

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Senyawa Poliol

Poliol merupakan senyawa organik memiliki lebih dari satu gugus hidroksil. Poliol merupakan senyawa penting dalam pembuatan polimer seperti polyuretan, pelumas dan kosmetik. Molekul memiliki lebih dari dua gugus hidroksil adalah poliol, dengan tiga-triol, dan dengan empat-tetrol.

Poliol minyak alami, juga dikenal sebagai NOP (*Natural Oil Polyols*) atau biopolyols, adalah poliol yang berasal dari minyak nabati dengan beberapa teknik berbeda. Kegunaan utama bahan-bahan ini adalah dalam produksi poliuretan.

Semua NOP memiliki sumber dan aplikasi yang serupa, tetapi bahannya sendiri bisa sangat berbeda, bergantung pada cara pembuatannya. Semuanya adalah cairan bening, mulai dari tidak berwarna hingga kuning sedang. Mereka viskositas juga variabel dan biasanya fungsi dari berat molekul dan jumlah rata-rata hidroksil kelompok per molekul (mw lebih tinggi dan kandungan hidroksil yang lebih tinggi baik memberikan viskositas yang lebih tinggi.) Bau adalah properti yang signifikan yang berbeda dari NOP ke NOP. Sebagian besar NOP masih sangat mirip secara kimiawi dengan minyak nabati induknya dan karenanya cenderung menjadi tengik. Ini melibatkan autoksidasi rantai asam lemak yang mengandung ikatan rangkap karbon-karbon dan pada akhirnya membentuk aldehida, keton, dan asam karboksilat dengan berat molekul rendah dan berbau harum. Bau tidak diinginkan pada NOP itu sendiri, tetapi yang lebih penting, pada bahan yang dibuat darinya.

Ada sejumlah minyak nabati alami (trigliserida) yang mengandung gugus hidroksil yang tidak bereaksi yang bertanggung jawab atas nama dan reaktivitas penting poliol ini. Minyak jarak adalah satu-satunya poliol minyak alami yang tersedia secara komersial yang diproduksi langsung dari sumber tumbuhan: semua NOP lainnya memerlukan modifikasi kimiawi dari minyak yang langsung tersedia dari tumbuhan.

Harapannya adalah bahwa menggunakan sumber daya terbarukan sebagai bahan baku untuk proses kimia akan mengurangi jejak lingkungan dengan mengurangi permintaan bahan bakar fosil yang tidak dapat diperbarui yang saat ini

digunakan dalam industri kimia dan mengurangi keseluruhan produksi karbon dioksida, gas rumah kaca yang paling terkenal. Salah satu produsen NOP, Cargill, memperkirakan bahwa proses manufaktur poliol BiOH (TM) menghasilkan 36% lebih sedikit emisi pemanasan global (karbon dioksida), pengurangan 61% dalam penggunaan energi tak terbarukan (pembakaran bahan bakar fosil), dan pengurangan 23% dalam total kebutuhan energi, semuanya relatif terhadap poliol yang dihasilkan dari petrokimia.

a. Sifat fisik senyawa poliol

1. Struktur : Sucrose, propylene glycol, propylene okside
2. Bentuk : Cairan kental
3. Warna : Jernih, kekuningan sampai kecoklatan
4. Warna (APHA) : <15 (Gardner)
5. Bilangan Hidroksil : 380+/-25
6. Kandungan Hidroksil : 10,7 - 12,6 %
7. Bilangan Asam : <0,15
8. Viskositas (250 °C) : 11.000 -15.000 mPa.s
9. Kandungan air : 0,15 %
10. pH : 6,5 – 8
11. Densitas (20⁰ C) : 1,1 gr/cm³
12. Flash point : >100⁰ C
13. Pour point : -2⁰ C
14. Ignition temperature : 410⁰ C
15. Spesific heat : 0,47 cal/g/K
16. Konduktivitas termal : 0,14 kkal/m/h/K
17. Kadar abu : <0,05 %
18. Unsaturation : <0,005 meq/gram
19. Kandungan peroksida : <15 ppm (sebagai H₂O₂)

b. Sifat kimia senyawa poliol

1. Anhidrasi

Polyol bisa kehilangan satu atau dua molekul air dengan adanya panas, terutama dengan adanya katalis.

