

KM-5

KATALIS BASA HETEROGEN CAMPURAN CaO & SrO PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK KELAPA SAWIT

Tuti Indah .S.¹, M. Said¹ Adhitya Summa .W.¹ dan Ani .K. Sari¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya, Jl. Raya Inderalaya
Km.32, Inderalaya, Ogan Ilir, Sumatera Selatan

Korespondensi Pembicara.

Email: ty_indahsari@yahoo.co.id, mozanto19@yahoo.com,
anikarlina_07058@yahoo.com

ABSTRAK

Biodiesel adalah nama untuk jenis fatty ester, umumnya merupakan monoalkyl ester yang terbuat dari minyak tumbuh-tumbuhan (minyak nabati). Metil ester ini diperoleh dari reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan bantuan katalis basa. Proses pembuatan biodiesel menggunakan katalis homogen dan heterogen. Pada penelitian ini pembuatan biodiesel menggunakan gabungan katalis basa heterogen CaO dan SrO. Katalis heterogen memiliki keuntungan lebih dari katalis homogen karena katalis heterogen tidak larut dalam campuran, sehingga pemisahan cukup dilakukan dengan penyaringan atau dekantasi.

Penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh jumlah katalis, rasio perbandingan katalis, dan waktu reaksi terhadap konversi minyak nabati menjadi metil ester dan untuk mengetahui konstanta kecepatan reaksi (k). Variabel yang diteliti adalah rasio perbandingan jumlah katalis (CaO & SrO, jumlah katalis dari range 4% - 12% berat, dan waktu reaksi sampai dengan 3 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi minyak nabati menjadi metil ester yang diperoleh sebesar 93,215% dengan konstanta kecepatan reaksi, $k = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$ yang diperoleh pada variabel rasio reaktan 1 : 6, rasio perbandingan katalis 50 : 50 dan katalis 12 % berat.

Kata kunci : biodiesel; kalsium oksida; katalis basa heterogen; strontium oksida; transesterifikasi

Pengembangan bahan bakar nabati (BBN) untuk menggantikan bahan bakar fosil yang semakin langka di beberapa daerah di Indonesia terus dilakukan. Salah satu upaya yang dilakukan pemerintah melalui Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006 tentang kebijakan energi nasional yang berprinsip pada kebijakan harga, diversifikasi, dan konversi energi. Diversifikasi energi adalah pemanfaatan energi alternatif yang mudah diperoleh di Indonesia dan dapat diandalkan untuk menggantikan bahan bakar fosil. Instruksi Presiden No. I/2006 tentang penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati (Biofuel) sebagai bahan bakar lain, merupakan suatu instruksi yang menegaskan pentingnya pengembangan bahan bakar nabati.

Berbagai sumber energi baru yang dapat terbarukan (*renewable resources*) dan dapat diandalkan adalah berasal dari berbagai jenis minyak nabati (minyak sawit, minyak jarak pagar, minyak kedelai, dll). Pemilihan minyak kelapa sawit sebagai sumber energi alternatif sangat tepat dilakukan di Indonesia karena Indonesia

merupakan negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar kedua di dunia setelah negeri jiran Malaysia. Dengan ketersediaan minyak sawit yang cukup banyak, maka minyak sawit merupakan salah satu bahan baku alternatif yang sangat potensial untuk membuat bahan bakar pengganti *gasoline*, *kerosene* dan *solar*, selain itu pembuatan bahan bakar yang dihasilkan dari minyak sawit telah diteliti lebih ramah lingkungan karena bebas dari nitrogen dan sulfur. Selain itu, sifat yang dimiliki oleh biodiesel antara lain dapat terdegradasi dengan mudah (*biodegradable*), 10 kali tidak beracun dibandingkan minyak solar biasa, memiliki angka *cetane* yang lebih baik dari minyak solar biasa, asap buangan biodiesel tidak hitam, tidak mengandung sulfur dan senyawa aromatik sehingga emisi pembakaran yang dihasilkan ramah lingkungan.

I. PENDAHULUAN

Biodiesel adalah nama untuk jenis fatty ester, umumnya merupakan monoalkyl ester yang terbuat dari minyak tumbuh-tumbuhan (minyak nabati). Minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel dapat berasal dari kacang kedelai, kelapa, kelapa sawit, padi, jagung, jarak, papaya dan banyak lagi melalui proses transesterifikasi. (Mardia dkk, 2006)

Keuntungan dari biodiesel ialah :

- Campuran dari 20 % biodiesel dengan 80 % petroleum diesel dapat digunakan pada mesin diesel tanpa modifikasi.
- Industri biodiesel dapat menggunakan lemak atau minyak daur ulang.
- Biodiesel tidak beracun.
- Biodiesel memiliki cetane number yang tinggi, yaitu di atas 100 sedangkan cetane number bahan bakar diesel hanya 40.
- Penggunaan biodiesel dapat memperpanjang umur mesin diesel karena biodiesel lebih licin.
- Biodiesel menggantikan bau petroleum dengan bau yang lebih enak.

