

KARAKTERISTIK MINERAL LOKAL SEBAGAI KATALIS PADA SINTESIS POLIGLISEROL BANYAK CABANG (HYPERBRANCHED POLYGLYCEROL)

Dwinna Rahmi, Retno Yunilawati, Arief Riyanto, dan Chicha Nuraeni

Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian
Jl. Balai Kimia No.1 Pekayon, Pasar Rebo, Jakarta Timur

E-mail : dwinna2002@yahoo.com

Received: 15 September 2017; revised: 18 September 2017; accepted: 6 Oktober 2017

ABSTRAK

KARAKTERISTIK MINERAL LOKAL SEBAGAI KATALIS PADA SINTESIS POLIGLISEROL BANYAK CABANG (HYPERBRANCHED POLYGLYCEROL). Poligliserol banyak cabang (*Hyperbranched Polyglycerol /HPG*) mempunyai struktur unik dan kaya gugus hidroksi sehingga berpotensi untuk diaplikasikan di berbagai bidang. Dalam pembuatan *HPG*, katalis mempunyai peranan penting dalam pembentukan strukturnya. Mineral dalam bentuk oksida sudah umum digunakan sebagai katalis pada proses kimia. Penelitian ini bertujuan untuk menggunakan mineral lokal yaitu kapur tohor dan dolomit sebagai katalis pada pembuatan *HPG*. Batuan kapur dan dolomit dipanaskan terlebih dahulu untuk membentuk CaO dan MgO. Pemanasan batuan kapur pada suhu 900 °C sudah menghasilkan CaO dan CaCO₃, sedangkan pemanasan dolomit pada suhu 750 °C menghasilkan MgO dan CaCO₃. Proses polimerisasi dilakukan pada suhu 250 °C dan waktu proses 5 jam. Hasilnya menunjukkan bahwa penggunaan kapur tohor sebagai katalis menghasilkan *HPG* dengan cabang yang lebih banyak dibandingkan jika menggunakan dolomit. Dari spektrum ¹³C NMR pada pergeseran kimia 72 ppm sampai dengan 73,5 ppm yang diindikasikan sebagai *HPG* jenis dendritik mengeluarkan 6 puncak bila menggunakan kapur tohor dan mengeluarkan 1 puncak bila menggunakan dolomit. Spektrum ¹H NMR pada pergeseran kimia 3 ppm sampai dengan 4 ppm yang diindikasikan sebagai CH-O mengeluarkan 4 puncak bila menggunakan kapur tohor ataupun dolomit. Penambahan waktu proses sampai 20 jam pada proses polimerisasi dengan katalis kapur tohor menghasilkan 5 puncak spektrum ¹H NMR. Bertambahnya jumlah puncak menandakan bertambah banyaknya gugus CH-O, selain itu penambahan waktu proses juga menaikkan jumlah gugus fungsi OH yang keluar pada pergeseran kimia 4,4 ppm sampai dengan 4,7 ppm.

Kata kunci : Poligliserol banyak cabang, Kapur tohor, Dolomit, Spektrum NMR

ABSTRACT

CHARACTERISTIC OF LOCAL MINERALS AS CATALYST ON HYPERBRANCHED POLYGLYCEROL SYNTHESIS. *Hyperbranched polyglycerol (HPG) has a unique structure and is rich with the hydroxy group make it possible to be applied in various fields. In the manufacture of HPG, a catalyst has an important role in the formation of its structure. The oxide is commonly used as catalysts in the chemical processes. This research aims to use local minerals such as lime and dolomite as a catalyst in the synthesis of HPG. Limestone and dolomite were preheated to form CaO and MgO. Limestone heated at 900 °C produced CaO and CaCO₃ while dolomite heated at 750 °C produced MgO and CaCO₃. The polymerization process was carried out at 250 °C for 5 hours. The results showed the use of lime as a catalyst produced more branches of HPG than of when using dolomite. ¹³C NMR spectrum at a chemical shift of 72 ppm until 73.5 ppm as dendritic of HPG type resulted in six peaks when using quicklime and one peak when using dolomite. The ¹H NMR spectrum at a chemical shift of 3 ppm until 4 ppm indicated as CH-O resulted in four peaks when using quicklime or dolomite. The increase in processing time up to 20 hours with a quicklime catalyst resulted in five peaks of the ¹H NMR spectrum. The increase of peaks indicates increase CH-O groups. Moreover, the increase in processing time also raises the number of OH groups with chemical shifts of 4.4 ppm until 4.7 ppm.*

Keywords : *Hyperbranched polyglycerol, Lime, Dolomite, NMR spectrum*

PENDAHULUAN

Poligliserol banyak cabang (*Hyperbranched polyglycerol/ HPG*) merupakan poligliserol dengan struktur unik, kaya gugus hidroksi (Wilms, Stiriba, dan Frey 2010) dan dapat diaplikasikan di berbagai bidang seperti sebagai penyangga katalis (Nasseri, Ali dan Sadeghzadeh 2013), pengantar obat (Boudou *et al.* 2013), dan pelapisan (Pranantyo *et al.* 2016). Pada umumnya poligliserol disintesis dari glisidol melalui proses pembukaan cincin (*ring-opening*) polimerisasi (Kainthan *et al.* 2006).

