

Model Kinetika Sintesis Biodiesel dari Biji Karet (*hevea brasiliensis*) dengan Metode Esterifikasi *in situ*

Kinetics Model for Biodiesel Synthesis from Rubber Seeds (hevea brasiliensis) by in situ Esterification Method

Agam Duma KW¹, Widayat^{1,2}, Hadiyanto^{1,2}

¹Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia, Jl Raya Puspiptek, Serpong,
Tangerang Selatan, Indonesia, 15320

²Teknik Kimia Universitas Diponegoro, University Jl. H. Prof. Sudarto, SH,
Semarang, Indonesia 50275

Abstrak

Model kinetika untuk sintesis biodiesel merupakan salah satu topik yang cukup menarik untuk diteliti dan dipelajari, dikarenakan berkaitan erat dengan laju reaksi dan persamaan laju reaksi dalam sintesis biodiesel secara *in situ* terutama untuk sintesis biodiesel dari biji karet. Biodiesel dari biji karet ini cukup potensial dikarenakan minyak yang terkandung di dalamnya merupakan minyak nonedible. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan model kinetika produksi biodiesel yang sesuai untuk metode *in situ* dengan sasaran sebagai bahan bakar alternatif ramah lingkungan dari bahan nonedible. Penelitian ini memfokuskan pada penentuan model kinetika berdasarkan reaksi esterifikasi untuk proses produksi biodiesel dari biji karet menggunakan konsentrasi katalis H_2SO_4 0,25% (v/v), rasio (w:v) bahan baku terhadap metanol (1:3) selama 2 jam dengan suhu 60°C. Model kinetika yang sesuai dan dapat mewakili proses produksi biodiesel ini adalah:

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = -k_f \cdot C_{FA}$$

Menggunakan program MATLAB 7.0.1 didapatkan nilai konstanta laju reaksi esterifikasi (k_f) adalah 0,002/menit.

Kata kunci: Biodiesel, biji karet, *in situ*, esterifikasi, model kinetika

Abstract

Kinetic model of biodiesel synthesis is one of interesting topics to be studied, because related to reaction rate and equation of reaction rate in the synthesis of biodiesel by *in situ* especially for the synthesis of biodiesel from rubber seed. Biodiesel from rubber seeds is potential because it contains non edible oil. The purpose of this research was to get the suitable kinetic models for biodiesel synthesis by *in situ* method with target as environmentally friendly alternative fuel from nonedible materials. This research focused on the determination of kinetic model based on esterification reaction for biodiesel synthesis from rubber seeds using H_2SO_4 0.25% (v/v) catalyst concentration, ratio of raw material (w:v) to methanol (1:3) for 2 hours at 60°C. Kinetics model that represent synthesis of biodiesel is

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = -k_f \cdot C_{FA}$$

Using MATLAB 7.0.1, esterification reaction rate constants is 0.002/minute.

Keywords: Biodiesel, rubber seed, *in situ*, esterification, kinetics model

Corresponding author: Tel +62 21 7561092; fax: +62 21 7561092

Email address: agam.kalista@gmail.com (Agam Duma KW)

1. Pendahuluan

Bahan bakar minyak saat ini menjadi salah satu kebutuhan yang sangat penting bagi penduduk dunia begitu juga masyarakat Indonesia. Hal ini terlihat dari konsumsi bahan bakar minyak di Indonesia jika dibandingkan dengan sumber energi lainnya. Pada tahun 2014 konsumsi tertinggi adalah bensin (45,5%) disusul minyak solar (45,2%), avtur (6,3%), dan minyak tanah serta minyak bakar masing-masing sebesar 1,5% dari konsumsi total BBM 308 juta SBM (Setara Barrel Minyak) atau 32% dari konsumsi total energi yang mencapai 962 juta SBM [1].

Besarnya konsumsi minyak tersebut berbanding terbalik dengan cadangan minyak bumi di Indonesia yang semakin berkurang dari tahun ke tahun. Pada tahun 2014, cadangan terbukti minyak bumi sebesar 3,6 miliar barel [1]. Untuk mengurangi ketergantungan terhadap minyak bumi dan memenuhi persyaratan polusi udara satu-satunya cara adalah dengan pengembangan bahan bakar alternatif ramah lingkungan. Salah satu energi alternatif adalah biodiesel.