Salah satu bahan yang digunakan didalam proses transesterifikasi ialah metanol. Metanol disebut juga metil alkohol merupakan senyawa paling sederhana dari gugus alkohol. Rumus kimianya adalah CH_3OH . Metanol berwujud cairan yang tidak berwarna, dan mudah menguap. Metanol memiliki berat molekul 32,042, titik leleh -98°C dan titik didih 64°C . Pada umumnya metanol digunakan dalam proses transesterifikasi karena metanol harganya lebih murah dan lebih mudah untuk dikonversi.

Katalis Basa Heterogen

Katalis basa heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produk. Jenis katalis basa heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah MgO , CaO , SrO , dll. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah: mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dapat dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali.

Namun katalis basa heterogen ini tetap lebih baik untuk digunakan dalam proses transesterifikasi minyak nabati menjadi metil ester dibandingkan dengan katalis basa homogen. Karena masalah pemisahan katalis dari zat pereaksi maupun produk lebih sering dijumpai pada katalis basa homogen. Katalis basa homogen larut dalam

campuran sehingga pemisahan tidak cukup dilakukan dengan penyaringan dan teknik yang umum digunakan adalah destilasi atau ekstraksi produk dari campuran. Sedangkan teknik pemisahan katalis basa heterogen tidak terlalu sulit, pemisahannya dapat dilakukan dengan filtrasi atau dekantasi. (Bangun, N., 2008).

1. Kalsium Oksida

Kalsium oksida biasanya dibuat oleh dekomposisi termal dari bahan seperti kapur, yang mengandung kalsium karbonat (CaCO_3 ; mineral kalsit). Hal ini tercapai dengan memanaskan bahan sampai suhu di atas $825\text{ }^\circ\text{C}$, proses ini dinamakan calcination atau *lime-burning*, untuk memisahkan CO_2 dari senyawa. Ini dilakukan dengan memanaskan material di atas $825\text{ }^\circ\text{C}$. CaO telah diteliti sebagai katalis basa yang kuat dimana untuk menghasilkan biodiesel menggunakan CaO sebagai katalis basa mempunyai banyak manfaat, misalnya aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang rendah, masa katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah.

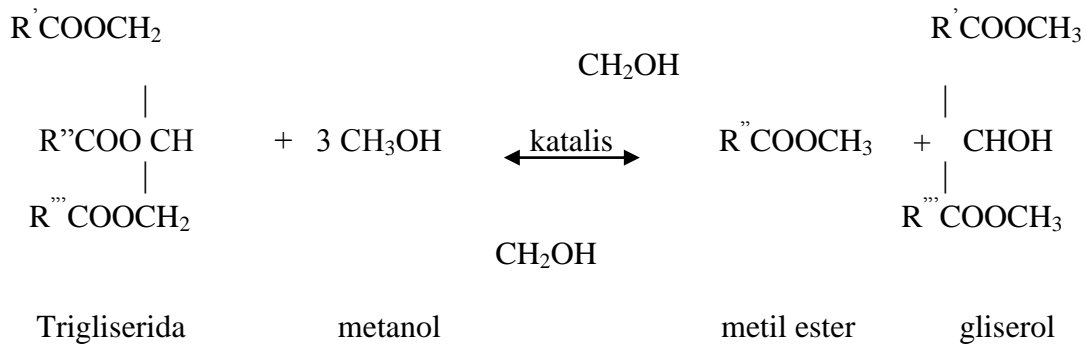
2. Stronsium Oksida

Stronsium oksida merupakan oksida basa karena mengandung ion oksida. Katalis ini jarang digunakan didalam penelitian, salah satu penyebabnya ialah harga katalis ini yang relatif cukup mahal dibandingkan dengan katalis basa heterogen lainnya. Stronsium oksida merupakan oksida logam yang sangat aktif dan akan larut dalam media reaksi. Pada proses transesterifikasi minyak kedelai dengan SrO sebagai katalis basa padat akan menghasilkan metil ester 90% yield. Katalis itu stabil bahkan setelah 10 siklus reaksi. SrO dapat mempercepat banyak reaksi kimia, seperti pasangan oksidatif metana (gas), oksidasi selektif sejenis metan, dan reaksi nitroaldol. (Zabeti, 2009).

Transesterifikasi

Transesterifikasi merupakan suatu proses penggantian alkohol dari suatu gugus ester (trigliserida) dengan ester lain atau mengubah asam–asam lemak ke dalam bentuk ester sehingga menghasilkan alkyl ester. Proses tersebut dikenal sebagai proses alkoholisis. Proses alkoholisis ini merupakan reaksi biasanya berjalan lambat namun dapat dipercepat dengan bantuan suatu katalis. Katalis yang biasa dipergunakan adalah katalis asam seperti HCl dan H_2SO_4 , dan katalis basa NaOH dan KOH. (Yuli Setyo Indartono, 2006)

