

## Studi Pendahuluan Uji Aktivitas Katalitik Katalis Montmorillonit K-10 yang Dimodifikasi $\text{Cu}^{2+}$

Admi\*, Delvi Isnaini, Syukri

Laboratorium Kimia Material, Departemen Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Andalas Kampus Unand Limau Manis, Padang, 25163, Indonesia

### Info Artikel

#### Histori Artikel:

Diajukan: 10 Juli 2024  
Direvisi: 15 Oktober 2024  
Diterima: 21 November 2024

#### Kata kunci:

Biodiesel  
Minyak Jelantah  
Montmorillonit K-10  
Pertukaran kation  $\text{Cu}^{2+}$   
Transesterifikasi

#### Keywords:

Biodiesel  
Waste Cooking Oil  
Montmorillonite K-10  
 $\text{Cu}^{2+}$  cation-exchange  
Transesterification

#### Penulis Korespondensi:

Admi  
Email: [admi@sci.unand.ac.id](mailto:admi@sci.unand.ac.id)

### ABSTRAK

Studi ini menguji aktivitas katalitik katalis  $\text{Cu}^{2+}$ -exchanged cation montmorillonit K-10 (MMT K-10) yang disintesis melalui metode hidrotermal. Katalis heterogen hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-ray fluorescence (XRF)* dan *X-ray diffraction (XRD)*. Pengaruh aktivasi termal terhadap support MMT K-10 yang mengandung modifier Cu diuji kinerja katalitiknya pada konversi minyak jelantah (*Waste Cooking Oil*) untuk produksi *fatty acid methyl ester (FAME)* melalui reaksi transesterifikasi. FAME (biodiesel) hasil sintesis dikarakterisasi melalui *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)*. Kondisi reaksi transesterifikasi yang diaplikasikan adalah sebagai berikut: jumlah katalis 3% (b/b), rasio molar minyak berbanding metanol = 1:10, dan temperatur reaksi pada  $90^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Rendemen yang dihasilkan oleh kinerja katalis MMT K-10, MMT K-10/ $\text{Cu}^{2+}$ , MMT K-10 (aktivasi  $110^\circ\text{C}$ )/ $\text{Cu}^{2+}$ , dan MMT K-10 (aktivasi  $300^\circ\text{C}$ )/ $\text{Cu}^{2+}$  adalah sebagai berikut: 9,47%; 10,36%; 10,41%; dan 12,01% FAME. Studi ini memperlihatkan bahwa aktivasi termal terhadap support MMT K-10 yang dimodifikasi  $\text{Cu}^{2+}$  berdampak pada ukuran kristal yang semakin kecil. Pereduksian ukuran kristal ini berkontribusi meningkatkan kinerja katalitik katalis heterogen.

*The current study examines the catalytic activity of  $\text{Cu}^{2+}$ -exchanged cation montmorillonite K-10 (MMT K-10) catalyst which synthesized by hydrothermal method. X-ray fluorescence (XRF) and X-ray Diffraction (XRD) were used for characterizing the newly synthesized catalyst. The effect of thermal activation on the support of MMT K-10 with a modifier Cu investigated on its catalytic performance for conversion waste cooking oil to produce fatty acid methyl ester (FAME) by transesterification reaction. Synthesis biodiesel was further characterized by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). The biodiesel was obtained at transesterification reaction conditions: 3% (w/w) catalyst loading, molar ratio of oil to methanol = 1:10, and 3 h of reaction time at  $90^\circ\text{C}$ . The yield of FAME of WCO for MMT K-10, MMT K-10/ $\text{Cu}^{2+}$ , MMT K-10 (activation  $110^\circ\text{C}$ )/ $\text{Cu}^{2+}$ , MMT K-10 (activation  $300^\circ\text{C}$ )/ $\text{Cu}^{2+}$  catalysts were the 9,47%; 10,36%; 10,41%; and 12,01% of FAME, respectively. This study exhibits that the activation of thermal on the support MMT K-10 which modified by  $\text{Cu}^{2+}$  leads to reduction of the crystal size. The decreasing crystal size contributes on increasing catalytic performance of the heterogeneous catalyst.*

Copyright © 2024 Author(s).