Pada sintesis kimia, katalis berperan penting dalam pembentukan struktur produk yang akan dihasilkan. Katalis dibagi menjadi dua jenis yaitu homogen dan heterogen (Astruc, Lu, dan Aranzaes 2005). Katalis yang umum dipakai pada proses pembentukan poligliserol adalah katalis basa. Natrium hidroksida (NaOH) merupakan katalis basa jenis homogen yang umum dipakai pada proses polimerisasi gliserol menjadi poligliserol (Fernandes *et al.* 2006). Dalam prosesnya, Fernandes *et al.* 2006 melakukan pembuatan *HPG* dengan dua tahap yaitu esterifikasi gliserol terlebih dahulu dengan penambahan katalis NaOH, selanjutnya ditetesi glisidol untuk pembentukan lapisan luar sehingga terbentuk *HPG*. Glisidol merupakan turunan gliserol yang mempunyai gugus epoksi pada strukturnya (Wilms, Striba dan Frey 2010). Pembuatan *HPG* langsung tanpa proses esterifikasi dengan penambahan NaOH sebagai katalis dapat menghasilkan tetragliserol, trigliserol, digliserol, dan sisa gliserol yang tidak terpolimerisasi menjadi *HPG* (Rahmi *et al.* 2016). Namun penggunaan NaOH sebagai katalis kurang populer apabila diterapkan dalam skala industri (Boey, Maniam, dan Hamid 2011). Selain itu, penggunaan NaOH sebagai katalis dianggap kurang ramah lingkungan (Margaretha *et al.* 2012). Katalis basa yang umum digunakan pada industri adalah kapur tohor (CaO). CaO merupakan katalis basa jenis heterogen. Penggunaan CaO sebagai katalis pada proses transesterifikasi sudah diterapkan pada industri pembuatan biodiesel (Lesbani *et al.* 2013).

CaO didapatkan dengan memanaskan mineral yang berasal dari berbagai sumber, baik laut maupun darat seperti kerang dan kulit telur (Miladinovi *et al.* 2015). Tahun 2014, Ciriminna dkk. menggunakan CaO sebagai katalis dalam pembuatan poligliserol, dimana dapat menghasilkan *HPG* sebesar 95% (Ciriminna *et al.* 2014). Akan tetapi, karakter dan sumber CaO yang dipakai tidak dijelaskan sehingga sulit memastikan hasil yang sama apabila menggunakan CaO dengan sumber berbeda. Di lain pihak, perbukitan Indonesia kaya akan mineral termasuk batuan kapur yang merupakan salah satu bahan baku pembuatan katalis CaO. Diketahui bahwa dengan sumber yang berbeda

menghasilkan kapur dengan komposisi yang berbeda (Miladinovi *et al.* 2015). Penelitian ini bertujuan untuk menggunakan katalis yang berasal dari mineral lokal Indonesia dalam pembuatan *HPG*. Mineral yang digunakan adalah batuan kapur (CaO) dan dolomit (CaCO₃.MgCO₃).

Dolomit merupakan salah satu sumber kalsium dengan kandungan magnesium yang tinggi. Sama seperti batuan kapur, dolomit diharapkan juga dapat difungsikan sebagai katalis yang dapat berperan dalam pembentukan *HPG*, dimana gliserol akan teradsorpsi di permukaan katalis sehingga terjadi pelepasan air sehingga membentuk *HPG*. Selanjutnya, produk *HPG* terdesorpsi dari permukaan katalis kapur atau dolomit.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang dipakai pada penelitian ini adalah batuan kapur yang diambil dari daerah Padalarang Jawa Barat dan dolomit dari daerah Gresik Jawa Timur. Gliserol diperoleh dari hasil pengolahan biodiesel PT. Wilmar Nabati Gresik. Alat yang digunakan untuk proses adalah reaktor tertutup merek PARR dengan kapasitas 1 L yang dilengkapi dengan pemanas, pendingin, aliran pipa gas, dan pengaduk.

Peralatan instrumen yang digunakan adalah *X-Ray Diffraction (XRD)* merek Rigaku untuk analisis komposisi kapur tohor dan dolomit. *Infrared spectrometer (IR)* merek Agilent untuk uji gugus fungsi produk. Struktur kimia diuji menggunakan *Nuclear Magnetic Resonance spectrometer (NMR)* merek Agilent 500 MHz dengan sistem konsol DD2 yang beroperasi pada frekuensi 500 MHz (¹H) dan 125 MHz (¹³C), sedangkan berat molekul produk diuji menggunakan *Liquid Chromatography Mass Spectrometer (LC-MS)* juga merek Agilent.

Metode

Katalis kapur tohor disiapkan sebagai katalis dengan memanaskan batuan kapur pada variasi suhu yaitu 300 °C, 750 °C, dan 900 °C selama 4 jam, sedangkan dolomit disiapkan dengan pemanasan pada suhu 300 °C dan 750 °C selama 24 jam untuk menghilangkan bahan-bahan organik yang terikat dan sekaligus mengaktifkannya sebagai katalis.