2. Oksidasi

Polyol bisa teroksidasi oleh beberapa oksidator seperti permanganat, kromat dan asam nitrat yang menyebabkan degradasi polyol menjadi karbon dioksida.

3. Reduksi

Polyol asiklis bisa direduksi oleh asam hidrat pekat dengan tekanan hidrogenasi yang besar dan adanya katalis (hidrogen). Produk utama yang dihasilkan adalah alkil iodida dan alkene tanpa penambahan rantai karbon.

4. Pembentukan asetal

Seperti alkohol pada umumnya, polyol bereaksi dengan aldehid dan keton menghasilkan asetal dan ketal.

5. Esterifikasi

Ester dengan asam organik bisa dibuat dengan mereaksikan asam anhidrat atau asam klorida.

6. Eterifikasi

Eter dari polyol dibuat dari reaksi metil atau etil sulfat dengan alkil atau aralkil klorida.

2.2. Metanol

Metanol merupakan alkohol yang paling sederhana diantara senyawa alkohol lainnya. Jika menggunakan metanol konsentrasi tinggi dapat menyebabkan korosif pada logam-logam, karena sifat metanol selain mudah menguap juga memiliki sifat korosif. Metanol juga dapat digunakan sebagai campuran bahan bakar pada bensin. Penggunaan metanol di reaksi hidroksilasi merupakan zat pencampur yang dapat menghasilkan senyawa poliol, pada reaksi hidroksilasi menggunakan metanol dengan konsentrasi 96%.

Sifat fisik metanol, yaitu berfase cair, jernih, berat molekulnya 32 gr/gmol, 64,7°C merupakan titik didih, -97°C merupakan titik lebur, viskositas 0,5945 cp, tekanan kritis pada 78,5 atm dan temperatur kritis pada suhu 240°C (*Perry, 2008; Othmer, 1981*). Sifat kimia metanol, yaitu sifat adisi yang kuat tidak dimiliki, atom H methanol disubstitusi oleh klor dan brom, metanol sulfonate terbentuk dari sulfonasi dengan asam sulfat berasap, gas H₂ terbentuk dari reaksi Na dan garam Na metanolat, merupakan senyawa kimia yang beracun, asam formiat dihasilkan

dari oksidasi oksidator kuat (KMnO_4 dalam asam) dan CO_2 dan H_2O terbentuk dari proses oksidasi lebih lanjut, dan pelarut untuk senyawa organik yang baik (*Othmer*, 1981).

2.3. Hidrogen peroksida

Hidrogen peroksida (H_2O_2) adalah cairan bening, yang merupakan oksidator kuat. Ciri khas hydrogen peroksida antara lain berbau keasaman yang khas dan larut dalam air dengan mudah, sangat stabil dalam kondisi normal (*ambient*), kira-kira kurang dari 1% per tahun laju dekomposisinya. Hidrogen peroksida merupakan oksidator bersifat ramah lingkungan karena residu yang ditinggal tidak berbahaya. Hidrogen peroksida merupakan oksidator yang kuat dan dapat diatur berdasarkan kebutuhan, pemanfaatan bahan ini oleh manusia untuk bahan pemutih (*bleach*), disinfektan, dan oksidator.

Sifat fisik hidrogen peroksida adalah memiliki titik didih pada suhu 114°C , titik beku pada suhu -52°C , densitas uapnya 1,0 dan *specific gravity* pada 20°C sebesar 1,196. Sifat kimia hidrogen peroksida, yaitu penyimpanan dan kondisi normal stabil secara kimia dan dekomposisi dapat disebabkan oleh kontak dengan logam, ion logam, zat organik, kayu, maupun debu.

2.4. Bentonit

Bentonit merupakan salah satu *clay* komposisinya sebagian besar terdiri dari montmorillonit dan campuran mineral lain seperti kwarsa, kalsit dan dolomit. Secara umum komposisi kimia montmorillonit merupakan $(\text{Mg,Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Hampir seluruhnya (75%) mineral montmorillonite merupakan penyusun bentonit. Bentonit ada dua jenis yaitu: natrium bentonit dan kalsium bentonit. Natrium bentonit, memiliki kemampuan mengembang yang besar jika dicelupkan dalam air dan membentuk suspensi kental setelah bercampur dengan air serta dengan pH sekitar 8,5-9,8.

