

jTEP

JURNAL KETEKNIKAN PERTANIAN

P-ISSN No. 2407-0475 E-ISSN No. 2338-8439

Vol. 6, No. 2, Agustus 2018



Publikasi Resmi
Perhimpunan Teknik Pertanian Indonesia
(Indonesian Society of Agricultural Engineering)
bekerjasama dengan
Departemen Teknik Mesin dan Biosistem - FATETA
Institut Pertanian Bogor



Jurnal Keteknikan Pertanian (JTEP) terakreditasi berdasarkan SK Dirjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Ristek Dikti Nomor I/E/KPT/2015 tanggal 21 September 2015. Selain itu, JTEP juga telah terdaftar pada Crossref dan telah memiliki Digital Object Identifier (DOI) dan telah terindeks pada ISJD, IPI, Google Scholar dan DOAJ. JTEP terbit tiga kali setahun yaitu bulan April, Agustus dan Desember, dan mulai tahun ini berisi 15 naskah untuk setiap nomornya. Peningkatan jumlah naskah pada setiap nomornya ini dimaksudkan untuk mengurangi masa tunggu dengan tidak menurunkan kualitas naskah yang dipublikasikan. Jurnal berkala ilmiah ini berkiprah dalam pengembangan ilmu keteknikan untuk pertanian tropika dan lingkungan hayati. Jurnal ini diterbitkan dua kali setahun baik dalam edisi cetak maupun edisi online. Penulis makalah tidak dibatasi pada anggota PERTETA tetapi terbuka bagi masyarakat umum. Lingkup makalah, antara lain meliputi teknik sumberdaya lahan dan air, alat dan mesin budidaya pertanian, lingkungan dan bangunan pertanian, energi alternatif dan elektrifikasi, ergonomika dan elektronika pertanian, teknik pengolahan pangan dan hasil pertanian, manajemen dan sistem informasi pertanian. Makalah dikelompokkan dalam invited paper yang menyajikan isu aktual nasional dan internasional, review perkembangan penelitian, atau penerapan ilmu dan teknologi, technical paper hasil penelitian, penerapan, atau diseminasi, serta research methodology berkaitan pengembangan modul, metode, prosedur, program aplikasi, dan lain sebagainya. Penulisan naskah harus mengikuti panduan penulisan seperti tercantum pada website dan naskah dikirim secara elektronik (online submission) melalui <http://journal.ipb.ac.id/index.php/jtep>.

Penanggungjawab:

Ketua Perhimpunan Teknik Pertanian Indonesia
Ketua Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB

Dewan Redaksi:

Ketua : Wawan Hermawan (Scopus ID: 6602716827, Institut Pertanian Bogor)
Anggota : Asep Sapei (Institut Pertanian Bogor)
Kudang Boro Seminar (Scopus ID: 54897890200, Institut Pertanian Bogor)
Daniel Saputra (Scopus ID: 6507392012, Universitas Sriwijaya - Palembang)
Bambang Purwantana (Universitas Gadjah Mada - Yogyakarta)
Yohanes Aris Purwanto (Scopus ID: 6506369700, Institut Pertanian Bogor)
Muhammad Faiz Syuaib (Scopus ID: 55368844900, Institut Pertanian Bogor)
Salengke (Scopus ID: 6507093353, Universitas Hasanuddin - Makassar)
I Made Anom Sutrisna Wijaya (Scopus ID: 56530783200, Universitas Udayana - Bali)

Redaksi Pelaksana:

Ketua : Rokhani Hasbullah (Scopus ID: 55782905900, Institut Pertanian Bogor)
Sekretaris : Lenny Saulia (Scopus ID: 16744818700, Institut Pertanian Bogor)
Bendahara : Hanim Zuhrotul Amanah (Universitas Gadjah Mada - Yogyakarta)
Anggota : Dyah Wulandani (Scopus ID: 1883926600, Institut Pertanian Bogor)
Usman Ahmad (Scopus ID: 55947981500, Institut Pertanian Bogor)
Satyanto Krido Saptomo (Scopus ID: 6507219391, Institut Pertanian Bogor)
Slamet Widodo (Scopus ID: 22636442900, Institut Pertanian Bogor)
Liyantono (Scopus ID: 54906200300, Institut Pertanian Bogor)
Administrasi : Diana Nursolehat (Institut Pertanian Bogor)

Penerbit: Perhimpunan Teknik Pertanian Indonesia (PERTETA) bekerjasama dengan Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor.

Alamat: Jurnal Keteknikan Pertanian, Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian, Kampus Institut Pertanian Bogor, Bogor 16680.
Telp. 0251-8624 503, Fax 0251-8623 026,
E-mail: jtep@ipb.ac.id atau jurnaltep@yahoo.com
Website: web.ipb.ac.id/~jtep atau <http://journal.ipb.ac.id/index.php/jtep>

Rekening: BRI, KCP-IPB, No.0595-01-003461-50-9 a/n: Jurnal Keteknikan Pertanian

Percetakan: PT. Binakerta Makmur Saputra, Jakarta

Ucapan Terima Kasih

Redaksi Jurnal Keteknikan Pertanian mengucapkan terima kasih kepada para Mitra Bestari yang telah menelaah (*me-review*) Naskah pada penerbitan Vol. 6 No. 2 Agustus 2018. Ucapan terima kasih disampaikan kepada: Prof.Dr.Ir. Bambang Purwantana, M.Agr (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Gadjah Mada), Prof.Dr.Ir. Hasbi, M.Si (Fakultas Pertanian, Universitas Sriwijaya), Prof.Dr.Ir. Lilik Sutiarmo, M.Eng (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Gadjah Mada), Prof.Dr.Ir. Daniel Saputra, MS (Fakultas Pertanian, Universitas Sriwijaya), Prof.Dr.Ir. Bambang Susilo, M.Sc.,Agr (Jurusan Keteknikan Pertanian, Universitas Brawijaya), Prof.Dr.Ir. Sutrisno, M.Agr (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Prof.Dr.Ir. Tineke Mandang, MS (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Prof.Dr.Ir. Slamet Budijanto, M.Agr (Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Institut Pertanian Bogor), Dr. Nauman Khalid (School of Food and Agricultural Sciences, University of Management and Technology (Pakistan)), Dr.Ir. Ridwan Rahmat. M.Agr (Badan Litbang Pertanian), Ir. Joko Pitoyo, M.Si (Balai Besar Pengembangan Mekanisasi Pertanian), Dr.Ir. Rizal Alamsyah, M.Sc (Balai Besar Industri Agro), Dr.Ir. Ratnawati, M.Eng.,Sc (Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia), Dr.Ir. Desrial, M.Eng (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr.Ir. I Wayan Budiastara, M.Agr (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr.Ir. I Wayan Astika, MS (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr.Ir. Leopold Oscar Nelwan, M.Si (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr.Ir. Usman Ahmad, M.Agr (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr. Rudiati Evi Masitoh, STP.,MDT (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Gadjah Mada), Dr. Radi, STP.,M.Eng (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Gadjah Mada), Dr.Ir. Andri Prima Nugroho, STP.,M.Sc (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Gadjah Mada), Dr.Ir. Nursigit Bintoro, M.Sc (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Universitas Gadjah Mada), Taufik Rizaldi, STP.,M.P (Jurusan Keteknikan Pertanian, Universitas Sumatera Utara), Ir. Mimin Muhaemin, M.Eng.,Ph.D (Jurusan Teknologi Agroindustri, Universitas Padjadjaran), Dr. Siswoyo Soekarno, STP.,M.Eng (Jurusan Teknik Pertanian, Universitas Jember), Dr. Alimuddin, ST.,MM.,MT (Jurusan Teknik Elektro, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa), Dr. Dedy Wirawan Soedibyo, STP.,M.Si (Jurusan Teknik Pertanian, Universitas Jember).

Technical Paper

Tinjauan Perkembangan Proses Katalitik Heterogen dan Non-Katalitik untuk Produksi Biodiesel

The Development of Heterogeneous Catalytic and Non-Catalytic Process for Biodiesel Production: A Review

Wahyudin, Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia (ITI). Email: whyd23@yahoo.com
Armansyah Halomoan Tambunan, Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor.
Email: ahtambun@ipb.ac.id

Nanik Purwanti, Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor.
Email: nanik_purwanti@yahoo.com

Joelianingsih, Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia (ITI). Email: joelianingsih@yahoo.com
Hiroshi Nabetani, Director of Food Engineering Division, NFR I NARO – Japan. Email: nabetani@affrc.go.jp

Abstract

Biodiesel is still expected to be an alternative fuel other than petroleum. Therefore, intensive research is being done by researchers in the world to develop biodiesel production process that is more efficient, economical and environmentally friendly. Among them is by developing a catalytic and non-catalytic process. The heterogeneous catalytic process is of particular concern with many promising results and is expected to address the current lack of homogeneous catalytic processes. In Indonesia, many natural catalyst sources have been investigated into potential heterogeneous catalyst. The non-catalytic process also provides a reasonably reliable process expectation of course with its various challenges. Both heterogeneous catalytic processes and non-catalytic processes are believed to be potential processes that can be applied in the near future. The development of the results and the challenges of these two processes, therefore, is reviewed in this work as an innovative biodiesel process technology research opportunity.

Keywords: *Biodiesel, heterogeneous catalytic process, natural catalyst sources, non-catalytic*

Abstrak

Biodiesel masih diharapkan menjadi bahan bakar alternatif selain dari minyak bumi. Oleh karenanya penelitian yang intensif tengah dilakukan para peneliti di dunia untuk mengembangkan proses produksi biodiesel yang lebih efisien, ekonomis dan ramah lingkungan. Diantaranya adalah dengan mengembangkan proses secara katalitik dan non-katalitik. Proses katalitik heterogen menjadi perhatian khusus dengan banyaknya hasil penelitian yang menjanjikan dan diharapkan dapat mengatasi kekurangan proses katalitik homogen saat ini. Di Indonesia berbagai sumber katalis alami telah diteliti untuk dijadikan katalis heterogen. Namun, proses non-katalitik juga memberikan harapan proses yang cukup bisa diandalkan tentu dengan berbagai tantangannya. Baik proses katalitik heterogen maupun proses non-katalitik diyakini sebagai proses potensial yang dapat diterapkan dalam waktu dekat ini. Oleh karena itu, perkembangan hasil dan berbagai tantangan dari kedua proses tersebut diulas dalam tinjauan ini sebagai peluang penelitian teknologi proses biodiesel yang inovatif.

Kata Kunci: Biodiesel, katalis heterogen, sumber katalis alami, non-katalitik

Diterima : 21 Juni 2017 ; Disetujui: 31 Mei 2018

Latar Belakang

Energi adalah salah satu kebutuhan manusia yang sangat penting dan menjadi salah satu faktor yang tak terpisahkan dari kehidupan manusia. Seiring dengan bertambahnya pertumbuhan penduduk dunia, kebutuhan energi ini pun semakin meningkat. Kebutuhan energi ini meliputi bidang yang cukup luas diantaranya bidang transportasi, industri secara umum, dan kebutuhan akan

listrik (Silitonga *et al.* 2011). Kebutuhan energi sampai saat ini dipenuhi terutama dari penggunaan bahan bakar fosil. Namun, penggunaan bahan bakar fosil selain cadangannya mulai menipis juga memberikan dampak negatif terhadap lingkungan terutama polusi udara akibat emisi CO₂ dari pembakaran bahan bakar fosil ini.