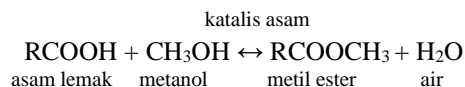
Biodiesel dapat diproduksi dari berbagai macam bahan baku. Bahan baku meliputi minyak nabati yang paling umum (minyak sawit, kedelai, biji kapas, kelapa, kacang, lobak/kanola, bunga matahari, *safflower*, jarak) dan lemak hewan serta limbah minyak goreng [2].

Perlu adanya alternatif sumber bahan baku untuk mensintesis biodiesel dan salah satu bahan baku yang harganya cukup rendah adalah biji karet dan merupakan bahan *nonedible*. Saat ini, biodiesel lebih banyak diproduksi dari *Crude Palm Oil* (CPO) menggunakan metanol dan katalis asam (esterifikasi) dilanjutkan dengan katalis basa (transesterifikasi). CPO adalah *edible* sehingga penggunaannya untuk produksi biodiesel dapat berbenturan dengan kebutuhan manusia.

Indonesia merupakan negara dengan luas lahan karet terbesar di dunia dengan luas areal mencapai 3,5 juta hektar dengan, produksi karet nasional mencapai 3,1 juta ton pada tahun 2014 [3]. Adapun bagi tanaman karet, biji karet belum banyak dimanfaatkan, padahal kadar minyaknya cukup besar sekitar 40-50% [4]. Pemanfaatan biji karet sebagai bahan baku pembuatan biodiesel cukup potensial di Indonesia.

Sintesis biodiesel melibatkan reaksi esterifikasi dan atau reaksi transesterifikasi. Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat misalnya asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial

[5]. Reaksi esterifikasi secara keseluruhan terlihat pada Gambar 1:



Gambar 1. Reaksi Esterifikasi Pembuatan Biodiesel

Proses esterifikasi asam dapat digunakan untuk bahan baku minyak yang memiliki kandungan FFA lebih tinggi dari 3% [6]. Proses esterifikasi adalah reaksi reversibel di mana asam lemak bebas (*free fatty acid*/FFA) dikonversi menjadi alkil ester melalui katalis asam (HCl atau umumnya H_2SO_4). Ketika asam lemak bebas dalam minyak tinggi seperti dalam minyak goreng bekas, esterifikasi simultan dan reaksi transesterifikasi melalui katalis asam dapat berpotensi untuk mendapatkan konversi biodiesel yang hampir lengkap. Proses esterifikasi mengikuti mekanisme reaksi yang sama seperti transesterifikasi katalis asam [7].

Untuk mendapatkan minyak dengan metode konvensional, biji dikempa oleh proses mekanis atau diekstraksi dengan pelarut kimia. Minyak selanjutnya dipretreatment dengan proses *degumming*. Proses ini memerlukan biaya produksi yang tinggi. Sintesis biodiesel juga dilakukan dari minyak biji karet menggunakan metode dua tahap reaksi esterifikasi yang diikuti transesterifikasi [4],[8]. Proses ini masih memiliki kelemahan yang sama yaitu adanya proses pretreatment minyak. Untuk mengatasi kekurangan ini, proses (trans)esterifikasi dengan metode *in situ* menjadi salah satu alternatif.

Proses sintesis biodiesel dapat mengurangi biaya produksi jika menggunakan (trans)esterifikasi *in situ*. Dalam proses ini, biaya ekstraksi dengan pelarut dan pemurnian minyak dapat dihilangkan sehingga sintesis biodiesel menjadi lebih sederhana [9]. (Trans)esterifikasi *in situ*, adalah metode pembuatan alkil ester (biodiesel) dengan cara kontak langsung dari bahan baku dengan alkohol/metanol yang dibantu dengan katalis asam/basa dan tanpa didahului dengan tahapan ekstraksi dan pemurnian/distilasi minyak dengan pelarut. Dalam proses transesterifikasi *in situ* baik dengan katalis asam atau katalis basa, rasio molar metanol/minyak jauh lebih tinggi dari nilai yang dihitung berdasarkan stoikiometri dari reaksi transesterifikasi, misalnya, 532:1 [10], 300:1 [11] dan 543:1 [12]. Kelebihan metanol akan memainkan peran ekstraksi pelarut [13].