## I. PENDAHULUAN

Bahan bakar fosil yang semakin lama semakin menipis melahirkan permasalahan terhadap isu kelangkaan energi global. Saat ini banyak peneliti menemukan sumber energi alternatif yang berkelanjutan. Biodiesel merupakan salah satu sumber energi yang terbarukan yang berpotensi sebagai pen substitusi bahan bakar fosil (Atadashi et al., 2012) yang berasal dari sumber bahan baku yang dapat diperbarui, yang relatif tidak mahal seperti: *edible oil*, *non edible oil* (Berman, Nizri dan Wiesman, 2011; Munir et al., 2019), lemak hewan (Encinar et al., 2011), dan alga (Suganya et al., 2016). Sumber bahan baku lain yakni minyak jelantah merupakan bahan baku yang berlimpah dan berbiaya rendah karena dapat mengatasi masalah *oil harvesting* dan *crude oil* (Mohadesi et al., 2019; Yahya et al., 2019).

Biodiesel merupakan *clean burning fuel* yang diproduksi melalui reaksi transesterifikasi minyak dan lemak dengan menggunakan pelarut alkohol (metanol) dengan menggunakan katalis (Hasni et al., 2017). Katalis untuk reaksi transesterifikasi dapat diklasifikasikan sebagai katalis homogen dan katalis heterogen (L.C. Meher, et al., 2006). Katalis homogen memiliki beberapa keuntungan seperti aktivitas katalitik yang tinggi, biaya yang rendah, dan parameter kondisi reaksi yang lebih mudah untuk dicapai (Yan et al., 2010). Beberapa contoh katalis homogen yakni NaOH, KOH, dan alkoksida (Pinto et al., 2005). Masalah yang ditimbulkan dalam pemakaian katalis homogen yakni sensitif terhadap *free fatty acid (FFA)* dan air yang dikandung minyak dalam bahan baku sehingga berdampak pada pembentukan produk saponifikasi dan masalah pada *recovery* katalis (Bet-Moushoul et al., 2016; Yan et al., 2010; B. Freedman, et al., 1984; Ma et al., 1998). Oleh karena itu, pemilihan dan pengembangan katalis heterogen sangat penting sebab mampu mengatasi permasalahan yang ditimbulkan oleh katalis homogen tersebut. Katalis heterogen yang sering digunakan diantaranya Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abdullah et al., 2011), nanokristalin zeolit yang digunakan sebagai katalis untuk minyak jelantah, katalis heterogen yang berasal dari *limestone* yang digunakan untuk transesterifikasi minyak jelantah (Berrios et al., 2010), katalis berbasis *organoclay* yang dimodifikasi untuk esterifikasi asam lemak (Ghiaci et al., 2011).

*Clay* dan mineral *clay* merupakan material alam yang dalam bentuk murni dan bentuk yang dimodifikasi dapat diaplikasikan sebagai katalis karena *non-toxicity*, ketersediannya berlimpah, dan memiliki kestabilan termal dan mekanik. Mineral *clay* dapat difungsikan sebagai katalis heterogen padat atau *support* katalis untuk reaksi transesterifikasi (Soetaredjo et al., 2011). Katalis berbasis *clay* melalui transesterifikasi minyak jelantah menghasilkan rendemen 96% *Fatty Acid Methyl Ester (FAME)* pada kondisi reaksi: rasio molar metanol : minyak = 15:1, jumlah katalis 3,5 % (b/b), temperatur reaksi 150°C, dan waktu reaksi selama 5 jam (Olutoye et al., 2013). Katalis berbasis *clay* montmorillonit yang diimpregnasi dengan logam Cd dan Mn untuk mensintesis biodiesel dari *Prunus cerasoides* pada kondisi reaksi transesterifikasi yang dioptimasi: waktu reaksi 5 jam pada temperatur 120°C, rasio molar metanol : minyak = 12:1, dan jumlah katalis 4% (b/b) menghasilkan 85% rendemen FAME (Munir et al., 2019). Katalis montmorillonit K-10 yang dimodifikasi Cu<sup>2+</sup> menghasilkan 87,5% rendemen biodiesel selama proses esterifikasi asam stearat dengan alkohol (Almadani et al., 2018).