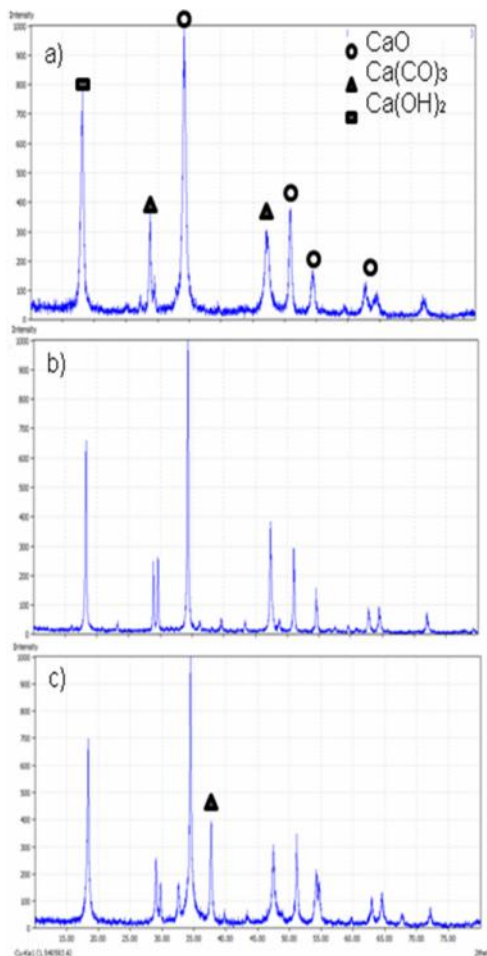
Metode penelitian dan kondisi proses diambil dari Rahmi dkk. 2014 dimana suhu proses pada 250 °C (Rahmi *et al.* 2014; Rahmi, Retno dan Arief 2016), akan tetapi pada penelitian ini katalis yang digunakan adalah kapur tohor dan dolomit. Proses dilakukan dengan memasukkan gliserol dan 0,5% katalis ke dalam wadah reaktor, lalu wadah

ditempatkan pada standar reaktor. Setelah terpasang, gas nitrogen dialirkan untuk menghilangkan sisa udara yang terperangkap. Reaktor dipanaskan sampai suhu 250 °C dan reaksi dilakukan selama 5 jam, 15 jam, dan 20 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Kapur Tohor dan Dolomit

Karakteristik kapur tohor ditentukan oleh bahan baku kapur dan suhu pemanasan saat dikalsinasi (Houngaloune *et al.* 2010). Hasil pemanasan batuan kapur pada suhu 300 °C, 750 °C, dan 900 °C menghasilkan pola-pola difraksi ketika dianalisis dengan menggunakan XRD. Pola-pola difraksi batuan kapur pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa ketiga sampel mengandung CaO (*quicklime*) terbanyak, CaCO₃ (*calcite*), dan Ca(OH)₂.



Gambar 1. Pola difraksi XRD kapur tohor dengan pemanasan a) 900 °C, b) 750 °C, dan c) 300 °C.

CaO merupakan struktur yang tidak stabil dan secara spontan bereaksi dengan CO₂ dan air di udara membentuk CaCO₃ dan Ca(OH)₂ (Miladinovi *et al.* 2015). Dari ketiga sampel batu kapur yang dipanaskan terlihat bahwa kandungan CaCO₃ dan Ca(OH)₂ masih tinggi. Kandungan CaCO₃ kemungkinan juga berasal dari CaO yang sudah bereaksi dengan CO₂. Begitu juga dengan Ca(OH)₂, kemungkinan terbentuk karena reaksi CaO dengan air di udara. Hal ini terjadi ketika dilakukan pengambilan sampel berulang kali sehingga terjadi kontak dengan udara luar. Komposisi CaCO₃ merupakan yang paling stabil dibanding CaO, oleh karena itu beberapa peneliti menggunakan CaCO₃ yang mengindikasinya sebagai katalis CaO (Margaretha *et al.* 2012).

Pada penelitian ini terlihat bahwa pemanasan batuan kapur dalam tanur pada suhu 750 °C dan 900 °C terdekomporsi menjadi CaO, walaupun masih ada CaCO₃ dan Ca(OH)₂. Kapur tohor dari kalsinasi batuan kapur suhu 900 °C dipilih sebagai katalis untuk proses polimerisasi karena menurut (Moropoulou, Bakolas, dan Aggelakopoulou 2001) suhu 900 °C menghasilkan luas permukaan spesifik tertinggi yang selanjutnya menyebabkan CaO lebih reaktif.

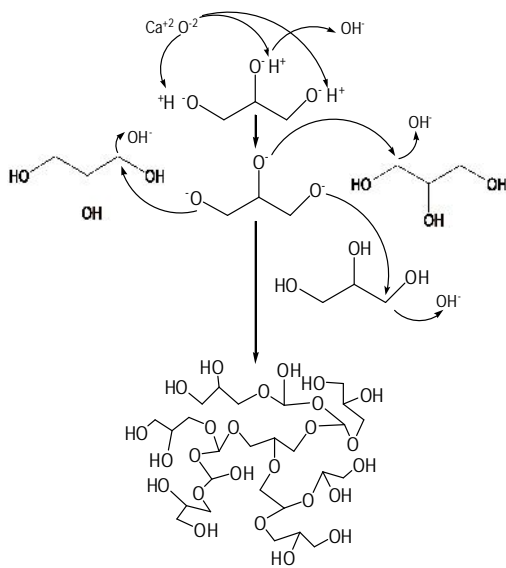
Dolomit merupakan mineral dengan kandungan magnesium dan kalsium yang tinggi. Karakteristik dolomit sudah dijelaskan pada penelitian Nuraeni *et al.* (2016) menggunakan dolomit yang sudah dikalsinasi menjadi salah satu bahan pada pembuatan talk. Pada penelitian ini, dolomit dengan komposisi yang sama digunakan sebagai katalis pada proses polimerisasi gliserol. Berdasarkan pola difraksi XRD, dolomit yang dipanaskan pada suhu 750 °C membentuk CaMgCO₃ 46%, CaCO₃ 24,7%, MgO 16,8%, dan Ca(OH)₂ 12%.

