

Natural Clay yang Dimodifikasi Nikel dan Aplikasi Katalitik Untuk Produksi FAME: Efek Support dan Prekursor Nikel

Admi, Mega Mustika, 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: 5 Maret 2025
Direvisi: 7 April 2025
Diterima: 9 Mei 2025

Kata kunci:

CPO
Natural Clay
Prekursor Nikel
Supported Nickel Catalyst
Support Clay
Transesterifikasi

Keywords:

CPO
Natural Clay
Nickel Precursor
Supported Nickel Catalyst
Clay Support
Transesterification

Penulis Korespondensi:

Syukri
Email:
syukridarajat@sci.unand.ac.id

ABSTRAK

Studi ini dilakukan untuk menyelidiki penggunaan *clay* yang dimodifikasi nikel sebagai katalis heterogen untuk produksi *fatty acid methyl ester* (FAME) dari *crude palm oil* (CPO). Katalis heterogen dipreparasi melalui Ni^{2+} -exchanged cation pada *support clay* dibawah kondisi yang terkontrol. Hasil analisis *X-ray Fluorescence* (XRF) menunjukkan bahwa Ni^{2+} -exchanged cation berhasil memodifikasi *support clay*. Hasil analisis *X-ray Diffraction* (XRD) mengkonfirmasi bahwa *support clay* berbasis mineral kaolinit. Efek *support clay* (*h-clay* dan *c/h-clay*) serta efek prekursor nikel (nikel sulfat dan nikel nitrat) dari katalis heterogen diuji kinerja katalitiknya pada reaksi transesterifikasi CPO. Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa proses transesterifikasi pada kondisi reaksi yang diaplikasikan yakni : rasio mol minyak : metanol = 1 : 6, suhu reaksi 85°C, rasio mol katalis : metanol = 1 : 10, dan waktu reaksi 4 jam, dihasilkan rendemen 51,19% FAME, 1,9% FAME, 4,74% FAME, dan 47,8% FAME oleh kinerja katalitik *h-clay*, *c/h-clay*, *h-clay*/Ni-Sulfat, dan *h-clay*/Ni-Nitrat. *Support h-clay* yang dimodifikasi Ni^{2+} -exchanged cation dari prekursor nikel nitrat menunjukkan aktivitas katalitik relatif lebih tinggi dibandingkan prekursor nikel sulfat.

This study was conducted to investigate the use of nickel modified clay as heterogeneous catalyst for the production of fatty acid methyl ester (FAME) from crude palm oil (CPO). The catalyst was prepared by Ni^{2+} -exchanged cation supported on clay under controlled conditions. The results of X-ray Fluorescence analysis (XRF) indicated that Ni^{2+} -exchanged cation modified on support of clay. The results of X-ray Diffraction (XRD) analysis confirmed that support of clay with characteristic of kaolinite mineral. Effect of supports of clay (*h-clay* and *c/h-clay*) and effect of nickel precursors (nickel sulfate and nickel nitrate) on the catalytic performance of heterogeneous catalysts in the transesterification reaction of CPO were investigated. The obtained data showed that transesterification processes at oil/methanol ratio of 1 : 6, reaction temperature of 85 °C, catalyst/methanol ratio of 1 : 10, and reaction time of 4 h produced yield of 51.19% FAME, 1.9% FAME, 4.74% FAME, and 47.8% FAME for catalytic performance of *h-clay*, *c/h-clay*, *h-clay*/Ni-Sulfate and *h-clay*/Ni-Nitrate, respectively. Ni^{2+} -exchanged cation supported on *h-clay* prepared using two different precursors, nickel nitrate indicating higher catalytic activity than nickel sulfate.