Transesterifikasi *in situ* dikenalkan pertama kali oleh Harrington & Evans [10] dengan bahan baku biji bunga matahari, kemudian esterifikasi *in situ* dari dedak padi [14] dan berkembang

seterusnya hingga terakhir dilakukan transesterifikasi *in situ* dari biji jarak [9].

2. Model Kinetika

Proses sintesis biodiesel secara *in situ* melibatkan dua proses yang berjalan bersamaan yaitu proses ekstraksi dan (trans)esterifikasi dalam satu reaktor, namun pada penelitian ini hanya diwakili dengan reaksi esterifikasi saja, oleh karena itu akan dibuat model kinetika gabungan antara laju ekstraksi dan laju reaksi esterifikasi.

2.1. Model Kinetika Laju Ekstraksi

Proses ekstraksi berlangsung pada dua tahap. Tahapan pertama, sebagian besar zat terlarut diekstrak secara cepat karena *scrubbing* dan pelarutan yang disebabkan oleh gaya dorong dari pelarut segar dan kemudian pada proses selanjutnya akan lebih lambat yang disempurnakan oleh difusi eksternal dari sisa zat terlarut ke dalam larutan [15].

Menurut Yang et al., [16], proses ekstraksi dapat dimodelkan sebagai model orde 1 dan orde 2. Model mekanisme orde satu mempertimbangkan hukum laju orde satu sehingga pada penelitian ini hanya menggunakan kinetika model orde 1 berdasarkan persamaan yang sudah ada dimana pelarutan minyak yang ada dalam bahan padat ke larutan yang dapat dinyatakan seperti dalam Persamaan (1):

$$\frac{dC_L}{dt} = k(C_s - C_L) \quad (1)$$

Persamaan (1) dirubah berdasarkan konsentrasi FFA (%) menjadi Persamaan (2):

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = k(C_{FA,s} - C_{FA}) \quad (2)$$

2.2. Model Kinetika Laju Reaksi

Penelitian studi kinetika reaksi ini diwakili dengan reaksi esterifikasi saja dengan reaksi seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Dengan asumsi reaksi orde 1 maka laju reaksinya:

$$-\frac{dC_{FA}}{dt} = k_f \cdot C_{FA} \cdot C_{MeOH} - k_r \cdot C_{FAME} \cdot C_{H_2O} \quad (3)$$

Kondisi reaksi bertujuan menghilangkan air dari sistem reaksi dan penambahan metanol yang berlebih, oleh karena itu kita dapat mengabaikan reaksi baliknya (reaksi ke kiri) sehingga persamaannya menjadi:

$$-\frac{dC_{FA}}{dt} = k_f \cdot C_{FA} \cdot C_{MeOH} \quad (4)$$

Selain itu, dengan kelebihan metanol yang ditambahkan ke dalam sistem reaksi seperti yang dikemukakan oleh Joelianingsih et al. [17]. C_{MeOH} dapat dianggap konstan dan Persamaan (3) dapat ditulis menjadi:

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = -k_f \cdot C_{FA} \quad (5)$$

Berdasarkan asumsi tersebut maka reaksi esterifikasi ini adalah reaksi orde 1. sehingga satuan konstanta laju reaksinya (k_f) adalah (1/waktu) [18].

2.3 Model Kinetika Laju Ekstraksi-Reaksi Esterifikasi

Model kinetika laju ekstraksi-reaksi esterifikasi dibuat dengan menggabungkan model kinetika laju ekstraksi pada Persamaan (2) dengan model kinetika laju reaksi esterifikasi pada Persamaan (5) menjadi Persamaan (6):

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = -k_f \cdot C_{FA} + k(C_{FA,s} - C_{FA}) \quad (6)$$

Dengan menggunakan program MATLAB 7.0.1, maka dari persamaan-persamaan di atas akan dapat diketahui konstanta laju ekstraksi (k) serta konstanta laju reaksi esterifikasi (k_f).

Dengan demikian penelitian ini bertujuan untuk menentukan model kinetika yang sesuai untuk sintesis biodiesel dari biji karet secara *in situ* ini sehingga diketahui nilai konstanta laju ekstraksi (k) dan konstanta laju reaksi esterifikasi (k_f).