Secara umum reaksi transesterifikasi antara minyak nabati (trigliserida) dan alkohol (metanol) dapat digambarkan sebagai berikut :



$$-r_A = k_1 C_A C_B^3 \quad (2)$$

Karena reaksi ini menggunakan metanol yang berlebihan, maka reaksi dapat dianggap searah dan berorde satu terhadap minyak, sehingga reaksinya menjadi:



Persamaan reaksinya menjadi:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (4)$$

Dimana,

$$k = k_1 \cdot C_B^3 \quad (5)$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (6)$$

$$C_A = C_{A0} (1 - x) \quad (7)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (7) ke dalam persamaan (6) maka didapatkan:

$$\int_0^x \frac{dx}{1-x} = k \cdot t$$

(8) Dengan mengintegrasikan persamaan (8) diperoleh persamaan :

$$-\ln(1-x) = k \cdot t \quad (9)$$

Dimana :

k = konstanta kinetika reaksi (menit⁻¹)

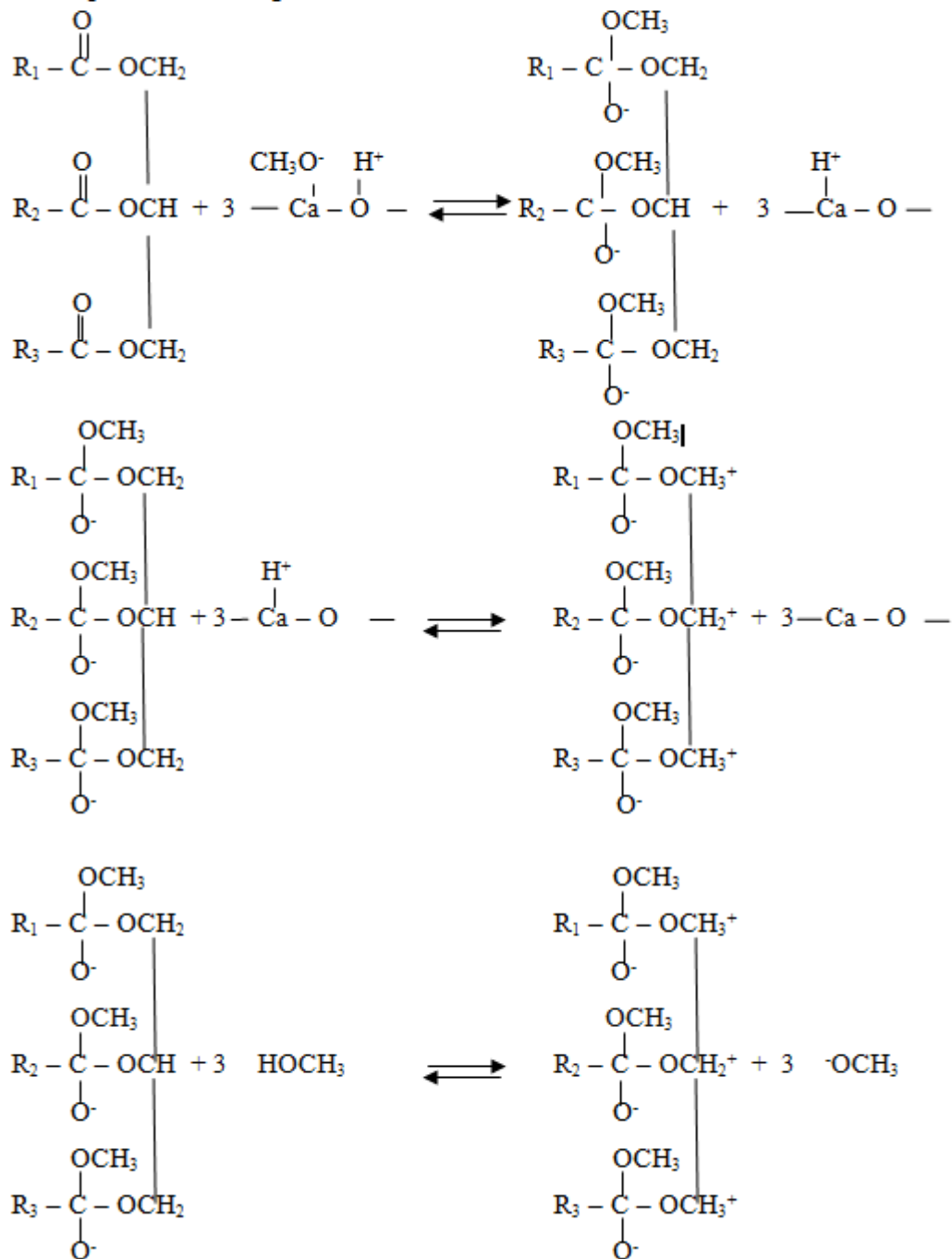
k diperoleh dari slope $-\ln(1-x)$ Vs t.