Polimerisasi Gliserol

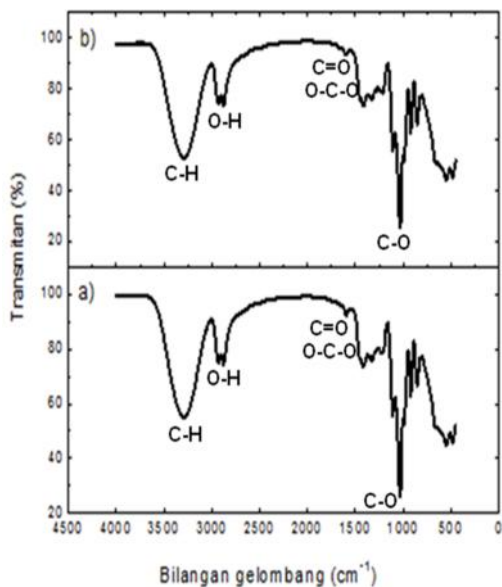
Kondisi proses polimerisasi gliserol ditentukan oleh berbagai faktor yaitu suhu proses, jenis katalis, jumlah katalis, dan waktu proses. Pada penelitian ini, suhu proses dan jumlah katalis disamakan dengan kondisi pada polimerisasi gliserol dengan katalis NaOH yaitu suhu 250 °C dan 0,5% katalis (Rahmi *et al.* 2014). Mekanisme reaksi polimerisasi gliserol menjadi HPG seperti terlihat pada Gambar 2.

Pengaruh Jenis Katalis Terhadap Karakter HPG

Katalis memegang peranan penting pada pembentukan struktur produk yang dihasilkan. Produk HPG yang dihasilkan diidentifikasi gugus fungsinya dengan FTIR, hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3. Secara umum pola kromatogram dengan puncak-puncak terlihat sama pada panjang gelombang yang sama.



Gambar 2. Mekanisme reaksi polimerisasi gliserol dengan katalis CaO



Gambar 3. Spektrum infra merah HPG dengan katalis a) kapur tohor dan b) dolomit

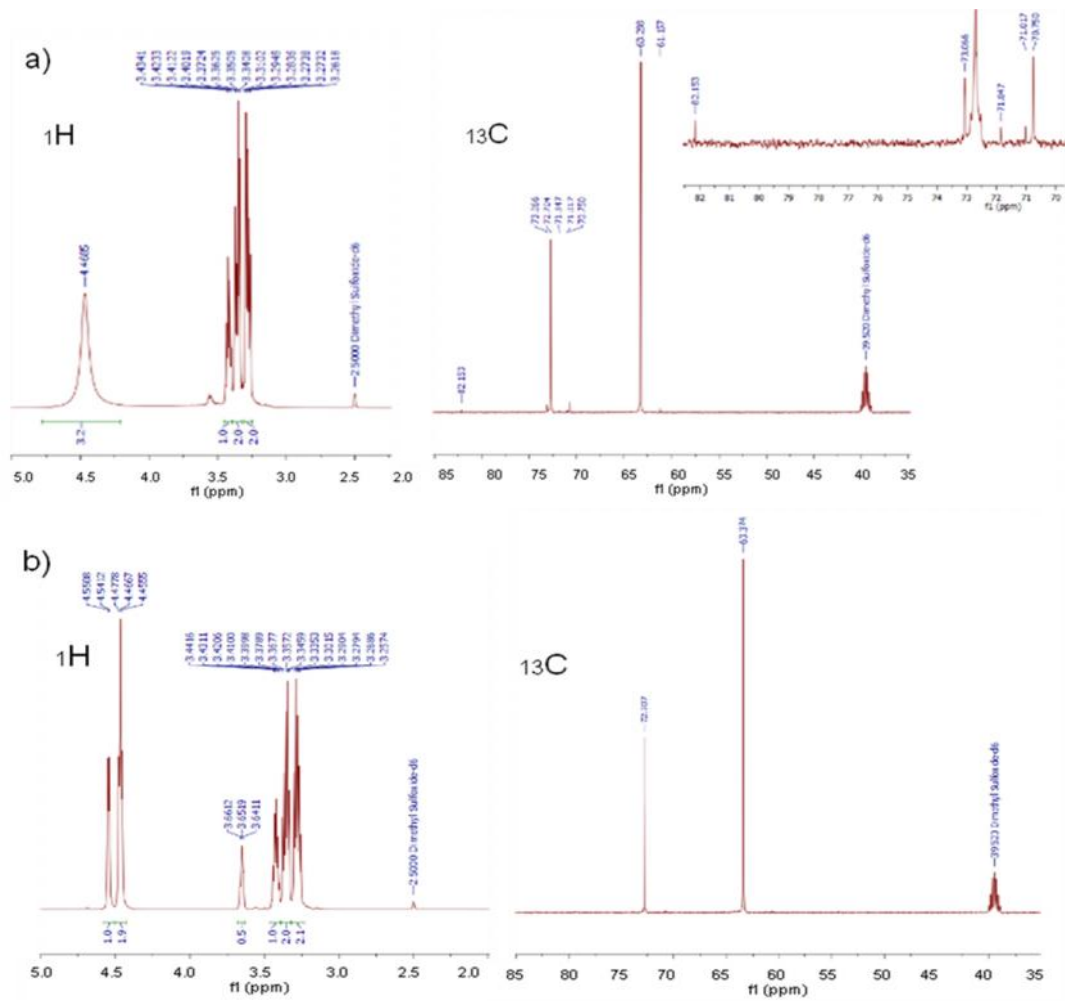
Sama seperti halnya pola kromatografi HPG dengan katalis NaOH (Rahmi, Yunilawati, dan Riyanto 2016), puncak yang menandakan telah terbentuknya polimer adalah puncak C=O atau C-O-C pada panjang gelombang 1650 cm⁻¹ sampai dengan 1780 cm⁻¹. Puncak tajam yang