Copyright © 2025 Author(s). All rights reserved

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan energi yang terus meningkat dan penipisan (*depletion*) bahan bakar fosil yang harus diantisipasi, memicu riset bahan bakar alternatif yang terbarukan. Menjelang 2050, kebutuhan energi dunia akan meningkat mencapai 50% (Nalley & LaRose, 2021). Energi terbarukan memegang peranan penting untuk mengatasi perubahan iklim dan energy security issues. Biodiesel merupakan satu dari sumber alternatif dari *bioenergy* terbarukan yang terbaik dan cukup *proficient* untuk menggantikan *petrodiesel* (Munir et al., 2021). *Edible oil* (canola, kelapa, jarak, jagung, *mustard*, *palm oil*, kacang tanah, *rapeseed*, kacang kedelai, bunga matahari, dan lain-lain) merupakan *biofuel* generasi pertama yang digunakan sebagai bahan baku untuk mensintesis biodiesel (Ziolkowska, 2019; Munir et al., 2021). *Biofuel* generasi kedua menggunakan sumber *non-edible oil* (Malode et al., 2022) dan generasi ketiga menggunakan biomassa dan alga sebagai bahan baku (Powar et al., 2022; Maliha and Abu-Hijleh, 2023).

Metode yang paling umum untuk sintesis biodiesel adalah transesterifikasi dari trigliserida yang berasal dari (*edible oil*, *non-edible oil*, dan *waste oil*) dengan adanya katalis (homogen, heterogen, dan enzim) untuk menghasilkan *fatty acid methyl ester* (FAME dan gliserol) (Liu et al., 2011). *Problem* serius yang timbul oleh pemakaian katalis homogen terutama dalam pemurnian produk dan *sludge generation*, hal ini menjadikan fokus riset pada aplikasi katalis heterogen untuk produksi biodiesel, terutama katalis padat dengan aktivitas tinggi pada temperatur reaksi yang sedang (Zabeti et al., 2009; Munir et al., 2019). Katalis heterogen digunakan untuk mengeliminasi biaya pada pemakaian katalis homogen dan mereduksi polutan (Chozhavendhan et al., 2020). Beberapa tipe katalis heterogen yang disintesis dan digunakan untuk produksi biodiesel, yakni : campuran oksida logam, oksida alkali dan alkali tanah, oksida logam transisi, *ion-exchange resins*, grup karbon, dan *waste material-based catalysts* (Gardy et al., 2018; Mardhiah et al., 2017; Gardy et al., 2017).

Riset katalis heterogen yang dikembangkan dari sumber alam dengan aktivitas tinggi untuk produksi biodiesel dalam reaksi transesterifikasi memberikan beberapa keuntungan dalam proses secara keseluruhan. Mineral *clay* tersedia berlimpah di alam dan digunakan sebagai katalis dalam sintesis organik. Mineral *clay* sebagai katalis padat secara luas diaplikasikan dalam sintesis biodiesel untuk mencegah dampak penggunaan katalis homogen dalam proses produksi biodiesel. Tipe katalis yang berasal dari natural clay yang dimodifikasi menarik perhatian para peneliti dikarenakan berbiaya rendah dan efektif serta reaktivitas yang tinggi selama reaksi transesterifikasi (Foroutan et al., 2020; Jung et al., 2019; Mohadesi et al., 2022).

Studi ini bertujuan mengeksplorasi *local clay* yang berasal dari Tanah Datar sebagai support katalis heterogen berbasis nikel untuk produksi FAME dalam proses transesterifikasi CPO. Aplikasi katalis heterogen diuji pada reaksi transesterifikasi untuk melihat pengaruh support dan prekursor nikel terhadap rendemen FAME (biodiesel).

II. METODE

2.1 Preparasi Support Katalis

Sampel *clay* dibersihkan beberapa kali menggunakan akuades (*deionized water*) sampai air bilasan menjadi jernih yang memperlihatkan pengotor sudah terbuang dan permukaan sampel *clay* sudah bersih, kemudian dibiarkan selama 24 jam. Padatan *clay* disaring dengan menggunakan kertas saring dan dikeringkan pada temperatur 105°C selama 2 jam, kemudian partikel *clay* digerus dengan menggunakan mortar dan diayak dengan ayakan 90 µm. Partikel *clay* hasil ayakan disuspensikan dengan akuades dan disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit. Partikel *clay* dipisahkan dan dipanaskan kembali pada temperatur 105°C selama 2 jam, kemudian digerus kembali dan diayak dengan ayakan 90 µm. Sampel tersebut diberi nama *heated clay* (*h-clay*). *Powder h-clay* (50 g) dikalsinasi di dalam *furnace* pada temperatur 450°C selama 4 jam. *Powder* sampel hasil kalsinasi digerus kembali dan diayak (90 µm) diberi nama *c/h-clay*. Komposisi sampel *h-clay* dan *c/h-clay* ditentukan menggunakan *X-ray Fluorescence* (XRF). Struktur kristal *h-clay* dan *c/h-clay* ditentukan dengan *X-ray Diffraction* (XRD).

