

Penggunaan $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fly Ash}$ sebagai Katalis pada Tahap Transesterifikasi Minyak Sawit Off-grade Menjadi Biodiesel

Jhon Fery Marihot Tua S¹, Zuchra Helwani², Edy Saputra²

¹ Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ² Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
jhonferysitinjak@gmail.com

ABSTRACT

Biodiesel production from the vegetable oil using homogenous catalyst has disadvantage in the product separation and negative environmental impact. Biodiesel synthesis from off-grade palm oil using $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fly ash}$ solid base catalyst is good to simplify the separation process and the utilization of fly ash as palm oil mill waste to support the Na_2O basic site. Biodiesel production aims in this study is to see the influence of reaction temperature, molar ratio of methanol and oil and concentration of $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ towards biodiesel yield. The process was conducted through reaction of esterification and followed by transesterification reaction. Processing of the data in this study was conducted by response surface methodology (RSM) using Design Expert 7.0 program which is experimental design determined by central composite design (CCD) which consists of three variables. The highest result of biodiesel yield was 77,33% at 60°C reaction temperature, molar ratio of methanol : oil 8 : 1 and catalyst concentration of $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ 4%-w. Biodiesel characteristics like as density, kinematic viscosity, acid value and flash point has been appropriate by Indonesian biodiesel standard. The most significant process condition affecting the yield of biodiesel was catalyst concentration.

Keywords: *biodiesel, fly ash, off-grade palm oil, solid base catalyst*

1. Pendahuluan

Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi umumnya menggunakan katalis homogen untuk meningkatkan pembentukan produk biodiesel. Pada reaksi esterifikasi katalis yang biasa digunakan adalah asam sulfat (H_2SO_4) dan pada reaksi transesterifikasi digunakan katalis basa (KOH dan NaOH). Penggunaan katalis basa homogen pada reaksi transesterifikasi menunjukkan hasil yang lebih baik akan tetapi katalis basa homogen dapat bereaksi ALB menghasilkan produk samping yang tidak diinginkan yaitu sabun sehingga proses pemisahan lebih sulit [Chai, dkk., 2007]. Dampak lingkungan yang ditimbulkan oleh penggunaan katalis

basa homogen adalah menghasilkan limbah beracun dan berbahaya [Kusuma, dkk., 2011]. Selain itu, katalis homogen tidak dapat digunakan kembali sehingga harus dinetralkan dan dipisahkan sebagai limbah [Helwani, dkk., 2009].

Katalis homogen dapat digantikan dengan katalis heterogen yang lebih ramah lingkungan, stabil pada suhu tinggi dan berpori [Chouhan, dkk., 2011]. Katalis heterogen mudah dipisahkan karena berbentuk padat [Di Serio, dkk., 2007]. Pengembangan pada katalis heterogen dapat menyediakan permukaan aktif yang lebih luas karena memiliki pori sehingga reaktan dapat bereaksi lebih baik [Zabeti, dkk.,

2009]. Beberapa jenis katalis heterogen untuk reaksi transesterifikasi yang telah dikembangkan diantaranya : CaO/*Fly ash*, NaOH/Al₂O₃ dan Na/SiO₂ [Ho, dkk., 2014; Taufiq, dkk., 2011; Kumar, dkk., 2010].

Fly ash yang dihasilkan pabrik *Crude Palm Oil* (CPO) dapat dimanfaatkan sebagai alternatif pengemban karena kaya kandungan Al dan Si [Ho, dkk., 2014]. Sejauh ini *Fly ash* belum dimanfaatkan dengan baik sehingga menjadi limbah yang dapat mencemari lingkungan. Untuk meningkatkan kemampuan katalitik *Fly ash* diperlukan impregnasi senyawa logam sehingga kebiasaannya meningkat. Menurut Martinez dkk (2014), Na₂O (Natrium oksida) merupakan sumber sisi basa yang kuat untuk dimanfaatkan pada reaksi transesterifikasi. Logam alkali Na memiliki kebiasaan yang cukup tinggi sehingga pemanfaatannya sebagai sisi aktif pada sebuah pengemban akan menghasilkan kemampuan katalitik yang lebih baik dibandingkan penggunaan Na sebagai katalis homogen [Benjapornkulaphong, dkk., 2009].