keluar pada panjang gelombang 1050 cm⁻¹ sampai dengan 1250 cm⁻¹ juga dapat diindikasikan sebagai C-O (Rahmi et al. 2014). Gugus O-H dan C-H sebagai pembentuk poligliserol terlihat sangat jelas pada panjang gelombang 2700 cm⁻¹ sampai dengan 3650 cm⁻¹.

Perbedaan HPG yang dihasilkan terlihat jelas ketika diuji dengan NMR (Gambar 4). Spektrometri NMR merupakan metode yang penting untuk karakterisasi HPG. Spektrum ¹³C NMR pada bagian antara 60 ppm dan 85 ppm diindikasikan sebagai spektrum HPG (Sunder et al. 1999). Gambar 4a terlihat ada 6 puncak yaitu puncak tinggi pada 72,704 ppm dan puncak pendek pada 70,750 ppm; 71,017 ppm; 71,847 ppm; 73,066 ppm; dan 82,153 ppm. Pada Gambar 4b terlihat hanya ada 1 puncak yang tinggi yaitu pada 72,787 ppm. Perbedaan jumlah puncak pada spektrum ¹³C menandakan adanya perbedaan dari struktur yang dihasilkan. Puncak yang keluar pada 72,0 ppm sampai dengan 73,5 ppm dan 79,5 ppm sampai dengan 80,5 ppm diindikasikan sebagai HPG bentuk dendrimer, dimana adanya gugus karbon CHOH dan CH₂, sedangkan puncak yang lain diindikasikan sebagai poligliserol linear dengan gugus karbon CHOH dan CH (Sunder et al. 1999) (Haag dan Sunder 2000). Semakin banyak puncak yang keluar menandakan makin besar polimer yang terbentuk.

Spektrum ¹H NMR pada pergeseran kimia 3 ppm sampai dengan 4 ppm diindikasikan sebagai PG dengan adanya gugus CH-O (Barriau et al. 2005), sedangkan puncak pada pergeseran kimia 4 ppm sampai dengan 5 ppm mengindikasikan sebagai ujung struktur yaitu gugus OH (Mami ski et al. 2013). Dari spektrum ¹H NMR beberapa puncak terlihat pada 2,5 ppm sampai 5,0 ppm. Pada Gambar 4a puncak yang keluar pada spektrum ¹H NMR adalah pada pergeseran kimia 3,28 ppm dengan n = 3, 3,35 ppm dengan n = 3 dan 3,43 ppm dengan n = 4. Gambar 4b terlihat puncak pada pergeseran kimia 3,25 dengan n = 4, 3,35 dengan n = 5, 3,45 ppm dengan n = 5 dan 3,65 ppm dengan n = 5.

Dari spektrum NMR, didapatkan HPG yang dihasilkan dengan proses menggunakan katalis kapur tohor lebih besar daripada yang dihasilkan pada proses dengan katalis dolomit. Hal ini disebabkan karena muatan negatif dari CaO (kapur tohor) lebih kuat dibandingkan dengan CaMgO (dolomit), apabila dilihat mekanisme reaksi seperti pada Gambar 2. Muatan positif dari Ca dan Mg pada dolomit lebih dominan dibandingkan muatan negatif, sedangkan muatan negatif dan muatan positif pada kapur tohor seimbang.



