

Peluang Tan Biodisel

by Mahreni Mahreni

Submission date: 24-Oct-2017 09:31AM (UTC+0700)

Submission ID: 867816088

File name: PELUANGTANBIODISEL_review.pdf (224.39K)

Word count: 5940

Character count: 35541

11 Peluang dan Tantangan Komersialisasi Biodiesel-Review

Mahreni

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri,
Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta
Jl. SWK Lingkar Utara Condong Catur Yogyakarta, Indonesia (55283)
mahreni_03@yahoo.com

1
Abstract

Hydrogen is one of the environmentally friendly fuel, but hydrogen is not available while continuously increasing energi demand and fossil fuel availability becomes more limited. Gap between demand and supply is essential to find alternative fuels. Biodiesel be a substitute for fossil fuels before hydrogen is economically. Biodiesel can be made by mixing vegetable oils or fats with fossil fuel with a ratio of (5-20) wt.% but in a long time effect of this mixture can damage the engine. To overcome the problem, biodiesel can be synthesized via transesterification of oil and alcohol with the aid of acid or base catalyst to produce glycerol and FAME (Fatty Acid Methyl Ester). Challenges faced for the commercialization of biodiesel among others, (1) expensive raw material (edible oil), (2) reaction time and separation of the relatively long time (minimum 15 hours), (3) the use of acid catalysts still leaves the problem of corrosion and corrosion of machine tools and pollution to the environment by the catalyst. To make biodiesel competitive in the market, has tried to use used oil (waste cooking oils, WCO), agricultural waste, and recent studies using microalgae. To shorten the reaction time, reaction was carried out using ultrasonic reactor technology and to minimize environmental pollution to use the solid catalyst. In this paper will be summarized on the adoption of latest technologies in producing biodiesel from used frying oil and microalgae.

Keywords: biodiesel, ultrasonic reactor, microalgae, alternative energi

I. Pendahuluan.

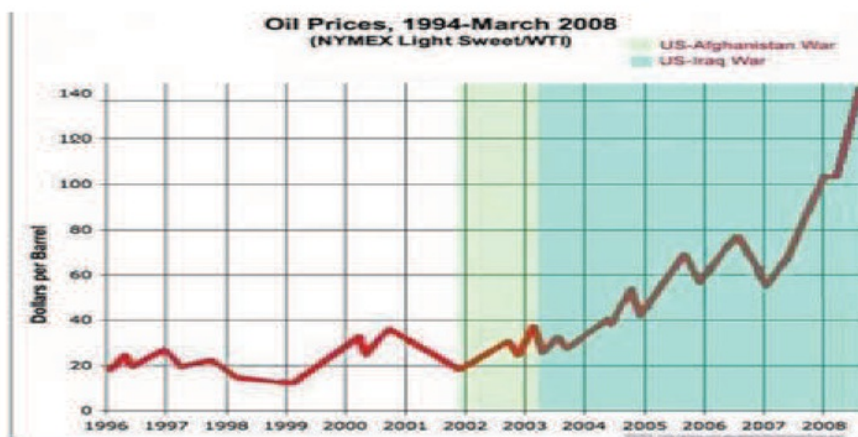
5 Saat ini dunia sangat bergantung kepada minyak bumi sebagai sumber energi. Kebutuhan energi dunia pada tahun 2008 mencapai 11.295 juta ton equivalent minyak bumi. Bahan bakar fosil (BBF) merupakan sumber energi utama di mana bahan bakar fosil memenuhi kebutuhan energi sebesar 88 % keseluruhan sumber-energi. Bahan bakar fosil dipenuhi oleh 35 % minyak bumi, 29 % batubara dan 24 % gas alam. Bahan bakar non fosil (BBNF) disuplai dari tenaga hidro 5 % dan energi nuklir sebesar 6 %. Bahan bakar fosil merupakan penyumbang utama efek rumah kaca. Pada tahun 2006 emisi CO₂ mencapai 29 giga ton dan diasumsi bahwa penyerapan CO₂ hanya 12.000 giga ton selebihnya tidak dapat diserap dan ter-akumulasi di biosfera. Salah satu usaha untuk mengurangi emisi CO₂ diadakan pertemuan Kyoto disebut *The Kyoto Protocol* pada tahun 1997. Dari pertemuan tersebut dan ketentuan yang ditetapkan dapat mengurangi 20 si gas rumah kaca (*green house gas*) sebesar 5 % sehingga usaha masih harus dilakukan dengan cara membangun teknologi yang dapat memanfaatkan CO₂ sebagai 5 bahan baku. Bahan bakar fosil juga merupakan sumber energi yang tak dapat diperbaharui. Sedikit yang membantah bahwa minyak bumi suatu saat akan habis dan kita terpaksa beralih ke jenis energi lainnya. Dampak ekonomi akibat ketergantungan terhadap BBF dapat dirasakan yaitu harga BBF naik secara eksponensial dengan

21 waktu seperti digambarkan oleh Gambar 1. Sebagai contoh premium yang tahun 2004 harganya Rp 1.800/liter naik hingga Rp 6.000/liter pada tahun 2010.

Menemukan bahan bakar non fosil (BBNF) 20 merupakan jalan keluar untuk mengurangi dampak negatif penggunaan BBF dan mengatasi kekurangan suplai bahan bakar. Biodiesel merupakan BBNF yang dicadangkan menggantikan bahan bakar solar untuk mesin diesel karena beberapa keuntungan di antaranya berupa cairan, mudah disimpan dan didistribusikan, dapat menyamai kualitas disel BBF dengan tanpa memodifikasi mesin disel. Oleh karena itu produksi biodiesel berkembang dengan pesat. Hambatan komersialisasi dirasakan karena bahan bakunya adalah minyak makan, jagung dan tetes tebu relatif mahal sehingga perlu dicari bahan baku dari sumber lain yang murah agar biodiesel dapat dikomersialisasikan. Untuk menurunkan harga biodiesel dibutuhkan bahan baku yang lebih murah misalnya minyak goreng bekas, bahan baku limbah pertanian, minyak bekas dan laporan penelitian terbaru (Ayhan & Fatih, 2010) melaporkan bahwa biodiesel dapat dibuat dari mikroalga. Minyak goreng bekas dapat diolah menjadi biodiesel melalui pengolahan pendahuluan sebelum reaksi transesterifikasi (Nadir et al, 2009). Mikroalga dapat diolah menjadi biodiesel melalui proses transesterifikasi seperti yang dilakukan pada minyak nabati. Mikroalga merupakan salah satu bahan baku biodiesel mempunyai dua keuntungan yaitu dapat

mengeleminasi CO₂ dan mengurangi ketergantungan terhadap BBF. Biodiesel dari bahan baku mikroalga diharapkan di masa yang akan datang dapat menggantikan BBF. Kandungan minyak di-dalam mikroalga cukup tinggi dan mikroalga sangat mudah dibudidayakan. Mikroalga tumbuh pada lingkungan dengan kadar garam rendah sampai dengan kadar

garam tinggi seperti di laut, danau dengan masa panen sangat singkat kurang dari 24 jam (Nadir et al, 2009). Mikroalga sangat menguntungkan sebagai bahan baku biodiesel karena untuk luas lahan yang sama mikroalga menghasilkan minyak lebih banyak dibandingkan dengan sawit dan sumber lain.