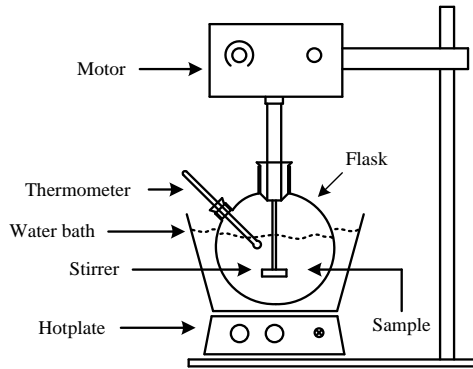
3. Metodologi

3.1. Bahan

Biji karet diperoleh dari Perkebunan Karet Kendal Indonesia. Metanol (teknis), H_2SO_4 sebagai katalis digunakan yang pro analisis (Merck, Jerman).

3.2. Prosedur Percobaan

Sampel biji karet dikupas kulitnya dan dikeluarkan isinya, dihaluskan, diblender dan dikeringkan dalam oven pada suhu 55 °C selama 2 jam. Seratus gram.biji karet tersebut lalu dimasukkan ke dalam labu yang berisi pengaduk/*stirrer* (rangkain alat percobaan Gambar 2). Kemudian dimasukkan metanol yang telah dicampur dengan katalis lalu diaduk dengan *stirrer* dan dipanaskan hingga 60 °C selama 2 jam pada tekanan atmosfir. Setiap 15 menit (selama 2 jam) produk campuran biodiesel (yang masih mengandung metanol, katalis dan minyak) tersebut diambil 5 mL untuk dianalisis bilangan asamnya.



Gambar 2. Rangkaian Alat Percobaan

4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Model Kinetika Laju Ekstraksi-Reaksi Esterifikasi

Model kinetika proses pembuatan biodiesel secara *in situ* ini terdiri dari model kinetika laju ekstraksi orde 1 dan laju reaksi esterifikasi orde 1 dikarenakan proses ekstraksi dan reaksinya berlangsung secara bersamaan dalam satu reaktor.

Pada penelitian ini, pemodelan kinetika reaksinya hanya berdasarkan pada reaksi esterifikasi saja (H_2SO_4 0,25%, rasio bahan baku terhadap metanol 1:3 w/v) hal ini mengacu pada hasil penelitian yang dilakukan oleh Widayat et al, [19] dan juga karena diasumsikan pada proses sintesis biodiesel ini, proses yang paling dominan adalah reaksi esterifikasi dikarenakan tingginya kandungan FFA dalam biji karet ini. Asumsi yang diterapkan untuk menganalisis model kinetika laju reaksi esterifikasi ini adalah [18]:

- Penambahan metanol yang berlebih dan penghilangan air dari sistem reaksi sehingga reaksi baliknya diabaikan (reaksi ke kiri diabaikan). Dengan kelebihan metanol ini, maka methanol bukan merupakan reaktan pembatas.
- Konsentrasi metanol dapat dianggap konstan.

Model kinetika laju ekstraksi-reaksi esterifikasi *in situ* diperkirakan merupakan gabungan dari model kinetika laju ekstraksi dan model kinetika laju reaksi esterifikasi yang persamaannya seperti pada Persamaan (6).

Sebelum membuktikan persamaan (6), maka terlebih dahulu akan dibahas model kinetika dari masing-masing persamaan tersebut dengan mengasumsikan:

- Proses reaksi esterifikasi yang berpengaruh sedangkan proses ekstraksi tidak berpengaruh secara signifikan ($k = 0$).
- Proses ekstraksi yang berpengaruh sedangkan proses reaksi esterifikasi tidak berpengaruh secara signifikan ($k_f = 0$) dan $C_{FA} = 0$.

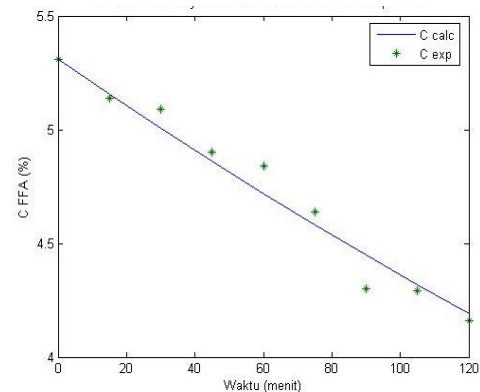
3) Baik proses ekstraksi dan reaksi esterifikasi keduanya berpengaruh secara signifikan ($k_f \neq 0, k \neq 0$).

Untuk itu akan dibahas satu persatu untuk membuktikan asumsi di atas.