Sawit merupakan salah satu bahan baku pembuatan biodiesel [Hambali, 2007]. Pemanfaatan sawit untuk bahan baku biodiesel terus dikembangkan karena ketersediaannya yang besar di Indonesia. Badan Pusat Statistik mencatat pada tahun 2013 luas perkebunan sawit di Indonesia mencapai 5,6 juta hektare. Tidak semua buah sawit dapat langsung digunakan sebagai bahan baku. Sawit matang (*on grade*) digunakan sebagai sumber CPO untuk pembuatan biodiesel sedangkan sawit *off grade* biasanya dipisahkan pada proses sortasi karena memiliki kadar asam lemak bebas (ALB) yang tinggi. Ketersediaan sawit *off grade* sebuah pabrik CPO sekitar 7 – 10% dari total bahan baku [Arifin, 2009]. Oleh karena itu, penggunaan sawit *off grade* sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dapat mengurangi biaya produksi karena

sawit *off grade* dijual ke pihak lain dengan harga 30 – 40% lebih murah dari harga TBS [Arifin, 2009].

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan yaitu minyak dari sawit *off-grade* yang diperoleh dari hasil ekstraksi, aquades, *fly ash*, NaNO₃.4H₂O, metanol p.a, H₂SO₄ pekat, etanol teknis, asam oksalat, kertas saring, indikator PP dan KOH.

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah ayakan 100 dan 200 mesh, labu leher tiga 500 ml, *magnetic stirrer*, oven, furnace, heating mantel, hot plate, timbangan analitik, reaktor biodiesel, kondenser, *spindle press*, piknometer 10 ml, viskometer Oswald, gelas piala 250 ml, buret, erlenmeyer, pipet tetes, gelas ukur 50 ml, *magnetic stirrer*, hot plate, *Cleveland Flash Point Tester*, statif, GC-MS (Kromatografi Gas-Spektrometer Massa), XRD (*X-Ray Diffraction*).

Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

1. Pembuatan Katalis Na₂O/*Fly Ash*

Tahap pertama adalah *fly ash* diayak dengan ukuran ayakan -100+200 mesh dimana partikel *fly ash* yang diambil merupakan partikel-partikel yang lolos pada pengayak 100 mesh dan tertahan pada pengayak 200 mesh. *Fly ash* dikeringkan pada suhu 105°C untuk menghilangkan kadar air. Selanjutnya *fly ash* dan NaNO₃.4H₂O ditimbang dengan persentase berat 55%-b *fly ash* dan 45%-b NaNO₃.4H₂O. Kemudian NaNO₃.4H₂O dilarutkan dengan aquadest. Kondisi proses dilakukan pada temperatur 80°C selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Kemudian, *fly ash* ditambahkan secara perlahan. Setelah 4 jam, proses dihentikan.

Hasil dari pencampuran ini berupa *slurry*. *Slurry* dikeringkan pada suhu 105°C untuk menghilangkan H₂O dan HNO₃ yang masih bersisa. Setelah itu dilakukan kalsinasi selama 4 jam pada suhu 550°C [Benjapornkulaphong dkk., 2009]. Katalis yang dihasilkan kemudian dianalisa kebasaannya menggunakan indikator Hammet (fenolftalein) [Helwani, dkk, 2016].