29ambar 1. Kenaikan harga minyak dunia dari tahun 1996 sampai dengan tahun 2008 [<http://infoindonesia.wordpress.com/2009/05/25/apa-itu-neoliberalis/>].

Proses produksi biodiesel telah melalui tiga tahap ditinjau dari penggunaan bahan baku. Tahap pertama biodiesel diproduksi dari minyak makan (minyak sawit), tetes tebu, jagung dan minyak nabati lain. Disimpulkan bahwa biodiesel dari bahan makan tidak memberikan solusi terhadap usaha komersialisasi biodiesel karena masyarakat harus berebut dengan pabrik yang memproduksi biodiesel. Generasi kedua biodiesel dibuat dari limbah pertanian dan minyak nabati bekas (*waste cooking oil, WCO*). Limbah dan WCO cukup realistis untuk dijadikan sebagai bahan baku biodiesel karena biaya bahan baku menjadi kecil dan biaya persiapan (*pretreatment*) bahan baku menjadi salah satu faktor yang menentukan biaya produksi biodiesel. Generasi ketiga biodiesel diproduksi dari mikroalga (*microalgae*). Mikroalga sangat tepat dijadikan sebagai bahan baku biodiesel karena beberapa alasan yaitu: (1) dapat mengurangi CO₂ di biosfera, (2) pertumbuhan sangat cepat dan (3) kandungan minyak tinggi, (4) dapat tumbuh pada lingkungan yang mempunyai kadar garam tinggi sehingga dapat dibudidayakan disepanjang pantai dan tidak mengurangi lahan pertanian. Biodiesel dari mikro alga akan dibahas dalam makalah ini mengingat banyak keuntungan yang diperoleh apabila mikroalga dijadikan sebagai bahan baku biodiesel. Dalam makalah ini pembahasan akan difokuskan kepada

produksi biodiesel dari dua sumber bahan baku minyak bekas dan mikroalga dengan tujuan untuk menghasilkan biodiesel yang dapat bersaing dengan BBF baik kawalitas maupun harga.

II. Tinjauan Pustaka.

2. 1. Proses Pembuatan Biodiesel dari Minyak bekas (*Waste Cooking Oil, WCO*).

Minyak goreng bekas adalah minyak makan nabati yang telah digunakan untuk menggoreng dan biasanya dibuang setelah warna minyak berubah menjadi coklat tua. Proses pemanasan selama minyak digunakan merubah sifat fisika-kimia minyak. Pemanasan dapat mempercepat hidrolisis trigliserida dan meningkatkan kandungan asam lemak bebas (FA) di dalam minyak [Nadir et al, 2009]. Kandungan FFA dan air di dalam minyak bekas berpengaruh negatif terhadap reaksi transesterifikasi. karena FAME dan gliserol menjadi susah untuk dipisahkan. Minyak goreng bekas lebih kental dibandingkan dengan minyak segar disebabkan oleh pembentukan dimer dan polimer asam dan gliserid di dalam minyak goreng bekas karena pemanasan sewaktu digunakan. Berat molekul dan angka iodin menurun sementara berat jenis dan angka penyabunan semakin tinggi (Enweremadu & Mbarawa, 2009).

Perbedaan komposisi asam di dalam minyak segar dan minyak goreng bekas dapat dilihat pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa kandungan hampir semua asam yang ada di dalam minyak goreng bekas lebih tinggi dibandingkan dengan di dalam minyak goreng segar (Nadir et al, 2009). Metode pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas tidak berbeda dengan proses pembuatan biodiesel dari minyak segar. Proses utama ialah reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam, basa atau enzim. Setiap jenis katalis mempunyai keuntungan dan kelemahan dalam reaksi transesterifikasi minyak bekas. Pemilihan katalis didasarkan kepada kandungan FFA dan air di dalam minyak. Proses transesterifikasi minyak bekas secara garis besar dilukiskan seperti pada Gambar 2 dibawah ini: (Enweremadu & Mbarawa). Proses pembuatan biodiesel dari minyak bekas dapat dijelaskan sebagai berikut: Tahap pertama adalah pengolahan pendahuluan dengan cara menyaring minyak yang kotor kemudian memisahkan kotoran dari minyak. Untuk menurunkan kandungan air di dalam minyak goreng bekas caranya dengan mencampur minyak dengan zat pengering CaCl_2 . Kemudian dilewatkan melalui penyaring dengan filter selulosa untuk memisahkan kristal CaCl_2 dan padatan koloid (Predojevic, 2009). Setelah minyak bebas dari partikel-partikel padat, kemudian menetralkan asam lemak bebas (FFA) yang ada dalam minyak dengan menggunakan KOH atau NaOH atau basa lain. Proses netralisasi bertujuan untuk menurunkan kandungan FFA dan air di dalam minyak bekas. Kemungkinan pada proses netralisasi akan terbentuk sabun (padat) dan selanjutnya sabun dipisahkan dengan cara filtrasi. Tahap kedua adalah reaksi transesterifikasi minyak bekas dengan methanol atau etanol dibantu oleh katalis. Katalis cair yang sering digunakan adalah KOH (basa) sedangkan dari golongan asam sering digunakan asam sulfat. Pada reaksi transesterifikasi minyak bekas, reaksi dilakukan melalui dua tahap yaitu reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam dan tahap kedua adalah reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa atau katalis padat [Predojevic, 2009]. Pada tahap ketiga, FAME dan gliserol dipisahkan dengan cara dekantasi. FAME ada pada bagian atas dan gliserol pada bagian bawah bersama dengan katalis. Pemisahan kedua lapisan memerlukan waktu lebih dari 10 jam agar kedua lapisan dapat terpisah sempurna. Selanjutnya lapisan FAME dimurnikan dan disebut biodiesel.

Katalis padat yang sudah digunakan dalam reaksi transesterifikasi minyak bekas adalah CaO, Nafion, Nafion-SiO₂, H₃PW₁₂O₄₀ (*phosphotungstic acid*) dan

enzim [Enweremadu & Mbarawa, 2009]. Hasil reaksi transesterifikasi adalah gliserol dan FAME. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada kondisi suhu diatas suhu ruangan dan reaktor dilengkapi dengan pengaduk.

Proses pemanfaatan minyak sebagai bahan bakar bisa hanya dengan mencampur minyak nabati dengan BBF dengan persentase minyak nabati 5-20% berat. Tetapi campuran tersebut mengakibatkan kerusakan mesin yaitu umur mesin yang menggunakan bahan bakar campuran ini menunjukkan efek negatif apabila mesin dipakai dalam waktu lama, karena akan membentuk deposit karbon disebabkan oleh kekentalan minyak nabati jauh lebih tinggi dibandingkan dengan BBF (10-17 kali). Proses transesterifikasi dilakukan untuk menurunkan kekentalan minyak nabati sehingga tidak menjadi masalah pada pemompaan dan sifat fluidisasi (Demirbas, 2010).