Sifat fisik dan sifat kimia bentonit, yaitu memiliki massa jenis sebesar 2,2 – 2,8 g/L, indeks bias sebesar 1,547-1,557 dan titik lebur pada suhu 133°C - 143°C . Natrium bentonit sering digunakan dalam pembuatan cat sebagai bahan campuran, pengisi (*filler*) dan pada pengeboran sebagai lumpur. Jika dicelupkan dalam air Kalsium bentonit kurang mengembang dan membentuk suspensi dengan pH 3-7. Di industri minyak kelapa sawit sering menggunakan kalsium bentonit sebagai

bleaching dan untuk memisahkan minyak bumi pada kilang. Sifat fisik bentonite dalam kondisi kering antara lain halus partikel butiran atau seperti tekstur pecah kaca (*concoidal fracture*) serpihannya, lunak, kilap lilin, plastis, warna kuning muda hingga abu-abu, coklat kekuningan warnanya jika lapuk, coklat atau kuning merah, licin jika diraba, dan menyerap air. Sebelum digunakan dalam berbagai aplikasi, bentonit harus diaktifkan dan diolah terlebih dahulu. Ada dua cara yang dapat dilakukan untuk aktivasi bentonit, yaitu :

1) Secara Fisik

Pada pengaktifasian secara fisis dilakukan dengan cara memanaskan bentonit pada suhu 300-350⁰C sehingga permukaan butiran bentonit dapat diperluas dengan cara ini.

2) Secara Kimia

Pada pengaktifasian secara kimia dilakukan dengan pencampuran asam dan bentonit dengan tujuannya agar dapat kation Ca^+ yang di ada dalam Ca^- bentonit ditukar menjadi ion H^+ dan ion Al, Fe, dan Mg dan pengotor-pengotor lainnya di kisi-kisi struktur dapat dilepaskan, sehingga bentonit tersebut menjadi aktif secara fisik. Zat kimia yang dibutuhkan agar hal tersebut dapat berlangsung adalah asam sulfat dan asam klorida.

Adapun beberapa aplikasi bentonit antara lain:

- a) Bentonit sebagai adsorben atau bahan pemucat industri minyak kelapa sawit
Dalam hal ini bentonit digunakan sebagai bahan penyerap(pigmen), seperti penyerapan zat warna pada minyak hewani, minyak nabati dan minyak bumi.
- b) Bentonit sebagai katalis

Dalam hal ini bentonit (lempung) digunakan sebagai katalis, yaitu mineral monmorillonit digunakan untuk proses perengkahan minyak bumi. mineral monmorillonit dilakukan pengasaman dulu sebelum digunakan. Ketidak tahanan pada suhu tinggi merupakan kelemahan penggunaan katalis lempung.

- c) Bentonit untuk bahan penukar ion

Dalam hal ini bentonit digunakan untuk penukar ion yang berdasarkan sifat muatan ion negative pada permukaan bentonit, yang menyebabkan pada permukaan bentonit dapat mengikat ion-ion secara elektrostatis.

d) Bentonit untuk pengeboran sebagai lumpur

Dalam hal ini bentonit digunakan untuk pengeboran minyak bumi, gas bumi serta panas bumi sebagai lumpur. Aktivasi bentonit yang digunakan untuk lumpur pengeboran dilakukan dengan merubah Ca-bentonit menjadi Na-bentonit dengan cara ditambah bahan alkali. Natrium karbonat dan natrium hidroksida bahan alkali yang sering digunakan.