2. Reaksi Esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan karena minyak sawit *off-grade* memiliki kadar ALB lebih dari 2 %. Minyak hasil ekstraksi buah sawit *off-grade* ditimbang sebanyak 100 gram dan dimasukkan ke dalam reaktor esterifikasi. Proses dilakukan pada reaktor berpengaduk secara *batch* dan ditempatkan di atas pemanas untuk menjaga suhu reaksi. Setelah suhu reaksi tercapai (60°C), pereaksi metanol dengan rasio mol metanol : minyak = 12:1 dan katalis H₂SO₄ 1%-b ditambahkan. Kondensor dipasang, pengaduk mulai dijalankan dengan kecepatan 400 rpm dan reaksi berlangsung selama 1 jam. Kemudian campuran dipisahkan dalam corong pisah. Lapisan atas berupa katalis H₂SO₄ dan metanol sisa dipisahkan dari lapisan bawah yang akan dilanjutkan ke tahap reaksi transesterifikasi. Sebelum dilanjutkan ketahap transesterifikasi lapisan bawah ini diperiksa kadar ALB-nya [Budiawan dkk., 2013].

3. Reaksi Transesterifikasi

Proses transesterifikasi dilakukan untuk mendapatkan biodiesel dengan mengkonversi trigliserida yang terdapat di dalam minyak sawit *off-grade*. Lapisan bawah pada pemisahan produk hasil reaksi esterifikasi dimasukkan ke dalam reaktor transesterifikasi sebanyak 100 ml, kemudian dipanaskan hingga mencapai suhu reaksi. Setelah suhu reaksi yang telah ditentukan tercapai, tambahkan pereaksi metanol dan

katalis Na₂O/*Fly Ash*. Kondensor dipasang dan pengaduk mulai dijalankan pada kecepatan pengadukan 400 rpm. Setelah reaksi berlangsung selama 3 jam, kemudian campuran didinginkan dan disaring dengan kertas saring *wathman* secara vakum. Endapan berupa katalis dipisahkan dari filtratnya. Filtrat yang didapat dilanjutkan ke proses pemisahan dan pemurnian biodiesel [Kusuma dkk., 2011].

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Ekstraksi Sawit *Off-grade*

Biodiesel disintesis menggunakan bahan baku sawit *off-grade* yang telah diekstraksi. Berondolan sawit *off-grade* dikukus terlebih dahulu dengan tujuan untuk melunakkan *mesocarp* buah dan deaktivasi enzim lipase sehingga dapat mencegah peningkatan kadar ALB pada minyak yang dihasilkan [Budiawan dkk., 2013].

Minyak sawit *off-grade* dianalisis untuk mengetahui karakteristiknya seperti densitas, viskositas, kadar air dan kadar asam lemak bebas. Analisis karakteristik diperlukan untuk mengetahui perlakuan awal yang dibutuhkan pada proses pembuatan biodiesel. Karakteristik minyak sawit *off-grade* ditampilkan pada Tabel 1.

Sawit *off-grade* yang digunakan pada proses pembuatan biodiesel memiliki kadar air dan kadar asam lemak bebas (ALB) yang tinggi. Kadar air yang tinggi dalam minyak menyebabkan terjadinya hidrolisis yang merupakan salah satu penyebab terbentuknya ALB. Selain itu, air juga dapat bereaksi dengan katalis sehingga akan menyebabkan jumlah katalis pada reaksi berkurang [Ulfayana dan Helwani, 2015].

Tabel 1. Karakteristik Minyak Sawit *Off-grade*

No	Karakteristik	Satuan	Hasil Penelitian	Standar CPO SNI 01-2901-2006
1	Warna		Jingga kemerahan	Jingga kemerahan
2	Densitas (40°C)	kg/m ³	892,11	-
3	Viskositas (40°C)	mm ² /s	29,47	-
4	Kadar air	%	3,5	Maks 0,5
5	Kadar asam lemak bebas	%	6,19	Maks 0,5

3.2 Katalis Na₂O/*Fly Ash*

Penggunaan katalis Na₂O/*fly ash* pada proses transesterifikasi minyak menjadi biodiesel akan mempengaruhi kualitas dan jumlah produk serta kondisi proses. Keberadaan Na₂O memberikan suasana basa yang sangat kuat pada campuran reaktan sehingga pembentukan produk biodiesel meningkat [Benjapornkulaphong dkk., 2009].