Pembangkit listrik adalah penghasil CO₂ terbesar, terhitung sekitar 41% dari seluruh emisi CO₂ di Amerika Serikat pada tahun 2006, diikuti oleh sektor transportasi

Tabel 1. Komposisi asam lemak dalam minyak nabati dan minyak hewani.

Minyak dan lemak	Komposisi asam lemak (% w/w) *								
	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
<u>Minyak nabati:</u>									
<i>Jatropha curcas</i>	-	-	0.3-0.4	12.6-14.2	5.97-6.9	39.5-44.1	34.4-37.8	2.4-3.4	05.-07
Minyak zaitun	-	0-1.3	7-20	0.5-5	55-84.5	3.5-21	-	-	-
Minyak jagung	-	-	0-0.3	7-16.5	1-3.3	20-43	39-62.5	0.5-1.5	-
Minyak biji kapas	-	-	0.6-1.5	21.4-26.4	2.1-5	14.7-21.7	46.7-58.2	-	-
Minyak sawit	0-0.4	0.5-2.4	32-47.5	36-53	3.5-6.3	6-12	-	-	-
Minyak kedelai	-	-	-	4.3-13.3	2.4-6	17.7-30.8	49-57.1	2-10.5	0-0.3
Minyak lobak	-	-	0-1.5	1-6	0.5-3.5	8-60	9.5-23	1-13	5-64
Minyak bunga matahari	-	-	-	3.5-7.6	1.3-6.5	14-43	44-74	-	-
<u>Minyak hewani:</u>									
Minyak lemak	-	-	2.1-6.9	25-37	9.5-34.2	14-50	26-50	-	-

Keterangan: * (jumlah karbon:ikatan rangkap)

sebesar 33%. Demikian pula di Inggris, energi dan transportasi adalah sektor yang bertanggung jawab atas porsi terbesar emisi CO₂ (Forster *et al.* 2007). Di Indonesia, emisi CO₂ ini didominasi oleh sektor transportasi sebesar 53%, kemudian diikuti oleh sektor industri 35%, rumah tangga 8%, lainnya 3%, dan komersial 1% (Supriadi *et al.* 2016).

Banyak cara ditempuh untuk mengurangi dampak dari emisi CO₂ ini, salah satunya adalah dengan ditingkatkannya peranan sumber energi terbarukan dalam produksi total energi dunia. Sumber energi biomassa seperti metana, etanol dan biodiesel telah menarik banyak perhatian sebagai sumber energi terbarukan untuk pengurangan emisi CO₂. Biodiesel merupakan sumber energi terbarukan paling populer karena proses pembentukannya lebih cepat dan lebih sederhana dibandingkan dengan produksi etanol dan metana (Thanh *et al.* 2012). Menurut Demirbas (2009a), biodiesel memberikan keuntungan utama sebagai sumber energi terbarukan dari biomassa yang disebut sebagai *biofuel*. Diantaranya adalah pengurangan efek rumah kaca, pengurangan emisi gas buang, mudah terdegradasi, karbon netral, ketahanan energi lokal, dan meningkatkan pendapatan petani atau pekebun. Oleh karena itu, biodiesel menjadi salah satu sumber energi potensial yang banyak diproduksi sebagai pengganti bahan bakar fosil.

Lebih dari 10 juta ton bahan bakar biodiesel telah diproduksi di dunia dari transesterifikasi minyak nabati dengan metanol dengan menggunakan katalis asam (asam sulfat, H₂SO₄), katalis basa (natrium hidroksida, NaOH atau kalium hidroksida, KOH), katalis padat (heterogen) dan enzim (Thanh *et al.* 2012). Thanh *et al.* juga menyampaikan bahwa harga biodiesel di pasaran masih lebih mahal dibandingkan diesel konvensional. Hal ini dikarenakan keterbatasan sumber bahan baku yang cocok dan juga teknologi proses produksi yang mahal.

Bahan baku pembuatan biodiesel secara umum adalah dari minyak nabati dan minyak hewani (lemak) yang keduanya memiliki kandungan utama yaitu senyawa trigliserida. Komposisi trigliserida ini memiliki

variasi asam lemak yang berbeda-beda, dan karakteristik dari trigliserida ini sangat tergantung dari komposisi asam lemak yang menyusunnya. Komposisi asam lemak dari minyak nabati dan lemak secara umum disajikan pada Tabel 1 (Maeda *et al.* 2010, Knothe *et al.* 2005, Jain dan Sharma 2010, Thanh *et al.* 2010).

Ada juga penelitian yang berkembang dalam penggunaan minyak goreng bekas, dan lemak hewani sebagai bahan baku murah untuk produksi biodiesel (Demirbas 2009a, Georgogianni *et al.* 2007).

Perkembangan teknologi proses produksi untuk mengolah minyak nabati dan minyak hewani (lemak) menjadi *biofuel* dapat dilakukan dengan beberapa cara. Ada empat metode yang digunakan, yaitu: pencampuran dengan petro-diesel, pirolisa, mikroemulsifikasi (*co-solvent blending*) dan transesterifikasi. Di antara metode ini, hanya reaksi transesterifikasi yang menciptakan produk *fatty acid methyl esters* (FAME) yang biasa dikenal dengan biodiesel (Knothe *et al.* 2005). Menurut Kumar *et al.* (2002), untuk memproduksi biodiesel dari minyak nabati dan lemak ada empat rute dasar: transesterifikasi dengan katalis basa, transesterifikasi dengan katalis asam secara langsung, reaksi bertahap konversi minyak menjadi asam lemaknya dan kemudian menjadi biodiesel, transesterifikasi non-katalitik minyak dan lemak. Secara umum, biodiesel dapat disintesis oleh reaksi transesterifikasi trigliserida dengan alkohol primer dengan adanya katalis maupun tanpa katalis.

Di antara alkohol primer, metanol memiliki reaktivitas yang tinggi (rantai alkil terpendek dan alkohol polar paling banyak) dan jenis alkohol yang paling tidak mahal (Thanh *et al.* 2012). Selain itu, metanol memiliki titik didih rendah sehingga mudah dilakukan proses pemulihan metanol sisa (berlebih) dari fasa gliserol dengan energi yang rendah (Knothe *et al.* 2005). Oleh karena itu penggunaan metanol dalam pengembangan proses teknologi produksi biodiesel sangat disukai baik pada proses transesterifikasi trigliserida dengan katalis maupun tanpa katalis.

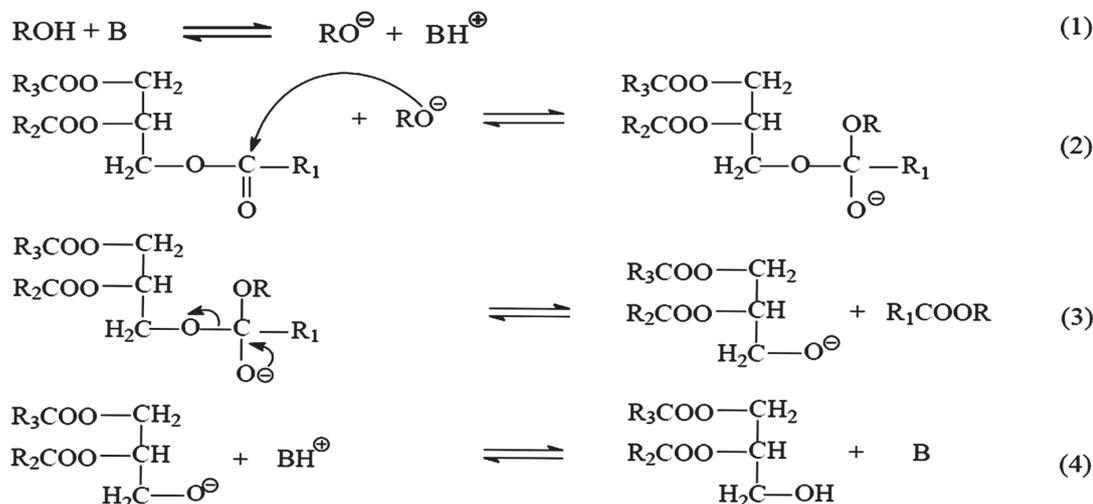
Proses transesterifikasi trigliserida dengan katalis dapat dibagi dua, proses transesterifikasi dengan katalis homogen dan katalis heterogen. Proses yang paling

umum digunakan di industri adalah transesterifikasi trigliserida dengan katalis basa homogen (Ma dan Hanna 1999). Proses katalitik basa homogen lebih unggul dari proses katalitik asam (misalnya asam sulfat, H₂SO₄) dalam mengkatalisis reaksi transesterifikasi karena membutuhkan waktu reaksi yang lebih cepat (Schuchardt *et al.* 1998, Fukuda *et al.* 2001). Meskipun demikian, proses katalitik basa homogen memiliki beberapa kekurangan. Penggunaan katalis basa homogen untuk transesterifikasi memiliki kelemahan dalam hal pemisahan yang kompleks, pemurnian produk, dan selektivitasnya yang bergantung pada kandungan asam lemak bebas (ALB) dari bahan baku (Demirbas 2009b, Venkateswarulu *et al.* 2014). Oleh karena itu, dibutuhkan tenaga kerja dan air yang banyak untuk netralisasi, proses pemisahan produk biodiesel, dan pemisahan katalis yang akibatnya menciptakan masalah ekonomi dan lingkungan. Untuk mengatasi kelemahan dari proses katalitik homogen tersebut, menurut Corma (1997) katalis heterogen adalah alternatif yang baik untuk penggantian katalis homogen. Oleh karena itu, studi tentang katalis heterogen menarik perhatian peneliti sebagai cara untuk mengatasi kekurangan dari proses katalitik basa homogen.

Selain katalis heterogen, proses transesterifikasi tanpa katalis juga menjadi perhatian peneliti dalam rangka mengatasi masalah kekurangan katalis basa homogen. Hanya ada beberapa penelitian tentang reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi non-katalitik yang mengarah pada pemurnian yang jauh lebih sederhana dan proses yang lebih ramah lingkungan (diantaranya Diasakou *et al.* 1998, Kusdiana dan Saka 2001, Yujaroen *et al.* 2009, Yamazaki *et al.* 2007, Joelianingsih *et al.* 2008).

Tinjauan ini bertujuan untuk melihat perbandingan teknologi proses produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis heterogen dan tanpa katalis sebagai alternatif untuk mengatasi kekurangan proses transesterifikasi dengan katalis homogen. Diharapkan dengan kajian ini dapat membuka peluang penelitian proses biodiesel khususnya dalam pengembangan katalis lokal maupun pengembangan proses secara non-katalitik.

Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Secara Katalitik



Gambar 1. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa (Lee *et al.* 2009).

