasi katalis, maka produk gliserol akan sedikit mengandung garam dan tidak mudah terdegradasi. Proses produksi biodiesel dengan konsentrasi katalis rendah juga dapat menurunkan biaya penggunaan katalis, mengurangi tahapan dan jumlah air pada proses pencucian, meningkatkan kualitas biodiesel dengan memisahkan minyak yang tidak bereaksi dan senyawa tidak tersabunkan yang umumnya terjadi pada proses partaian (*batch*) [40].

#### Laju alir umpan

Semakin banyak umpan minyak, maka akan semakin banyak Metil Ester yang diperoleh pada permeat. Hal ini karena dengan semakin banyak minyak, maka akan semakin banyak asam lemak yang dapat dikonversi menjadi Metil Ester [16]. Namun semakin tinggi kandungan metanol maka fluks permeat akan semakin tinggi, namun jumlah Metil Ester pada permeat akan semakin berkurang [16]. Hal ini sejalan dengan persamaan produktivitas yang dinyatakan sebagai berikut :

$$\text{Produktivitas (P)} = \text{Konsentrasi Permeat (S)} \times \text{Fluks Permeat (J)} \quad (6)$$

Berdasarkan persamaan (6), fluks permeat berbanding terbalik dengan konsentrasi permeat. Semakin tinggi fluks permeat maka konsentrasi permeat akan semakin rendah. Sebaliknya, semakin tinggi konsentrasi permeat maka fluks permeat akan semakin rendah.

#### Jenis membran

Jenis membran yang dapat digunakan pada proses produksi biodiesel dengan menggunakan membran reaktor diantaranya membran organik dan anorganik [41]. Membran organik yang umumnya digunakan adalah membran polimer yang diantaranya *polysulfone*, *polyacrylonitrile* [42], *poly(styrene sulfonic acid)* [30], *polyvinyl alcohol* [29,30], *polyamide*, *polyimide* dan PDMS [34]. Membran anorganik yang umumnya digunakan adalah membran keramik [14,15,43].

Hal-hal yang perlu diperhatikan pada penggunaan membran adalah stabilitas yang baik pada temperatur dan tekanan reaksi transesterifikasi, ketahanan terhadap pelarut organik dan katalis, dan tidak mudah terdegradasi. Membran anorganik atau membran keramik memiliki keunggulan-keunggulan tersebut jika dibandingkan membran polimer.

Beberapa keunggulan utama membran anorganik diantaranya : (i) memiliki stabilitas panas yang baik [41]; (ii) memiliki ketahanan yang baik terhadap senyawa kimia seperti katalis dan pelarut organik [13,41]; (iii) memiliki distribusi ukuran pori yang tajam, porositas dan fluks yang tinggi [44]; (iv) memiliki kekuatan mekanik yang tinggi [44]; (v) mudah dibersihkan [44]; dan (vi) memiliki karakteristik permukaan yang unik dan luas permukaan yang besar [44].

#### Ukuran pori membran

Diameter pori membran menentukan kinerja proses pemisahan hasil reaksi transesterifikasi. Diameter pori membran ditentukan oleh ukuran molekul-molekul yang hendak dipisahkan. Ukuran minyak (trigliserida) paling besar dan paling kecil masing-masing adalah 1,5 nm dan 12  $\mu\text{m}$  [16,32]. Oleh karena itu diameter pori membran yang digunakan harus lebih kecil daripada 12  $\mu\text{m}$  agar minyak tertahan pada membran [11].

Variasi ukuran pori membran tidak berpengaruh pada biodiesel (metil ester) yang dihasilkan jika ukuran pori membran lebih kecil daripada 12  $\mu\text{m}$ . Studi Cao dkk. (2007) menunjukkan membran karbon dengan berbagai ukuran pori (0.05, 0.2, 0.5, dan 1.4  $\mu\text{m}$ ) dapat menahan minyak canola di dalam reaktor, yang menandakan bahwa tetes minyak yang berada pada reaktor lebih besar daripada seluruh pori membran [16]. Selain itu sejumlah minyak yang diumpungkan ke dalam reaktor menghasilkan metil ester dalam jumlah yang sama pada berbagai variasi ukuran pori membran. Hal ini menunjukkan ukuran pori membran tidak berpengaruh pada konversi akhir metil ester [16].

#### Trans-membrane pressure (TMP)

Sebagaimana proses operasi pada membran, semakin tinggi *trans-membrane pressure* (TMP) pada membran reaktor maka fluks akan semakin tinggi. Namun seiring dengan waktu fluks akan menurun karena polarisasi konsentrasi, penyumbatan pori, dan adsorpsi molekul pada permukaan membran. Pada TMP tetap, fluks permeat akan menurun dengan peningkatan laju alir umpan.