2.2 Preparasi Katalis *h-clay*/Ni-Sulfat dan *h-clay*/Ni-Nitrat

Fraksi *h-clay* (*support*) disuspensikan di dalam larutan 0,5 M nikel sulfat (perbandingan massa *h/clay* : nikel sulfat = 1 : 10). Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 500 rpm selama 24 jam. Padatan disaring dan dibilas dengan *destilled water* beberapa kali sampai filtrat hasil pembilasan tidak lagi berwarna kehijauan. Padatan dikeringkan pada temperatur 105 °C selama 2 jam

untuk menghilangkan kadar air. Padatan katalis yang dihasilkan digerus (proses *grinding*) dan diayak (90 μm). Sampel katalis yang diperoleh diberi nama *h-clay*/Ni-Sulfat (sebagai *final catalyst*). Katalis ini dikarakterisasi dengan XRF. Preparasi sampel katalis *h-clay*/Ni-Nitrat dilakukan dengan prosedur yang sama.

2.3 Studi Proses Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi *crude palm oil* (CPO) dilakukan dengan metode refluks. Kondisi parameter reaksi yang diaplikasikan adalah sebagai berikut : rasio mol CPO : metanol = 1:6, rasio mol katalis : metanol 1 : 10, dan temperatur reaksi 85 °C selama 4 jam.

Katalis dan metanol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang bervolume 250 mL. Campuran di aduk selama 30 menit pada temperatur 50 °C. Kemudian, sampel CPO (50 mL) dimasukkan ke dalam labu dan reaksi transesterifikasi berlangsung pada temperatur 85 °C selama 4 jam dengan kecepatan pengadukan 800 rpm. Setelah reaksi selesai, campuran produk didinginkan dan disentrifus untuk memisahkan katalis. Campuran produk dimasukkan ke dalam corong pisah dan dibiarkan selama 24 jam sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan atas mengandung FAME sedangkan lapisan bawah mengandung gliserol. Lapisan FAME (biodisel) dicuci dengan *distilled water* panas (50 °C) dengan volume 1:1 dan dikocok selama 5 menit. Campuran didiamkan sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan biodisel dipanaskan sampai tidak mengandung air. Produk biodisel dianalisis dengan GC-MS. % Rendemen biodisel dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Rendemen(\%)} = \frac{\text{Berat(biodisel)} \times \text{FAME}}{\text{BeratCPO}} \times 100\%$$

Dimana Berat (biodisel) adalah massa biodisel dalam g, % FAME adalah total % area puncak FAME, berat CPO adalah massa CPO dalam g.

2.4 Karakterisasi Katalis

Komposisi kimia sampel katalis diukur dengan instrumen *X-ray Fluorescence* (XRF) PAN analytical Epsilon 3. Pola *X-ray Diffraction* (XRD) diperoleh dengan menggunakan diffractometer. Anoda Cu – K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) pada 40 kv dan 30 mA. Scan axis : 2 Theta pada rentang 5° -99,99°, step 0,02°.

III. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Analisis Kimia dengan X-ray Fluorescence

Komposisi kimia sampel dari hasil analisis XRF memperlihatkan bahwa *h-clay* dan *c/h-clay* mengandung Si dan Al dalam jumlah yang tinggi yakni : 80,1 wt% Si (*h-clay*) dan 79,7 wt% Si (*c/h-clay*) serta 17,5 wt% Al (*h-clay*) dan 18 wt% Al (*c/h-clay*). *Natural clay* mengandung persen Si yang tinggi dikarenakan adanya kuarsa (karakterisasi XRD). Elemen yang lain sebagai *impurities* berada dalam jumlah yang minor, seperti Na, Ti, K dan Ca yang terkandung dalam *h-clay* mengalami reduksi persen komposisi setelah *h-clay* dikalsinasi (*thermal treatment*) pada 450 °C (*c/h-clay*) tapi Fe dan Mg mengalami sedikit kenaikan persen komposisi. Hal yang menarik ternyata *natural clay* (Tanah Datar) mengandung 0,0011 wt% Ni pada sampel *h-clay* dan *c/h-clay*.