1) Proses reaksi esterifikasi yang berpengaruh.

Jika diasumsikan proses reaksi esterifikasi yang berpengaruh sedangkan proses ekstraksi tidak berpengaruh secara signifikan ($k = 0$), maka persamaan $k(C_{FA,s} - C_{FA}) = 0$, sehingga model kinetika laju reaksi esterifikasi orde 1 adalah seperti pada Persamaan (5).

Persamaan (5) di atas dapat diselesaikan dengan program MATLAB 7.0.1 yang menghasilkan nilai konstanta laju reaksi esterifikasi (k_f) adalah 0,002/menit dengan nilai *sum of square error* (SSE) adalah 0,051 yang menghasilkan grafik seperti Gambar 3. Dari grafik tersebut dapat dibandingkan antara garis biru adalah data hasil perhitungan dengan MATLAB 7.0.1 dan bintang hijau adalah data hasil percobaan yang terlihat bahwa konsentrasi FFA akan berkurang seiring dengan bertambahnya waktu dikarenakan FFA yang terkonversi menjadi biodiesel.

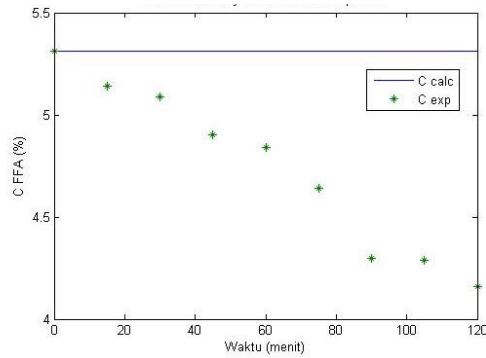


Gambar 3. Grafik Kinetika Laju Reaksi Esterifikasi *in situ* Terhadap Waktu (SSE = 0,051)

2) Proses ekstraksi yang berpengaruh.

Jika diasumsikan proses ekstraksi yang berpengaruh sedangkan proses reaksi esterifikasi tidak berpengaruh maka $k_f = 0$ dan $C_{FA} = 0$ dikarenakan konsentrasi FFA tiap waktu diabaikan maka model kinetika laju ekstraksi orde 1 yang berdasarkan konsentrasi FFA (%) adalah seperti pada Persamaan (7):

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = k.C_{FA,s} \quad (7)$$



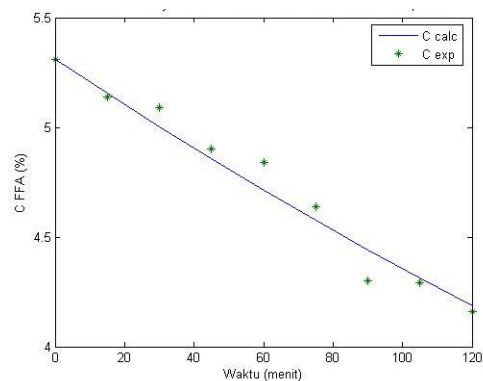
Gambar 4. Grafik Kinetika Laju Ekstraksi Terhadap Waktu (SSE = 4,2986).

Untuk $C_{FA,s} = 4,16\%$ maka penyelesaian dengan program MATLAB 7.0.1 akan menghasilkan grafik seperti pada Gambar 4. Dari grafik tersebut menghasilkan nilai konstanta laju ekstraksi (k) adalah 1×10^{-7} /menit dengan nilai SSE adalah 4,2986. Dari Gambar (4) terlihat bahwa hasil perhitungan dengan MATLAB 7.0.1 sangat jauh berbeda dengan data percobaan begitu juga dengan nilai SSE yang sangat besar sehingga model kinetika dengan laju ekstraksi yang berpengaruh tidak sesuai dengan sintesis biodiesel secara *in situ*.

3) Proses ekstraksi dan reaksi esterifikasi berpengaruh.

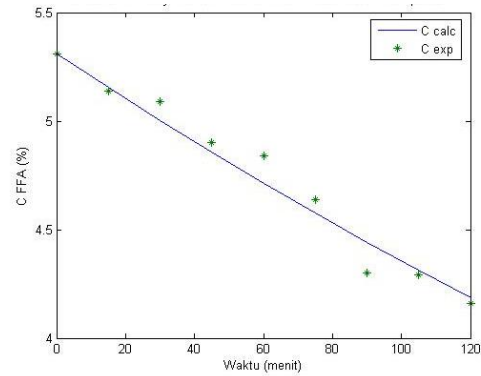
Jika diasumsikan proses ekstraksi dan reaksi esterifikasi keduanya berpengaruh secara signifikan maka model kinetikanya dengan $C_{FA,s} = 4,16\%$ adalah seperti pada Persamaan (6).