Berdasarkan hasil riset tersebut, maka penelitian kali ini dilakukan sebagai uji pendahuluan aktivitas katalitik montmorillonit K-10 yang dimodifikasi Cu<sup>2+</sup> untuk konversi katalitik minyak jelantah menjadi biodiesel. Material katalis heterogen montmorillonit K-10 yang dimodifikasi Cu<sup>2+</sup> disintesis melalui metode hidrotermal. *Support* montmorillonit K-10 diaktivasi termal pada variasi temperatur untuk melihat pengaruh kinerja katalis heterogen *Cu<sup>2+</sup>-exchanged cationic MMT K-10* pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan metanol untuk produksi *FAME* (biodiesel).

## II. METODE

### 2.1 Preparasi Minyak Jelantah

Sampel minyak jelantah dikumpulkan dari beberapa kafetaria di sekitar Pasar Baru, Limau Manis, Padang. Sampel minyak jelantah disaring untuk menghilangkan pengotor kemudian dipanaskan pada temperatur 105°C sampai tidak lagi mengandung air.

### 2.2 Sintesis Katalis MMT K-10/ Cu<sup>2+</sup>

Katalis montmorillonit K-10 (MMT K-10) yang dimodifikasi Cu<sup>2+</sup> (MMT K-10/Cu<sup>2+</sup>) disintesis dengan metode hidrotermal, seperti proses dan prosedurnya yang pernah dilakukan oleh Admi et al., 2024. *Support* MMT K-10 ditimbang 2 g kemudian dimasukkan kedalam 50 mL larutan 0,5 M Cu<sup>2+</sup>. Campuran diaduk dengan kecepatan pengadukan 350 rpm, kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf.

Proses hidrotermal berlangsung pada suhu 90°C selama 12 jam. Selanjutnya, campuran didinginkan, disaring, dan dicuci sebanyak lima kali dengan air destilasi. Sampel katalis dikeringkan pada temperatur ruang (27°C), selanjutnya sampel katalis dimasukkan ke dalam oven untuk proses pengeringan lebih lanjut pada temperatur 80°C selama 12 jam. Sampel katalis MMT K-10/Cu<sup>2+</sup> yang dihasilkan dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 5 jam. Proses sintesis dengan metode hidrotermal dilakukan dengan cara yang sama untuk *support* MMT K-10 yang diaktivasi termal pada temperatur 110°C dan 300°C untuk menghasilkan katalis heterogen MMT K-10 (aktivasi 110°)/Cu<sup>2+</sup> dan MMT K-10 (aktivasi 300°)/Cu<sup>2+</sup>.

### 2.3 Aktivitas Katalitik untuk Proses Transesterifikasi Minyak Jelantah

Transesterifikasi minyak jelantah (*waste cooking oil*) dengan metanol dilakukan menggunakan metoda refluks. Parameter reaksi yang diujikan sebagai berikut: rasio molar metanol : minyak = 10:1, jumlah katalis yang digunakan 3% (b/b), temperatur reaksi 90°C selama 3 jam. Proses diawali dengan cara memasukan metanol dan katalis ke dalam labu leher tiga 250 mL, campuran diaduk hingga temperatur 50°C, selanjutnya ditambahkan 30 mL minyak jelantah (temperatur 50°C). Reaksi berlangsung selama 3 jam pada temperatur 90°C dengan kecepatan pengadukan 450 rpm. Produk hasil reaksi disaring untuk memisahkan katalis heterogen dari campuran produk yang dimasukkan ke dalam corong pisah. Campuran produk didiamkan selama 12 jam hingga terbentuk dua lapisan yakni lapisan atas (*FAME*) dan lapisan bawah (gliserol). Lapisan *FAME* dipanaskan pada temperatur 80°C untuk menguapkan sisa metanol. Selanjutnya, lapisan *FAME* dicuci dengan akuades panas (50°C) (rasio volume 1:1) diaduk selama 5 menit. Lapisan *FAME* dipanaskan pada temperatur 105°C. Produk *FAME* yang dihasilkan dianalisis dengan GC-MS. Rendemen biodisel dihitung dengan Persamaan 1.