Seperti telah disampaikan sebelumnya, *recycle* fasa polar yang mengandung gliserol dapat meningkatkan *trans-membrane pressure* (TMP) pada membran. Studi Cao dkk (2008) menunjukkan ketika konsentrasi gliserol lebih rendah daripada 6%-berat, TMP berada pada rentang 50-60 kPa. Pada konsentrasi gliserol diatas 6%-berat, TMP meningkat secara linier dengan peningkatan yang hampir sama untuk *recycle* 50%, 75% dan 100% [11]. TMP pada membran harus disesuaikan dengan tekanan operasi maksimum pada membran yang digunakan.

#### Afinitas

Seperti telah disampaikan sebelumnya, hal yang penting pada membran reaktor adalah menjaga sistem berada pada fasa heterogen, agar proses pemisahan mudah dilakukan. Ketidaklarutan reaktan dan pemisahan produk yang diperoleh dari membran reaktor dapat diestimasi dengan Koefisien Partisi Octanol-Air ( $K_{ow}$ ) [16]. Koefisien partisi oktanol-air ( $K_{ow}$ ) menyatakan perbandingan konsentrasi kesetimbangan senyawa kimia yang terpartisi pada fasa pada oktanol (organik) dan air pada temperatur tertentu.  $K_{ow}$  dapat digunakan untuk menyatakan perbedaan afinitas. Senyawa-senyawa kimia yang memiliki nilai  $K_{ow}$  yang berdekatan akan memiliki afinitas dan kelarutan yang tinggi [14].

Nilai  $\log K_{ow}$  senyawa-senyawa terkait proses produksi biodiesel ditampilkan pada Tabel 1 [14]. Berdasarkan Tabel 1, metil ester berbagai asam lemak, monogliserida (MG), gliserol dan metanol memiliki nilai  $\log K_{ow}$  yang berdekatan. Hal ini berarti metil ester, monogliserida (MG) dan gliserol mudah larut dalam metanol sehingga dapat melalui membran. Namun Monogliserida (MG) merupakan senyawa yang tidak stabil dan akan terkonversi menjadi metil ester secara cepat sehingga tidak terdapat sisa Monogliserida (MG) pada aliran permeat [16].

Tabel 1 Nilai log  $K_{ow}$  senyawa-senyawa terkait proses produksi biodiesel<sup>[14,16]</sup>

Senyawa	Log ( $K_{ow}$ )
Methyl esters of palmitic acid	7,25
Methyl esters of stearic acid	8,23
Methyl esters of oleic acid	7,73
Methyl esters of linoleic acid	7,51
Methyl esters of linolenic acid	7,3
Monogliserida	6,04
Digliserida (DG)	14,64
Trigliserida (TG)	23,29
Metanol	-0,77
Air	-1,2
Gliserol	-1,8

Metil ester dari asam stearat memiliki nilai  $K_{ow}$  yang lebih dekat dengan Digliserida (DG) sehingga metil ester dari asam stearat akan saling larut dengan Digliserida (DG). Hal ini juga menunjukkan, pada bahan baku minyak atau lemak yang mengandung asam stearat dalam jumlah tinggi, maka metil ester yang dihasilkan akan memiliki afinitas yang kuat dengan Digliserida (DG) sehingga pada permeat akan dijumpai Digliserida (DG) [14]. Minyak nabati yang memiliki kandungan asam stearat paling tinggi adalah minyak kelapa sawit dan minyak jarak pagar [3,45-49].

Digliserida (DG) dan Trigliserida (TG) memiliki nilai  $K_{ow}$  yang berjauhan dengan metanol sehingga kelarutan Digliserida (DG) dan Trigliserida (TG) dalam metanol sangat rendah. Namun nilai  $K_{ow}$  Digliserida (DG) dan metil ester cukup berdekatan sehingga metil ester sesuai bagi fasa kontinu metanol untuk melarutkan lebih banyak Digliserida (DG). Hal ini menyebabkan Digliserida (DG) dapat melalui membran bersama dengan metanol dan metil ester. Pada reaktor partaian (*batch*) sisa DG dapat dipisahkan dari metil ester dengan mereaksikan metil ester dengan metanol dan katalis untuk menghasilkan biodiesel dengan kualitas tinggi. Pada operasi membran reaktor, untuk menghindari DG pada permeat proses reaksi dapat dilakukan pada konsentrasi metil ester yang rendah sehingga tidak diperlukan reaksi tambahan. Studi Cao dkk. (2007) menunjukkan konsentrasi metil ester dari minyak canola sebaiknya dijaga agar selalu dibawah 25% sehingga Digliserida (DG) tidak dapat melalui membran dan produk biodiesel yang dihasilkan memiliki kualitas tinggi [16]. Studi Tremblay (2008) menunjukkan pada konsentrasi metil ester dari minyak canola di bawah 35%-berat, tidak terdapat DG pada permeat, namun pada konsentrasi metil ester diatas 35%-berat terdapat DG dalam jumlah sangat sedikit pada permeat [40].