Tabel 2.1. Komposisi Kimia Benonit

Senyawa	Na-Bentonit (%)	Ca-Bentonit (%)
SiO ₂	61,3-61,4	62,12
Al ₂ O ₃	19,8	17,33
Fe ₂ O ₃	3,9	5,30
CaO	0,6	3,68
MgO	1,3	3,30
Na ₂ O	2,2	0,50
K ₂ O	0,4	0,55
H ₂ O	7,2	7,22

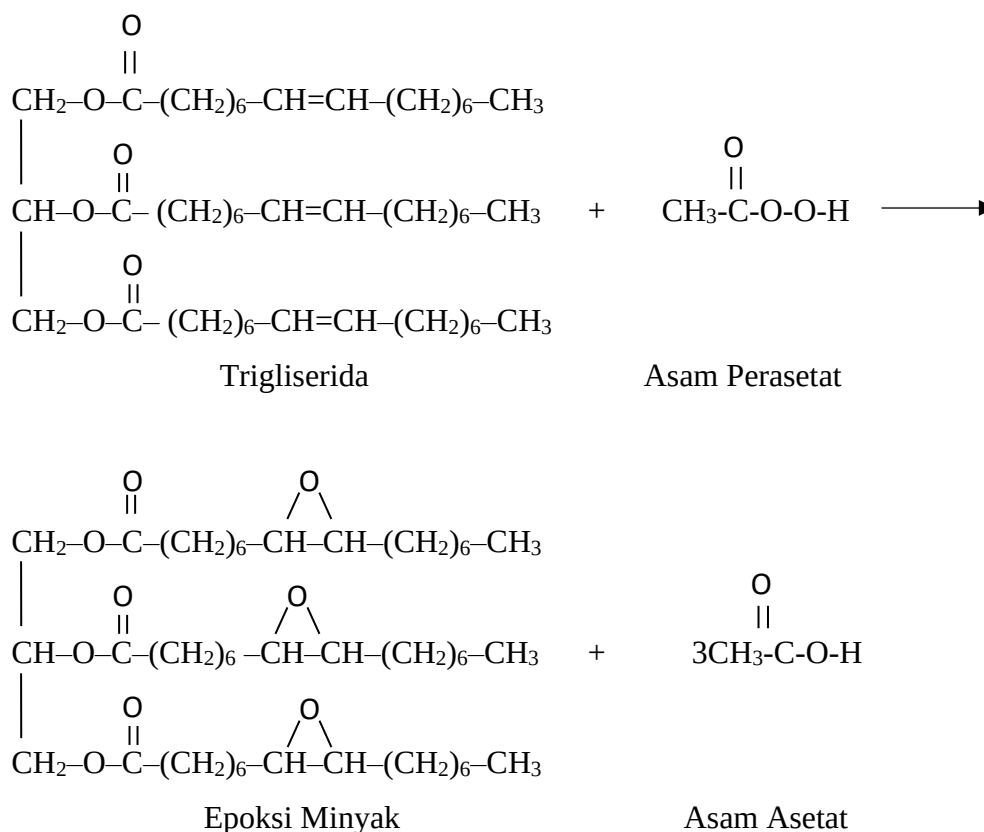
(Sumber: Puslitbang Tekmira, 2002)

2.5. Proses Hidroksilasi

Proses hidroksilasi dapat berlangsung jika telah mendapatkan senyawa epoksi yang dihasilkan dari proses epoksidasi. Proses epoksidasi adalah reaksi oksidasi yang terjadi pada ikatan rangkap senyawa aromatik ikatan ganda yang mengakibatkan ikatan rangkap menjadi putus sehingga terbentuk senyawa oksiran atau pengertian secara sederhana adalah ikatan tak jenuh senyawa dirubah menjadi ikatan jenuh melalui proses pengoksidasian senyawa. Epoksidasi minyak pereaksi umumnya menggunakan hidrogen peroksida (H₂O₂). Sifat hidrogen peroksida sebagai oksidator tidak cukup kuat sehingga ditransformasi ke bentuk yang lebih aktif (asam peroksi) (Allundaru & Sitio, 2010). Asam peroksi yang dibentuk dari reaksi hidrogen peroksida dengan asam alifatis rendah (asam formiat dan asam asetat) merupakan bentuk yang reaktif (Swern D., et al, 1945). Asam peroksi dapat bereaksi sangat cepat dengan senyawa tidak jenuh. Dengan adanya air akan terbentuk senyawa dihidroksil dan asam formiat (Allundaru & Sitio, 2010).