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Massa FAME (biodisel)} \times \% \text{ FAME dalam sampel}}{\text{Massa minyak}} \times 100\% \quad (1)$$

dimana massa *FAME* (biodisel) dalam g, % *FAME* dalam sampel adalah total % area puncak *FAME*, massa minyak dalam g.S

### 2.4 Karakterisasi Katalis

Komposisi kimia sampel katalis diukur dengan instrumen *X-ray fluorescence (XRF)* PANalytical Epsilon 3. Pola *X-ray diffraction (XRD)* diperoleh dengan menggunakan diffractometer. Anoda Cu – K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) pada 40 kv dan 30 mA. Scan axis : 2 Theta pada rentang 5° -99,99°, *step* 0,02°. Struktur dan ukuran kristal dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X. Ukuran kristal yang terbentuk dapat ditentukan menggunakan Persamaan Scherrer (Cullity and Stock, 2014).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

dimana *D* merupakan diameter kristal, *K* adalah faktor bentuk dari kristal (0,89),  $\beta$  adalah lebar puncak saat intensitas setengah maksimum (FWHM) dalam radian,  $\theta$  melambangkan sudut difraksi.

## III. HASIL DAN DISKUSI

### 3.1 Analisis X-ray Fluorescence (XRF)

Komposisi unsur sampel katalis dianalisis dengan *XRF* dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1. Sampel katalis MMT K-10 (*support*) mengandung silikon (Si), aluminium (Al), besi (Fe), kalium (K), dan kalsium (Ca). Setelah modifikasi melalui proses pertukaran kation Cu<sup>2+</sup> dengan kation terhidrasi K<sup>+</sup> dan Ca<sup>2+</sup> yang berada di antarlapis MMT K-10, sampel katalis mengandung *modifier* Cu<sup>2+</sup>. Persentase berat yang lebih tinggi dari unsur Cu dibandingkan dengan unsur Ca dan K menunjukkan keberhasilan sintesis Cu<sup>2+</sup>-*exchanged cation MMT K-10* yang mengandung *modifier* Cu (Admi *et al.*, 2024; Olutoye *et al.*, 2016). *Site* Cu<sup>2+</sup> berperan penting dalam meningkatkan aktivitas katalitik reaksi transesterifikasi (pada parameter reaksi yang diaplikasikan), dimana terjadi peningkatan rendemen yakni 9,74% *FAME* untuk kinerja sampel katalis MMT K-10 sebelum dimodifikasi menjadi 10,36% *FAME* untuk kinerja katalis MMT K-10 yang mengandung *modifier* Cu (MMT K-10/Cu<sup>2+</sup>). *Modifier* Cu dalam sampel katalis MMT K-10 (aktivasi 110°C)/Cu<sup>2+</sup> menghasilkan rendemen 10,41% *FAME* dan terjadi peningkatan rendemen untuk kinerja sampel katalis MMT K-10 (aktivasi 300°C)/Cu<sup>2+</sup> menjadi 12,10% *FAME*.

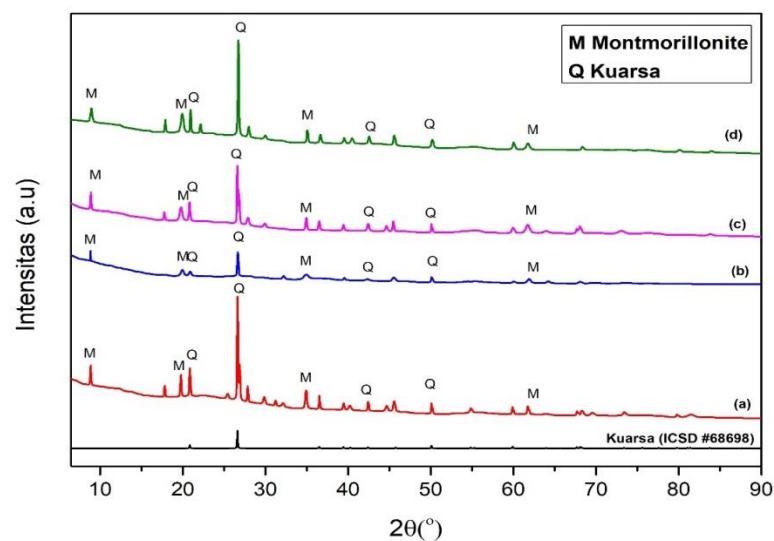
Konversi dan selektivitas tergantung pada kandungan *modifier*, juga sifat dan komposisi *support* MMT K-10 (Valand *et al.*, 2016).