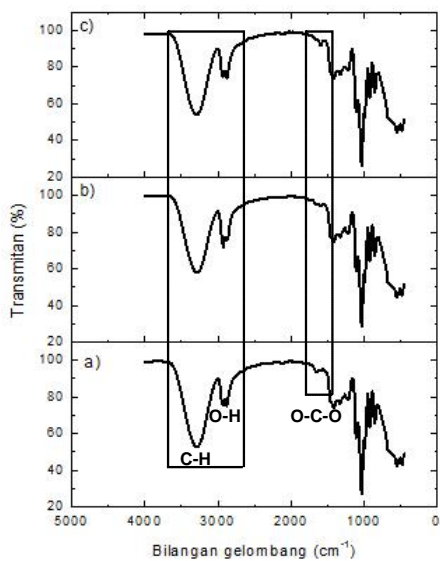
Gambar 4. Spektrum ^1H dan ^{13}C NMR produk HPG dengan katalis a) kapur tohor dan b) dolomit

Pengaruh Waktu Proses Terhadap HPG yang Dihasilkan

Waktu proses pada proses kimia mempengaruhi produk yang dihasilkan. Pada penelitian ini menggunakan tiga variabel waktu yaitu 5 jam, 15 jam, dan 20 jam. Hasil analisis produk dapat dilihat pada Gambar 5. Adanya puncak pada bilangan gelombang 2800 cm^{-1} sampai dengan 3500 cm^{-1} dan 1600 cm^{-1} sampai dengan 1800 cm^{-1} mengindikasikan adanya HPG (Mohammadifar *et al.* 2017). Gugus hidroksi alkohol terlihat jelas pada ketiga waktu proses yaitu puncak yang keluar pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} sebagai O-H dan 2900 cm^{-1} sebagai C-H. Perbedaan terlihat pada bentuk dan besarnya puncak pada bilangan gelombang sekitar 1650 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai gugus karboksil C=O atau C-O-C (Boudou *et al.* 2013). Pada Gambar 5a (HPG_5)

dan Gambar 5b (HPG_{15}) puncak gugus C=O terlihat kecil, sedangkan pada Gambar 5c (HPG_{20}) puncak terlihat lebih tajam. Hasil ini memperlihatkan bahwa pada polimerisasi gliserol menjadi HPG waktu proses sangat mempengaruhi pembentukan struktur produk, dimana puncak ini menunjukkan banyaknya ikatan C=O yang terjadi.

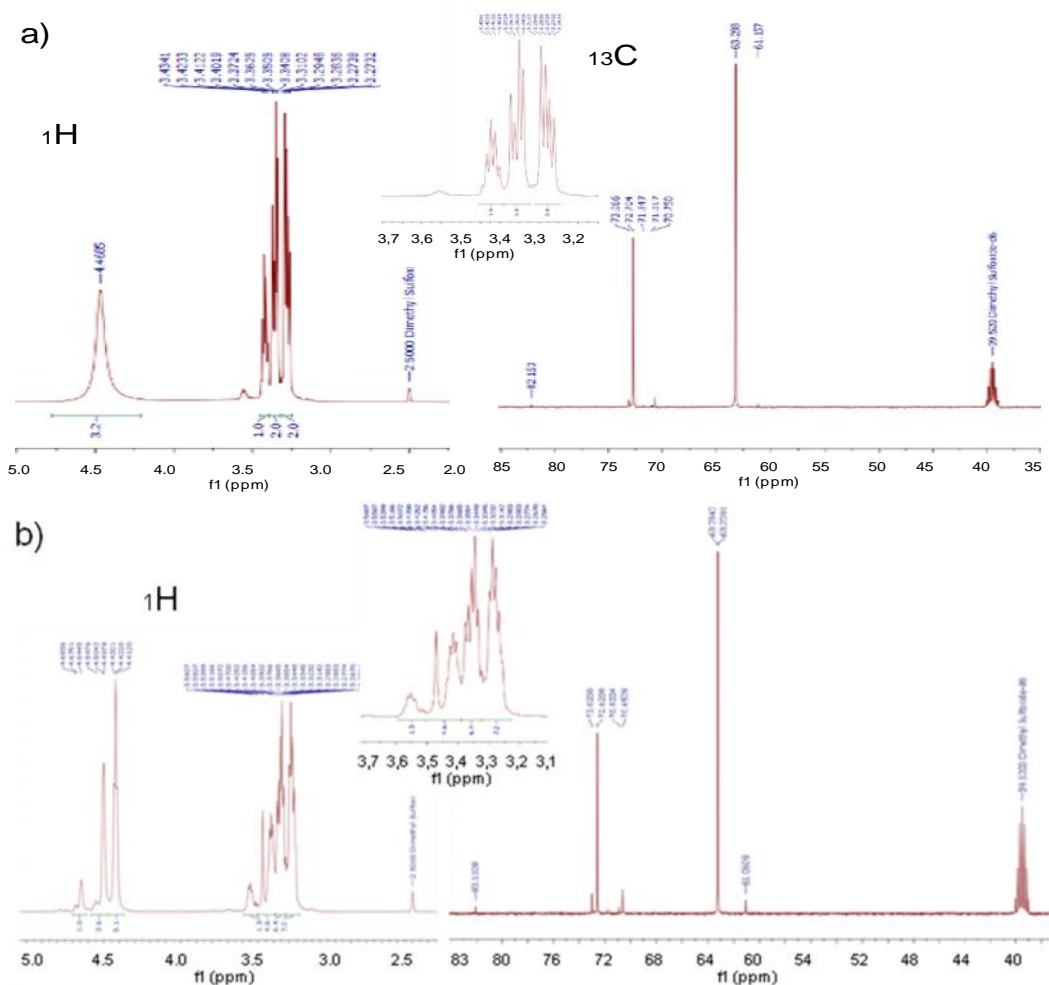
Struktur kimia dari produk HPG dengan waktu proses 5 jam dan 20 jam diuji dengan NMR untuk melihat lebih rinci tentang struktur polimer yang terbentuk. Dari spektrum NMR terlihat bahwa puncak yang keluar untuk HPG_{20} yang diproses selama 20 jam (Gambar 6b) lebih banyak dibandingkan HPG_5 yang diproses selama 5 jam (Gambar 6a). Hal ini dikarenakan polimerisasi belum selesai apabila proses baru dilakukan selama 5 jam.



