

BAB IV PEMBAHASAN

Telah dilakukan reaksi pembukaan cincin dari EFAME dengan katalis *amberlyst-15* dengan variasi berat katalis 2 % dan 2,5 % pada temperatur konstan 100°C selama 12 jam, 16 jam, 20 jam dan 24 jam.

Tabel 4.1 Kondisi reaksi penelitian

No	Produk	Amberlyst-15 (%)	T (°C)	Waktu (jam)
1	EFAMEGLI 1	2	100	12
2	EFAMEGLI 2			16
3	EFAMEGLI 3			20
4	EFAMEGLI 4			24
5	EFAMEGLI 5	2,5		12
6	EFAMEGLI 6			16
7	EFAMEGLI 7			20
8	EFAMEGLI 8			24

Tabel 4.2 % *yield* yang didapat

Nama	EFAME (ml)	Gliserol (ml)	Sisa Gliserol (ml)	Warna	Gliserol bereaksi (ml)	Yield (%)
EFAMEGLI 1 (2%,12 jam)	300	43	15,4	kuning	27,6	64,18605
EFAMEGLI 2 (2%,16 jam)			11,3		31,7	73,72
EFAMEGLI 3 (2%,20 jam)			5,6	kuning kehitaman	37,4	86,97
EFAMEGLI 4 (2%,24 jam)			2,2	hitam	40,8	94,88
EFAMEGLI 5 (2,5%,12 jam)			11,1	kuning	31,9	74,18
EFAMEGLI 6 (2,5%,16 jam)			8,2		34,8	80,93
EFAMEGLI 7 (2,5%,20 jam)			6,6	kuning kehitaman	36,4	84,65
EFAMEGLI 8 (2,5%,24 jam)			4,8	hitam	38,2	88,83

Dari tabel 4.2 dapat dilihat bahwa reaksi pembukaan cincin dengan katalis *amberlyst-15* mampu menghasilkan *yield* yang sangat tinggi, yaitu 0,9488 %, hal ini menunjukkan bahwa kinerja katalis *amberlyst-15* lebih efektif paa reaksi pembukaan cincin daripada katalis-katalis sebelumnya yang telah digunakan (H-zeolit, H₂SO₄, dan PTSA). Walaupun begitu, gliserol yang tersisa memiliki warna yang berbeda dari sebelumnya, hal ini menunjukkan bahwa gliserol yang belum teradisi ke dalam EFAME mulai mengalami oksidasi seiring reaksi pembukaan cincin, oleh karena itu produk yang dihasilkan semakin lama semakin menghitam, seperti terlihat pada gambar dibawah ini.



Gambar 4.1 Hasil reaksi pembukaan cincin $T=100^{\circ}\text{C}$ 2%w *amberlyst-15* pada $t = 12, 16, 20$ dan 24 jam.



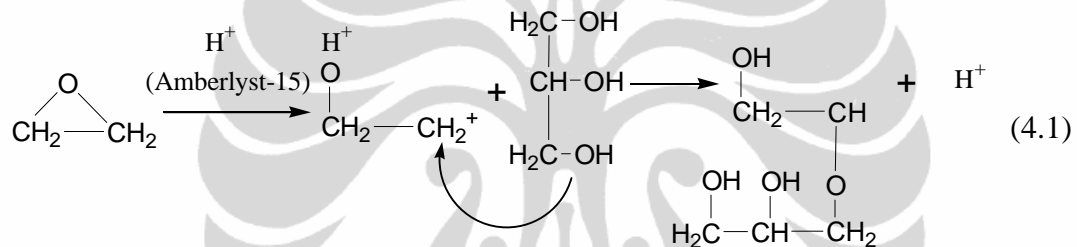
Gambar 4.2 Hasil reaksi pembukaan cincin $T=100^{\circ}\text{C}$ 2,5%w *amberlyst-15* pada $t = 12, 16, 20$ dan 24 jam.