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan dengan mereaksikan minyak nabati maupun lemak yang mengandung trigliserida dengan alkohol rantai pendek. Dalam kondisi normal, reaksi ini akan berlangsung dengan sangat lambat atau tidak sama sekali. Oleh karena itu dibutuhkan energi panas (untuk proses non katalitik) dan katalis asam maupun basa (untuk proses katalitik) untuk mempercepat reaksi (Leung dan Guo 2006, Freedman *et al.* 1986). Pada reaksi transesterifikasi ini, trigliserida diubah secara bertahap menjadi zat antara yaitu digliserida dan monogliserida, dan akhirnya menjadi gliserol (Darnoko dan Cheryan 2000). Mekanisme reaksi transesterifikasi dari trigliserida dan alkohol dengan katalis basa atau katalis asam ditunjukkan pada Gambar 1 dan Gambar 2 sebagai berikut:

Menurut Lee *et al.* (2009), mekanisme reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan katalis basa melalui empat tahap. Tahapan pertama adalah reaksi katalis basa dengan alkohol menghasilkan alkoksida dan katalis terprotonasi. Tahapan kedua adalah serangan nukleofilik dari alkoksida pada gugus karbonil trigliserida yang menghasilkan senyawa antara berbentuk tetrahedral. Tahapan ketiga melibatkan pembentukan ester alkil dan anion digliserida yang sesuai. Tahapan terakhir melibatkan deprotonasi katalis, sehingga terjadi regenerasi kembali spesies aktif katalis. Katalis yang telah digunakan dapat bereaksi dengan molekul kedua alkohol, kemudian memulai siklus katalitik lainnya. Digliserida dan monogliserida diubah oleh mekanisme yang sama menjadi campuran alkil ester dan gliserol.

Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan katalis asam seperti ditunjukkan pada Gambar 2 adalah untuk monogliserida. Protonasi gugus ester karbonil (tahap 1) menghasilkan karbokation (tahap 2) yang setelah serangan nukleofilik alkohol menghasilkan zat antara tetrahedral (tahap 3). Tahap terakhir yaitu menghilangkan gliserol untuk membentuk ester baru, dan untuk meregenerasi katalis asam (tahap 4). Mekanismenya dapat dilanjutkan untuk *di-* dan *tri-* gliserida.

Berdasarkan mekanisme reaksi di atas, reaksi

transesterifikasi baik dengan katalis basa maupun katalis asam menunjukkan reaksi bertahap. Tahapan pertama adalah reaksi trigliserida menjadi digliserida dan menghasilkan monogliserida. Tahapan reaksi berlanjut sampai akhirnya terbentuk tiga monogliserida yang merupakan ester baru dan gliserol. Reaksi transesterifikasi keseluruhan dapat dilihat pada Gambar 3.

Proses Katalitik Heterogen

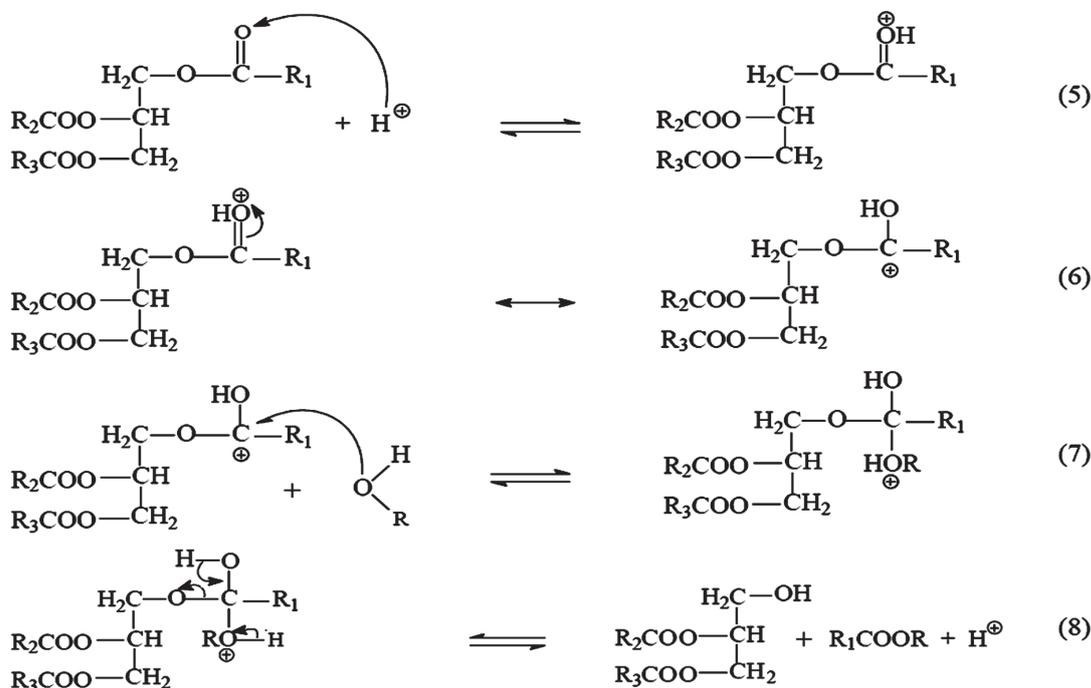
Menurut Yan *et al.* (2010), faktor utama yang memberikan dampak yang luar biasa terhadap biaya produksi biodiesel yaitu aktivitas katalis, umur katalis dan fleksibilitas terhadap bahan baku minyak. Teknologi proses transesterifikasi dengan katalis heterogen telah dikembangkan untuk menyesuaikan karakteristik alami bahan baku biodiesel dan teknologi transesterifikasi yang ada. Menurut Saifuddin *et al.* (2015), katalis heterogen dirancang untuk operasi kontinu dan menghasilkan gliserin dengan kemurnian tinggi (lebih besar dari 98%). Produk ester asam lemak tidak memerlukan pencucian, *yield* yang diperoleh pada umumnya tinggi, dan katalis dapat digunakan kembali. Oleh karena itu, pemanfaatan katalis heterogen untuk produksi biodiesel telah menawarkan alternatif untuk memproses bahan baku dan proses produksi yang lebih murah dengan umur katalis yang lebih lama.

Namun, pada sebagian besar proses katalis heterogen, reaksi berlangsung pada tingkat kecepatan reaksi yang relatif lebih lambat dibandingkan dengan proses katalis homogen. Adanya katalis heterogen

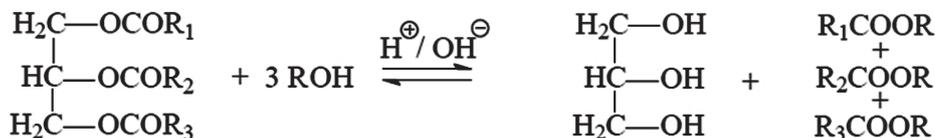
membuat campuran reaksi menjadi sistem tiga fasa, yaitu minyak-metanol- katalis yang menghambat perpindahan massa secara efektif sehingga memperlambat reaksi. Oleh karena itu, menurut Liu *et al.* (2008) untuk menaikkan kecepatan reaksi transesterifikasi dengan katalis heterogen dilakukan dengan menaikkan suhu reaksi (373-523 K), jumlah katalis (3-10 % w/w) dan rasio molar metanol:minyak (10:1- 25:1) atau mungkin lebih. Biasanya, sistem katalis heterogen dilakukan pada suhu dan tekanan tinggi untuk mencapai konversi lebih besar dari 90%, sehingga membutuhkan energi lebih intensif (McNeff *et al.* 2008).

Masalah utama lainnya dengan katalis heterogen adalah terjadinya deaktivasi katalis akibat penggunaan dalam waktu lama. Hal ini dikarenakan beberapa hal seperti keracunan, pembentukkan kokas, sintering dan pelindian (Sivasamy *et al.* 2009). Masalah keracunan sangat jelas saat proses menggunakan minyak bekas dan yang lebih umum lagi adalah pelindian katalis yang tidak hanya dapat meningkatkan biaya operasional akibat penggantian katalis tetapi juga menyebabkan kontaminasi produk (Lam *et al.* 2010). Hal tersebut menuntut katalis heterogen untuk memiliki kualitas yang lebih baik sehingga dapat mengatasi kelemahan pada saat ini.

Secara umum, katalis heterogen yang baik harus memiliki beberapa kualitas, yaitu dapat mengkatalisis reaksi baik transesterifikasi maupun esterifikasi, tidak terjadi deaktivasi dengan keberadaan air dalam campuran, stabil, tidak memerlukan pencucian produk, aktif pada



Gambar 2. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis asam (Meher *et al.* 2006).



Gambar 3. Mekanisme reaksi transesterifikasi secara keseluruhan (Thanh *et al.* 2012).

suhu rendah dan memiliki selektivitas tinggi (Saifuddin *et al.* 2015). Sangat penting bahwa permukaan bahan heterogen ini harus menampilkan beberapa karakter hidrofobik untuk mempromosikan adsorpsi trigliserida preferensial dan untuk menghindari penonaktifan katalis akibat daya adsorpsi yang kuat dari produk samping seperti gliserol dan air yang bersifat polar (Lotero *et al.* 2005). Efisiensi katalis tergantung pada beberapa faktor seperti luas permukaan spesifik, ukuran pori, volume pori dan konsentrasi gugus aktif. Karakteristik bahan pendukung yang bersifat mesopori memungkinkan akses molekul besar (yaitu trigliserida) ke gugus aktif katalis yang menghasilkan peningkatan aktivitas katalitik (Islam *et al.* 2012). Untuk memenuhi kriteria katalis tersebut, banyak jenis katalis heterogen telah dikembangkan oleh para peneliti. Dalam tinjauan ini, kami batasi pada katalis heterogen asam dan katalis heterogen basa yang populer.

Katalis Heterogen Asam Resin dan Membran

Resin pertukaran ion telah umum digunakan untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Resin penukar ion memiliki matriks polimer *cross-linked* dimana kation aktif untuk reaksi esterifikasi terbentuk karena proton menempel pada gugus sulfonat (Tesser *et al.* 2010). Dengan diameter pori yang lebih tinggi dari resin ini memungkinkan masuknya asam lemak bebas (ALB) ke permukaan katalis yang menghasilkan reaksi esterifikasi yang lebih baik.

Resin penukar kation (NKC-9, 001 × 7 dan D61) adalah resin yang dicoba oleh Feng *et al.* (2010) dan dilaporkan efektif untuk reaksi transesterifikasi dengan bahan baku minyak goreng limbah dengan nilai asam tinggi (13.7 mg KOH/g) dan dengan konversi lebih besar dari 90%. NKC-9 memiliki kapasitas penyerapan air yang tinggi sehingga mendukung perannya secara efektif dalam reaksi transesterifikasi. Kondisi reaksi yang digunakan adalah rasio molar reaktan 6:1 (alkohol:minyak) dan sebanyak 24% berat katalis pada suhu 337 K selama 4 jam waktu reaksi. Katalis NKC-9 dapat digunakan kembali hingga 10 kali percobaan. Aktivitas katalis dalam penggunaan selanjutnya tidak menurun, malah sebaliknya. Setelah 10 kali penggunaan, ada kehilangan sejumlah katalis selama proses pemisahan yang pada akhirnya menurunkan konversi asam lemak bebas (ALB) sehingga perlu ditambahkan resin baru.