Gambar 5. Spektrum infra merah HPG yang diproses dalam waktu a) 5 jam (HPG_5), b) 15 jam (HPG_{15}), dan c) 20 jam (HPG_{20})

Puncak yang keluar pada spektrum $NMR^{13}C$ terlihat sama banyak yaitu ada 6 puncak akan tetapi terlihat perbedaan tinggi dari puncak-puncak tersebut. Puncak spektrum NMR pada pergeseran kimia 72,5 ppm sampai dengan 73,1 ppm menandakan adanya struktur HPG. Puncak pada spektrum NMR 72,0 ppm sampai dengan 73,5 ppm merupakan *hyperbranched* polimer jenis dendritik (Mohammadifar *et al.* 2017), sedangkan puncak pada pergeseran kimia 70,5 ppm sampai dengan 72,0 ppm dan 81,0 ppm sampai dengan 82,0 ppm merupakan polimer linear (Sunder *et al.* 1999).

Spektrum NMR^1H pada Gambar 5 terlihat keluar pada pergeseran kimia 3,2 ppm sampai dengan 3,7 ppm dan 4,4 ppm sampai dengan 4,7 ppm. Puncak pada spektrum NMR proton hidrogen HPG_5 pada pergeseran kimia 3,26 ppm sampai dengan 3,66 ppm mempunyai 3 puncak. Puncak pada pergeseran kimia ini diindikasikan sebagai CH-O dan CH CH_2 (Sunder *et al.* 1999) yang menandakan besarnya polimer yang terbentuk.



Gambar 6. Spektrum 1H dan ^{13}C NMR produk HPG dengan waktu proses a) 5 jam (HPG_5) dan b) 20 jam (HPG_{20})

Dari spektrum $NMR^{13}C$ dapat ditentukan jenis polimernya dan spektrum NMR^1H menentukan besarnya polimer yang terbentuk. Puncak yang keluar pada pergeseran kimia 3,26 ppm sampai dengan 3,66 ppm pada HPG_{20} ada 5 puncak. Hal ini menandakan polimer yang terbentuk lebih besar dibandingkan HPG_5 (3 puncak). Pergeseran kimia 4,41 ppm sampai dengan 4,68 ppm merupakan gugus OH yang terikat pada ujung-ujung struktur (Mami ski *et al.* 2013). Pada produk HPG_5 ada 1 puncak gugus OH, sedangkan HPG_{20} terlihat ada 3 puncak. Hal ini menegaskan bahwa polimer HPG_{20} lebih besar daripada HPG_5 .

KESIMPULAN

Produk HPG hasil sintesis menggunakan katalis mineral lokal kapur tohor dan dolomit yang diuji dengan $FTIR$ diketahui telah terbentuk polimer yaitu dengan puncak dari gugus $C=O$ atau $C-O-C$ pada panjang gelombang 1650 cm^{-1} sampai dengan 1780 cm^{-1} . Spektrum $^{13}C\ NMR$ menghasilkan puncak yang keluar pada pergeseran kimia 72,0 ppm sampai dengan 73,5 ppm mengindikasikan produk HPG berbentuk *dendrimer*. Spektrum $^1H\ NMR$ pada pergeseran kimia 3 ppm sampai dengan 4 ppm yang mengindikasikan sebagai $CH-O$ yang menandakan struktur HPG bentuk *dendritik*. Waktu proses selama 20 jam dapat menyempurnakan pembentukan HPG . Dari hasil analisis struktur dengan NMR diperoleh bahwa penggunaan kapur tohor sebagai katalis menghasilkan HPG yang lebih banyak dibandingkan dengan penambahan dolomit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Kepala BBKK yang sudah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini. Terima kasih juga kami sampaikan kepada Ibu Emmy Ratnawati yang sudah mengoreksi dan membimbing dalam penulisan KTI. Terima kasih yang dalam kepada rekan-rekan analis Pak Toton dan Bu Suratini yang sudah membantu sehingga terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Astruc, D., F. Lu, dan J. R. Aranzaes. 2005. "Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis." *Angewandte Chemie - International Edition* 44 (48): 7852–72. doi:10.1002/anie.200500766.

Barriau, E., A. García Marcos, H. Kautz, dan H. Frey. 2005. "Linear-Hyperbranched Amphiphilic AB Diblock Copolymers Based on Polystyrene and Hyperbranched

Polyglycerol." *Macromolecular Rapid Communications* 26 (11): 862–67. doi:10.1002/marc.200500184.