**Tabel 1** Komposisi MMT K-10 sebelum dan sesudah proses pertukaran kation (*cation exchange*)

Unsur (%)	MMT K-10	MMT K-10/Cu <sup>2+</sup>	MMT K-10 (aktivasi 110°C)/Cu <sup>2+</sup>	MMT K-10 (aktivasi 300°C)/Cu <sup>2+</sup>
Si	65,15	44,519	60,309	66,25
Al	9,831	9,138	9,23	9,868
Fe	9,675	14,057	8,072	6,471
K	6,32	9,213	5,392	5,487
Cu	-	14,046	10,046	4,482
Ca	2,439	1,792	1,228	1,44
Mn	0,03	0,034	0,018	0,017
<b>Rasio mol Si/Al</b>	6,36:1	4,68:1	6,21:1	6,45:1

### 3.2 Struktur Kristal Katalis

Struktur kristal MMT K-10 sebelum dan sesudah dimodifikasi dengan Cu diverifikasi melalui *X-ray Diffraction (XRD)*. Pola *XRD* terhadap katalis sebelum dimodifikasi dan sesudah dimodifikasi dievaluasi dengan cara mengukur puncak refleksi *basal*  $d_{(001)}$  seperti yang disajikan pada Gambar 1. Pola difraktogram mengungkapkan bahwa sampel MMT K-10 yang dimodifikasi memiliki karakteristik struktur yang hampir identik dengan MMT K-10 yang tidak dimodifikasi.



Gambar 1 Difraktogram (a) MMT K-10, (b) MMT K-10/Cu<sup>2+</sup>, (c) MMT K-10 (aktivasi 110 °C)/Cu<sup>2+</sup>, (d) MMT K-10 (aktivasi 300°C)/Cu<sup>2+</sup>

*Support* MMT K-10 yang tidak diaktivasi termal dan yang diaktivasi termal pada temperatur 110°C dan 300°C di *loading modifier* Cu: MMT K-10/Cu<sup>2+</sup>, MMT K-10 (aktivasi 110°C)/Cu<sup>2+</sup>, dan MMT K-10 (aktivasi 300°C)/Cu<sup>2+</sup> memperlihatkan sedikit penurunan nilai *basal spacing*  $d_{(001)}$ . Semua pola difraktogram katalis juga memperlihatkan pergeseran nilai sudut difraksi pada puncak  $2\theta$  yang tidak signifikan. Semua sampel memiliki nilai  $d_{(001)} \approx 9,9\text{\AA}$  dan puncak  $2\theta \approx 8,86^\circ$ . Hal ini mengungkapkan *Cu<sup>2+</sup>-exchanged cation MMT K-10* yang terjadi di antarlapis MMT K-10 memiliki karakteristik struktur 2:1 (TOT) yang tahan dan tidak mengalami kerusakan selama proses pertukaran kation (*cation exchange*) (Dharne *et al.*, 2011; Harun *et al.*, 2018; Admi *et al.*, 2024). Refleksi non *basal* untuk MMT K-10 ditunjukkan pada  $2\theta = 19,76^\circ$ ,  $34,9^\circ$ , dan  $61,73^\circ$ . Refleksi yang lain pada  $2\theta = 20,84^\circ$ ,  $26,62^\circ$ ,  $44,64^\circ$ , dan  $50,10^\circ$  menunjukkan adanya impuritas kuarsa (ICSD 68698).