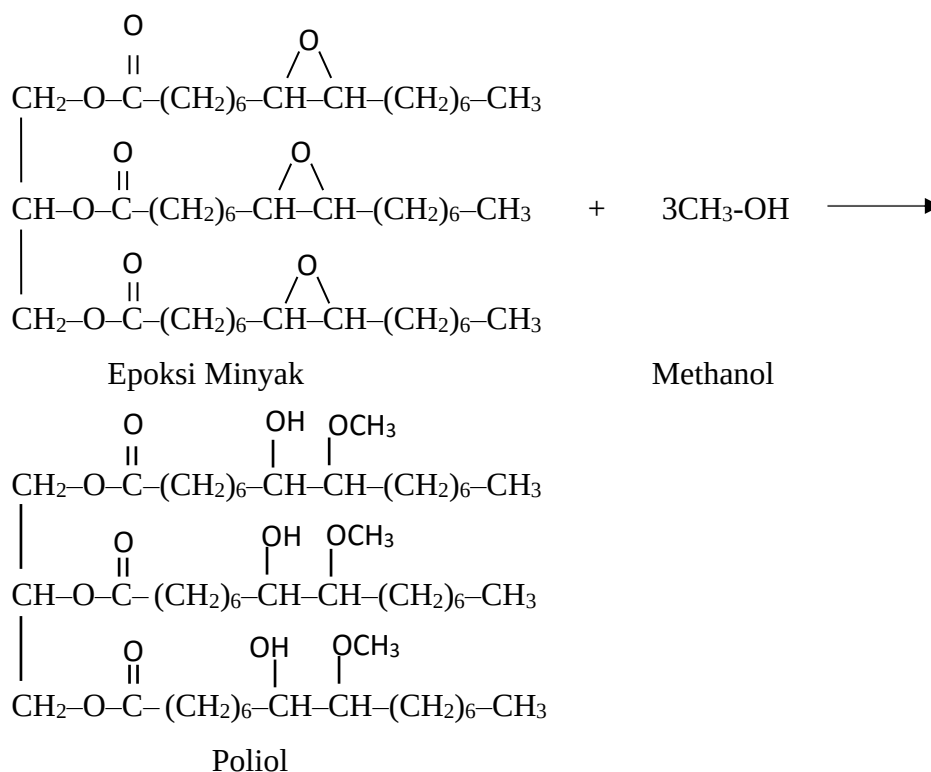
Reaksi epoksidasi juga merupakan reaksi kimia secara eksotermis yang biasanya menggunakan katalis asam untuk mempercepat waktu reaksi. Dikarenakan reaksi eksotermis merupakan reaksi yang temperaturnya terus naik tanpa adanya pemanasan maka sedikit sulit untuk dikendalikan dan mencegahnya serta mengoptimalkan reaksi epoksidasi maka, larutan peroksida ditambahkan secara bertahap. Karena epoksidasi merupakan reaksi yang reversibel dan terdapat kemungkinan adanya reaksi samping, epoksidasi diusahakan terjadi pada temperatur rendah dan waktu yang singkat (Kirk-Othmer, vol.9, 251). Ester terepoksidasi mempunyai densitas yang lebih tinggi serta lebih tahan terhadap oksidasi. Epoksidasi meningkatkan stabilitas oksidatif termal.

Senyawa epoksida merupakan senyawa terbentuk melalui proses reaksi epoksidasi antara asam peroksi dan senyawa aromatik tak jenuh sehingga mengandung gugus oksigen oksiran. Minyak nabati atau minyak alam yang mempunyai ikatan tak jenuh merupakan senyawa aromatik. Senyawa epoksida berupa senyawa eter siklik dengan cincin tiga anggota.



Gambar 2.1. Mekanisme Pembentukan Senyawa Epoksi Melalui Reaksi Epoksidasi

Setelah mendapatkan senyawa epoksi maka dimulailah proses hidroksilasi. Hidroksilasi adalah reaksi merubah gugus oksigen oksiran menjadi gugus hidroksi pada suatu senyawa organik. Reaksi ini, dapat diistilahkan dengan reaksi pembukaan cincin oksiran di senyawa epoksida. Pada proses hidroksilasi dilakukan dengan cara dengan mereaksikan senyawa epoksi dan metanol. Proses mekanisme reaksi dapat dilihat dibawah ini. Senyawa poliol merupakan senyawa yang terbentuk dari reaksi hidroksilasi senyawa epoksi minyak sawit.