Proses kalsinasi dilakukan pada temperatur 550°C selama 4 jam. Katalis Na₂O/*fly ash* yang dihasilkan kemudian diuji kebiasaan dan komposisi kimianya menggunakan metode XRD. Berdasarkan indikator Hammett (fenolftalein), terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi ungu. Hal ini menandakan bahwa katalis memiliki kebiasaan $H_+ > 9,3$ [Helwani dkk., 2016].

3.3 Yield dan Karakteristik Biodiesel

3.3.1 Yield Biodiesel

Yield biodiesel yang didapatkan dengan menggunakan katalis Na₂O/*fly ash* bervariasi. *Yield* biodiesel terendah sebesar 20,12% pada kondisi proses temperatur reaksi 45°C, rasio molar 8 : 1 dan konsentrasi katalis 4%. *Yield* biodiesel tertinggi diperoleh sebesar 77,33% pada kondisi proses temperatur reaksi 60°C, rasio molar 8 : 1 dan konsentrasi katalis 4%. Hasil yang didapat lebih rendah dibandingkan Benjapornkulaphong, dkk [2009].

Hasil analisa XRD menunjukkan, senyawa Na₂O pada Katalis Na₂O/*fly ash* masih lebih sedikit jumlah *peak*-nya dan lebih kecil intensitasnya dibandingkan dengan Na₂O pada katalis yang dipakai oleh Benjapornkulaphong, dkk (2009). *Yield* tertinggi Benjapornkulaphong, dkk (2009) sebesar 95,1 % sedangkan penelitian ini mendapatkan *yield* tertinggi sebesar 77,33%. Hal ini menunjukkan bahwa Na₂O berperan besar sebagai katalis. Peningkatan kadar Na₂O pada katalis dapat meningkatkan perolehan *yield* biodiesel. Konsentrasi katalis yang menghasilkan *yield* tertinggi adalah 4%-b.

3.3.2 Karakteristik Biodiesel

Karakterisasi biodiesel dibutuhkan untuk membandingkan karakteristik biodiesel yang dihasilkan dengan standar mutu biodiesel Indonesia sehingga dapat digunakan sesuai kebutuhannya. Karakteristik yang dianalisis diantaranya adalah densitas, viskositas kinematik, titik nyala dan angka asam yang ditampilkan pada Tabel 2.

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa semua karakteristik biodiesel telah sesuai dengan standar SNI 04-7182-2006. Densitas dan viskositas biodiesel akan mempengaruhi sistem pembakaran dan injeksi pada mesin. Titik nyala yang sesuai standar menandakan biodiesel aman dalam proses transportasi dan penyimpanannya. Angka asam yang

Tabel 2 Karakteristik Biodiesel Hasil Penelitian

No	Karakteristik	Satuan	Biodiesel Hasil Penelitian	Standar SNI 04-7182-2006
1	Densitas	kg/m ³	863	850 – 890
2	Viskositas Kinematik	mm ² /s	4,30	2,3 – 6,0
3	Titik nyala	°C	136	Min. 100
4	Angka asam	mg-KOH/g-biodiesel	0,401	Maks. 0,8
5	Kadar alkil ester	%-massa	100	Min. 96,5

sesuai standar menandakan biodiesel tidak bersifat korosif [Budiawan dkk.,2013].

3.3.3 Desain dan Analisis Model Yield Biodiesel

Pengolahan data pada penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh variasi kondisi proses terhadap *yield* biodiesel. Data hasil percobaan dianalisis dengan rancangan percobaan (*design experiment*) metode statistik *Central Composite Design* (CCD) dan diolah menggunakan program *Design Expert 7.0*. Program akan mengeluarkan model dan grafik yang menunjukkan pengaruh variasi kondisi proses terhadap *yield* biodiesel. Pengujian model dilakukan dengan *coded variable* yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh koefisien – koefisien model yaitu temperatur reaksi, rasio mol dan konsentrasi katalis terhadap respon berupa *yield* biodiesel.