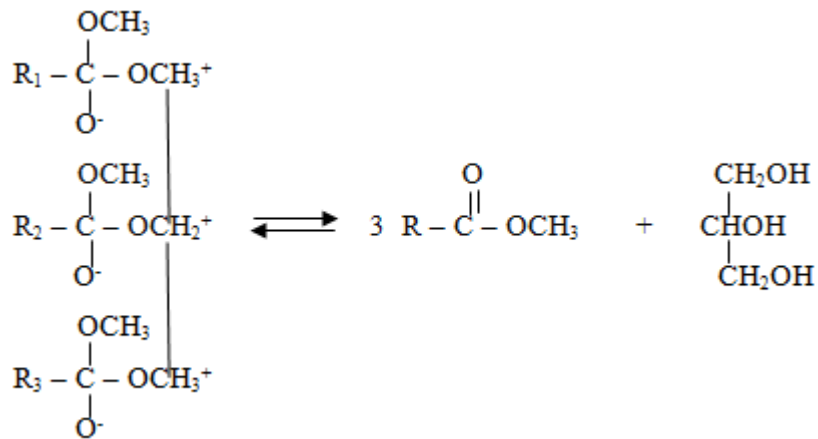
x = konversi minyak jarak pagar

t = waktu reaksi (menit)