Hasil uji aktivitas katalitik pada reaksi transesterifikasi menunjukkan bahwa *h-clay* menghasilkan rendemen 51,19 % FAME sedangkan *c/h-clay* hanya menghasilkan rendemen 1,9 % FAME. Selanjutnya, preparasi katalis heterogen menggunakan sampel *h-clay* sebagai *support* untuk menghasilkan *final catalyst*. Support *h-clay* yang dimodifikasi Ni²⁺- *exchanged cation* (dengan senyawa prekursor yang berbeda yakni : nikel sulfat dan nikel nitrat) untuk preparasi *h-clay*/Ni-Sulfat dan *h-clay*/Ni-Nitrat sebagai *final catalyst*.

Komposisi kimia *final catalyst* mengandung persen Si dan Al yang lebih rendah dari *h-clay* yakni 35,414 wt% Si dan 7,891 wt% Al dalam *h-clay*/Ni-Sulfat sedangkan 63,21 wt% Si dan 16,046 wt% Al dalam *h-clay*/Ni-Nitrat. Keberhasilan Ni²⁺- *exchanged cation* pada support *h-clay* ditunjukkan oleh meningkatnya jumlah Ni yakni 4,038 wt% Ni untuk katalis *h-clay*/Ni-Sulfat dan 3,357 wt% Ni untuk katalis *h-clay*/Ni-Nitrat.

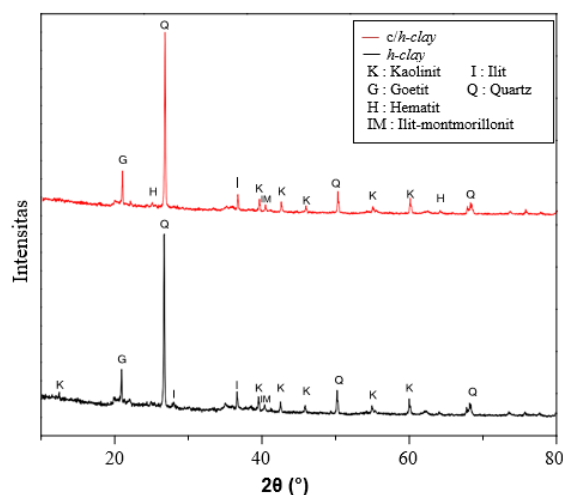
Katalis heterogen yang dihasilkan mengandung *impurities* Ti, K, Ca, Fe dan Mg dengan jumlah yang meningkat signifikan. Hal yang berbeda terjadi pada *impurities* Na, dimana terjadi pereduksian yang besar dari 1,83 wt% Na dalam *h-clay* menjadi 0,198 wt% Na dalam *h-clay*/Ni-Nitrat.

Tabel 1 Jumlah komposisi *element* dalam sampel *h-clay*, *c/h-clay*, *h-clay*/Ni-Sulfat dan *h-clay*/Ni-Nitrat

Sampel	<i>h-clay</i>	<i>c/h-clay</i>	<i>h-clay</i> /Ni- Sulfat	<i>h-clay</i> /Ni- Nitrat
<i>Element</i>	wt %	wt %	wt %	wt %
Si	80,1	79,7	35,414	63,21
Al	17,5	18	7,891	16,046
Na	1,88	1,83	1,365	0,198
Ti	0,19	0,168	1,552	1,081
K	0,171	0,158	3,734	1,226
Ca	0,0777	0,0688	1,015	0,4
Fe	0,0521	0,0659	16,697	10,078
Mg	0,0171	0,0182	28,293	4,405
Ni	0,0011	0,0011	4,038	3,357

3.2 Analisis Mineral dengan X-ray Diffraction

Analisis spektra *X-ray Diffraction* (XRD) yang disajikan dalam Gambar 1. memperlihatkan bahwa sampel *clay* terdiri dari kaolinit sebagai mineral utama selain itu juga mengandung mineral ilit serta ilit-montmorillonit. Mineral-mineral lain yakni kuarsa sebagai *impurities* utama, goetit dan hematit.