Metode *Response Surface Methodology* (RSM) merupakan metode yang digunakan untuk melakukan proses optimasi. Model yang sering digunakan untuk RSM adalah model polinomial orde 1 dan orde 2. Pada model orde I, perlu dilakukan uji kecocokan model untuk melihat tepat atau tidaknya dugaan model yang dilakukan. Apabila model tidak linier atau terdapat pola lengkung (*curvature*), maka model orde 1 tidak cocok digunakan dan digunakan model orde 2 [Montgomery, 2009].

Data *yield* biodiesel selanjutnya diolah dengan menggunakan program

Design Expert 7.0 sehingga diperoleh persamaan orde dua seperti ditampilkan persamaan 3.1.

$$Y = 77,56 + 5,12 X_1 + 4,28 X_2 + 12,10 X_3 + 2,73 X_1X_2 + 4,99 X_1X_3 + 3,09 X_2X_3 - 22,40 X_1^2 - 3,51 X_2^2 - 10,46 X_3^2 \dots(3.1)$$

Keterangan, Y = *Yield* biodiesel (%)

X₁ = Temperatur reaksi (°C)

X₂ = Rasio mol (mol)

X₃ = Konsentrasi katalis (%-b)

3.3.4 Pengaruh Kondisi Proses dan Interaksinya terhadap Yield Biodiesel

a. Pengaruh Kondisi Proses

Kondisi proses pada pembuatan biodiesel antara lain temperatur reaksi (X₁), rasio molar methanol : minyak (X₂), dan konsentrasi katalis Na₂O /fly ash (X₃). Dari hasil pengujian P-value, semua kondisi proses memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *yield* biodiesel. Namun yang paling memberikan pengaruh adalah konsentrasi katalis Na₂O/fly ash (X₃).

Konsentrasi katalis Na₂O/fly ash dipengaruhi oleh komposisi kimianya. Komposisi Na₂O berperan penting sebagai katalis pada proses transesterifikasi. Semakin tinggi konsentrasi katalis Na₂O/fly ash akan meningkatkan konsentrasi Na₂O sehingga *yield* biodiesel juga akan semakin meningkat. Namun peningkatan konsentrasi katalis akan meningkatkan pengaruh perpindahan massa [Liu dkk., 2008]. Pada reaksi dengan viskositas yang tinggi akan

menghasilkan difusi massa yang rendah antara metanol-minyak-katalis heterogen [Kotwal dkk., 2009].

Reaksi transesterifikasi dapat dilangsungkan pada rentang temperatur kamar hingga mendekati titik didih metanol. Semakin tinggi temperatur reaksi maka *yield* biodiesel yang dihasilkan akan semakin tinggi. Temperatur memberikan energi terhadap partikel – partikel reaktan sehingga tumbukan antar partikel semakin sering terjadi. Akan tetapi setelah kesetimbangan reaksi tercapai, peningkatan temperatur reaksi tidak akan meningkatkan perolehan *yield* biodiesel.

Rasio molar metanol : minyak berpengaruh terhadap *yield* biodiesel. Pada stoikiometri reaksi transesterifikasi, satu mol minyak membutuhkan tiga mol alkohol untuk memproduksi tiga mol metil ester dan satu mol gliserol. Penambahan mol metanol berlebih bertujuan agar reaksi bergerak kearah produk karena reaksi yang terjadi merupakan reaksi kesetimbangan. Namun peningkatan rasio molar metanol : minyak tidak terlalu berpengaruh terhadap *yield* biodiesel. Peningkatan konsentrasi metanol akan menurunkan *yield* dikarenakan terjadinya peningkatan kelarutan metanol-gliserol yang akan mengganggu pemisahan gliserol [Ho dkk., 2014].

b. Pengaruh Interaksi Kondisi Proses terhadap *Yield* Biodiesel

Berdasarkan pengujian *P-value*, interaksi antara temperatur dengan konsentrasi katalis dan rasio molar metanol : minyak dengan konsentrasi katalis memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *yield* biodiesel. Interaksi antara temperatur dan konsentrasi katalis memberikan pengaruh paling signifikan dibandingkan dengan interaksi lainnya.