Kitakawa *et al.* (2007) mencoba menukar antara resin penukar anion-kation sebagai katalis heterogen untuk reaksi transesterifikasi triolein dalam reaktor unggun dengan sistem *batch* dan kontinyu. Menurut Kitakawa *et al.* bahwa resin anion lebih baik daripada resin kation dengan konversi yang tinggi sebesar 98.8%. Aktivitas katalitik menurun pada percobaan selanjutnya karena ion hidroksil dari resin banyak yang hilang. Metode regenerasi tiga langkah diadopsi untuk penggunaan kembali katalis, sehingga katalis dapat digunakan sampai empat kali proses dengan aktivitas katalis yang sama.

Katalis Asam Super

Asam-asam yang lebih kuat dari H_2SO_4 dibandingkan dengan kekuatan asam 100% H_2SO_4 bisa disebut sebagai 'asam super'. Menurut Arata (1996), yang merupakan asam super umum adalah asam HF (asam Brønsted) dan BF_3 (asam Lewis). Zirkonia sulfat dan zirkonia tungstat adalah contoh katalis heterogen asam super dan menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi untuk gugus asam aktif (Tanabe dan Yamaguchi 1994). Zirkonia telah menunjukkan aktivitas katalitik dan juga penyangga yang baik untuk katalis, hal ini disebabkan stabilitas termal yang tinggi, stabilitas di bawah kondisi reaksi oksidasi dan reduksi, dan karakter gugus hidroksil permukaan amfoter.

Furuta *et al.* (2004) melaporkan penelitian menggunakan *tungstated zirconia-alumina* (WZA), sulfat timbal oksida (STO), dan *sulfate zirconia-alumina* (SZA) sebagai katalis heterogen asam super untuk transesterifikasi minyak kedelai dan asam esterifikasi n-oktanoat. Lebih dari 90% konversi selama transesterifikasi dengan WZA diperoleh pada suhu 523 K dengan minyak kedelai sebagai bahan baku. Selama transesterifikasi asam n-oktanoat, konversi dengan menggunakan katalis WZA, SZA dan STO masing-masing 94%, 99%, dan 100% pada suhu 448 K. Konversi menggunakan katalis WZA dan SZA meningkat menjadi 100% pada suhu 473 K (Furuta *et al.* 2004).

Berbagai jenis katalis heterogen seperti Amberlyst-15, Nafion-NR50, zirkonia sulfat (SZ), *tungstated zirconia* (WZ), dan ETS-10 (Na, K) digunakan untuk membandingkan kinerjanya dengan katalis homogen yang konvensional (NaOH dan H_2SO_4) pada transesterifikasi triasetin dilaporkan oleh Lo'pez *et al.* (2005). Aktivitas katalis Amberlyst-15, Nafion-NR50, WZ, dan ETS-10 memberikan hasil yang cukup baik dan cukup layak sebagai alternatif pengganti NaOH atau H_2SO_4 . Menurut Lo'pez *et al.* (2005), dari segi kecepatan reaksi total masih lebih rendah dibandingkan katalis homogen tersebut. Namun dari segi kecepatan reaksi per gugus basa aktif, katalis heterogen tersebut setara dengan aktivitas H_2SO_4 . Untuk meningkatkan kecepatan reaksi, gugus basa dari katalis heterogen tersebut harus diaktivasi terlebih dahulu.

Suhu kalsinasi adalah salah satu faktor yang berperan penting dalam aktivasi katalis heterogen asam. Menurut Kiss *et al.* (2010), suhu kalsinasi optimum adalah 973 K untuk jenis katalis zirkonia sulfat dalam esterifikasi asam lemak. Suhu kalsinasi optimum untuk SZ pada 773 K dan untuk TiZ pada 673-773 K. Pada suhu lebih tinggi dari suhu tersebut menyebabkan hilangnya belerang sehingga menurunkan luas permukaan katalis dan akhirnya kehilangan aktivitasnya. Zirkonia yang dimodifikasi, yaitu titania zirkonia (TiZ), SZ, dan WZ, telah digunakan sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara bersamaan oleh López *et al.* (2005). Kehadiran ion sulfat menstabilkan struktur zirkonia dan meningkatkan luas permukaan. Dari ketiga katalis tersebut, WZ menunjukkan aktivitas yang lebih baik pada SZ karena regenerasi katalis WZ lebih mudah setelah digunakan dalam reaktor unggun tetap.

Katalis zirkonia sulfat dibuat dengan menggunakan metode yang berbeda seperti presipitasi tanpa pelarut telah dilaporkan oleh Garcia *et al.* (2008). Hanya SZ yang dibuat dengan metode bebas pelarut yang memberikan konversi yang efisien (98.6% dengan metanol dan 92% dengan etanol) terhadap minyak kedelai untuk produksi biodiesel dalam waktu reaksi 1 jam pada suhu 393 K. Menurut Garcia *et al.*, hal ini terkait dengan banyaknya gugus asam yang aktif. Konversi rendah ketika menggunakan etanol dikaitkan dengan adanya air sebesar 0.44% dalam etanol dibandingkan dengan 0.08% air dalam metanol. Konversi dengan menggunakan etanol meningkat menjadi 96% saat reaksi dilakukan selama 6.5 jam.

Lou *et al.* (2008) melaporkan zirkonia tersulfatasi dan asam niobik ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) digunakan sebagai katalisator untuk esterifikasi dan transesterifikasi minyak goreng bekas dengan kadar ALB tinggi (27.8% w/w) memberi hasil *yield* rendah 44% dan 16% secara berurutan pada kondisi 14 Jam waktu reaksi.

Kiss *et al.* (2010) telah melaporkan bahwa katalis zirkonia sulfat adalah katalis yang paling menjanjikan di antara berbagai katalis heterogen asam (jenis zeolit lain, resin penukar ion) yang dicoba pada esterifikasi asam dodekanoat. Katalis dilaporkan stabil terhadap dekomposisi termal. Penonaktifan katalis tidak terjadi pada fasa organik dengan sejumlah kecil air. Aktivitas katalis menurun sampai 90% dari nilai awal dan tetap konstan setelahnya. Aktivitas katalis dapat dikembalikan ke kondisi awalnya setelah dikalsinasi ulang.

Zeolit

Zeolit adalah padatan kristal mikro pori dengan struktur yang sangat baik dan mengandung silikon, aluminium, dan oksigen dalam struktur rangkanya dan juga kation (Thanh *et al.* 2012). Shu *et al.* (2010) melaporkan penggunaan katalis La/zeolit beta sebagai katalis heterogen. Katalis La/zeolit beta memiliki lebih banyak jumlah gugus eksternal asam Brønsted dari yang berasal dari pertukaran ion lantanum pada beta zeolit. Konversi yang relatif rendah (48.9 wt%) metil ester diperoleh pada suhu 333 K selama 4 jam dengan perbandingan molar alkohol terhadap minyak 14.5:1. Katalis sangat mudah dipisahkan dari produk dan bebas dari bahan penyebab korosi.

Benson *et al.* (2009) menggunakan zeolit yang berbeda sebagai katalis untuk reaksi perengkahan katalitik *mono-*, *di-*, dan *triolein*. Suatu produk dengan hasil tinggi terdiri dari parafin dan olefin C2-C5, aromatik, CO, dan CO₂ terbentuk. Katalis Zeolit (H-ZSM5) telah digunakan oleh Danuthai *et al.* (2009) untuk mengubah metil ester (metil oktanoat) menjadi hidrokarbon. Reaksi dilakukan dengan deoksigenasi metil oktanoat untuk membentuk keton dengan berat molekul tinggi dan asam oktanoat, yang termasuk dalam proses pembentukan senyawa hidrokarbon hasil perengkahan (C1-C7) dan senyawa aromatik. Penambahan air dilaporkan memberikan efek menguntungkan terhadap konversi metil oktanoat menjadi hidrokarbon. Konversi terjadi melalui proses proses kondensasi dan hidrolisis.

Jenis katalis asam lainnya yang dikembangkan adalah

Amberlyst-15 dan Amberlyst-BD20 dilaporkan oleh Park *et al.* (2010) digunakan untuk konversi asam oleat dengan ALB tinggi. Konversi asam oleat dengan Amberlyst-15 menurun dengan adanya kadar air yang tinggi, sedangkan Amberlyst-BD20 tidak terpengaruh oleh air. Hal ini terkait dengan terjadinya keracunan gugus asam yang diaktifkan oleh molekul air pada Amberlyst-15 (Kiss *et al.* 2010). Berbeda dengan Amberlyst-15, tidak adanya pori dalam Amberlyst-BD20 tidak memberi kesempatan air untuk menyerap di permukaan dan dengan demikian menghambat masuknya molekul air. Kiss *et al.* (2010) juga mengamati bahwa hidrofobisitas permukaan katalis dan kerapatan pori gugus asam memainkan peran penting dalam aktivitas dan selektivitas katalis.

Katalis Heterogen Basa

Pengembangan katalis heterogen basa dari berbagai oksida logam seperti magnesium metoksida, kalsium oksida, kalsium alkoksida, dan barium hidroksida dipelajari untuk mengatasi kekurangan dari katalis homogen.

Potensi kalsium oksida (CaO) murni sebagai katalisator proses transesterifikasi telah dilaporkan oleh Kouzu *et al.* (2008). Penggunaan CaO sebagai katalis menghasilkan hasil tertinggi dibandingkan dengan bentuk senyawa kalsium lainnya seperti dalam bentuk kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) atau kalsium karbonat (CaCO_3). Kawashima *et al.* (2009) melaporkan bahwa CaO aktif dan dapat menghasilkan biodiesel 90% dari transesterifikasi minyak *rapeseed* dengan metanol dalam waktu 3 jam. Pengaruh kelembaban pada aktivitas katalitik CaO dieksplorasi oleh Liu *et al.* (2008).

Salah satu bahan limbah potensial mengandung CaO tinggi yang bisa dimanfaatkan sebagai katalis heterogen adalah abu kiln semen (AKS). Komposisi AKS menurut Lin *et al.* (2009) terdiri dari berbagai oksida terutama kalsium oksida (CaO), alumina (Al_2O_3), ferrosida (Fe_2O_3), dan silika (SiO_2). Menurut Cai *et al.* (2011), bahan ini terdiri dari partikel halus yang dikumpulkan oleh sistem pengumpulan abu dalam proses produksi semen. Ukuran partikel AKS berkisar antara 0.1 sampai 100 mikron, dan memiliki berat jenis antara 2.6 dan 2.8. Bahan ini mengandung campuran partikulat dari bahan yang dikalsinasi parsial dan bahan baku yang belum diproses, abu klinker, bahan bakar abu, sulfat, halida, dan bahan volatil lainnya. Lin *et al.* (2009) melaporkan bahwa bahan AKS ini merupakan katalis yang ekonomis dan ramah lingkungan yang dapat digunakan pada reaksi esterifikasi maupun transesterifikasi. Katalis AKS ini telah digunakan secara komersial untuk produksi biodiesel oleh perusahaan Catilin Inc. - Amerika (Cai *et al.* 2011).

Katalis oksida campuran berbasis kalsium lainnya (CaMgO dan CaZnO) telah diteliti oleh Taufiq-Yap *et al.* (2011) untuk transesterifikasi minyak jarak pagar atau *Jatropha curcas oil* (JCO) dengan metanol. Katalis CaMgO dan CaZnO disiapkan dengan metode kopresipitasi larutan logam campuran nitrat yang sesuai dengan adanya garam karbonat yang larut pada pH 8-9. Konversi JCO oleh CaMgO dan CaZnO dipelajari dan dibandingkan dengan katalis kalsium oksida (CaO), magnesium oksida (MgO) dan seng oksida (ZnO). Katalis CaMgO

Tabel 2. Perbandingan proses transesterifikasi dengan katalis heterogen dari trigliserida.