## 5. Kesimpulan

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang berasal dari sumber yang terbarukan.. Metode umum proses produksi biodiesel adalah melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati. Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk menurunkan viskositas minyak atau lemak agar dapat memenuhi spesifikasi sebagai bahan bakar. Secara umum terdapat dua tantangan utama pada reaksi transesterifikasi yaitu (i) reaksi yang bersifat reversibel dan (ii) ketidaklarutan antara fasa minyak dan alkohol. Dua hal tersebut dapat menghambat proses perpindahan massa, membatasi laju reaksi dan menghasilkan biodiesel dengan perolehan rendah. Salah satu metode kontemporer yang saat ini dikembangkan untuk mengatasi tantangan dalam proses produksi biodiesel adalah membran reaktor.

Prinsip dasar operasi membran reaktor adalah memadukan proses reaksi dan proses pemisahan produk dalam satu tahap yang simultan sehingga terjadi pengadukan bahan baku secara kontinu dan proses perpindahan massa yang besar antara fasa minyak dan alkohol yang saling tidak larut. Pada operasi membran reaktor pembentukan sistem dua fasa tersebut merupakan hal yang penting untuk mencegah perpindahan trigliserida (TG) dan reaktan yang tidak bereaksi ke arah aliran produk. Kinetika reaksi pada operasi membran reaktor berbeda dengan reaksi partaian (*batch*). Tahap penentu laju reaksi pada operasi membran reaktor adalah konversi Digliserida (DG) menjadi Monogliserida (MG) sedangkan tahap yang paling cepat adalah konversi Monogliserida (MG) menjadi Metil Ester.

Seperti halnya proses produksi biodiesel secara partaian (*batch*), proses produksi biodiesel dengan menggunakan reaktor juga dipengaruhi oleh ratio molar minyak dan alkohol, *recycle* fasa polar, temperatur, waktu reaksi, katalis. Ratio molar minyak dan alkohol terendah pada operasi membran reaktor berkatalis basa adalah 1:11. Pengumpanan kembali (*recycling*) fasa polar akan memaksimalkan penggunaan metanol dan menghemat penggunaan katalis serta menjaga perbandingan molar campuran reaksi untuk mencegah reaksi berlangsung reversibel sekalipun dapat meningkatkan densitas larutan dan *trans-membrane pressure* (TMP) pada membran. Namun pengumpanan kembali gliserol tidak berpengaruh pada konversi biodiesel. Temperatur optimum reaksi transesterifikasi pada membran reaktor berada pada rentang 55 – 70°C. Seperti halnya pada reaktor konvensional, semakin tinggi temperatur maka konversi akan semakin tinggi dan secara spesifik akan meningkatkan fluks aliran yang melalui membran. Laju konversi minyak meningkat seiring dengan waktu reaksi. Reaksi transesterifikasi umumnya mencapai perolehan maksimum kurang dari 90 menit dan akan tetap konstan dengan penambahan waktu

reaksi. Pada reaksi transesterifikasi berkatalis basa, katalis yang digunakan umumnya merupakan katalis homogen sedangkan pada reaksi berkatalis asam dapat menggunakan katalis homogen dan heterogen. Konsentrasi katalis basa umumnya berada pada rentang 0,5 – 2 %-berat dan untuk katalis asam 1 – 5 % berat.