Gambar 1 Pola XRD *h-clay* dan *c/h-clay*

Diffraktogram dari *powder material* untuk fraksi *h-clay* dan *c/h-clay* memperlihatkan bahwa kalsinasi (*thermal treatment*) fraksi *h-clay* pada 450°C tidak cukup untuk mentransformasi kaolinit menjadi metakaolinit (*amorphous disordered aluminosilicate*) (Elimbi *et al.*, 2011). Hal ini dibuktikan oleh diffraktogram fraksi sampel *h-clay* dan *c/h-clay* memperlihatkan puncak karakteristik mineral kaolinit (K) pada sudut 2θ : 12,44° ; 39,70° ; 42,67° ; 45,84° ; 54,93° ; dan 60,00° (Standar ICDD : 00-001-0527). Puncak mineral ilit (I) muncul pada sudut 2θ : 28,05° dan 36,53° (Standar ICDD : 00-002-0056) sedangkan puncak mineral ilit-montmorillonit (IM) muncul pada sudut 2θ : 40,39° (Standar ICDD : 00-007-0330). *X-ray diffraktogram* juga menunjukkan puncak karakteristik mineral kuarsa (Q) pada sudut 2θ : 26,81° ; 50,07° ; dan 68,26° (Standar ICDD : 01-078-2315). Selain itu puncak mineral goetit (G) pada sudut 2θ : 20,90° (Standar ICDD : 01-073-6522) dan mineral hematit (H) pada sudut 2θ : 24,90° dan 64,05° (Standar ICDD : 01-073-3825).

Hasil analisis XRD mengungkapkan bahwa *natural Clay* Tanah Datar mengandung mineral kaolinit dan tahan (*retain*) pada proses kalsinasi 450 °C.

3.3 Studi Uji Aktivitas Katalitik pada Prose Transesterifikasi

Studi efek *support* dan senyawa prekursor yang berbeda yakni nikel sulfat dan nikel nitrat terhadap aktivitas katalitik relatif katalis diuji pada proses reaksi transesterifikasi. Transesterifikasi *crude palm oil* (CPO) untuk menghasilkan *fatty acid methyl ester* (FAME) diuji pada kondisi reaksi yang diaplikasikan yakni : rasio mol minyak : metanol = 1 : 6, temperatur reaksi 85 °C, rasio mol katalis : metanol = 1 : 10, dan waktu reaksi 4 jam serta kecepatan pengadukan 800 rpm.

Kinerja katalitik sampel *h-clay* mampu mengkonversi CPO menghasilkan rendemen 51,19% FAME sedangkan sampel *c/h-clay* hanya menghasilkan rendemen 1,9% FAME. Proses preparasi

support, sampel *h-clay* mengalami aktivasi mekanik melalui dua tahap proses *grinding* sedangkan sampel *c/h-clay* mengalami tiga tahap proses *grinding (mechanical treatment)*. Sampel *c/h-clay* mengalami *excess grinding* menyebabkan delaminasi partikel kaolinit dan agglomerasi dari *delaminated particles* sehingga terbentuk *huge spheroidal particles*. Hal ini berdampak pada menurunnya luas permukaan dan volume pori (Alaba, *et al.*, 2015), sehingga kinerja katalitik sampel *c/h-clay* menurun drastis pada proses transesterifikasi.