Melalui program MATLAB 7.0.1 dihasilkan nilai konstanta laju reaksi esterifikasi (k_f) adalah 0,0020/menit, nilai konstanta laju ekstraksi (k) adalah 0,0001/menit, nilai SSE adalah 0,051 dengan grafik seperti Gambar 5.



Gambar 5. Grafik Kinetika Laju Ekstraksi-Reaksi Esterifikasi *in situ* Terhadap Waktu ($C_{FA,s} = 4,16\%$, SSE = 0,051)

Jika dibandingkan dengan memakai $C_{FA,s} = 3\%$, maka grafiknya adalah :



Gambar 6. Grafik kinetika laju ekstraksi-reaksi esterifikasi *in situ* terhadap waktu ($C_{FA,s} = 3\%$, SSE = 0,051)

Dengan MATLAB 7.0.1 dihasilkan konstanta laju reaksi esterifikasi (k_f) adalah 0,0020/menit, konstanta laju ekstraksi (k) adalah 0,0001/menit, SSE adalah 0,051. Dari Gambar 5 dan 6 terlihat bahwa dengan perbedaan $C_{FA,s}$ menghasilkan konstanta dan SSE yang sama.

Berdasarkan asumsi di atas, maka dapat dirangkum sebagai berikut:

Tabel 1. Perbandingan Konstanta Laju dan SSE Dari Tiap Asumsi

Asumsi (yang berpengaruh)	Konstanta laju (1/menit)	SSE
(1)	$k_f = 0,002$	0,051
(2)	$k = 1 \times 10^{-7}$	4,2986
(3) $C_{FA,s} = 4,16\%$	$k_f = 0,002$, $k = 0,0001$	0,051
(4) $C_{FA,s} = 3\%$	$k_f = 0,002$, $k = 0,0001$	0,051

Berdasarkan Tabel 1 maka dapat disimpulkan bahwa model kinetika yang mendekati kebenaran adalah model kinetika proses reaksi esterifikasi serta model gabungan antara proses ekstraksi dan reaksi esterifikasi dikarenakan modelnya mempunyai nilai SSE yang terkecil yaitu 0,051 dibandingkan dengan yang lain. Model kinetika proses reaksi esterifikasi saja juga dapat dibenarkan karena persamaannya yang lebih sederhana. Sedangkan untuk proses yang paling dominan atau cepat di antara proses ekstraksi dengan proses reaksi esterifikasi adalah proses reaksi esterifikasi yang paling dominan, dikarenakan nilai konstanta laju reaksi esterifikasi lebih besar daripada konstanta laju ekstraksi.

5. Kesimpulan

Model kinetika yang sesuai adalah model kinetika proses reaksi esterifikasi saja yang berpengaruh dan atau model kinetika proses ekstraksi & reaksi esterifikasi keduanya saling

berpengaruh dengan proses yang paling dominan adalah proses reaksi esterifikasi. Namun model kinetika yang paling sederhana dapat diwakili dengan model kinetika laju reaksi esterifikasi saja yaitu :

$$\frac{dC_{FA}}{dt} = k_f \cdot C_{FA}$$

dan diperoleh nilai konstanta laju reaksi esterifikasi *in situ* (k_f) adalah 0,0020/menit.

Ucapan terima kasih

Penelitian ini didukung oleh hibah penelitian pascasarjana dari Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional, Indonesia.