Disamping itu minyak nabati menyebabkan deposit karbon dan pembentukan gel. Viskositas tinggi menyebabkan perubahan sifat fluida terutama apabila terjadi perubahan suhu yang besar seperti di daerah yang mempunyai empat musim. Pada suhu rendah minyak tidak dapat mengalir. Deposit karbon dipermukaan logam disebabkan oleh pembakaran tidak sempurna dan sifat penguapan lambat karena minyak nabati mengandung komponen trigliserida dengan berat molekul tinggi.

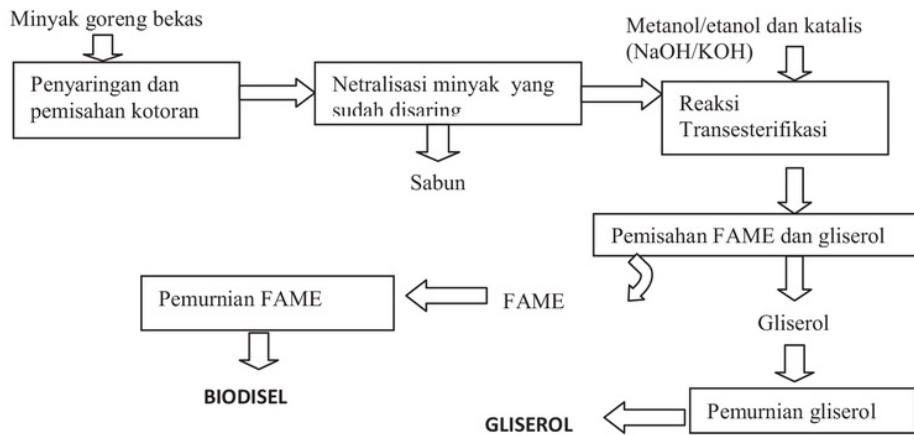
Lebih jauh mengapa minyak nabati tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar karena minyak nabati mengandung komponen-komponen asam lemak bebas, fosfolipid, sterol, air, komponen berbau dan bahan pengotor. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, minyak nabati harus dimodifikasi dengan cara: (1) transesterifikasi, (2) pirolisis, (3) emulsifikasi [Meher et al, 2006]. Di antara tiga cara tersebut yang paling menguntungkan adalah transesterifikasi.

Transesterifikasi adalah reaksi alkoholisis minyak menghasilkan FAME dan gliserol. Emulsifikasi adalah mencampur minyak nabati dengan pelarut (alkohol) dengan perbandingan tertentu sehingga membentuk emulsi. Pirolisis adalah perengkahan minyak menghasilkan bahan bakar bensin dengan bantuan panas. Pirolisis minyak nabati dapat menghasilkan bahan bakar lebih ringan dari minyak atau lemak tetapi kondisi reaksi memerlukan suhu dan tekanan tinggi sehingga mengkonsumsi banyak energi dan kurang efisien. Pada saat ini biodiesel diproduksi dari minyak makan sehingga susah untuk dikomersialisasi.

2

Tabel 1. Komposisi asam lemak di dalam minyak bunga matahari, minyak kedelai dan minyak bekas.

Asam lemak	Minyak Bunga Matahari	Minyak kedelai	Minyak bekas
Lauric (12:0)	-	-	9,95
Myristic (14:0)	0,06	0,07	0,19
Palmitic (16:0)	5,68	10,87	8,9
Palmitoleic (16:0)	0,14	0,10	0,22
Stearic (18:0)	3,61	3,66	3,85
Oleic (18:0)	34,27	23,59	30,71
Linoleic (18:2)	54,79	53,86	54,35
Linolenic (18:3)	0,07	6,49	0,27
Arachidic (20:0)	0,25	0,37	0,29
Gidoleic (20:1)	0,13	0,22	0,18
Bahenic (22:0)	0,69	0,45	0,61

**Gambar 2.** Skema proses pengolahan minyak goreng bekas menjadi biodiesel.

Biodiesel dari minyak segar dan biji-bijian dampaknya dapat mengurangi ketersediaan bahan pokok makanan dan harga biodiesel menjadi mahal. Masalah pemisahan dan waktu reaksi dapat diatasi dengan menggunakan katalisator padat dan menggunakan teknologi ultrasonik (Shakinaz et al, 2010) di mana dengan menggunakan teknologi ultrasonik, waktu reaksi dapat dipercepat dalam hitungan menit.

Kwalitas biodiesel harus memenuhi persyaratan yang ditentukan dan persyaratan yang harus dipenuhi oleh bahan bakar non fosil (BBNF) di antaranya adalah: (1) dapat dihasilkan dengan teknologi hemat energi dan ramah lingkungan, (2) ekonomis, (3) mudah didapat dan (5) sumber yang terbarukan dan berkesinambungan. Biodiesel memenuhi persyaratan di atas karena beberapa alasan yaitu: (1) kandungan polutan (sulfur dan aromatik) rendah, (2) bisa didegradasi oleh mikroorganisma, (3) tidak beracun, (4) sumber BB dapat diperbaharui (Zlatica, 2008).

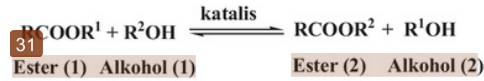
2.2. Pengolahan pendahuluan minyak bekas sebagai bahan baku biodiesel

Apabila minyak bekas akan dibuat biodiesel, memerlukan proses awal yang harus dilakukan dengan tujuan untuk mempermudah proses transesterifikasi. Tiga tahap harus dilakukan untuk mengolah minyak bekas menjadi biodiesel yaitu (1) pengolahan awal (penyaringan, adsorbs, pengeringan, netralisasi), (2) esterifikasi asam lemak bebas (Free Fatty Acid, FFA) dan (3) transesterifikasi trigliserida (Triacylglyceride, TAG) dalam minyak menjadi FAME (biodiesel) dan gliserol. Dalam makalah ini hanya akan dibahas mengenai reaksi transesterifikasi. Proses pendahuluan telah dijelaskan pada bab 2. Selanjutnya langsung dijelaskan mengenai produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi.

2.3. Transesterifikasi.

Transesterifikasi atau alkoholisis adalah reaksi menggantikan alkohol dari ester menjadi ester baru dan gliserol. Proses ini hampir sama dengan reaksi hidrolisis minyak. Pada reaksi alkoholisis molekul air diganti dengan alkohol. Apabila metanol yang digunakan disebut metanolisis, kalau etanol etanolisis dan seterusnya. Untuk mempercepat reaksi

diperlukan katalis asam atau basa kuat (Meher et al, 2006).



Gambar 3. Reaksi transesterifikasi secara umum.