### 3.3 Uji Aktivitas Katalitik

Pengaruh aktivasi termal terhadap *support MMT K-10* yang di *loading* dengan *modifier Cu* diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah (*WCO*) dengan metanol untuk

produksi *FAME* (biodisel). Kondisi reaksi (parameter-parameter reaksi ini belum dioptimasi untuk mendapatkan % rendemen maksimum) yang diaplikasikan untuk uji pendahuluan aktivitas katalitik yakni: jumlah katalis 3% (b/b), rasio molar minyak : metanol = 1:10, dan temperatur reaksi 90°C selama 3 jam dengan metode refluks (Admi *et al.*, 2024). Aktivitas katalitik sampel katalis MMT K-10 (aktivasi 110°C)/Cu<sup>2+</sup> menghasilkan rendemen 10,41% *FAME* sedangkan MMT K-10 (aktivasi 300°C)/Cu<sup>2+</sup> memberikan rendemen 12,01% *FAME*. Hasil tersebut menunjukkan bahwa aktivasi termal terhadap *support* MMT K-10 meningkatkan aktivitas katalitik material katalis heterogen (Munir *et al.*, 2021), jika dibandingkan dengan katalis MMT K-10/Cu<sup>2+</sup> yang menghasilkan rendemen 10,36% *FAME*. Aktivasi termal terhadap *support* MMT K-10 mengakibatkan ukuran kristal katalis yang di *loading modifier* Cu menjadi lebih kecil, seperti yang dilihat pada Tabel 2.

**Tabel 2** Ukuran kristal rata-rata katalis diperoleh melalui karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X

Sampel	Ukuran Kristal Rata-rata (nm)
MMT K-10	55
MMT K-10/Cu <sup>2+</sup>	44
MMT K-10 (aktivasi 110°C)/Cu <sup>2+</sup>	43
MMT K-10 (aktivasi 300°C)/Cu <sup>2+</sup>	40

Aktivasi termal dan modifikasi dengan Cu pada MMT K-10 menimbulkan *gradient* rasio Si/Al yang mempengaruhi *inhomogeneous structure* dari kristalit (Herrmann *et al.*, 1987) sehingga ukuran kristal mengalami penurunan. Katalis dengan ukuran kristal kecil memiliki luas permukaan eksternal yang lebih besar dan situs aktif yang lebih banyak. Selain itu, jalur difusi *intra-crystalline* yang singkat dari molekul reaktan mengakibatkan aktivitas katalitik menjadi tinggi (Herrmann *et al.*, 1987; dan Mohammadparast *et al.*, 2015).

#### IV. KESIMPULAN

Studi ini menunjukkan bahwa perlakuan aktivasi termal terhadap MMT K-10 sebagai *support* untuk *modifier* Cu dalam menghasilkan katalis heterogen yang disintesis melalui metode hidrotermal berdampak pada pereduksian ukuran kristal. Ukuran kristal katalis merupakan salah satu faktor yang penting dalam kinerja katalis yang berkontribusi pada peningkatan kemampuan konversi minyak jelantah (*WCO*) untuk produksi *FAME* (biodisel) melalui reaksi transesterifikasi pada kondisi reaksi yang diaplikasikan.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, A. Z., Wibowo, T. Y., & Zakaria, R. (2011). Effect of tetramethyl ammonium hydroxide on the activity of LiOH-intercalated montmorillonite catalyst in the transesterification of methyl laurate with glycerol. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.078>
- Admi, A., Khoiriah, D. K., & Syukri, S. (2024). Montmorillonit K-10 yang Dimodifikasi Ni<sup>2+</sup>: Sifat Struktur dan Aktivitas Katalitik. *Jurnal Fisika Unand*, 13(3), 439–444. <https://doi.org/10.25077/jfu.13.3.439-444.2024>
- Almadani, E. A., Harun, F. W., Radzi, S. M., & Muhamad, S. K. (2018). Cu<sup>2+</sup> montmorillonite K10 clay catalyst as a green catalyst for production of stearic acid methyl ester: Optimization using response surface methodology (RSM). *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 13(1), 187–195. <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.1.1397.187-195>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., & Sulaiman, N. M. N. (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3456–3470. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.004>
- B. Freedman, E.H. Pryde, T. L. M. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal American Oil Chemists*, 61, 1638–1643. <https://doi.org/10.1145/3017680.3017802>
- Berman, P., Nizri, S., & Wiesman, Z. (2011). Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 2861–2866. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.024>