Notasi

- C_s = Konsentrasi minyak pada kondisi saturasi (g/L)
 C_t = Konsentrasi minyak pada t menit (g/L)
 k = Konstanta laju ekstraksi
 C_{FA} = Konsentrasi asam lemak bebas (*free fatty acid*/FFA) pada t menit
 C_{FAME} = Konsentrasi metil ester asam lemak (FAME)
 C_{MeOH} = Konsentrasi metanol
 C_{H_2O} = Konsentrasi air
 k_f = Konstanta laju reaksi esterifikasi (ke kanan)
 k_r = Konstanta laju reaksi esterifikasi (ke kiri)
 $C_{FA,s}$ = Konsentrasi asam lemak bebas (FFA) akhir (%)
 t = Waktu (menit)

Daftar Pustaka

- [1] BPPT. Outlook energi Indonesia 2016. PTSEIK-BPPT Hal 14. 2016
- [2] Knothe, Gerpen, J V., Krah, J. *The Biodiesel Handbook*, 9-10, Champaign, Illinois USA : AOCS Press. Book. 2005
- [3] Kementrian Pertanian RI. Basis Data Statistik Pertanian. https://aplikasi.pertanian.go.id/bds/p/hasil_kom.asp. Diakses tanggal 27 Oktober 2016.
- [4] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Journal of Fuel*. Elsevier Ltd ,335-339. 2005
- [5] Soerawidjaja, TH. Fondasi-Fondasi Ilmiah dan Keteknikan dari Teknologi Pembuatan Biodiesel. *Handout Seminar Nasional "Biodiesel Sebagai Energi Alternatif Masa Depan"* UGM Yogyakarta. 2006
- [6] Pandey, A. *Handbook of Plant-Based Biofuels*, 284-286. New York : CRC Press Taylor & Francis Book Group. 2009
- [7] Lotero E.; Liu Y.; Lopez D. E.; Suwannakarn K.; Bruce D. A.; Goodwin J. G. Jr. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Journal of Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353–5363. 2005
- [8] Georgogianni, KG., Kontominas MG., Pomonis PJ., Avlonitis D., Gergis V. Conventional and *in situ* transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, *Journal of Fuel processing technology*. Elsevier B.V, 504. 2008
- [9] Hincapié, G., Mondragón, F., López D. Conventional and *in situ* transesterification of castor seed oil for biodiesel production, *Journal of fuel*. Elsevier Ltd, 1619. 2011
- [10] Harrington, KJ and D'arcy-Evans, C. Comparison of Conventional and *in situ* Methods of Transesterification of Seed Oil from a Series of Sunflower Cultivars, *JAOCs*, Vol. 62, no. 6. 1985
- [11] Marinkovic, SS and Tomasevic, A. Transesterification of sunflower oil *in situ*, Elsevier Science Ltd, *Journal of Fuel* Vol. 77, No. 12. 1998
- [12] Haas, M., Karen M, Scott., William N. Marmer, and Foglia, TA. *In situ* Alkaline Transesterification: An Effective Method for the Production of Fatty Acid Esters from Vegetable Oils, *JAOCs*, Vol. 81, No. 1, 83. 2004
- [13] Özgül, SY and Türkay, S (2002). Variables Affecting the Yields of Methyl Esters Derived from *in situ* Esterification of Rice Bran Oil, *JAOCs*, Vol. 79, no. 6. 2002
- [14] Ozgul, S and Turkay, S. *In situ* Esterification of Rice Bran Oil with Methanol and Ethanol. *JAOCs*, Vol. 70, No. 2. 1993
- [15] Sayyar, S., Abidin, ZZ., Yunus, R., dan Muhammad, A. Extraction of Oil from Jatropha Seeds-Optimization and Kinetics. *American Journal of Applied Sciences*, 6(7), pp. 1390-1395. 2009
- [16] Yang, W., Ajapur, VK., Krishnamurthy, K., Feng, H., Yang, R., and Rababah, TH.,

Expedited Extraction of Xylan from Corncob by power ultrasound. *International Journal Agric. & Biol. Eng.*, 2(4), pp.76-83. 2009

- [17]Joelianingsih., Nabetani H., Hagiwara S., Sagara Y., Soerawidjaya TH., Tambunan AH. Performance of a bubble column reactor for the non-catalytic methyl esterification of free fatty acids at atmospheric pressure. *J Chem Eng Japan*; 40(9):780–5. 2007
- [18]Cho, HJ. Kim, SH., Hong, SW., Yeo, YK. A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. *Journal of fuel. Elsevier Ltd.* 373–380. 2011
- [19]Widayat., Agam Duma KW., Hadiyanto., Jos, B. (2012). Study on Production Process of Biodiesel from Rubber Seed (*Hevea Brasiliensis*) By *In situ* (Trans) esterification Method. *Journal of International Review of Mechanical Engineering (I.R.E.M.E.)*, Vol. 06, N. 7. pp 1601-1608. 2012