2.4 Kinetika reaksi transesterifikasi.

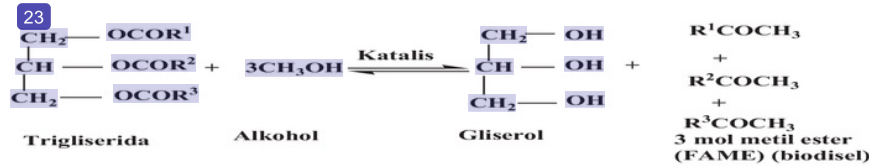
Reaksi transesterifikasi adalah reaksi kesetimbangan. Transesterifikasi minyak nabati (trigliserida, TG) dan alkohol menghasilkan ester asam lemak (*Free Acid Methyl Ester, FAME*) dan gliserol (Demirbas & Fatih, 2010). Karena reaksi kesetimbangan, maka untuk menggeser reaksi ke kanan memerlukan alkohol berlebihan. Selama reaksi terbentuk hasil antara ialah monogliserida (MG) dan digliserida (DG). Alkohol berlebihan mendorong reaksi ke kanan dan reaksi ke kanan menjadi reaksi orde satu semu dan reaksi ke kiri adalah orde dua. Reaksi transesterifikasi lebih cepat apabila menggunakan katalisator basa [Meher et al, 2006]. Persamaan reaksi transesterifikasi secara umum dapat dilihat pada Gambar 3 (Meher et al, 2006). Secara lengkap transesterifikasi minyak nabati dan alkohol digambarkan pada Gambar 4.

Mekanisme transesterifikasi pada suasana asam ditampilkan oleh Gambar 5 dapat dibagi menjadi tiga

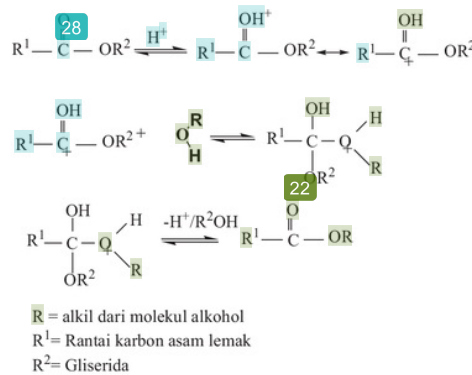
tahap yaitu: (1) protonasi gugus karbonil ester membentuk karbokation. (2) karbokation adalah senyawa antara yang reaktif dan kemudian menyerang molekul alkohol secara nukleofilik menghasilkan komponen hasil antara (*intermediate product*), (3) komponen intermediate mengeliminasi gliserol menghasilkan ester baru dan katalis (Meher et al 2010).

2.5 Mekanisme reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam.

Katalis asam lebih disukai di dalam asam sulfat. Menggunakan katalis asam sulfat menghasilkan metil ester lebih banyak dibandingkan dengan katalis lain tetapi reaksinya lambat (lebih dari tiga jam) dan suhu di atas 100°C. Mekanisme reaksi dalam suasana asam dapat dilihat pada Gambar 5. (Meher et al 2010).



Gambar 4. Reaksi transesterifikasi minyak dengan alkohol



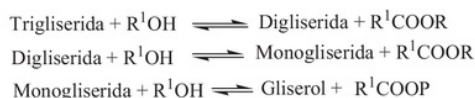
Gambar 5. Mekanisme reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam.

2.6 Mekanisme reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa.

Secara detail mekanisme reaksi transesterifikasi dalam suasana basa dapat dijelaskan melalui

beberapa tahap: (1) sebelum reaksi berlangsung terjadi ikatan antara katalis dan trigliserida, (2) ion alkoksida menyerang karbon karbonil dari molekul trigliserida menghasilkan komponen hasil antara, (3)

reaksi komponen hasil antara dengan molekul alkohol menghasilkan ion alkoksida, (4) penyusunan kembali komponen hasil antara menghasilkan ester dan gliserol.



Gambar 6. Mekanisme reaksi transesterifikasi dalam suasana basa

2.7 Parameter yang berpengaruh terhadap reaksi transesterifikasi.

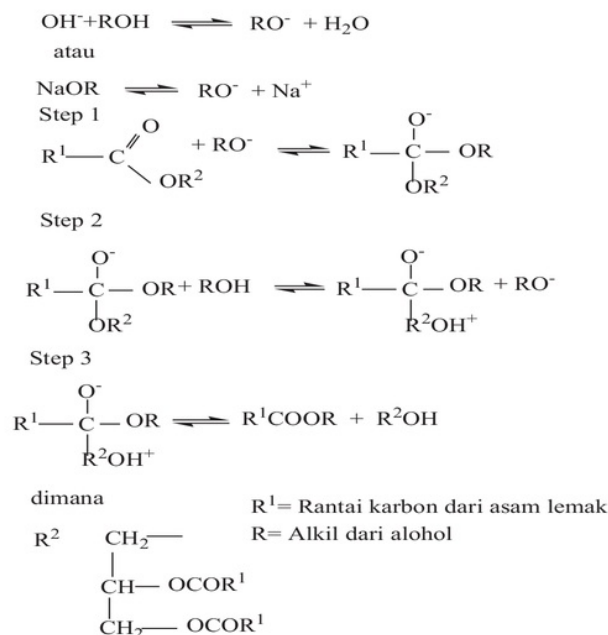
Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor tergantung kondisi bahan baku. Beberapa faktor yang sangat berpengaruh terhadap reaksi transesterifikasi di antaranya adalah: (1) jenis asam lemak bebas, (2) kandungan asam lemak, (3) kandungan uap air di dalam minyak, (4) jenis katalis dan konsentrasi katalis, (5) perbandingan mol alkohol terhadap minyak dan jenis alkohol, (6) waktu reaksi dan temperatur, (7) kecepatan pengadukan dan (8) penggunaan Co-pelarut (Banerjee & Chakraborty, 2009). Pengaruh beberapa parameter terhadap proses transesterifikasi dijelaskan lebih lanjut pada sub bab dibawah ini.

2.7.1. Pengaruh jenis dan kandungan asam lemak bebas dan kandungan uap air dalam minyak.

Kandungan dan jenis asam lemak bebas dan kandungan uap air di dalam minyak nabati, sangat menentukan keberhasilan reaksi transesterifikasi dari minyak nabati. Khusus katalis basa, kandungan asam lemak bebas dibatasi harus lebih kecil 3% berat. Semakin tinggi kandungan asam lemak bebas, efisiensi konversi semakin rendah karena katalis basa akan bereaksi dengan asam lemak bebas membentuk sabun dan mengurangi alkil ester yang terbentuk. Selain itu sabun yang terbentuk menyebabkan pemisahan gliserol dan biodiesel (FAME) menjadi semakin sulit karena antara gliserol dan FAME membentuk emulsi.

2.7.2. Jenis katalis dan konsentrasi katalis.

Katalis yang digunakan untuk reaksi transesterifikasi trigliserida dapat diklasifikasikan menjadi katalis asam, basa, enzim dan katalis padat (heterogen). Katalis basa misalnya NaOH, KOH, NaOCH₃ (Natrium metoksida) dan KOCH₃ (kalium metoksida). Katalis asam misalnya asam kuat H₂SO₄, HCl, asam fosfat, asam sulfonat organik. Katalis NaOH dan NaOCH₃ digunakan sebagai katalis reaksi transesterifikasi dan aktivitas maksimum bisa dicapai berturut-turut dengan menggunakan perbandingan katalis:minyak (0,3) % berat dan 3% berat.



Gambar 7. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa.