Secara spesifik operasi membran reaktor dipengaruhi oleh laju alir umpan, jenis membran, ukuran pori membran, *trans-membrane pressure* (TMP) dan afinitas. Semakin tinggi laju alir umpan minyak, maka akan semakin banyak metil ester yang diperoleh pada permeat. Hal ini karena dengan semakin banyak minyak, maka akan semakin banyak asam lemak yang dapat dikonversi menjadi metil ester. Jenis membran yang dapat digunakan pada proses produksi biodiesel dengan menggunakan membran reaktor diantaranya membran organik dan anorganik. Diameter pori membran menentukan kinerja proses pemisahan hasil reaksi transesterifikasi. Diameter pori membran yang digunakan harus lebih kecil daripada 12  $\mu\text{m}$  agar minyak tertahan pada membran. Sebagaimana halnya proses operasi pada membran, semakin tinggi *trans-membrane pressure* (TMP) pada membran reaktor maka fluks akan semakin tinggi. Afinitas dan kelarutan senyawa-senyawa dalam reaksi transesterifikasi berperan penting dalam memperoleh biodiesel dengan kemurnian tinggi. Digliserida (DG) merupakan senyawa yang tidak diharapkan pada produk biodiesel dan memiliki afinitas terhadap asam stearat dan metil ester. Oleh karena itu untuk menghindari Digliserida (DG) pada produk, bahan baku yang digunakan sebaiknya memiliki kandungan asam stearat rendah dan operasi membran reaktor dilakukan pada konsentrasi metil ester yang rendah.

### Ucapan Terima kasih

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat DIKTI DEPDIKNAS RI atas bantuan Hibah Kompetitif Penelitian Unggulan Strategis Nasional 2010.

### Daftar Pustaka

- [1] Ma F. dan Hanna M.A., (1999), "Biodiesel production : A review", *Bioresource Technology*, 70, hal. 1-5.
- [2] Leung D.Y.C., Wu X., dan Weung M.K.H., (2010), "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, 87, hal. 1083-1095
- [3] Berchmans H.J., dan Hirata S., (2008), "Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids", *Bioresource Technology*, 99, hal. 1716–21.
- [4] Demirbas A., (2003), "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey", *Energy Convers. Manage.*, 44, hal. 2093–109.
- [5] Patil P.D., dan Deng S., (2009) "Optimization of biodiesel production from edible and nonedible vegetable oils.", *Fuel*, 88, hal.1302–6.
- [6] Gui M.M., Lee K.T., dan Bhatia S., (2008), "Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. Waste edible oil as biodiesel feedstock", *Energy*, 33, hal. 1646–53.
- [7] Demirbas A., (1998), "Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils", *Fuel*, 77, hal. 1117–20.
- [8] Harrington K.J., (1986), "Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance", *Biomass*, 9, hal. 1–17.
- [9] Mudge S.M., dan Pereira G., (1999), "Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results", *Spill. Sci. Technol. Bull.*, 5, hal. 353–5.
- [10] Speidel H.K., Lightner R.L., dan Ahmed I., (2000), "Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use", *Appl Biochem Biotechnol*, 84-86, hal. 879–97.
- [11] Cao P., Dube´ M.A., dan Tremblay A.Y., (2008), "Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor", *Fuel*, 87, hal. 825–833.
- [12] Dube´ M.A., Tremblay A.Y., dan Liu J., (2007), "Biodiesel production using a membrane reactor", *Bioresource Technology*, 98, hal. 639–647.
- [13] Dube´ M.A., Tremblay A.Y., dan Cao P., (2006), "A Novel Membrane Reactor for the Continuous Production of Biodiesel", *Departement of Chemical Engineering*, University of Ottawa, Canada.
- [14] Cao P., Dube´ M.A., dan Tremblay A.Y., ( 2008 ), "High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor", *Biomass and Bioenergy*, 32, hal. 1028-1036.
- [15] Cao P., Tremblay A.Y., dan Dube M.A., (2009), "Kinetics of Canola Oil Transesterification in a Membrane Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, No. 5.
- [16] Cao P., Tremblay A.Y., Dube´ M.A., and Morse K., (2007), "Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, hal. 52–8.
- [17] Armor, J.N., (1998), "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products", *J. Membr. Sci.*, 147, hal. 217–233.
- [18] Wang Y., Wang X., Liu Y., Ou S., Tan Y., dan Tang S., (2009), "Refining of biodiesel by ceramic membrane separation", *Fuel Processing Technology*, 90, hal. 422–427.
- [19] Freedman B., Pryde E.H., dan Mounts T.L., (1984), "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", *JAOCs*, 61, hal. 1638-1643.
- [20] Diasakou M., Louloui A., dan Papayannakos N., (1998), "Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil", *Fuel*, Vol.77, No. 12.
- [21] Nouredini H., dan Zhu D., (1997), "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", *JAOCs*, Vol. 74, No. 11, hal.1457-63.
- [22] Darnoko D., dan Cheryan M., (2000), "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor", *JAOCs*, Vol. 77, No. 12.