Katalis	Rasio Molar (Metanol: Minyak)	Kondisi Reaksi P (MPa) & T(K)	Waktu Reaksi (menit)	Konversi (K) atau Yield (Y)(%)	Referensi
CaO, MgO, Al ₂ O ₃	3:1	Atmosferik T = 333-353	120- 600	K = 90	Kawashima <i>et al.</i> (2009), Kouzu <i>et al.</i> (2009)
Zeolit, Resin, Zirkonia sulfat	3:1	Atmosferik T = 413-453 T = 403-423	60	K = 96 K = 90	(Park <i>et al.</i> 2008) (Kiss <i>et al.</i> 2006)
<i>Amberlyst</i> 15,16; <i>Relite</i> CFS	8:1	P = 0.4-0.5, T = 393	30	K = 95	(Tesser <i>et al.</i> 2010)
(WO ₃ /ZrO ₂)	4:1 - 40:1	T = 473-573	20	K > 90	(Furuta <i>et al.</i> 2004)
S-ZrO ₂	20:1	T = 393	60	K = 98	(Garcia <i>et al.</i> 2008)
WO ₃ /ZrO ₂	9:1	T = 423	120	K = 96	(Park <i>et al.</i> 2010)
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ TiO ₂ /La ³⁺	15:1	T = 473	120	K = 96	(Li <i>et al.</i> 2010)
SO ₄ /ZrO ₂	25:1	P = 10-15, T = 523	10	K = 90	(Petchmala <i>et al.</i> 2010)
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂	15:1	Atmosferik, T = 423	180	Y = 92	(Lam <i>et al.</i> 2009)
H-ZSM5 (Zeolite)	6:1	Atmosferik, T = 773	20	Y = 73, K = 100	(Danuthai <i>et al.</i> 2009)
SO ₃ -H ion asam Brønsted	12:1	Atmosferik, T = 443	240	Y = 93.5	(Han <i>et al.</i> 2009)
Zinc asetat	4:1	P = 6, T = 493	60	K = 95	(Song <i>et al.</i> 2010)

dan CaZnO menunjukkan aktivitas tinggi sebagai CaO dan mudah dipisahkan dari produk. CaMgO ditemukan lebih aktif daripada CaZnO dalam transesterifikasi JCO dengan metanol. Dengan kondisi transesterifikasi yang sesuai pada 338 K (jumlah katalis 4 % w/w, Rasio molar metanol:minyak = 15, waktu reaksi 6 jam), konversi JCO lebih dari 80% dapat dicapai dengan katalis CaMgO dan CaZnO. Meskipun CaO memberikan aktivitas tertinggi, konversi JCO menurun secara signifikan setelah katalis digunakan kembali.

Berdasarkan perkembangan hasil penelitian penggunaan katalis heterogen basa yang potensial dikembangkan sampai saat ini adalah katalis berbasis CaO. Penggunaan katalis CaO baik dalam bentuk murni ataupun berupa campuran dengan oksida lain memberikan konversi yang cukup tinggi dan memiliki kemampuan digunakan kembali dalam waktu lama (Tabel 2).

Potensi Sumber Katalis Heterogen di Indonesia

Ketersediaan sumber alam yang cukup melimpah di Indonesia memberikan tantangan tersendiri bagi para peneliti untuk mengembangkan katalis heterogen berbasis CaO untuk transesterifikasi. Sumber alami di Indonesia yang dapat diolah menjadi katalis heterogen berbasis CaO sangat bervariasi, baik dari abu tanaman organik, cangkang hewan maupun hasil pengolahan limbah.

Pemanfaatan abu dari tanaman organik ini secara umum adalah untuk mendapatkan K₂CO₃ sebagai katalis heterogen. Salah satu sumber alami yang dapat dijadikan katalis heterogen tersebut adalah dari abu sabut kelapa. Husin *et al.* (2011) melaporkan penelitian

penggunaan katalis abu sabut kelapa sebagai pengganti K₂CO₃ untuk konversi minyak jarak menjadi biodiesel dengan metanol. Reaksi dilangsungkan dalam labu leher tiga pada temperatur konstan 333 K dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 6:1 selama 3 jam. Menurut Husin *et al.* (2011), penggunaan katalis abu sabut kelapa (10%) tanpa pemijaran memberikan hasil *yield* biodiesel sebesar 87.05%. Sedangkan penggunaan katalis abu sabut kelapa (10%) dengan pemijaran pada 1073 K menghasilkan *yield* biodiesel sebesar 87.97%. Sitorus dan Murtiasih (2015) melaporkan penelitian tentang penggunaan abu sabut kelapa (kandungan K₂CO₃ sebesar 17.4%) sebagai katalis heterogen basa pada proses transesterifikasi minyak jarak pagar. Reaksi transesterifikasi minyak dilakukan dengan metanol pada suhu 333 K selama 2 jam. Katalis abu sabut kelapa sebesar 4% menghasilkan konversi optimum sebesar 78.45%.

Selain dari abu sabut kelapa, pemanfaatan abu tandan aren dan abu pelepah pisang juga telah diteliti. Penggunaan katalis dari abu tandan aren dilaporkan oleh Alamsyah *et al.* (2010) pada proses transesterifikasi minyak jelantah. Reaksi dilakukan dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 6:1, suhu reaksi 333-343 K, selama 2 jam reaksi. Penggunaan katalis abu tandan aren 5% (abu dari kompos tandan aren) memberikan hasil terbaik dengan *yield* 87.90 %. Mardina *et al.* (2013) melaporkan penelitian transesterifikasi dengan minyak dedak padi mentah yang mengandung asam lemak bebas tinggi dengan katalis abu pelepah pisang. Reaksi dilakukan dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 6:1 pada suhu 333 K, dan waktu reaksi 90 menit. Penggunaan katalis abu pelepah pisang sebanyak 3% memberikan

hasil terbaik dengan nilai angka asam terkecil dari produk biodiesel sebesar 76.1885 mg KOH/gram sampel.

Selain pemanfaatan abu tanaman organik, pemanfaatan cangkang hewan yang mengandung kalsium karbonat (CaCO_3) yang tinggi juga berpotensi sebagai sumber katalis heterogen setelah melalui proses pemijaran. Saputra *et al.* (2012) melaporkan penelitian transesterifikasi minyak sawit mentah (CPO) dengan katalis CaO dari cangkang bekicot yang dikalsinasi. Transesterifikasi dilakukan dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 12:1, suhu reaksi 333 K, dan waktu reaksi selama 60 menit. Katalis dengan perlakuan kalsinasi pada suhu 1073 K sebanyak 10% memberikan hasil terbaik rendemen produk biodiesel 90%. Proses kalsinasi dari cangkang hewan tersebut pada dasarnya adalah untuk mengubah kandungan CaCO_3 menjadi CaO yang berpotensi sebagai katalis.

Selain proses pemijaran cangkang hewan untuk mendapatkan CaO, beberapa peneliti juga melakukan proses pemijaran zat kapur alami (CaCO_3) langsung untuk mendapatkan CaO sebagai katalis. Awaluddin *et al.* (2009) melaporkan penelitian proses produksi biodiesel dari minyak sawit mentah (CPO) dengan katalis CaCO_3 yang dipijarkan. Reaksi dilakukan secara bertahap dengan melalui esterifikasi dengan katalis asam dan dilanjutkan dengan transesterifikasi menggunakan katalis CaO (CaCO_3 yang dipijarkan). Reaksi dilakukan dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 9:1, suhu reaksi 343 K, dan waktu reaksi selama 1.5 jam. Penggunaan katalis CaCO_3 yang dipijarkan pada suhu 1173 K sebanyak 1.5% memberikan konversi terbaik sebesar 74.6%. Sedangkan Padil *et al.* (2010) melaporkan penggunaan katalis CaCO_3 yang dipijarkan pada proses produksi biodiesel dari minyak kelapa. Reaksi dilakukan dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 8:1, suhu reaksi 333 K, dan waktu reaksi selama 1.5 jam. Penggunaan katalis CaCO_3 yang dipijarkan pada suhu 1173 K sebanyak 2% memberikan konversi terbaik sebesar 75.02%.

Sumber katalis heterogen alami lainnya yang dikembangkan adalah zeolit alam dan alumina dari pengolahan limbah. Kartika dan Widyaningsih (2012) melaporkan penelitian transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis KOH yang disertai proses esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi asam khlorida-HCl (ZAH). Kondisi sempurna (100%) proses transesterifikasi minyak jelantah diperoleh secara bertahap dengan didahului proses esterifikasi menggunakan katalis KOH pada suhu 333 K, rasio molar metanol:minyak sebesar 6:1, kemudian dilanjutkan proses transesterifikasi menggunakan katalis ZAH sebesar 2% dengan waktu reaksi 60 menit. Transesterifikasi menggunakan katalis KOH tanpa proses esterifikasi hanya menghasilkan konversi biodiesel sebesar 53.29%. Wicakso (2011) melaporkan penelitian transesterifikasi minyak sawit mentah (*crude palm oil* - CPO) dengan katalis alumina dari pengolahan limbah PDAM. Hasil optimum diperoleh dengan kondisi suhu 333 K, rasio molar metanol:minyak sebesar 6:1, menggunakan katalis alumina 5% dan waktu reaksi 120 menit menghasilkan *yield* sebesar 70.5%. Proses transesterifikasi ini didahului

dengan proses esterifikasi menggunakan katalis asam sulfat sebanyak 5% pada suhu 333 K selama 60 menit.

Sumber alam yang berpotensi dijadikan katalis heterogen di Indonesia sangat banyak dan telah menarik perhatian para peneliti Indonesia. Berikut dirangkum beberapa hasil penelitian proses produksi biodiesel dengan menggunakan sumber katalis heterogen lokal di Indonesia yang disajikan pada Tabel 3.

Proses Non-katalitik

Proses transesterifikasi dengan menggunakan katalis (baik katalis homogen maupun heterogen) masih memiliki kelemahan. Oleh karena itu, para peneliti berusaha untuk mencari teknologi proses transesterifikasi baru yang dapat mengganti ataupun mengurangi kelemahan proses katalitik tersebut. Salah satu metode potensial tersebut adalah proses produksi biodiesel dengan reaksi transesterifikasi secara non-katalitik (Kusdiana dan Saka 2001, Demirbas 2002, Madras *et al.* 2004, Cao *et al.* 2005, Han *et al.* 2005, Bunyakiat *et al.* 2006, He *et al.* 2007, Silva *et al.* 2007, Varma dan Madras 2007, Rathore dan Madras 2007, Song *et al.* 2008, Demirbas 2008, Vieitez *et al.* 2008, Hawash *et al.* 2009, Yamazaki *et al.* 2007, Joelianingsih *et al.* 2008, Susila 2009).