Gambar 2.2. Mekanisme Pembentukan Senyawa Poliol Melalui Reaksi Hidroksilasi

Poliol adalah senyawa organik yang mempunyai gugus hidroksil lebih dari satu dan pada industri material banyak digunakan untuk bahan pereaksi ataupun bahan additif. Contoh senyawa poliol yang dapat diperoleh dari alam adalah amilum, lignin, selulosa, dan sukrosa maupun hasil dari olahan industri kimia. Industri petrokimia merupakan industri yang masih diandalkan dalam mengelolah bahan baku yang berasal dari gas alam dan minyak bumi yang habis terpakai dan tidak dapat diperbaharui. Untuk melakukan pengolahannya diperlukan energi yang besar, sehingga perlu diteliti untuk mencari bahan alternatif penggantinya. Poliuretan dan polyester sudah banyak dikembangkan dari poliol dari minyak nabati yang digunakan sebagai pengganti *petroleum*.

Minyak nabati merupakan salah satu alternatif bahan baku pembuatan poliol. Kebutuhan senyawa poliol yang cukup meningkat dikembangkan dalam industri oleokimia. Salah satu contohnya adalah poliuretan yang dibuat dengan memanfaatkan risinoleat dari minyak jarak (*Ricinus comununis Linn*) sebagai poliol dalam bentuk trigliserida, yang komposisi utamanya adalah gliseril tririsinoleat.

Perhitungan energi aktivasi juga berguna untuk melihat kinerja dari katalis yang digunakan, semakin kecil energi aktivasi maka kinerja katalis yang digunakan baik, dikarenakan katalis dapat menurunkan energi aktivasi. Energi aktivasi juga berpengaruh terhadap laju reaksi dan konversi yang didapat. Semakin kecil energi aktivasi, konversi yang dihasilkan akan lebih besar dan laju reaksinya akan semakin cepat dan begitu sebaliknya jika energi aktivasi semakin tinggi maka konversi yang didapat akan semakin rendah dan laju reaksi semakin lambat (Simaremare, dkk, 2020).

Penentuan kinetika reaksi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius

$$k' = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (2.1)$$

dimana (k) merupakan nilai konstanta reaksi, (A) konstanta Arrhenius dan (E) energi aktivasi.

Melalui penentuan kinetika reaksi, selain dapat menentukan energi aktivasi serta laju reaksi, dapat juga dilakukan untuk menentukan entalpi reaksi menggunakan persamaan seperti berikut :

$$\Delta H_R = E - RT \text{ (Levenspiel, 1972)} \quad (2.2)$$

Perhitungan entalpi perlu dilakukan untuk mengetahui reaksi yang berlangsung termasuk reaksi endotermis atau reaksi eksotermis.

2.7. Penelitian Terdahulu

Dibawah ini merupakan beberapa penelitian terdahulu yang pernah dilakukan untuk menghasilkan senyawa poliol :

Tabel 2.2. Beberapa Penelitian Terdahulu

Nama Peneliti	Judul Penelitian	Bahan Baku	Kondisi Operasi	Proses	Hasil
R. Sudradjat dkk 2010	Pembuatan poliol dari minyak jarak pagar sebagai bahan baku poliuretan	Minyak jarak pagar	T=40, 55°C, t=60, 90, 120 menit	Epoksidasi dan hidroksilasi	Bilangan Hidroksil 85,2 - 157,7 mg KOH/g
Selfina Gala 2011	Sintesa Poliol dari Minyak Sawit dengan Reaksi Epoksidasi dan Hidroksilasi	Minyak sawit	T=50, 60, °C, katalis H ₂ SO ₄ 1% , 2% , 3% , 4% t=120 menit	Epoksidasi dan hidroksilasi	bilangan hidroksil terbesar yaitu 161,18 mg KOH/gram