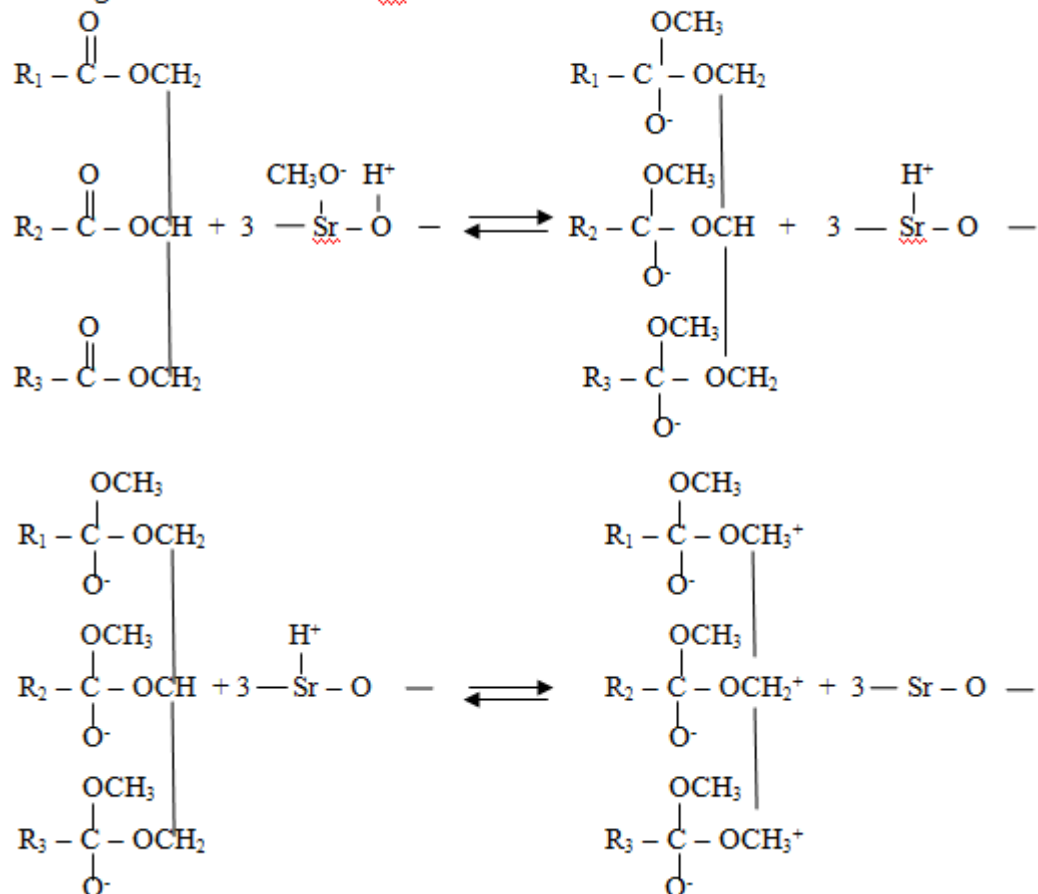
MEKANISME KATALIS BASA HETEROGEN

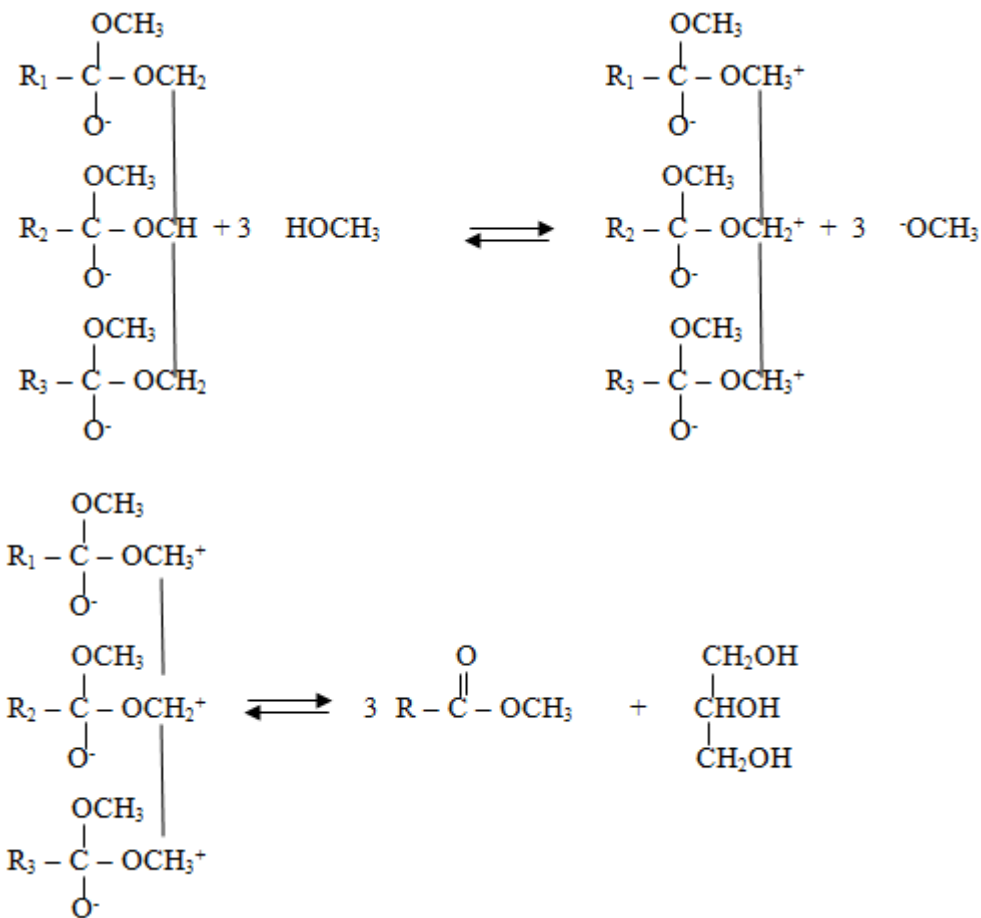
Jika dipakai CaO sebagai katalis maka akan terbentuk reaksi:



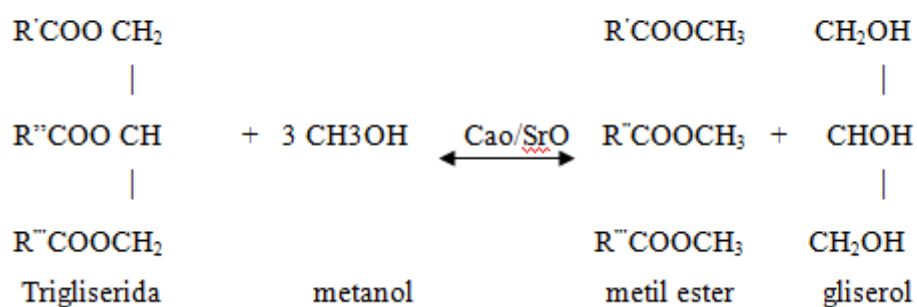


Sedangkan memakai katalis SrO akan terbentuk reaksi :

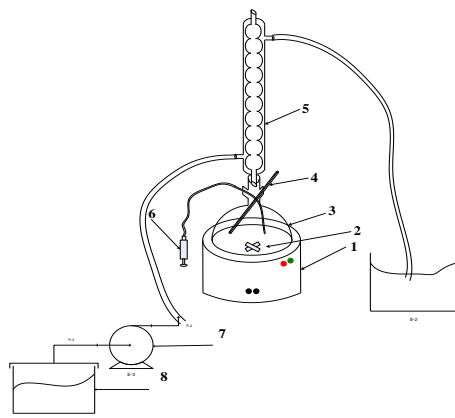




Dari kedua mekanisme reaksi tersebut baik penggunaan katalis CaO maupun SrO akan menghasilkan reaksi total yaitu :



Adapun bahan baku yang digunakan dalam proses transesterifikasi ialah minyak nabati (CPO), metanol, katalis CaO, dan katalis SrO. Sedangkan untuk analisa Griffin, bahan yang digunakan ialah Asam Asetat Anhidrid, Natrium Asetat, HCl, NaOH, dan indikator PP.