Tabel 2. Perbandingan Jenis Katalis Terhadap % Hasil Biodiesel

Variabel	Katalis Basa	Katalis Asam	Katalis Enzim	Superkritik
Temperatur	60-70 °C	55-80 °C	30-40 °C	239-385 °C
Konversi FFA dalam bahan baku dirubah menjadi	Sabun	Ester	Metil Ester	Ester
Efek Air terhadap reaksi	Menginterferensi	Menginterferensi	Tidak berpengaruh	-
% Hasil (FAME)	Normal	Normal	Lebih tinggi	Di atas Normal
Pemisahan Gliserol	Susah	Susah	Mudah	-
Pemurnian FAME	Dicuci dengan air	Dicuci dengan air	Tidak usah dicuci	-
Ongkos produkai	Murah	Murah	Mahal	Mahal

Katalis NaOH lebih baik dibandingkan dengan NaOCH_3 . Katalis Natrium metoksida menghasilkan hasil samping yang tidak diinginkan terutama garam natrium yang harus dipisahkan dan menjadi limbah. Katalis NaOH 1% berat dan NaOCH_3 0,5 % berat dan perbandingan mol metanol:minyak 6:1 setelah 60 menit menghasilkan konversi yang sama. Usaha telah dilakukan untuk menggunakan logam alkali tanah pada reaksi transesterifikasi dengan menghadirkan metoksida di dalam media reaksi. Logam alkali tanah bisa dalam bentuk hidroksida, alkoksida, atau oksida. Reaksi berjalan lebih lambat karena hambatan difusi pada sistem reaksi tiga fasa (minyak-katalis-alkohol).

Katalis NaOH menunjukkan aktivitas paling tinggi dibandingkan dengan alkali lainnya sebagai contoh dalam satu sistem reaksi minyak-alkohol konversi mencapai 85% setelah 30 menit dan mencapai 95% setelah 1,5 jam. Barium hidroksida menunjukkan aktivitas lebih rendah dengan konversi 75% setelah 30 menit. Kalsium metoksida (KOCH_3) menunjukkan aktivitas cukup tinggi di mana konversi TG 55% setelah reaksi berlangsung selama 30 menit, 80% setelah reaksi berlangsung selama 1 jam dan setelah 2,5 jam konversi 93%. Kecepatan reaksi lebih lambat dibandingkan dengan katalis CaO. Magnesium oksida (MgO) dan Ca(OH)_2 tidak menunjukkan aktivitas katalis pada reaksi transesterifikasi minyak. Untuk katalis asam yang paling baik adalah asam sulfat. Tetapi katalis asam menyisakan masalah pada saat biodiesel digunakan sebagai bahan bakar karena korosif. Walaupun katalis basa menghasilkan konversi tinggi dalam waktu lebih pendek tetapi hasil reaksi susah untuk dipisahkan karena membentuk emulsi. Asam dan basa juga akan menjadi limbah dan harus dipisahkan dari campuran hasil reaksi sehingga air buangan harus diolah sebelum dibuang ke lingkungan. Kelemahan kedua adalah asam lemak bebas dan air akan mempengaruhi konversi. Perbandingan jenis katalis terhadap produksi biodiesel dari minyak bekas secara transesterifikasi dapat dilihat pada Tabel 2. (Enweremadu & Mbarawa, 2009).

Katalis enzim dapat menjadi jalan keluar untuk mengatasi kelemahan katalis asam dan basa dalam reaksi transesterifikasi trigliserida dalam sistem

reaksi yang mengandung air atau tidak mengandung air seperti di dalam minyak bekas (WCO). Karena aktivitas enzim tidak terpengaruh oleh kandungan air dan asam di dalam minyak bekas. Dengan katalis enzim produk reaksi (gliserol) dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran apabila minyak bekas digunakan sebagai bahan dasar biodiesel, katalis enzim tidak sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas karena katalis enzim dapat mengkatalisis reaksi asam lemak bebas menjadi menjadi alkil ester. Di sisi lain harga enzim mahal sehingga akan meningkatkan harga jual biodiesel.

2.7.3 Pengaruh perbandingan mol alkohol:minyak.

Salah satu parameter penting reaksi transesterifikasi minyak nabati adalah perbandingan mol alkohol: TG. Perbandingan mol stokiometrik alkohol: TG adalah 3:1. Setiap mol TG memerlukan 3 mol alkohol dan menghasilkan satu mol gliserol dan tiga mol FAME. Oleh karena reaksi transesterifikasi adalah reaksi kesetimbangan, maka mol alkohol harus berlebihan agar reaksi berjalan ke kanan. Untuk menghasilkan konversi maksimum biasanya perbandingan mol alkohol: TG (6:1). Perbandingan mol tidak akan berpengaruh terhadap angka asam, peroksida, penyabunan dan iodin dari metil ester. Tetapi semakin besar perbandingan mol alkohol: TG akan menyulitkan pemisahan gliserol karena semakin banyak alkohol dalam campuran, gliserol semakin larut. Apabila gliserol tidak dipisahkan dari campuran hasil reaksi, memungkinkan reaksi akan bergeser ke kiri dan menurunkan FAME yang dihasilkan. Satu penelitian menggunakan bahan dasar minyak (*Cynara oil*) dengan perbandingan etanol: TG divariasi dari 3:1 sampai dengan 15:1. FAME yang dihasilkan semakin besar dengan perbandingan etanol: TG semakin besar sampai dengan perbandingan etanol: TG (12:1). Hasil terbaik adalah pada perbandingan etanol: TG di antara (9:1 dan 12:1). Apabila perbandingan mol etanol: TG < 6:1 reaksi tidak sempurna dan perbandingan etanol: TG (15:1) gliserol susah dipisahkan karena sebagian gliserol terlarut di dalam FAME. Oleh karena itu perbandingan mol etanol: TG terbaik adalah (9:1). Hasil penelitian yang telah dilakukan menunjukkan pengaruh jenis alkohol dan perbandingan mol

alkohol: minyak bekas terhadap % hasil dapat dilihat pada Tabel 3. (Enweremadu & Mbarawa, 2009).

2.7.4 Pengaruh kandungan air dan asam lemak bebas.

Kandungan uap air dan asam lemak bebas di dalam minyak memegang peranan penting di dalam reaksi transesterifikasi. Penelitian yang dilakukan menyebutkan bahwa angka asam di dalam minyak harus lebih kecil dari 1% berat. Apabila kandungan asam lemak bebas lebih besar dari 1% maka diperlukan jumlah katalis basa lebih banyak karena netralisasi asam lemak bebas (penyabunan). Juga apabila reaktan mengandung air, air yang ada akan membentuk sabun. Sabun yang terbentuk juga akan menaikkan viskositas campuran reaksi. Kadang-kadang dapat membentuk gel dan pemisahan menjadi sulit menekankan kandungan asam lemak harus (<0,5 % berat) (Meher et al, 2010). Dapat disimpulkan bahwa baik kandungan asam lemak bebas, dan kandungan uap air harus dipertahankan pada batas minimal karena dapat menyebabkan deaktivasi katalis dan masalah pemisahan.