- [23] Vicente G., Martinez M., Aracil J., dan Esteban A., (2005), "Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, hal. 5447–5454.
- [24] Vicente G., Martinez M. dan Aracil J., (2006), "Kinetics of *Brassica carinata* Oil Methanolysis", *Energy Fuels*, 20, hal. 1722–1726.
- [25] Ho R.M., Wu C.H., dan Su A.C., (1990), "Morphology of Plastic/Rubber Blends", *Polym. Eng. Sci.*, 30, hal. 511.
- [26] Demirbas A., (2002), "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol", *Energy Convers. Manage.*, 43, hal.2349–2356
- [27] Freedman B., Butterfield R.O., dan Pryde E.H., (1986), "Transesterification kinetics of soybean oil", *J Am Oil Chem Soc.*, 63, hal.1375–1380.
- [28] Darnoko D., dan Cheryan M., (2000), "Continuous Production of Palm Methyl Esters", *JAOCS*, Vol. 77, No. 12.
- [29] Zhu M., He B., Shi W., Feng Y., Ding J., Li J., dan Zeng F., (2010), "Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production", *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2010.02.001.
- [30] Guerreiro L., Castanheiro J.E., Fonseca I.M., Martin-Aranda R.M., Ramos A.M., dan Vital J., (2006), "Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes", *Catalysis Today*, 118, hal.166–171.
- [31] Wenten I.G., Nabu E.B.P., dan Nugroho H., (2009), "Pengembangan Teknologi Membran untuk Pemekatan dan Pengutipan Komponen Minor dari Metil Ester Minyak Sawit", *LPPM ITB*, Bandung.
- [32] Cheng L.H., Cheng Y.F., Yen S.Y., dan Chen J., (2009), "Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–FAME–MeOH", *Journal of Membrane Science*, 330, hal.156–165.
- [33] Leung D.Y.C., dan Guo Y., (2006), "Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production", *Fuel Process Technol.*, 87, hal. 883–90.
- [34] Othman R, Mohammad A.W., Ismail M., dan Salimon J., (2010), "Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production", *Journal of Membrane Science*, 348, hal. 287–297.
- [35] Machado D.R., Hasson D., dan Semiat R., (1999). "Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membrane. Part I. Investigation of parameters affecting solvent flux", *J. Membr.*, 163 hal. 93–102.
- [36] Harrington K.J., (1986), "Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance", *Biomass*, 9 hal.1–17.
- [37] Demirbas A., Kara H., (2006), "New options for conversion of vegetable oils to alternative fuels. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects", *Taylor & Francis Ltd.*, hal. 619–26.
- [38] Demirbas A., (1998), "Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils", *Fuel*, 77, hal. 1117–20.
- [39] Al-Zuhair S., (2007), "Production of biodiesel : possibilities and challenges", *Biofuel, Bioprod. Bioref.*, 1, hal. 57–66.
- [40] Tremblay A.Y., Cao P., dan Dube M.A., (2008), "Biodiesel Production Using Ultralow Catalyst Concentrations", *Energy & Fuels*, 22, hal.2748–2755.
- [41] Saracco G., Neomagus H.W.J.P., Versteeg G.F., dan van Swaaij W.P.M., (1999), "High-temperature membrane reactors: potential and problems", *Chem. Eng. Sci.*, 54, hal.1997–2017.
- [42] He H., Guo X., dan Zhu S., (2006), "Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, hal.457–60.
- [43] Gomes M.C.S., Pereira N.C., dan de Barros S.T.D., (2010), "Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, doi:10.1016/j.memsci.2010.02.030.
- [44] Siskens C.A.M., (1996), "Application of ceramic membrane in liquid filtration, Membrane Science and Technology Series 4: Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", *Elsevier Science*, 13, hal. 238–242.
- [45] Kincs, F.R., (1985), "Meat Fat Formulation", *JAOCS*, Vol. 62, No. 4, hal.815–818.
- [46] de Oliveiraa J.S., Leitea P.M., de Souzaa L.B., Melloa V.M., Silvab E.C., Rubima J.C., Meneghettib S.M.P., dan Suarez P.A.Z., (2009), "Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production", *Biomass and Bioenergy*, 33, hal.449–453.
- [47] Salunkhe D.V., Chavan J.K., Adsule R.N., dan Kadam S.S., (1992), "World Oilseeds Chemistry, Technology and Utilization", *Van Nostrand Reinhold*, New York.
- [48] Canakci M., dan Van Gerpen J., (2001), "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids", *Trans ASAE*, 44, hal.1429–1436.
- [49] Schuchardt U., Sercheli R., dan Vargas R.M., (1998), "Transesterification of vegetable oils: a review", *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, hal.199–210.