Tabel 2.2. (lanjutan)

Nama Peneliti	Judul Penelitian	Bahan Baku	Kondisi Operasi	Proses	Hasil
R. Sudradjat dkk 2010	Pembuatan polioli dari minyak jarak pagar sebagai bahan baku poliuretan	Minyak jarak pagar	T=40, 55°C, t=60, 90, 120 menit	Epoksidasi dan hidroksilasi	Bilangan Hidroksil 85,2 - 157,7 mg KOH/g
Selfina Gala 2011	Sintesa Polioli dari Minyak Sawit dengan Reaksi Epoksidasi dan Hidroksilasi	Minyak sawit	T=50, 60, °C, katalis H ₂ SO ₄ 1% , 2% , 3% , 4% t=120 menit	Epoksidasi dan hidroksilasi	bilangan hidroksil terbesar yaitu 161,18 mg KOH/gram
Syamsudin AB 2012	Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Bilangan Hidroksil Pada Pembentukan Polyol dari Epoksidasi CPO dan Curcas Oil	Minyak Jarak Pagar dan sawit	t=30, 60, 90, 120 dan 180 menit serta T=120°C	Epoksidasi dan hidroksilasi	Kondisi Optimun pembentukan polioli pada t = 1 jam T=120°C
La Ifa dkk 2014	Model Kinetika Reaksi Hidroksilasi Pembentukan Polioli dari Minyak Sawit	Senyawa epoksi Minyak sawit	T=40, 50, 60°C, t=1, 2, 3, 4, 5 dan 6 jam	Epoksidasi, dan Hidroksilasi	
E. Triwulandari dkk 2014	Pembuatan Polioli Berbasis Komponen Minyak Sawit Sebagai Bahan Baku Busa Poliuretan	asam oleat dan RBDPO	T=65°C, t=2 jam	Reaksi Hidroksilasi	
Murniati dkk 2014	Pengaruh Jenis Katalis Pada Sintesis Polioli dari Minyak Inti Biji Kenari dengan Metode Epoksidasi	Inti Biji Kenari	T=40-45°C, t=2 jam katalis HCl dan Bentonit, H ₂ SO ₄	Reaksi Epoksidasi	konversi polioli = 24,47% polioli H ₂ SO ₄ , 39,98% polioli HCl, dan 72,36 polioli bentonit.
Ade Denova dkk 2015	Pembuatan Senyawa Polioli sebagai Bahan Dasar Pelumas melalui Reaksi Epoksidasi dan Hidroksilasi Minyak Biji Kelor (Moringa oleifera)	Minyak Biji Kelor	T=55-60°C, t=4 jam katalis H ₂ SO ₄	Epoksidasi, dan Hidroksilasi	

Tabel 2.2. (lanjutan)

Nama Peneliti	Judul Penelitian	Bahan Baku	Kondisi Operasi	Proses	Hasil
M. Said, dkk 2015	Pengaruh Temperatur dan Waktu Reaksi Terhadap Konversi Senyawa Poliol Pada Reaksi Hidroksilasi Senyawa Epoksi	Senyawa epoksi Minyak sawit	t=30, 60, 90, 120 dan 180 menit serta T= 45°C, 50°C, 55°C dan 60°C	Reaksi Hidroksilasi	konversi poliol = 91% pada T=45 t=120 k' = 0,5633 mol / ℓmenit
M. Said, dkk 2017	Sintesis Senyawa Poliol Melalui Reaksi Hirdroksilasi Senyawa Epoksi Minyak Jagung	Senyawa epoksi Minyak Jagung	t=30, 60, 90, 120 dan 180 menit serta T= 45°C, 50°C, 55°C dan 60°C	Reaksi Hidroksilasi	konversi poliol = 98,71% pada T=50 t=120
Muhammad Said, dkk 2020	<i>Synthesis of Epoxide and Polyol Compounds as Intermediates for Biolubricant from Soybean Oil</i>	Minyak Kedelai, Asam asetat, hidrogenperoksida, katalis asam sulfat	T= 60°C-80°C, t = 30-180 min	Epoksidasi, labu leher 3	X = 53,90 % pada T=70°C, t =120 min