2.7.5 Pengaruh pengadukan

Pengadukan sangat diperlukan untuk membentuk campuran homogen dari dua cairan yang tidak saling melarutkan seperti minyak dan alkohol. Metanol dan etanol tidak larut dalam TG pada suhu ruangan reaksi transesterifikasi biasanya diaduk untuk memperbesar luas kontak reaktan dan memperkecil hambatan perpindahan masa. Selama reaksi berlangsung selalu membentuk emulsi. Pada proses metanolisis emulsi dengan cepat berubah menjadi lapisan yang kaya gliserol pada lapisan bawah dan lapisan metil ester pada lapisan atas. Apabila menggunakan etanol,

emulsi lebih stabil dan pemisahan gliserol dan etil ester menjadi sulit. Pembentukan emulsi disebabkan oleh pembentukan komponen antara monogliserida dan digliserida yang mempunyai gugus polar (gugus hidroksil) dan gugus non polar (rantai hidrokarbon). Kedua intermediat adalah reagen penurun tegangan permukaan yang kuat. Pada proses alkoholisis, katalis NaOH atau KOH dapat larut di dalam fasa alkohol (polar) sementara TG tidak larut di dalam fasa alkohol. Pemisahan kedua lapisan FAME dan gliserol memerlukan waktu yang lama dan faktor kemudahan pemisahan antara FAME dan gliserol menjadi sangat menentukan efisiensi proses produksi biodiesel. Untuk mempercepat waktu pemisahan, maka produksi biodiesel diarahkan menggunakan katalis padat. Katalis padat mempunyai keunggulan dibandingkan dengan katalis cair: (1) pemisahan cepat (beberapa menit), (2) katalis dapat digunakan kembali sehingga disamping dapat menghemat waktu juga dapat menghemat biaya katalis, (3) tidak menyebabkan korosi peralatan mesin.

III. Usaha-usaha meningkatkan efesiensi produksi biodiesel ditinjau dari segi teknik reaksi.

Teknik produksi biodiesel terfokus pada reaksi transesterifikasi. Kelemahan proses transesterifikasi secara konvensional adalah reaksi lambat, pemisahan lambat dan efek dari kedua masalah tersebut adalah harga jual biodiesel menjadi mahal dan merupakan hambatan komersialisasi biodiesel. Pada bab sebelumnya salah satu usaha menurunkan harga biodiesel adalah dengan menggunakan WCO atau mikroalga.

Tabel 3. Pengaruh jenis alkohol dan kondisi reaksi terhadap % Hasil biodiesel

Jenis alkohol	Perbandingan mol alkohol:minyak	Temperatur (°C)	Waktu (jam)	Katalis	% Hasil (Waktu pemisahan hasil 2 hari)	% Hasil (Waktu pemisahan hasil 7 hari)
Metanol	3,6:1	65	40	0,1 % H ₂ SO ₄	79,3	64
Metanol	3,6:1	50	24	0,4 % KOH	91,9	85,3
Etanol	3,6:1	73	40	0,1 % H ₂ SO ₄	66,9	54,8
24-nol	3,6:1	50	24	0,4 % KOH	28,9	-
1-propanol	3,5:1	90	40	0,1 % H ₂ SO ₄	92,1	76,2
1-propanol	3,5:1	50	24	0,4 % KOH	42,7	-
2-propanol	3,5:1	80	40	0,1 % H ₂ SO ₄	78,7	54,4
2-propanol	3,5:1	50	24	0,4 % KOH	51,2	-
1-butanol	3,6:1	105	40	0,1 % H ₂ SO ₄	78,1	61,9
1-butanol	3,6:1	50	24	0,4 % KOH	59,5	-
2-ethoxy ethanol	42,1:1	125	40	0,1 % H ₂ SO ₄	53,5	39,2
2-ethoxy ethanol	42,1:1	50	24	0,4% KOH	37,0	-

Mikroalga pada saat ini menjadi pusat perhatian banyak peneliti untuk mendapatkan biodiesel dengan harga yang murah tetapi beberapa hambatan di dalam teknologi produksi biodiesel menggunakan mikroalga masih memerlukan penelitian lebih lanjut. Beberapa teknologi baru dalam memproduksi biodiesel telah diteliti diantaranya dengan menggunakan teknologi ultra sonik.

3.1. Alga Sebagai Sumber Bahan Baku Baru untuk Produksi Biodiesel

Alga adalah tumbuhan sel tunggal yang dapat hidup di dalam air dan alga yang digunakan sebagai bahan bakar diesel adalah alga hijau (*green algae*). Merupakan tanaman eukariot mempunyai sifat pertumbuhan sangat cepat. Pada kondisi yang sesuai alga hijau dapat berlipat dua dalam waktu kurang dari 24 jam. Keistimewaan lain alga hijau mempunyai kandungan lemak lebih besar dari 50% (Liam Brenan et al, 2010). Pertumbuhan yang cepat dan kandungan lemak cukup tinggi merupakan alasan yang kuat untuk menjadikan alga hijau sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Apabila dibandingkan dengan minyak dari biji-bijian, kandungan minyak alga hijau lebih tinggi. Setiap hektar hanya dapat menghasilkan minyak kedelai kurang lebih 450 L, 1.200 L minyak canola dan 6.000 L minyak sawit. Sekarang dibandingkan dengan alga hijau setiap hektar dapat menghasilkan 90.000 L (Dermibas & Fatih, 2010). Proses produksi biodiesel dari alga dimulai dari produksi mikroalga. Produksi mikroalga memerlukan sinar matahari, karbon dioksida, air, nutrisi (nitrat, zat besi, dan elemen lain dalam jumlah sedikit). Hampir separoh berat kering mikroalga terdiri dari unsur karbon. Temperatur pertumbuhan mikroalga sekitar 293 and 303K. Untuk mengekstrak minyak dari mikroalga telah dikenal tiga cara yaitu (1) penekanan (press), (2) ekstraksi menggunakan heksana sebagai pelarut

dan (3) ekstraksi superkritik. Saat ini metode penekanan cukup berhasil untuk mendapatkan minyak sebesar 70-75% dari mikroalga. Metode ekstraksi pelarut bisa dilakukan karena harga pelarut heksana cukup murah. Metode superkritik menghasilkan minyak yang lebih tinggi kemurniannya tetapi konsumsi energi lebih tinggi dibandingkan dengan metode penekanan dan ekstraksi. Kandungan minyak dan asam lemak mikroalga bervariasi sesuai dengan kondisi pertumbuhan. Minyak dari mikroalga mengandung asam lemak jenuh dan tidak jenuh. Kandungan lemak di dalam minyak mikroalga terdiri dari 36% *oleic* (18:1), 15% *palmitic* (16:0), 11% *stearic* (18:0), 19% *iso-17:0*, and 7.4% *linoleic* (18:2). Proporsi asam lemak jenuh lebih besar dibandingkan dengan asam lemak tidak jenuh sehingga sangat sesuai untuk dijadikan bahan bakar biodiesel karena selama pembakaran, kemungkinan reaksi polimerisasi lebih kecil dibandingkan dengan apabila kandungan asam lemak tidak jenuhnya tinggi (Liam Brenan et al, 2010). Setelah minyaknya diekstrak, residu biomasa mikroalga dapat dijadikan untuk sumber protein. Kandungan minyak di dalam mikroalga dapat dilihat pada Tabel 4 dibawah ini:

3.2 Produksi biodiesel dari minyak mikroalga.

Proses produksi biodiesel dari mikroalga tidak berbeda dengan minyak nabati atau lemak. Empat tahap pada produksi biodiesel dari minyak atau lemak untuk memproduksi biodiesel dari mikroalga ialah pencampuran dengan BBF dengan persentase antara 5-20% berat, emulsifikasi dengan alkohol, pirolisis dan transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi paling banyak digunakan untuk menurunkan kekentalan minyak dari mikroalga. Diagram alir proses produksi biodiesel dari mikroalga ditampilkan pada Gambar 8 (Dermibas & Fatih, 2010).