Senyawa prekursor yang digunakan untuk preparasi katalis memegang peranan yang penting dalam sifat katalitik (Deraz, *et al.*, 2009). Ni^{2+} - *exchanged cation* dari prekursor nikel yang berbeda (nikel sulfat dan nikel nitrat) pada *support h-clay* menghasilkan *final catalyst h-clay/Ni-Sulfat* dan *h-clay/Ni-Nitrat* dengan kinerja katalitik yang berbeda. Material katalis heterogen *h-clay/Ni-Sulfat* hanya mampu menghasilkan rendemen 4,74% *FAME* sedangkan *h-clay/Ni-Nitrat* menghasilkan 47,8% *FAME* dalam proses transesterifikasi. *Problem* aplikasi dalam proses transesterifikasi ini, akibat dari efek rasio Ni/Al katalis. Katalis *h-clay/Ni-Sulfat* memiliki rasio Ni/Al yang lebih besar dari pada katalis *h-clay/Ni-Nitrat*. Rasio $\text{Ni/Al} = 0,235$ untuk katalis *h-clay/Ni-Sulfat* sedangkan rasio $\text{Ni/Al} = 0,096$ untuk katalis *h-clay/Ni-Nitrat*. Efek rasio Ni/Al yang lebih besar mengakibatkan agglomerasi partikel katalis sehingga mereduksi luas permukaan katalis (Gil-Calvo, *et al.*, 2017; Heydari, *et al.*, 2020). Faktor ini mengakibatkan penurunan kinerja katalitik material katalis *h-clay/Ni-sulfat* dalam menghasilkan *FAME*.

Support h-clay memiliki aktivitas katalitik relatif lebih tinggi dibandingkan katalis heterogen *h-clay/Ni-Nitrat (final catalyst)*. Kinerja katalitik dalam proses transesterifikasi, material *support h-clay* menghasilkan rendemen 51,19% *FAME* tapi material katalis heterogen *h-clay/Ni-Nitrat* menghasilkan rendemen 47,8% *FAME*.

Penurunan rendemen *FAME* yang dihasilkan oleh kinerja katalis heterogen akibat dari katalis *h-clay/Ni-Nitrat* mengalami deaktivasi. Salah satu faktor penyebab deaktivasi katalis adalah interaksi antara *metal-support* karena spesies *Ni-Nitrat* memperlihatkan interaksi yang lemah terhadap *support* (Kim, *et al.*, 2006).

Support h-clay berbasis mineral kaolinit yang memiliki kemampuan *cation exchange capacity (CEC)* yang lebih rendah dari montmorillonit (Bhattacharyy & Gupta, 2008). Faktor ini mereduksi kestabilan Ni^{2+} -*exchanged cation* pada *support* kaolinit sehingga terjadi proses *leaching*. Proses *leaching* spesies *Ni* menurunkan aktivitas relatif dan selektifitas katalis *h-clay/Ni-Nitrat* pada proses transesterifikasi sehingga mereduksi rendemen % *FAME*.

IV. KESIMPULAN

Studi ini mengeksplorasi *natural clay* yang digunakan sebagai *support* yang dimodifikasi dengan nikel dari prekursor yang berbeda untuk membentuk material katalis heterogen. Hasil uji aktivitas katalitik material *support clay* yang berbasis mineral kaolinit dan katalis heterogen *h-clay/Ni-Sulfat* dan *h-clay/Ni-Nitrat* pada proses transesterifikasi *CPO* menunjukkan aktivitas katalitik relatif yang berbeda dalam menghasilkan rendemen *FAME*. *Support h-clay* memiliki kinerja katalitik yang lebih tinggi dengan rendemen 51,19% *FAME* dibandingkan *support c/h-clay* yang mengalami proses *excess grinding* hanya menghasilkan 1,9% *FAME*. Ni^{2+} - *exchanged cation supported h-clay* yang dipreparasi menggunakan prekursor nikel nitrat (*h-clay/Ni-Nitrat*) dan prekursor nikel sulfat (*h-clay/Ni-Sulfat*) menunjukkan kemampuan konversi katalitik *CPO* yang berbeda. Efek rasio $\text{Ni/Al} = 0,235$ yang lebih besar untuk katalis *h-clay/Ni-Sulfat* berdampak pada pereduksian konversi katalitik *CPO* dengan hanya menghasilkan rendemen 4,74% *FAME* dibandingkan rasio $\text{Ni/Al} = 0,096$ untuk katalis *h-clay/Ni-Nitrat* dengan rendemen 47,8% *FAME*. *Support h-clay* lebih aktif sebagai katalis transesterifikasi dibandingkan material katalis heteroge *h-clay/Ni-Nitrat*. Efek deaktivasi yang dialami katalis *h-clay/Ni-Nitrat* berdampak pada pereduksian rendemen *FAME* yakni 47,8% *FAME* yang lebih rendah dibandingkan kinerja *support* dengan 51,19% *FAME*.