- Berrios, M., Martín, M. A., Chica, A. F., & Martín, A. (2010). Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal*, *160*(2), 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.050>
- Bet-Moushoul, E., Farhadi, K., Mansourpanah, Y., Nikbakht, A. M., Molaei, R., & Forough, M. (2016). Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. *Fuel*, *164*(October), 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.067>
- Dharne, S., & Bokade, V. V. (2011). Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. *Journal of Natural Gas Chemistry*, *20*(1), 18–24. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60147-8](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60147-8)
- Encinar, J. M., Sánchez, N., Martínez, G., & García, L. (2011). Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, *102*(23), 10907–10914. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.068>
- Ghiaci, M., Aghabarari, B., & Gil, A. (2011). Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts. *Fuel*, *90*(11), 3382–3389. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.008>
- Harun, F. W., Jihadi, N. I. M., Ramli, S., Hassan, N. R. A., & Zubir, N. A. M. (2018). Esterification of oleic acid with alcohols over Cu-MMT K10 and Fe-MMT K10 as acid catalysts. *AIP Conference Proceedings*.
- Hasni, K., Ilham, Z., Dharma, S., & Varman, M. (2017). Optimization of biodiesel production from *Brucea javanica* seeds oil as novel non-edible feedstock using response surface methodology. *Energy Conversion and Management*, *149*, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.037>
- Herrmann, C., Haas, J., & Fetting, F. (1987). Effect of the crystal size on the activity of ZSM-5 catalysts in various reactions. *Applied Catalysis*, *35*(2), 299–310. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82868-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82868-7)
- L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification e a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 248–268.
- Ma, F., Clements, L. D., & Hanna, M. A. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Trans*, 1261–1264.
- Mohadesi, M., Aghel, B., Maleki, M., & Ansari, A. (2019). Production of biodiesel from waste cooking oil using a homogeneous catalyst: Study of semi-industrial pilot of microreactor. *Renewable Energy*, *136*, 677–682. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.039>
- Mohammadparast, F., Halladj, R., & Askari, S. (2015). The Crystal Size Effect of Nano-Sized ZSM-5 in the Catalytic Performance of Petrochemical Processes: A Review. *Chemical Engineering Communications*, *202*(4), 542–556. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.952815>
- Munir, M., Ahmad, M., Saeed, M., Waseem, A., Rehan, M., Nizami, A. S., Zafar, M., Arshad, M., & Sultana, S. (2019). Sustainable production of bioenergy from novel non-edible seed oil (*Prunus cerasoides*) using bimetallic impregnated montmorillonite clay catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *109*(March), 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.029>
- Olutoye, M. A., & Hameed, B. H. (2013). A highly active clay-based catalyst for the synthesis of fatty acid methyl ester from waste cooking palm oil. *Applied Catalysis A: General*, *450*, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.049>
- Olutoye, M. A., Wong, S. W., Chin, L. H., Amani, H., Asif, M., & Hameed, B. H. (2016). Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium-modified montmorillonite K10 catalyst. *Renewable Energy*, *86*, 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.016>
- Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., De Pereira, P. A. P., & De Andrade, J. B. (2005). Biodiesel: An overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *16*(6 B), 1313–1330. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>
- Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Ismadji, S., & Maukar, A. L. (2011). KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. *Applied Clay Science*, *53*(2), 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.018>
- Suganya, T., Varman, M., Masjuki, H. H., & Renganathan, S. (2016). Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery

- approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 909–941. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.026>
- Valand, J., Mahomed, A. S., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2016). The influence of Montmorillonite K10 as a support in the nickel catalyzed hydrogenation of octanal. *Journal of Porous Materials*, 23(1), 175–183. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0068-9>
- Yahya, S., Razali, F. H., & Harun, F. W. (2019). Physicochemical Properties of Refined Palm Cooking Oil and Used Palm Cooking Oil. *Materials Today: Proceedings*, 19, 1166–1172. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.010>
- Yan, S., Dimaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2010). Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Topics in Catalysis*, 53(11–12), 721–736. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9460-5>