Tabel 4. Kandungan minyak mikroalga.

Mikroalga	Kandungan minyak (% Berat Kering)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella spp.</i>	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca spp.</i>	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis spp.</i>	25-33
<i>Monallanthus salina N</i>	20
<i>Nannochloris spp.</i>	20-35
<i>Nannochloropsis spp.</i>	31-68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia spp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium spp.</i>	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

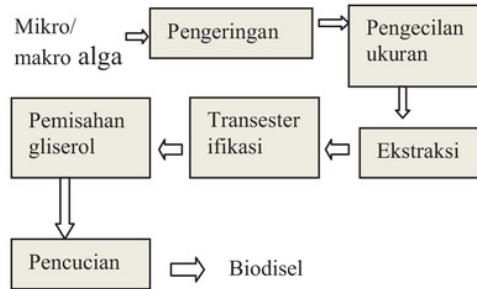
3.3 Teknologi Reaktor Ultra Sonik dalam Produksi Biodiesel.

Teknologi reaksi transesterifikasi menggunakan bantuan ultrasonik adalah teknologi terbaru dalam perkembangan produksi biodiesel. Ultrasonik dapat mempercepat reaksi transesterifikasi dari beberapa jam menjadi beberapa menit bahkan detik. Reaksi dilakukan di dalam reaktor ultrabunyi (ultrasonic reactor) menggunakan frekwensi rendah 20 kHz dan energi 1 kW melalui dua step reaksi transesterifikasi. Reaksi tahap pertama menggunakan perbandingan mol minyak:metanol (1:2,5) dan 0,7 % berat katalis dan menghasilkan 81 % FAME. Tahap kedua menggunakan perbandingan mol minyak:metanol (1:1,5) dan 0,3 % katalis menghasilkan 91 % FAME. Waktu reaksi sangat singkat hanya kurang

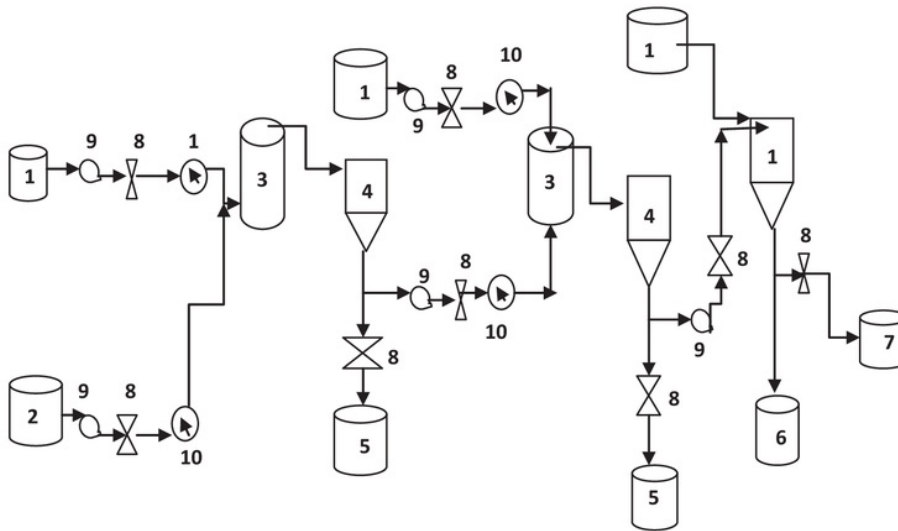
lebih 1 menit tetapi waktu pemisahan masih memerlukan 15 jam. Biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar JIS K2390 dan EN 14212. Diagram produksi biodiesel menggunakan reaktor ultra sonik ditampilkan pada Gambar 10 (Shakinaz et al, 2010).

Adapun neraca masa dalam produksi biodiesel dapat dilihat pada Gambar 9 di bawah ini (Thanh et al, 2010).

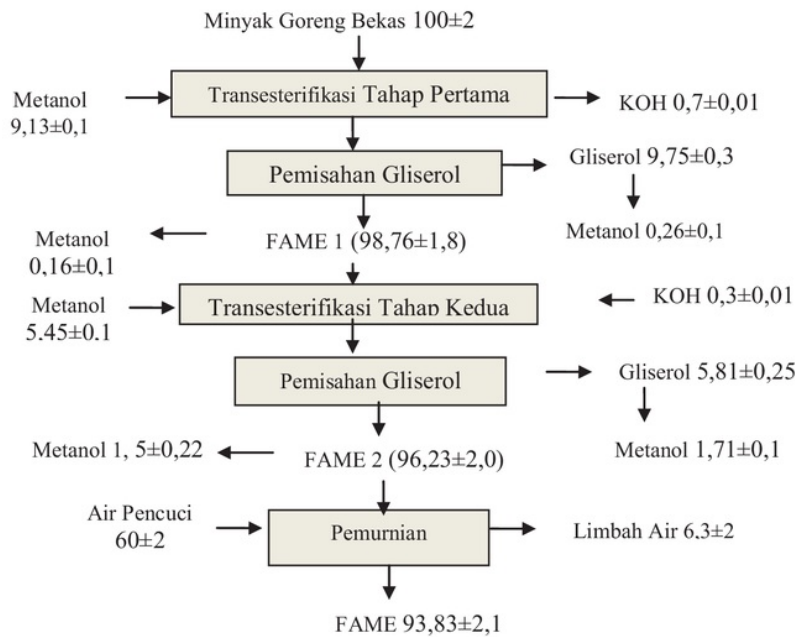
Reaktor ultrasonik adalah reaktor yang dapat berperan ganda disamping berfungsi sebagai pengaduk juga dapat berperan sebagai reaktor karena efek kavitasi dari gelombang ultrasonik dapat meningkatkan tenaga aktivasi mekul-molekul yang bereaksi dan dapat mempercepat reaksi.



Gambar 8. Proses produksi biodiesel dari mikro alga



Gambar 9. Diagram alir produksi biodiesel menggunakan teknologi reaktor ultasonik: (1) Tangki metanol, (2) tangki minyak bekas, (3) reaktor ultrasonik, (4) tangki pemisah gliserol, (5) tangki gliserol, (6) tangki biodiesel, (7) tangki limbah, (8) kran, (9) pompa, (10) meter aliran, (11) tangki air pencuci dan (12) tangki pemurnian biodiesel



Gambar 10. Neraca masa produksi biodiesel dari minyak bekas menggunakan reaktor ultrasonik (Thanh et al, 2010).