DAFTAR PUSTAKA

- Alaba., Sani., Daud. (2015). Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. *RSC Advances*, 5(122), 101127–101147. <https://doi.org/10.1039/c5ra18884a>
- Bhattacharyya & Gupta. (2008). Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 136(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005>

- Deraz., Selim., Ramadan. (2009). Processing and properties of nanocrystalline Ni and NiO catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.021>
- Elimbi., Tchakoute., Njopwouo. (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2805–2812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>
- Foroutan., Mohammadi., Esmaeili., Mirzaee Bektashi., Tamjidi. (2020). Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst. *Waste Management*, 105, 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.032>
- Gardy., Hassanpour., Lai., Ahmed., Rehan. (2017). Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO₂ nano-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 297–310. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.080>
- Gardy., Osatiashtiani., Céspedes., Hassanpour., Lai., Lee., Wilson., Rehan. (2018). A magnetically separable SO₄/Fe-Al-TiO₂ solid acid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234(2010), 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.046>
- Gil-Calvo., Jiménez-González., de Rivas., Gutiérrez-Ortiz., López-Fonseca. (2017). Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl₂O₄ spinel-based catalysts for partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>
- Heydari., Ahmadpour., Nayebezhadeh., Saghatoleslami., Azmoon. (2020). Fabrication of sulfated spinel nickel aluminate for biofuel production: influence of Ni/Al ratio on its activity. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 10(6), 1981–1995. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01311-3>
- Jung., Oh., Park., Lee., Kwon. (2019). Biodiesel synthesis from fish waste via thermally-induced transesterification using clay as porous material. *Journal of Hazardous Materials*, 371(February), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.109>
- Kim., Kim., Joo., Kim., Song., Yi. (2006). Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256(1–2), 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.061>
- Liu., Li., Sun., Zhu., Meng., Guo., Xiao. (2011). Transesterification to biodiesel with superhydrophobic porous solid base catalysts. *ChemSusChem*, 4(8), 1059–1062. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100166>
- Maliha., & Abu-Hijleh. (2023). A review on the current status and post-pandemic prospects of third-generation biofuels. In *Energy Systems* (Vol. 14, Issue 4). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s12667-022-00514-7>
- Malode., Gaddi., Kamble., Nalwad., Muddapur., Shetti. (2022). Recent evolutionary trends in the production of biofuels. *Materials Science for Energy Technologies*, 5, 262–277. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.04.001>
- Mardhiah., Ong., Masjuki., Lim., Lee. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225–1236. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- Mohadesi., Aghel., Gouran., Razmehgir. (2022). Transesterification of waste cooking oil using Clay/CaO as a solid base catalyst. *Energy*, 242, 122536. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122536>
- Munir., Ahmad., Rehan., Saeed., Lam., Nizami., Waseem., Sultana., Zafar. (2021). Production of high quality biodiesel from novel non-edible *Raphanus raphanistrum* L. seed oil using copper modified montmorillonite clay catalyst. *Environmental Research*, 193(October 2020), 110398. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110398>
- Munir., Ahmad., Saeed., Waseem., Nizami., Sultana., Zafar., Rehan., Srinivasan., Ali. M., Ali. M. I. (2021). Biodiesel production from novel non-edible caper (*Capparis spinosa* L.) seeds oil employing Cu–Ni doped ZrO₂ catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138(March 2020), 110558. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110558>
- Munir., Ahmad., Saeed., Waseem., Rehan., Nizami., Zafar., Arshad., Sultana. (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>
- Nalley & LaRose. (2021). IEO2021 Highlights. *Energy Information Administration*, 2021, 21.
- Powar., Singh., Siva Ramakrishna., Patel., Mohan., Sakharwade., Choubey., Kumar., Sharma. (2022). Algae: A potential feedstock for third generation biofuel. *Materials Today: Proceedings*, 63, A27–A33. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.161>
- Ziolkowska. (2019). Biofuels technologies: An overview of feedstocks, processes, and technologies. In *Biofuels for a More Sustainable Future: Life Cycle Sustainability Assessment and Multi-Criteria Decision Making*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815581-3.00001-4>