Keterangan :

1. Heating mantle
2. Magnetic stirrer
3. Labu leher tiga
4. Termometer
5. Condenser
6. Pipet hisap
7. Pompa
8. Ember

Gambar 3. Rangkaian Reaktor Batch Proses Metanolisis

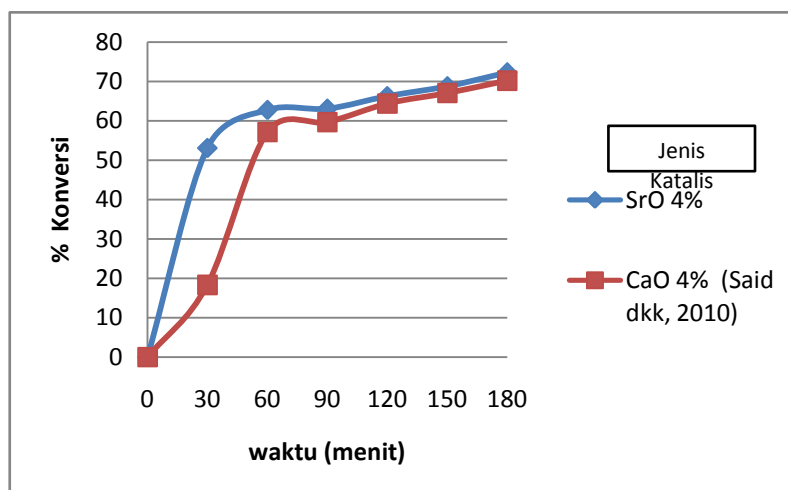
Rancangan Penelitian

Konversi reaksi merupakan fungsi waktu reaksi dan temperatur reaksi. Adapun variabel penelitian kali ini ialah waktu reaksi, rasio perbandingan campuran katalis CaO.SrO dan persen massa katalis dengan temperatur reaksi yang konstan pada 65°C.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Perbandingan Jenis Katalis Terhadap Konversi Minyak Nabati Dalam Menghasilkan Metil Ester

Dari hasil penelitian kami dengan menggunakan katalis SrO dengan rasio reaktan 1 : 6, jumlah katalis 4% dan perbandingan rasio katalis CaO.SrO = 50 : 50 menghasilkan konversi yang maksimum pada waktu 180 menit sebesar 72,2110%. Sedangkan dari penelitian sebelumnya, katalis CaO dengan rasio reaktan 1 : 6, dan jumlah katalis 4% menghasilkan konversi yang maksimum pada waktu 180 menit sebesar 70.1749% (Said,dkk, 2010). Adapun grafik perbandingannya dapat dilihat pada gambar 3.1.

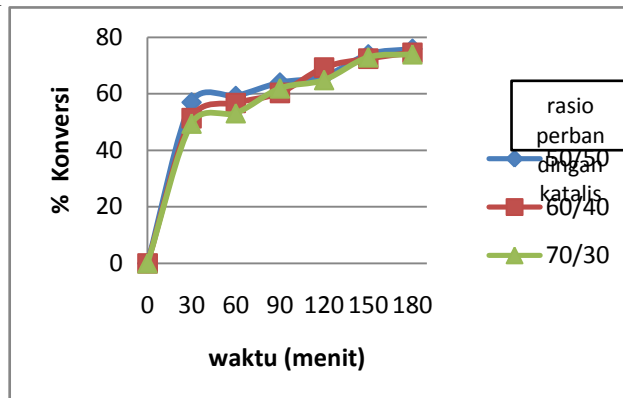


Gambar 3.1. Grafik Perbandingan katalis CaO 4% (Said dkk, 2010) dan katalis SrO 4% Terhadap Persen Konversi

Terlihat bahwa katalis SrO 4% mencapai persen konversi yang lebih tinggi dengan waktu reaksi yang cepat. Hal ini dapat disebabkan dari urutan aktivitas antar katalis oksida alkali tanah seperti berikut $BaO > SrO > CaO > MgO$.

3.2. Pengaruh Rasio Perbandingan Katalis Terhadap Konversi Minyak Nabati

Pada hasil penelitian mengenai pengaruh rasio perbandingan katalis ini didapati bahwa perbedaan rasio katalis dalam reaktan meningkatkan konversi yang terbentuk, ini dapat kita lihat dari Gambar 3.2.

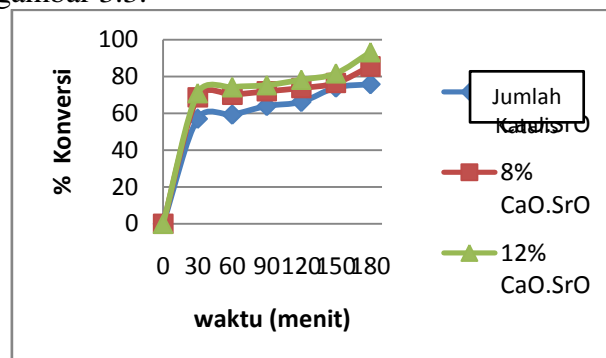


Gambar 3.2. Hubungan Waktu Reaksi Terhadap Konversi Reaksi Dengan Jumlah Katalis 4% Dalam Berbagai Variasi Rasio Perbandingan Katalis CaO : SrO

Hasil persen konversi yang didapat melalui penelitian dengan penggunaan katalis CaO.SrO dengan memvariasikan rasio perbandingan katalis bahwa didapat semakin sedikit jumlah katalis SrO yang diberikan maka persen konversi yang didapat akan menurun walaupun tidak terlalu signifikan. Dari data dapat kita lihat bahwa rasio perbandingan jumlah katalis CaO : SrO = 50 : 50 menghasilkan persen konversi yang lebih besar yaitu 75,837% sedangkan rasio perbandingan jumlah katalis CaO : SrO = (60 : 40) dan (70 : 30) menghasilkan persen konversi 74,506 % dan 73,590%. Hal ini disebabkan oleh sifat katalis SrO yang lebih dapat membantu mempercepat terjadinya reaksi dibandingkan katalis CaO, sehingga apabila jumlah katalis SrO didalam perbandingan katalis CaO : SrO diperkecil maka reaksi yang terjadi juga mengalami penurunan.