- Boey, P. L., G. P. Maniam, dan S. A. Hamid. 2011. "Performance of Calcium Oxide as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production: A Review." *Chemical Engineering Journal* 168 (1). Elsevier B.V.: 15–22. doi:10.1016/j.cej.2011.01.009.
- Boudou, J. P., M. O. David, V. Joshi, H. Eidi, dan P. A. Curmi. 2013. "Hyperbranched Polyglycerol Modified Fluorescent Nanodiamond for Biomedical Research." *Diamond and Related Materials* 38. Elsevier B.V.: 131–38. doi:10.1016/j.diamond.2013.06.019.
- Haag, R., dan A. Sunder. 2000. "An Approach to Glycerol Dendrimers and Pseudo-Dendritic Polyglycerols," 2954–55.
- Houngaloune, S., K. S. Ariffin, H. B. Hussin, K. Watanabe, dan V. Nhinxay. 2010. "The Effects of Limestone Characteristic, Granulation and Calcination Temperature to the Reactivity of Quicklime." *Malaysian Journal of Microscopy* 6 (1): 53–57. doi:10.1016/S0008-8846(00)00490-7.
- Kainthan, R. K., E. B. Muliawan, S. G. Hatzikiriakos, dan D. E. Brooks. 2006. "Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols." *Macromolecules* 39 (22): 7708–17. doi:10.1021/ma0613483.
- Lesbani, A., P. Tamba, R. Mohadi, dan Fahmariyanti. 2013. "Preparation of Calcium Oxide from Achatina Fulica as Catalyst for Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil." *Indonesian Journal of Chemistry* 13 (2): 176–80. doi:10.14499/IJC-V13I2P176-180.
- Mami ski, M., S. Witek, K. Szymona, dan P. Parzuchowski. 2013. "Novel Adhesive System Based on 1,3-Dimethylol-4,5-Dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) and Hyperbranched Polyglycerols." *European Journal of Wood and Wood Products* 71 (2): 267–75. doi:10.1007/s00107-013-0680-9.
- Margaretha, Y. Y., H. S. Prastyo, A. Ayucitra, dan S. Ismadji. 2012. "Calcium Oxide from Pomacea Sp. Shell as a Catalyst for Biodiesel Production." *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 3 (1): 33. doi:10.1186/2251-6832-3-33.
- Miladinovi, M. R., O. S. Stamenkovi, V. B. Veljkovi, dan D. U. Skala. 2015. "Continuous Sunflower Oil Methanolysis over Quicklime in a Packed-Bed Tubular Reactor." *Fuel* 154: 301–7. doi:10.1016/j.fuel.2015.03.057.
- Mohammadifar, E., A. Bodaghi, A.

- Dadkhahtehrani, A. Nemati Kharat, M. Adeli, dan R. Haag. 2017. "Green Synthesis of Hyperbranched Polyglycerol at Room Temperature." *ACS Macro Letters* 6 (1): 35–40. doi:10.1021/acsmacrolett.6b00804.
- Moropoulou, A., A. Bakolas, dan E. Aggelakopoulou. 2001. "The Effects of Limestone Characteristics and Calcination Temperature to the Reactivity of the Quicklime." *Cement and Concrete Research* 31 (4): 633–39. doi:10.1016/S0008-8846(00)00490-7.
- Nasseri, M. A., dan S. M. Sadeghzadeh. 2013. "Magnetic Nanoparticle Supported Hyperbranched Polyglycerol Catalysts for Synthesis of 4H-Benzo[b]pyran." *Monatshefte Fur Chemie* 144 (10): 1551–58. doi:10.1007/s00706-013-1026-3.
- Nuraeni, C., R. Yunilawati, dan D. Rahmi. 2016. "Sintesis Talk Dari Batuan Dolomit Dan Kuarsa Lokal Serta Prospeknya Untuk Industri Kimia Dan Farmasi," 69–76.
- Pranantyo, D., L. Q. Xu, K. G. Neoh, E. T. Kang, dan S. L. M. Teo. 2016. "Antifouling Coatings via Tethering of Hyperbranched Polyglycerols on Biomimetic Anchors." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55 (7): 1890–1901. doi:10.1021/acs.iecr.5b03735.
- Rahmi, D., E. Ratnawati, R. Yunilawati, dan A. Riyanto. 2014. "Tec-p.09." *International Oil Palm Conference IOPC - 2014 Proceedings* (1): 483–88.
- Rahmi, D., R. Yunilawati, dan A. Riyanto. 2016. "Sintesis Katalis Logam Berpenyanga Dendrimer Poligliserol Berbasis Turunan Kelapa Sawit," 61–68.
- Ramos Fernandes, E. G., A. A. Alencar De Queiroz, G. A. Abraham, dan J. San Román. 2006. "Antithrombogenic Properties of Bioconjugate Streptokinase-Polyglycerol Dendrimers." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17 (2): 105–11. doi:10.1007/s10856-006-6813-5.
- Rosaria Ciriminna, M. P. 2014. "Method for the Production of Hyperbranched Polyglycerol." *European Patent* 1 (19): 1–18. doi:10.1371/journal.pone.0010853.
- Sunder, A., R. Hanselmann, H. Frey, dan R. Mülhaupt. 1999. "Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization." *Macromolecules* 32 (13): 4240–46. doi:10.1021/ma990090w.
- Wilms, D., S. E. Stiriba, dan H. Frey. 2010. "Hyperbranched Polyglycerol: From the Controlled Synth of Biocompatible Polyether Polyol to Multipurpose Applications" 43 (1): 129–41. doi:doi: 10.1021/ar900158p.