Menurut Kusdiana dan Saka (2001), reaksi transesterifikasi non-katalitik dapat terjadi bila alkohol mengalami kondisi superkritik pada suhu 623 K. Menurut Kusdiana dan Saka (2004), kelebihan dari metode superkritik alkohol tidak memerlukan katalis dan bisa mendekati konversi yang hampir sempurna dalam waktu yang relatif singkat. Selain itu, menurut Diasakou *et al.* (1998) proses superkritik non-katalitik berpotensi memiliki keuntungan lingkungan karena tidak ada limbah yang dihasilkan dari perlakuan katalis dan pemisahan dari produk akhir. Selanjutnya, metode non-katalitik ini tidak memerlukan perlakuan awal (*pretreatment*) dari bahan baku karena pengotor dalam umpan bahan baku minyak tidak mempengaruhi reaksi secara signifikan.

Pada kondisi di atas titik kritis (yaitu, suhu dan tekanan kritis) tapi di bawah tekanan yang dibutuhkan untuk terkondensasi menjadi padat, menurut Kusdiana dan Saka (2001) fluida berada dalam fasa superkritik (*super critical fluid*, SCF). Dalam kondisi seperti itu, kerapatan fasa cair dan gas menjadi identik dan perbedaan di antara keduanya lenyap (Kusdiana dan Saka 2004). Lebih khusus lagi, kondisi SCF memiliki kepadatan seperti cairan dan sifat pengangkut seperti gas (misalnya, difusivitas dan viskositas). Sifat superkritik metanol adalah $T_c = 512$ K dan $P_c = 8.09$ MPa. Keadaan superkritik metanol meningkatkan sifat saling melarutkan dari campuran minyak - metanol karena penurunan konstanta dielektrik metanol dalam keadaan superkritik (Marchetti 2013). Menurut Kusdiana dan Saka (2004), kondisi superkritik alkohol pada tekanan dan suhu kritisnya mempengaruhi mekanisme reaksi dari proses transesterifikasi. Mekanisme reaksi transesterifikasi pada kondisi superkritik alkohol dijelaskan pada Gambar 4 berikut.

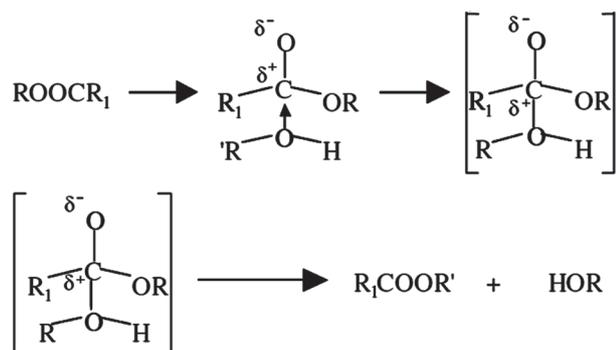
Tabel 3. Hasil penelitian transesterifikasi dengan katalis heterogen lokal Indonesia.

Jenis Minyak	Katalis dan suhu reaksi	Rasio molar alkohol: minyak	Waktu reaksi (menit)	Konversi (K) atau <i>Yield</i> (Y) (%)	Referensi
Minyak sawit mentah	CaCO ₃ dipijarkan, 343 K	9:1	90	K = 74.6	Awaluddin <i>et al.</i> (2009)
Minyak kelapa	CaCO ₃ dipijarkan, 343 K	8:1	90	K = 75.02	Padil <i>et al.</i> (2010)
Minyak jelantah	Abu tandan aren 5%, 333-343 K	6:1	120	Y = 87.9	Alamsyah <i>et al.</i> (2010)
Minyak jarak	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ 4%, 333 K	6:1	180	Y = 61.73	Syamsuddin dan Husin (2010)
Minyak sawit mentah (CPO)	Alumina 5%, 333 K	6:1	120	Y = 70.5	Wicakso (2011)
Minyak jarak	Abu sabut kelapa 10%, 333 K	6:1	180	Y = 87.97	Husin <i>et al.</i> (2011)
Minyak kelapa	CaO 1% (Ca-asetat dikalsinasi), 343 K	6:1	120	Y = 77.19	Yanti <i>et al.</i> (2011)
Minyak kelapa sawit	SO ₄ ²⁻ /ZnO, 338-343 K	6:1	150	Y = 78	Utami <i>et al.</i> (2012)
Minyak jelantah	Zeolit alam (ZAH) 2%, 333 K	6:1	60	K = 53.29	Kartika dan Widyaningsih (2012)
Minyak sawit mentah (CPO)	Abu cangkang bekicot 10%, 333 K	12:1	60	-	Saputra <i>et al.</i> (2012)
Minyak dedak padi	Abu pelepah pisang 3%, 333 K	6:1	90	-	Mardina <i>et al.</i> (2013)
Minyak kedelai	SO ₄ ²⁻ - ZnO 4%, 338-343 K	6:1	240	Y = 80.19	Rahmawati <i>et al.</i> (2013)
Minyak sawit	Lempung cengar 20%, 333 K	6:1	480	K = 78.29	Devitria <i>et al.</i> (2013)
Minyak kelapa sawit	H-Zeolit (KI/KIO ₃), 343-353 K	6:1	180	K = 87.91	Firdaus <i>et al.</i> (2013)
Minyak nyamplung	K ₂ O/H-Za (KI 6%), 343 K	2:1 (Rasio volume)	120	Y = 36.81	Permatasari <i>et al.</i> (2013)
Minyak jelantah	Cangkang kerang darah (dekomposisi), 338 K	1:2.5 (Rasio volume)	180	-	Lesbani <i>et al.</i> (2013)
Minyak kelapa sawit	CaO/KI/γ-Al ₂ O ₃ , 498 K	36:1	480	K = 96.89	Permatasari <i>et al.</i> (2013)
Minyak jarak pagar	Abu sabut kelapa 4%, 333 K	6:1	120	K = 78.45	Sitorus dan Murtiasih (2015)
Minyak nyamplung	Abu kulit kerang (CaO) 3%, 333 K	8:1	180	-	Zuhra <i>et al.</i> (2015)
Minyak RBDPO	Cangkang kepah (CaO) 5%, 333 K	12:1	120	Y = 84.02	Ritonga dan Putra (2015)
Minyak/lemak sapi	Kulit telur ayam (kalsinasi) 3%, 328 K	9:1	90	Y = 82.43	Wendi <i>et al.</i> (2015)
Minyak biji bintaro	Lempung 0.5%, 338 K	9:1	90	Y = 91.7	Armalita <i>et al.</i> (2015)
Minyak kelapa sawit (CPO) dan <i>sludge oil</i>	Tawas dan abu tandan kosong 3%, 338 K	10:1	180	K = 86.17	Yono <i>et al.</i> (2015)
Minyak goreng bekas	Bagasse (Si-alumina) 1%, 333 K	6:1	120	-	Sriatun <i>et al.</i> (2015)
Minyak mikroalga <i>Chlorella</i> Sp	Abu vulkanik 5%, 333 K	6:1	60	Y = 28.27	Widyastuti dan Hartanto (2015)
Minyak sawit <i>off-grade</i>	Na ₂ O/ <i>fly ash</i> 4%, 333 K	8:1	180	Y = 77.33	Sitinjak <i>et al.</i> (2016)
Minyak jelantah	Batu padas ledgestone 1%, 333 K	4:1 (Rasio volume)	300	Y = 74.71	Juliana <i>et al.</i> (2016)
Minyak jerami padi	Kulit telur ayam (CaO) 2%, 333 K	6:1	120	Y = 90.84	Sinta <i>et al.</i> (2016)
Minyak biji malapari	Li-Abu sekam padi 5%, 333-338 K	9:1	180	K = 88.78	Dwitama <i>et al.</i> (2016)

Diasumsikan bahwa akibat tekanan tinggi, molekul alkohol secara langsung menyerang atom karbonil dari trigliserida. Dalam keadaan superkritis, ikatan hidrogen akan mengalami penurunan yang signifikan, yang memungkinkan metanol menjadi monomer bebas. Reaksi transesterifikasi diakhiri melalui transfer metoksida sehingga terbentuk metil ester asam lemak dan digliserida. Dengan cara yang sama, digliserida ditransesterifikasi untuk membentuk metil ester dan monogliserida yang diubah menjadi metil ester dan gliserol pada langkah terakhir.

Selain metode superkritis alkohol, ada metode non-katalitik lain yang dikembangkan oleh peneliti yaitu metode *superheated* alkohol. Yamazaki *et al.* (2007) melaporkan proses pembuatan biodiesel non-katalitik dari minyak bunga matahari dengan reaktor kolom gelembung (RKG) yang dilengkapi pengaduk. Reaktor ini beroperasi secara semi *batch* dengan cara memasukkan uap panas methanol ke dalam reaktor yang mengandung minyak nabati dalam jumlah tertentu. Penelitian ini mempelajari pengaruh suhu reaksi (523, 543, 563, 583, dan 613 K), laju alir umpan metanol (0.6, 0.9, 5 mL/menit), tekanan operasi (0.1, 0.5, 1, 3, 5 MPa), kecepatan pengadukan (300, 700, 1000 rpm) dan volume awal minyak (150, 200, 250 mL), metil ester dalam produk uap keluar melalui bagian atas reaktor dan langsung dikondensasi. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum diperoleh pada suhu reaksi 563 K dan tekanan 0.1 MPa. Luas permukaan aktif antara gelembung metanol dan minyak sekitarnya sangat berpengaruh terhadap hasil reaksi. Hal ini mengindikasikan bahwa luas permukaan gelembung yang semakin besar dan semakin lama waktu tinggal gelembung methanol dalam fasa cair (minyak) akan meningkatkan laju reaksi. Joelianingsih *et al.* (2008) melaporkan hasil percobaan dengan menggunakan RKG terhadap minyak goreng sawit yang menunjukkan bahwa kemurnian biodiesel yang dihasilkan paling baik (95.17%) pada suhu 523 K namun konversi dan *yield* rendah (55.07%) dengan waktu reaksi 5 jam.

Teknologi proses transesterifikasi non-katalitik belum banyak dikembangkan dibandingkan katalis heterogen. Gambaran perkembangan penelitian proses transesterifikasi tanpa katalis disajikan pada Tabel 4 yang dirangkum dari tulisan Pinnarat dan Savage (2008), Joelianingsih *et al.* (2008) dan Susila (2009).



Gambar 4. Mekanisme reaksi transesterifikasi superkritis alkohol.

Simpulan

Penelitian tentang proses transesterifikasi secara katalitik dengan menggunakan katalis heterogen maupun secara non-katalitik cukup berkembang dan bervariasi. Namun, faktor penting dalam penggunaan katalis heterogen diantaranya harus memiliki stabilitas tinggi, gugus aktif yang kuat, pori-pori besar, luas permukaan hidrofobik yang luas, kemampuan daur ulang yang baik, dan ekonomis. Sedangkan pada proses non-katalitik, faktor-faktor yang menjadi tantangan penelitian adalah kondisi reaksi seperti temperatur, tekanan, rasio molar reaktan, laju umpan uap metanol, luas permukaan aktif gelembung uap metanol, dan waktu kontak atau waktu tinggal uap metanol dalam minyak.