3.3. Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konversi Minyak Nabati

Variasi waktu reaksi pada penelitian ini ada enam yaitu 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit, 150 menit, dan 180 menit. Hubungan waktu reaksi dapat dilihat dengan jelas pada gambar 3.3.



Gambar 3.3. Hubungan Waktu Reaksi Terhadap Konversi Reaksi Pada Rasio Reaktan 1 : 6 Dalam Berbagai Variasi Jumlah Katalis

Dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reaksi, maka akan semakin besar konversi reaksi yang dicapai berdasarkan peningkatan jumlah katalis. Pada rasio reaktan 1 : 6 dan jumlah katalis CaO.SrO 12% dengan perbandingan rasio katalis 50 : 50 pada waktu reaksi 30 menit diperoleh konversi sebesar 70,951 %, pada waktu reaksi 60 menit diperoleh konversi sebesar 74,144 %, pada waktu reaksi 90 menit diperoleh konversi sebesar 75.240 %, pada waktu reaksi 120 menit diperoleh konversi sebesar 78,278%, pada waktu 150 menit diperoleh konversi sebesar 81,65% dan pada waktu 180 menit diperoleh konversi sebesar 93,215%.

Hubungan waktu reaksi terhadap konversi yang optimum dicapai pada waktu reaksi 180 menit untuk temperatur 65°C, ini terjadi karena waktu tinggal yang lama akan memberikan kesempatan reaksi antar reaktan yang lebih besar dan akan memberikan kesempatan terhadap molekul-molekul reaktan untuk bertumbukan satu sama lain sehingga akan meningkatkan konversi reaksi yang dicapai.

3.4. Pengaruh Jumlah Katalis Terhadap Konversi Minyak Nabati

Hubungan jumlah katalis dengan konversi reaksi ini dapat dilihat dengan memvariasikan waktu reaksi. Dapat dilihat dari Gambar 3.3. Grafik ini menunjukkan setiap kenaikan jumlah katalis mengakibatkan kenaikan persen konversi. Pada waktu reaksi 180 menit dengan rasio reaktan 1 : 6 dan rasio perbandingan katalis CaO : SrO sebesar 50 : 50 terlihat perbedaan yang signifikan pada metil ester yang terbentuk pada jumlah katalis 4%, 8%, dan 12%.

Pada jumlah katalis 4%, persen konversi yang didapat adalah 75,8373% pada waktu reaksi 180 menit. Sedangkan pada waktu 180 menit dengan jumlah katalis 8% konversi yang dicapai sebesar 85,4344% dan pada jumlah katalis 12% didapatkan konversi sebesar 93,215%. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah katalis CaO.SrO berbanding lurus dengan persen konversi reaksi yang dicapai.

Sedangkan pada kondisi operasi yang sama yaitu pada waktu reaksi 180 menit, rasio reaktan 1 : 6 dan rasio perbandingan katalis CaO : SrO sebesar 50 : 50, katalis CaO.MgO akan menghasilkan persen konversi yang lebih rendah dari katalis CaO.SrO. Untuk jumlah katalis CaO.MgO 4% didapatkan konversi sebesar 56,4142%, dan untuk jumlah katalis CaO.MgO 8% dan 12% didapatkan konversi sebesar 63,6885% dan 84,9377% (Rahadiyan dkk, 2011).

Hal ini dapat disebabkan oleh katalis SrO mempunyai aktivitas yang cukup tinggi di dalam transesterifikasi minyak nabati menjadi metil ester. CaO menghasilkan suatu laju reaksi yang lebih lambat dan diperlukan sekitar 2 jam untuk mencapai keadaan setimbangan. Sedangkan katalis MgO juga memiliki laju reaksi yang lambat dan lebih menyebabkan pembentukan sabun pada proses reaksi transesterifikasi. Sehingga campuran katalis CaO.SrO menghasilkan aktivitas katalitis yang lebih tinggi dibanding katalis CaO.MgO untuk mengubah minyak nabati menjadi metil ester.

3.5. Konstanta Kinetika Reaksi, k

Konstanta kinetika reaksi ditentukan dari slope persamaan $-\ln(1 - x) = k t$ yang diturunkan dari persamaan laju reaksi orde satu karena metanol yang digunakan berlebihan. Nilai k pada variasi jumlah katalis ditampilkan pada Tabel 4.1.