Yield biodiesel tertinggi didapatkan pada kondisi rasio molar metanol : minyak 8 : 1, temperatur 60°C pada penggunaan 4%-b

katalis Na₂O/fly ash. Terjadi peningkatan perolehan *yield* biodiesel dengan peningkatan temperatur reaksi begitu pula dengan peningkatan konsentrasi katalis. Semakin tinggi temperatur reaksi akan meningkatkan *yield* biodiesel karena tumbukan antar partikel reaktan akan semakin sering terjadi. Sementara itu, katalis dengan selektivitas yang baik akan meningkatkan perolehan produk dibandingkan produk samping yang tidak diinginkan. Penggunaan katalis menjadi penting karena katalis juga menurunkan energi aktivasi sehingga temperatur yang dibutuhkan tidak terlalu tinggi. Peningkatan temperatur reaksi hanya akan meningkatkan konsumsi energi pada proses pembuatan biodiesel [Ho dkk., 2014].

Selain itu, interaksi antara rasio molar metanol : minyak dengan konsentrasi katalis juga memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *yield* biodiesel. Peningkatan *yield* biodiesel berbanding lurus dengan rasio molar metanol : minyak dan konsentrasi katalis pada temperatur 60°C. Jika rasio molar metanol : minyak tinggi namun tidak diikuti dengan konsentrasi katalis yang tinggi maka metanol tidak bereaksi sempurna dengan minyak. Sedangkan jika konsentrasi katalis tinggi namun tidak diikuti dengan rasio molar metanol : minyak yang tinggi akan meningkatkan pengaruh perpindahan massa dari ketiga campuran. Pencampuran pada reaksi dengan viskositas yang tinggi akan mengakibatkan rendahnya difusi massa pada sistem methanol-minyak-katalis heterogen [Kotwal dkk., 2009].

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan yaitu biodiesel dapat dihasilkan dari minyak sawit *off-grade* yang berkualitas rendah melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan menggunakan katalis Na₂O/FA pada tahap transesterifikasi. Katalis Na₂O/fly ash

memiliki kebasaaan $\geq 9,3$ dan komponen kimia penyusun yaitu: SiO_2 , Na_2O dan $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$. *Yield* biodiesel tertinggi didapat sebesar 77,33% pada kondisi proses suhu reaksi 60°C , rasio molar metanol : minyak 8:1 dan konsentrasi katalis $\text{Na}_2\text{O/fly ash}$ 4%-b. Model Persamaan orde dua penelitian ini adalah $y = 77,56 + 5,12 X_1 + 4,28 X_2 + 12,10 X_3 + 2,73 X_1X_2 + 4,99 X_1X_3 + 3,09 X_2X_3 - 22,40 X_1^2 - 3,51 X_2^2 - 10,46 X_3^2$. Kondisi operasi yang paling memberikan pengaruh signifikan terhadap *yield* biodiesel adalah konsentrasi katalis. Peningkatan konsentrasi katalis akan meningkatkan *yield* biodiesel.