Kondisi operasi proses katalitik maupun non-katalitik memberikan efek konversi yang bervariasi. Proses transesterifikasi dengan katalis heterogen pada umumnya dilakukan pada kondisi tekanan atmosferik, suhu 333-773 K, dan waktu reaksi 10-600 menit dengan nilai konversi 90-100%. Sedangkan transesterifikasi dengan katalis heterogen dari sumber alami di Indonesia maupun hasil pengolahan limbah dilakukan pada tekanan atmosferik, suhu 333-353 K, dan waktu reaksi 60-480 menit dengan nilai konversi 53.29-96.89%. Untuk proses transesterifikasi secara non-katalitik metode superkritis alkohol dilakukan pada tekanan 4.5-35 MPa, suhu 503-623 K, dan waktu reaksi 4-40 menit dengan nilai konversi 75-100%. Proses transesterifikasi non-katalitik metode *superheated* alkohol dilakukan pada tekanan atmosferik, suhu 523-563 K, dan waktu reaksi sekitar 300 menit namun nilai konversi maupun *yield* yang dihasilkan masih rendah.

Alternatif proses transesterifikasi menggunakan katalis heterogen dan proses non-katalitik dipercaya mampu mengatasi kelemahan dari proses katalitik homogen basa. Namun, masih perlu pengembangan lebih lanjut untuk meningkatkan konversi reaksi dengan tekanan operasi dan suhu reaksi rendah, serta pemakaian alkohol lebih sedikit. Salah satunya adalah dengan mengembangkan sistem reaktor yang lebih efisien.

Daftar Pustaka

Alamsyah, R., E.H. Lubis, S. Heryani. 2010. Produksi biodiesel dari bahan baku minyak jelantah dengan menggunakan abu tandan aren sebagai katalis. *Warta IHP/ Journal of Agro-Based Industry* 27(1):47-58.

Arata, K. 1996. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Appl Catal A-Gen* 146:3-32.

Armalita, R.D., S. Bahri, Yusnimar. 2015. Pembuatan biodiesel dari minyak biji bintaro dengan reaksi transesterifikasi dan katalis lempung. *Jom FTEKNIK* 2(2):1-6.

Awaluddin, A., Saryono, S. Nelvia, Wahyuni. 2009. Faktor-faktor yang mempengaruhi produksi biodiesel dari minyak sawit mentah menggunakan katalis padat kalsium karbonat yang dipijarkan. *Jurnal Natur*

Tabel 4. Perbandingan proses transesterifikasi non katalitik dari trigliserida.

Jenis Minyak	Kondisi tekanan dan suhu reaksi	Rasio molar alkohol: minyak	Waktu reaksi (menit)	Konversi (%)	Referensi
<i>Metode superkritik alkohol:</i>					
Minyak rapa	4.5 MPa 623 K	42:1	4	95	Kusdiana dan Saka (2001)
Minyak kemiri	623 K	41:1	5	95	Demirbas (2002)
Minyak bunga matahari	20 Mpa 623 K	40:1	40	96	Madras <i>et al.</i> (2004)
Minyak kedelai	603 K	33:1	10	100	Cao <i>et al.</i> (2005)
Minyak kedelai	553 K + gas propana	33:1	10	100	Han <i>et al.</i> (2005)
	553 K + gas CO ₂	24:1	10	98	
Minyak kelapa,	19 Mpa	42:1	7	95	Bunyakiat <i>et al.</i> (2006)
Minyak sawit	623.15 K				
Minyak kedelai	373-593 K (bertahap)	40:1	25	96	He <i>et al.</i> (2007)
	35 MPa 583 K	40:1	25	77	
Minyak kedelai (+ ethanol)	20 Mpa 623 K	40:1	15	80	Silva <i>et al.</i> (2007)
Minyak jarak	20 Mpa 623 K	40:1	40	100	Varma dan Madras (2007)
Minyak biji rami					
Minyak kacang tanah	20 Mpa 623 K	50:1	5	95	Rathore dan Madras (2007)
Minyak goreng sawit	40 Mpa 623 K	45:1	5	95	Song <i>et al.</i> (2008)
Minyak biji Kapas	503 K + methanol	4:1	8	98	Demirbas (2008)
	503 K + ethanol	4:1	8	75	
Minyak kedelai + ethanol	20 Mpa 623 K	40:1	28	78	Vieitez <i>et al.</i> (2008)
Minyak Jarak	8.4 MPa 593 K	43:1	4	100	Hawash <i>et al.</i> (2009)
<i>Metode superheated alkohol:</i>					
Minyak bunga matahari	Atmosferik, 563 K	-	-	-	Yamazaki <i>et al.</i> (2007)
Minyak goreng sawit	Atmosferik, 523 K	-	300	55.07	Joelianingsih <i>et al.</i> (2008)
Minyak biji karet	Atmosferik, 563 K	160:1	-	-	Susila (2009)

Indonesia 11(2):129-134.

- Benson, T.J., R. Hernandez, W.T. French, E.G. Alley, W.E. Holmes. 2009. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts. *J Mol Catal A:Chem* 303:117-123.
- Bunyakiat, K., S. Makmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith. 2006. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy Fuels* 20:812-817.
- Cai, Y., J.A. Nieweg, W.A. Turner, C.K. Wilkinson. 2011. Systems and processes for biodiesel production. Patent No. US 2011/0054200 A1.
- Cao, W., H. Han, J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 84:347-351.
- Corma, A. 1997. Solid acid catalysts. *Curr Opin Solid St M* 2:63-75.
- Danuthai, T., S. Jongpatiwut, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D.E. Resasco. 2009. Conversion of methylesters to hydrocarbons over an H-ZSM5 zeolite catalyst. *Appl Catal A-Gen* 361:99-105.
- Darnoko, D., M. Cheryan. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal Am Oil Chem Soc* 77:1263-1267.
- Demirbas, A. 2002. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical. *Energy Convers Manage* 43:2349-2356.
- Demirbas, A. 2008. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. *Bioresour Technol* 99:1125-1130.
- Demirbas, A. 2009a. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Appl Energy* 86:S108-S117.
- Demirbas, A. 2009b. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers Manage* 50:14-34.
- Devitria, R, Nurhayati, Anita S. 2013. Sintesis biodiesel dengan katalis heterogen lempung cengar yang diaktivasi dengan NaOH: pengaruh waktu reaksi dan rasio molar minyak:metanol. *Jurnal Ind Che Acta* 3(2):39-44.
- Diasakou, M., A. Louludi, N. Papayannakos. 1998.

- Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel* 77:1297-1302.
- Dwitama, M.I., M. Nazib, O.C. Sitepu, D.A.P. Suandi, I.N. Simpen. 2016. Konversi minyak biji malapari (*Pongamia Pinnata* L.) menjadi biodiesel melalui pemanfaatan katalis heterogen abu sekam padi termodifikasi Li. *Jurnal Kimia* 10(2):236-244.
- Feng, Y., B. He, Y. Cao, J. Li, M. Liu, F. Yan. 2010. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* 101:1518-1521.
- Firdaus, L.H., A.R. Wicaksono, Widayat. 2013. Pembuatan katalis h-zeolit dengan impregnasi KI/KIO₃ dan uji kinerja katalis untuk produksi biodiesel. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri* 2(2):148-154.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts. 2007. Climate change 2007-the physical science basis: contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, New York (US):388-405.
- Freedman, B., R.O. Butterfield, E.H. Pryde. 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *Jurnal Am Oil Chem Soc* 63:1375-1380.
- Fukuda, H., A. Kondo, H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Jurnal Biosci Bioeng* 92:405-416.
- Furuta, S., H. Matsuhashi, K. Arata. 2004. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal Commun* 5:721-723.
- Garcia, C.M., S. Teixeira, L.L. Marciniuk, U. Schuchardt. 2008. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresour Technol* 99:6608-6613.
- Georgogianni, K.G., M.G. Kontominas, E. Tegou, D. Avlonitis, V. Gergis. 2007. Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils. *Energy Fuels* 21:3023-3027.
- Han, H., W. Cao, J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Proces Biochem* 40:3148-3151.
- Han, M., W. Yi, Q. Wu, Y. Liu, Y. Hong, D. Wang. 2009. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. *Bioresour Technol* 100, 2308-2310.
- Hawash, S., N. Kamal, F. Zaher, O. Kenawi, G.E.I. Diwani. 2009. Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. *Fuel* 88:579-582.
- He, H., T. Wang, S. Zhu. 2007. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86:442-447.
- Husin, H., Mahidin, Marwan. 2011. Studi penggunaan katalis abu sabut kelapa, abu tandan sawit dan K₂CO₃ untuk konversi minyak jarak menjadi biodiesel. *Reaktor* 13(4):254-261.
- Islam, A., Taufiq- Y.H. Yap, C.M. Chu, E.S. Chan, P. Ravindra. 2012. Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method. *Jurnal Porous Mater* 19:807-817.
- Jain, S., S.M. Sharma. 2010. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renew Sustain Energy Rev.* 14:3140-3147.
- Joelianingsih, H. Maeda, S. Hagiwara, H. Nabetani, Y. Sagara, H.S. Tatang, A.H. Tambunan, A. Kamarudin. 2008. Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: a kinetic study. *Renew Energy* 33(7):1629-1636.
- Juliana, I., I.A.G. Widihati, O. Ratnayani. 2016. Karakterisasi katalis batu padas ledgestone teraktivasi asam dan aplikasinya pada pembuatan biodiesel dari minyak jelantah. *Jurnal Kimia* 10(1):32-42.
- Kartika, D., S. Widyaningsih. 2012. Konsentrasi katalis dan suhu optimum pada reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam aktif (zah) dalam pembuatan biodiesel dari minyak jelantah. *Jurnal Natur Indonesia* 14(3):219-226.
- Kawashima, A., K. Matsubara, K. Honda. 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide on biodiesel production. *Bioresour Technol* 100:696-700.
- Kiss, A.K., F. Omota, A.C. Dimian, G. Rothenberg. 2006. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Top Catal* 40:141-150.
- Kiss, F.E., M. Jovanovic, G.C. Bošković. 2010. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Process Technol* 91:1316-1320.
- Kitakawa, N.S., H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto. 2007. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* 98:416-421.
- Knothe, G., J.V. Gerpen, J. Krahl. 2005. *The biodiesel handbook*. Illinois (US): AOCS Press. hlm 34, 35, 164, 269, 270-274.
- Kouzu, M., T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 87:2798-2806.
- Kouzu, M., S.Y. Yamanaka, J.S. Hidaka, M. Tsunomori. 2009. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catal A: General* 355:94-99.
- Kumar, A., R. Valoyi, A. Ochieng, M. Onayango. 2002. Acid-Base transesterification of oil with high free fatty acid content. *J Biosci Bioeng* 67:77-82.
- Kusdiana, D., S. Saka. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80:693-698.
- Kusdiana, D., S. Saka. 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour Technol* 91:289-295.
- Lam, M.K., K.T. Lee, A.R. Mohamed. 2009. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: an optimization study. *Appl Catal B* 93:134-139.