Tabel 3.1. Nilai Konstanta Kinetika Reaksi, k

Rasio	W (%)	k, (menit ⁻¹)
1 : 6	4	5×10^{-3}
	8	6×10^{-3}
	12	1×10^{-2}

Berdasarkan Tabel 4.1. diatas terlihat bahwa semakin besar nilai rasio reaktan dan diikuti juga dengan semakin besarnya jumlah katalis maka akan semakin besar pula nilai konstanta kinetika reaksi yang didapatkan. Sehingga dapat kita simpulkan bahwa jumlah katalis juga berbanding lurus dengan kecepatan reaksi. Apabila persen jumlah katalis ditingkatkan maka jumlah molekul yang bertumbuk akan bertambah dan kecepatan reaksi juga akan meningkat.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

- 1) katalis SrO 4% mencapai persen konversi yang lebih tinggi dengan waktu reaksi yang cepat dibandingkan dengan katalis CaO 4% dengan waktu reaksi yang sama. Pada waktu reaksi 30 menit katalis SrO telah mencapai konversi 53,018% sedangkan katalis CaO hanya mencapai 18,3117 %.
- 2) Semakin tinggi rasio katalis, maka konversi reaksi yang dihasilkan juga semakin tinggi. Pada rasio perbandingan jumlah katalis CaO : SrO = 50 : 50 dengan temperatur reaksi 65°C dan waktu reaksi 180 menit pada rasio katalis 4% menghasilkan persen konversi yang lebih besar yaitu 75,837% sedangkan rasio perbandingan jumlah katalis CaO : SrO = (60 : 40) dan (70 : 30) menghasilkan persen konversi 74,506 % dan 73,590% pada temperatur dan waktu reaksi yang sama.
- 3) Semakin besar jumlah katalis, maka konversi reaksi yang dihasilkan juga semakin tinggi. Pada jumlah katalis 4% dengan temperatur reaksi 65°C, rasio reaktan 1 : 6 dan waktu reaksi 180 menit diperoleh konversi sebesar 75,8373% pada waktu reaksi 180 menit. Sedangkan pada waktu 180 menit dengan jumlah katalis 8% konversi yang dicapai sebesar 85,4344% dan pada jumlah katalis 12% didapatkan konversi sebesar 93,215% .
- 4) Pada rasio reaktan 1 : 6 dengan temperatur reaksi 65°C terjadi kenaikan konstanta kecepatan reaksi untuk setiap interval kenaikan rasio katalis yaitu pada saat rasio katalis 4 % didapat $5,00 \cdot 10^{-3}$ menit⁻¹, pada rasio katalis 8 % didapat konstanta kecepatan reaksi sebesar $6,00 \cdot 10^{-3}$ menit⁻³ dan pada rasio reaktan 12 % didapat konstanta kecepatan reaksi sebesar $1,00 \cdot 10^{-2}$ menit⁻¹.

Penelitian lanjutan disarankan untuk menganalisa metil ester dan menggunakan reaktor pada skala yang lebih besar dengan kondisi optimum dari skala laboratorium.

V. REFERENCES

- Anonim. 2010. *Kalsium Oksida (CaO)*. Diakses pada 19 November 2010 dari <http://www.google.com>
- Anonim. 2010. *Stronsium Oksida (SrO)*. Diakses pada 19 November 2010 dari <http://www.google.com>

- Bangun, N. 2008. Perbedaan Katalis Homogen dan Heterogen. Diakses pada 30 September 2011 dari <http://www.google.com>
- Dewi, T.K dan Arita, S. 2007. *Penuntun Praktikum Operasi Teknik Kimia II*. Laboratorium Operasi Teknik Kima Jurusan Teknik Kimia FT Unsri
- Johnatand, dkk. 2010. *Pengaruh Ratio Reaktan dan Jumlah Katalis CaO Pada Konversi dan Kinetika Reaksi Pembuatan Metil Ester Dari Minyak Nabati*. Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya. Palembang, Indonesia.
- Levenspiel, Octave. 1972. *Chemical Reaction Engineering, second edition*. United State of America.
- Mardiah ; Widodo, Agus ; Trisningwati, Efi ; Purijatmiko, Aries. 2006. *Pengaruh Asam Lemak dan Konsentrasi Katalis Asam terhadap Karakteristik dan Konversi Biodiesel pada Transesterifikasi Minyak Mentah Dedak Padi*. Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Surabaya.
- Rahadiyan, M., dkk. 2010. *Pengaruh Katalis Basa-Heterogen Campuran (CaO.MgO) Pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit*. Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya. Palembang, Indonesia.
- Said, M., Fachry, A.R., Sari, T.I. 2010. *The Effect of Reactant Ratios, Reaction Time and Catalyst Weight Ratios on Production of Biodiesel From Coconut Palm Oil Using Heterogenous Catalyst*. Department of Chemical Engineering Sriwijaya University. Palembang, Indonesia.
- Setyo, Y., dkk. 2005. *Menghasilkan Biodiesel Murah Mengatasi Polusi & Kelangkaan BBM*. Tangerang: Agromedia Pustaka.
- Zabeti, M., Daud, W.M.A., Aroua, M.K. *Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production*. Fuel Processing Technology Journal. Elsevier Ltd.