Daftar Pustaka

- Arifin, J.K. 2009. Pemanfaatan Buah Sawit Sisa Sortiran sebagai Sumber Bahan Baku Asam Lemak. *Tesis*. Program S2 Teknik Kimia Universitas Sumatra Utara. Medan.
- Badan Standardisasi Nasional. 2006. Standar Nasional Indonesia : Biodiesel. SNI 04-7182-2006.
- Badan Standardisasi Nasional. 2006. Standar Nasional Indonesia : Minyak Kelapa Sawit Mentah. SNI 01-2901-2006.
- Benjapornkulaphong, S. Ngamcharussrivicha, C dan K. Bunyakiat. 2009. Al_2O_3 -supported Alkali and Alkali Earth Metal Oxides for Tranesterification of Palm Kernel Oil and Coconut Oil. *Chemical Engineering Journal*. 145:468-474
- Budiawan, R. Zulfansyah, W. Fatra dan Z. Helwani. 2013. Off-grade Palm Oil as A Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *ChESA Conference*. Januari. Banda Aceh. 7: 40 – 50.
- Chai, F. Cao, F. Chen, Y. Wang, X dan Su, Z. 2007. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst. *Advanced Synthesis and Catalysis*. 349 : 1057 – 1065.
- Chouhan, A.P.S. dan A.K. Sarma. 2011. Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production : A Comprehensive Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 : 4378 – 4399.
- Di Serio, M., M. Cozzolino., R. Tesser., P. Patrono., F. Pinzari., B. Bonelli dan E. Santacesaria. 2007. Vanadyl Phosphate Catalyst in Biodiesel Production. *Applied Catalyst: A General* 320: 1 – 7.
- Hambali, E. 2007. Jarak Pagar Tanaman Penghasil Biodiesel. Penerbit Swadaya. Jakarta.
- Helwani, Z., M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim dan W. J. N. Fernando. 2009. Solid Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Triglycerides with Methanol : A Review. *Applied Catalysis A : General*. 369: 1 -10.
- Helwani, Z., N. Aziz, M.Z.A. Bakar, H. Mukhtar, J. Kim dan M.R. Othman. 2013. Conversion of Jatropha Curcas Oil into Biodiesel Using Re-Crystallized Hydrotalcite. *Energy Conversion and Management*. 73 : 128 – 134.
- Helwani, Z., N. Aziz, J. Kim dan M. R. Othman. 2016. Improving The Yield of Jatropha Curcas's FAME through Sol-Gel Derived Meso-porous Hydrotalcites. *Renewable Energy*. 86: 68-74.
- Ho, W.W.S., H.K. Ng, S. Gan dan S.H. Tan. 2014. Evaluation of Palm Oil Mill Fly Ash Supported Calcium Oxide as A Heterogeneous Base Catalyst in Biodiesel Synthesis from Crude Palm Oil. *Energy Conversion and Management*. 88 : 1167-1178.
- Kotwal, M.S., P.S. Niphadkar, S.S. Deshpande, V.V. Bokade dan P.N. Joshi. 2009. Transesterification of

- Sunflower Oil Catalysed by Fly Ash-Based Solid Catalysts. *Fuel*. 88 : 8-1773.
- Kumar, D., Kumar, G., Poonam dan C.P. Singh. 2010. Ultrasonic-assisted Transesterification of Jatropha Curcus Oil using Solid Catalyst, Na/SiO₂. *Ultrasonic Sonochemistry*. 17 : 839 – 844.
- Kusuma, R.I., J.P. Hadinoto, A. Ayucitra dan S. Ismadji. 2011. Pemanfaatan Zeolit Alam sebagai Katalis Murah dalam Proses Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit. *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*. Institut Teknologi Sepuluh November. Surabaya.
- Liu, X., Piao, X., Y. Wang dan S. Zhu. 2008b. Calcium Ethoxide as A Solid Catalyst for The Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Energy & Fuels*. 22 : 1313-1317.
- Martinez, L.Z., Romero, R., R. Natividad dan J. Gonzalez. 2014. Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil by Transesterification Using Na₂O/NaX and Methanol. *Catalysis Today*. 220-222 : 12-20.
- Montgomery, C.D. 2001. Design and Analysis of Experiments 5th Edition. *John Wiley & Sons, Inc.* New York.
- Ulfayana, S. dan Z. Helwani. 2014. Natural Zeolite for Transesterification Step Catalysts in Biodiesel Production from Palm Off Grade. *Abstract Book : Regional Conference on Chemical Engineering*. Desember. Yogyakarta. 7 : 22.
- Taufiq, Y.H., Fitriyah, N., Abdullah dan M. Basri. 2011. Biodiesel Production via Transesterification of Palm Oil Using NaOH/Al₂O₃ Catalysts. *Sains Malaysiana*. 40 : 587-594.
- Zabeti, M., Wan Daud, W.M.A. dan Arouna, M.K. 2009. Activity of Solid Catalyst for Biodiesel Production: A review. *Fuel Processing Technology*. 90: 770 – 777.