- Lam, M.K., K.T. Lee, A.R. Mohamed. 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnol Adv* 28:500-518.
- Lee, D.W., Y.M. Park, K.Y. Lee. 2009. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catal Surv Asia* 13:63-67.
- Lesbani, A., K.M. Risma, R. Mohadi. 2013. Produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis cangkang kerang darah (*Anadara granosa*) hasil dekomposisi. *Indonesian E-Journal of Applied Chemistry* 1(2):1-7.
- Leung, D.Y.C., Y. Guo. 2006. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol* 87:883-890.
- Li, Y., X.D. Zang, L. Sun, M. Xu, W.G. Zhou, X.H. Liang. 2010. Solid superacid catalyzed fatty acid methyl esters production from acid oil. *Appl Energ* 87:2369-2373.
- Lin, V.S., Y. Cai, C. Kern, J.I. Dulebohn, J.A. Nieweg. 2009. Solid catalyst system for biodiesel production. Patent No. US 2009/0112007 A1.
- Liu, X., H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao. 2008. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as solid base catalyst. *Fuel* 87:216-221.
- Lou, W.Y., M.H. Zong, Z.Q. Duan. 2008. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate derived solid acid catalysts. *Bioresour Technol* 99:8752-8758.
- Lo'pez, D.E., Jr. J.G. Goodwin, D.A. Bruce, E. Lotero. 2005. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Appl Catal A-Gen* 295:97-105.
- Lotero, E., Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, Jr. J.G. Goodwin. 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind Eng Chem Res* 44:5353-5363.
- Ma, F., M.A. Hanna. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* 70:1-15.
- Madras, G., C. Kolluru, R. Kumar. 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83:2029-2033.
- Maeda, Y., L.T. Thanh, K. Imamura, K. Izutani, K. Okitsu, L.V. Boi, P.N. Lan, N.C. Tuan, Y.E. Yoo, N. Takenaka. 2010. New technology for the production of biodiesel fuel. *Green Chem* 13:1124-1128.
- Marchetti, J.M., 2013. Influence of economical variables on a supercritical biodiesel production process. *Energy Convers Manage* 75:658-663.
- Mardina, P., A. Prayudi, M. Chumaidi. 2013. Pengaruh abu pelepah pisang sebagai katalisator basa padat terhadap angka asam produk biodiesel. *Konversi* 2(1):14-20.
- McNeff, C.V., L.C. McNeff, B. Yan, D.T. Nowlan, M. Rasmussen. 2008. A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catal A: Gen* 343:39-48.
- Meher, L.C., D.V. Sagar, S.N. Naik. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew Sustain Energy Rev* 10:248-268.
- Padil, S. Wahyuningsih, A. Awaluddin. 2010. Pembuatan biodiesel dari minyak kelapa melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis CaCO₃ yang dipijarkan. *Jurnal Natur Indonesia* 13(1): 27-32.
- Park, Y.M., D.W. Lee, D.K. Kim, J.S. Lee, K.Y. Lee. 2008. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catal Today* 131:238-243.
- Park, Y.M., J.Y. Lee, S.H. Chung, I.S. S.Y. Park, D.K. Lee, Kim. 2010. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. *Bioresour Technol* 101:S59-S61.
- Permatasari, A., W. Mayangsari, I. Gunardi. 2013. Pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung (*Calophyllum Inophyllum L*) dengan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis K₂O/H-Zr berbasis zeolit alam. *Jurnal Teknik Pomits* 2(2):F290-F295.
- Petchmala, A., N. Laosiripojana. 2010. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near and super-critical methanol With SO₄-ZrO₂ catalysts. *Fuel* 89:2387-2392.
- Pinnarat, T., P.E. Savage. 2008. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. *Ind Eng Chem Res* 47:6801-6808.
- Puspitaningati, S.R., R. Permatasari, I. Gunardi. 2013. Pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis berpromotor ganda berpenyangga γ -alumina (CaO/KI/ γ -Al₂O₃) dalam reaktor fluidized bed. *Jurnal Teknik Pomits* 2(2):F193-F197.
- Rahmawati, D.A., D. Intaningrum, Istadi. 2013. Pembuatan dan karakterisasi heterogen SO₄²⁻- ZnO dan SO₄²⁻/ZnO metode kopresipitasi dan impregnasi untuk produksi biodiesel dari minyak kedelai. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri* 2(4):243-252.
- Rathore, V., G. Madras. 2007. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86:2650-2659.
- Ritonga, M.Y., A. Putra. 2015. Pembuatan biodiesel dari RBDPO dengan katalis cangkang kepah. *Jurnal Teknik Kimia USU, Article in Press* hlm. 1-7.
- Saifuddin, N., A. Samiuddin, P. Kumaran. 2015. A Review on Processing Technology for Biodiesel Production. *Trends in Applied Sciences Research* 10:1-37.
- Saputra, L., N. Rakhmah, H.T. Pradita, Sunardi. 2012. Produksi biodiesel dari minyak jelantah dengan cangkang bekicot (*Achatina fulica*) sebagai katalis heterogen. *Prestasi* 1(2):118-125.
- Schuchardt, U., R. Sercheli, R. Vargas. 1998. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal Braz Chem Soc* 9:199-210.
- Shu, Q., Z. Nawaz, J. Gao, Y. Liao, Q. Zhang, D. Wang. 2010. Synthesis of biodiesel from a model waste oil feedstock using a carbon-based solid acid catalyst. Reaction and separation. *Bioresour Technol* 101:5374-5384.
- Silitonga, A.S., A.E. Atabani, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, I.A. Badruddin, S. Mekhilef. 2011. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. *Renew Sust Energy Rev* 15:3733-3756.

- Silva, C., T.A. Weschenfelder, S. Rovani, F.C. Corazza, M.L. Corazza, C. Dariva, J.V. Oliveira. 2007. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Ind Eng Chem Res* 46:5304-5309.
- Sinta, T., D. Tarigan, C. Saleh. 2016. Optimasi suhu reaksi transesterifikasi pada minyak jerami padi (*Oryza sativa* L.) menjadi biodiesel dengan menggunakan katalis CaO dari kulit telur ayam. *Jurnal Kimia Mulawarman* 14(1):19-23.
- Sitinjak, J.F.M., Z. Helwani, E. Saputra. 2016. Penggunaan Na₂O/fly ash sebagai katalis pada tahap transesterifikasi minyak sawit off-grade menjadi biodiesel. *Jom FTEKNIK* 3(1):1-8.
- Sitorus, S., A. Murtiasih. 2015. Pemanfaatan abu sabut kelapa sebagai katalis basa dalam pembuatan biodiesel dari minyak biji jarak pagar (*Jatropha curcas* L.). *Jurnal Riset Teknologi Indonesia* 9(1):50-55.
- Sivasamy, A., K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus. 2009. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *Chem Sus Chem* 2:278-300.
- Song, E.S., J.W. Lim, H.S. Lee, Y.W. Lee. 2008. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *Jurnal Supercrit Fluids* 44:356-363.
- Song, C., Y. Qi, T. Deng, X. Hou, Z. Qin. 2010. Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol. *Renew Energy* 35: 625-628.
- Sriatun, Taslimah, L. Suyati. 2015. Pemanfaatan katalis silika alumina dari bagasse pada pembuatan biodiesel dari minyak goreng sisa pakai. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* 25(1):35-42.
- Supriadi, A., K. Oktaviani, A.W. Kencono, B.E. Prasetyo, T.N. Kurniasih, F.K. Sunaryo, C.B. Kurniadi, Y. Alwendra, R. Aprillia, I. Setiadi, Q. Rabbani, D. Anggreani. 2016. *Data inventory emisi GRK sektor energi*. Jakarta Pusat (ID): Pusdatin ESDM. ISBN:978-602-0836-22-5.
- Susila, I.W. 2009. Pengembangan proses produksi biodiesel biji karet metode non-katalis superheated methanol pada tekanan atmosfer. *Jurnal Teknik Mesin* 11(2):115-124.
- Syamsuddin, Y., H. Husin. 2010. Pembuatan katalis padat ZrO₂/Al₂O₃ untuk produksi biodiesel dari minyak jarak. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan* 7(3):112-117.
- Tanabe, K., T. Yamaguchi. 1994. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. *Catal Today* 20:185-197.
- Taufiq-Yap, Y.H., H.V. Lee, M.Z. Hussein, R. Yunus. 2011. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. *Biomass Bioenergy* 35:827-834.
- Tesser, R., L. Casale, D. Verde, M.D. Serio, E. Santacesaria. 2010. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chemical Engineering Journal* 157:539-550.
- Thanh, L.T., K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, H. Bandow. 2010. Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process. *Bioresour Technol* 101:639-645.
- Thanh, L.T., K. Okitsu, L.V. Boi, Y. Maeda. 2012. Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: a review. *Catalysts* 2:191-222.
- Utami, I., R. Solikhah, I. Istadi. 2012. Sintesa katalis super asam SO₄²⁻/ ZnO untuk produksi biodiesel dari minyak kelapa sawit. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri* 1(1):69-78.
- Varma, M.N., G. Madras. 2007. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind Eng Chem Res* 46:1-6.
- Venkateswarulu, T.C., C.V. Ravi Teja, K.V. Prabhaker, D.J. Babu, A.R. Reddy, M. Indira, A. Venkatanarayana. 2014. A review on methods of transesterification of oils and fats in biodiesel formation. *Int Journal Chemtech Res* 6(4):2568-2576.
- Vieitez, I., C. Da. Silva, G.R. Borges, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanian. 2008. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. *Energy Fuels* 22:2805-2809.
- Wendi, V. Cuaca, Taslim. 2015. Pengaruh suhu reaksi dan jumlah katalis pada pembuatan biodiesel dari limbah lemak sapi dengan menggunakan katalis heterogen CaO dari kulit telur ayam. *Jurnal Teknik Kimia USU, Article in Press* hlm. 1-7.
- Wicakso, D.R. 2011. Sintesis biodiesel dari crude palm oil dengan katalis alumina hasil recovery limbah padat lumpur PDAM Intan Banjar. *Info Teknik* 12(1):21-30.
- Widyastuti, C.R., D. Hartanto. 2015. Katalis heterogen dari abu vulkanik untuk pembuatan biodiesel dari minyak mikroalga *Chlorella Sp*. *Jurnal Sain Teknologi* 13(1):1-8.
- Yamazaki, R., S. Iwamoto, H. Nabetani, K. Osakada, O. Miyawaki, Y. Sagara. 2007. Noncatalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by a semi-batch process. *Japan Journal of Food Engineering* 8(1):11-19.
- Yan, S., C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.S. Ng. 2010. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Topics Catal* 53:721-736.
- Yanti, P.H., A. Awaluddin, P. Sartika. 2011. Pembuatan biodiesel menggunakan kalsium asetat yang dikalsinasi. *Jurnal Bioteknologi* 11(2):113-120.
- Yono, D., T. Usman, N. Wahyuni. 2015. Sintesis katalis bifungsional heterogen dari tawas dan abu tandan kosong kelapa sawit (TKKS) untuk pembuatan biodiesel. *JKK* 4(4):1-6.
- Yujaroen, D., M. Goto, M. Sasaki, A. Shotipruk. 2009. Esterification of palm fatty acid distillate (pfad) in supercritical methanol: effect of hydrolysis on reaction reactivity. *Fuel* 88:2011-2016.
- Zuhra, H. Husin, F. Hasfita, W. Rinaldi. 2015. Preparasi katalis abu kulit kerang untuk transesterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel. *Agritech* 35(1):69-77.