Gambar 10 menunjukkan bahwa setiap 100 gram minyak bekas dan ditambah dengan 14,6 gram metanol dapat menghasilkan 93,83 gram FAME dan gliserol 14,5 gram. Reaksi transesterifikasi dua step menggunakan reaktor ultrasonik sangat menguntungkan untuk memproduksi biodiesel dari minyak bekas. Kondisi optimal reaksi dicapai dengan perbandingan metanol:WCO =4:1, konsentrasi KOH 1 % berat, waktu tinggal kurang lebih 1 menit untuk rekasi keseluruhan. Pada kondisi tersebut diperoleh konversi 93,8 %. Kualitas biodiesel diukur dengan metode JIS K2390 dan European committee standard (ENI 4214). Metanol yang digunakan lebih sedikit dibandingkan dengan metode konvensional (pengadukan mekanik dan superkritik) (Liu et al, 2009).

IV. Kesimpulan.

Keuntungan utama biodiesel sebagai bahan bakar mesin diesel adalah (1) dapat diperbaharui, (2) kandungan sulfur dan senyawa aromatik rendah, (3) aman dalam penyimpanan dan distribusi dan (4) berbentuk cairan. Ke empat faktor tersebut merupakan peluang untuk mengembangkan biodiesel dengan tujuan untuk mengurangi emisi gas buang hasil pembakaran BB. Walaupun demikian sampai saat ini komersialisasi biodiesel masih mendapatkan hambatan terutama harga biodiesel lebih mahal

dibandingkan BBF. Beberapa alternatif untuk memecahkan masalah komersialisasi ini yaitu (1) mengganti bahan baku biodiesel dari minyak makan dengan minyak bekas, limbah pertanian dan mikroalga. Bahan baku biodiesel dari mikro alga mempunyai kelebihan yaitu dapat mengurangi CO₂ dan juga mengurangi ketergantungan akan BBF. Hambatan teknis dalam memproduksi biodiesel adalah proses transesterifikasi cukup lama (beberapa jam) pada suhu antara 40-120°C. Untuk mengatasi waktu reaksi teknologi ultrasonik dapat menjadi jalan keluar karena waktu reaksi dapat dipercepat ratusan kali lebih cepat dibandingkan dengan menggunakan reaktor konvensional. Masalah lain adalah hasil (gliserol dan FAME) memerlukan waktu yang cukup lama. Hal ini disebabkan oleh karena katalis yang digunakan adalah katalis homogen. Katalis homogen juga menyisakan masalah korosi dan limbah. Untuk mengatasi masalah pemisahan, sebaiknya menggunakan katalis padat (heterogen).

V. Ucapan terimakasih.

Terimakasih disampaikan kepada mahasiswa dibawah bimbingan saya yang telah melakukan penelitian dengan topik biodiesel (Angga dkk) Tulisan ini. disusun dengan tujuan untuk menjawab sebagian masalah yang muncul selama penyusunan proposal.

VI. Daftar Pustaka

- 10 Ayhan Demirbas. 2005, Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Journal of Progress in Energi and Combustion Science* 31, 466–487.
- Ayhan, D & F. Demirbas, M. 2008, *Biodiesel from Algae* di dalam Ayhan Demirbas & Fatih Demirbas, M. Green Energi and Technology hlm. 139-144. Springer-Verlag London Limited
- 13 Banerjee, A & Chakraborty R. 2009, Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review. *Journal of Resources, Conservation and Recycling* 53, 490–497.
- 7 Enweremadu, C.C & Mbarawa, M.M. 2009, Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Journal of Renewable and Sustainable Energi Reviews* 13, 2205–2224.
- 4 Le Tu Thanh., Kenji Okitsu ., Yasuhiro Sadanaga ., Norimichi Takenaka., Yasuaki Maeda., Hiroshi Bandow. 2010, A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Journal of Bioresource Technology* 101, 5394–5401
- 8 Liam Brennan and Philip Owende. 2010, Biofuels from microalgae- A review of technologies for production, processing, and extraction of biofuels and co-product. *Journal of Renewable and Sustainable Energi Reviews* 14, 557-577.
- 14 Meher, L.C., Vidya, D. & Sagar, S.N. 2006, Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Journal of Renewable and Sustainable Energi Reviews* 10, 248–268.
- 6 Nadir Dizge., Coskun Aydiner., Derya, Y. I., Mahmut Bayramoglu., Aziz Tanriseven Bulent Keskinler. 2009, Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. *Journal of Bioresource Technology* 100, 1983–1991.
- 12 Shakinaz, A., El Sherbiny., Ahmed, A., Refaat., Shakinaz, T., El Sheltawy. 2010, Production of biodiesel using the microwave technique. *Journal of Advanced Research Vol. 1*, 309–314.
- 9 Yun Liu., Hong-ling Xin., Yun-jun Yan. 2009, Physicochemical properties of stillingia oil: Feasibility for biodiesel production by enzyme transesterification. *Journal of Industrial Crops and Products* 30, 431–436.
- 17 Zlatica J. Predojevic. 2008, The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Journal of Fuel* 87, 3522–3528.

Peluang Tan Biodisel

ORIGINALITY REPORT

18%

SIMILARITY INDEX

17%

INTERNET SOURCES

6%

PUBLICATIONS

7%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1	repository.upnyk.ac.id Internet Source	4%
2	eprints.undip.ac.id Internet Source	3%
3	Submitted to University of Technology, Sydney Student Paper	1%
4	Ramachandran, K., T. Suganya, N. Nagendra Gandhi, and S. Renganathan. "Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. Publication	1%
5	www.indobbm.com Internet Source	1%
6	www.scipub.org Internet Source	1%
7	Submitted to North West University	

8

Submitted to Higher Education Commission
Pakistan

Student Paper

<1%

9

www.cyberjournals.com

Internet Source

<1%

10

Submitted to Institute of Technology, Nirma
University

Student Paper

<1%

11

portalgaruda.org

Internet Source

<1%

12

gk.uni-pae.hu

Internet Source

<1%

13

cdn.intechopen.com

Internet Source

<1%

14

www.avaintulos.fi

Internet Source

<1%

15

pt.scribd.com

Internet Source

<1%

16

bib.convdocs.org

Internet Source

<1%

17

kb.psu.ac.th

Internet Source

<1%

18	Submitted to University of Durham Student Paper	<1%
19	id.scribd.com Internet Source	<1%
20	www.idpenghancur.com Internet Source	<1%
21	infoindonesia.wordpress.com Internet Source	<1%
22	repositorio.unesp.br Internet Source	<1%
23	Submitted to Central Queensland University Student Paper	<1%
24	physchemres.org Internet Source	<1%
25	a-research.upi.edu Internet Source	<1%
26	perkebunan.litbang.pertanian.go.id Internet Source	<1%
27	eprints.uny.ac.id Internet Source	<1%
28	Smith. "Addition to Carbon–Hetero Multiple Bonds", March s Advanced Organic Chemistry, 12/27/2006 Publication	<1%

29

syafiie.blogspot.com

Internet Source

<1%

30

www.scribd.com

Internet Source

<1%

31

Kurzweil, Peter. "Organische Chemie", Chemie Aufgabensammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, 2013.

Publication

<1%

Exclude quotes Off

Exclude matches < 5 words

Exclude bibliography On