Selanjutnya dilakukan serangkaian uji produk untuk melihat sejauh mana keberhasilan yang telah dicapai. Uji produk yang dilakukan adalah uji densitas dan viskositas untuk melihat sejauh mana peubahan densitas dan viskositas yang terjadi pada produk yang dihasilkan, uji FTIR untuk melihat sejauh mana gugus

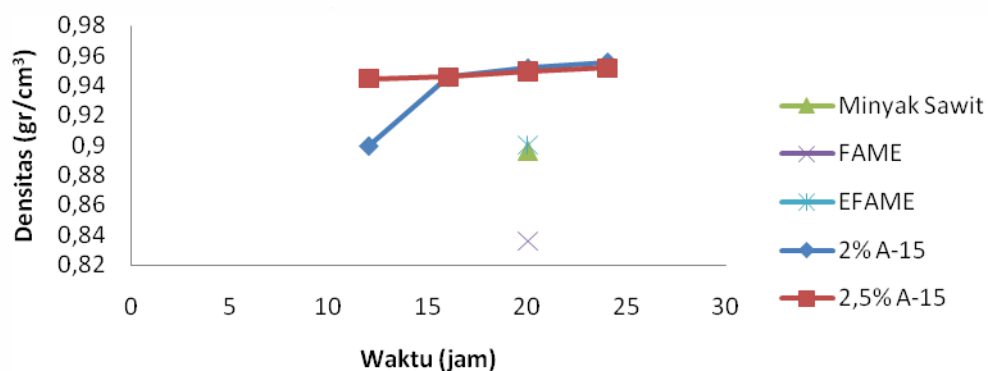
gliserol teradisi ke dalam produk. Selain itu dilakukan uji performa produk untuk melihat kualitas dari produk yang dihasilkan, yaitu dengan uji mikrooksidasi untuk melihat ketahanan oksidasinya dan uji 4 ball wear untuk melihat kemampuan produk untuk melindungi permukaan mesin dari keausan. Yang terakhir adalah uji *pour point* untuk melihat sejauh mana perubahan *pour point* pada produk dibandingkan minyak kelapa sawit dan produk komersial.

4.1 Uji Densitas

EFAME yang teradisi gugus gliserol akan mengalami peningkatan densitas dibandingkan sebelumnya, semakin besar peningkatan densitas menggambarkan semakin banyaknya gugus gliserol yang teradisi, hal ini dijelaskan menurut reaksi berikut.



Katalis *amberlyst-15* akan membuka cincin yang terdapat pada EFAME sehingga terdapat kelebihan proton (CH_2^+), lalu gugus gliserol akan menyerang daerah tersebut. Semakin banyak gugus gliserol yang menempel maka berat molekulnya akan semakin bertambah, oleh karena itu densitasnya akan semakin bertambah. Densitas produk hasil reaksi pembukaan cincin dapat dilihat pada grafik berikut.

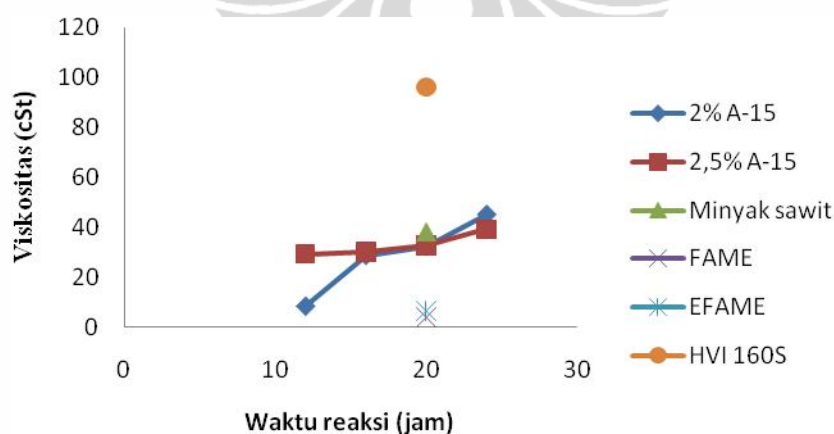


Gambar 4.3 Nilai densitas produk terhadap waktu reaksi pembukaan cincin dibandingkan dengan FAME, EFAME dan minyak sawit..

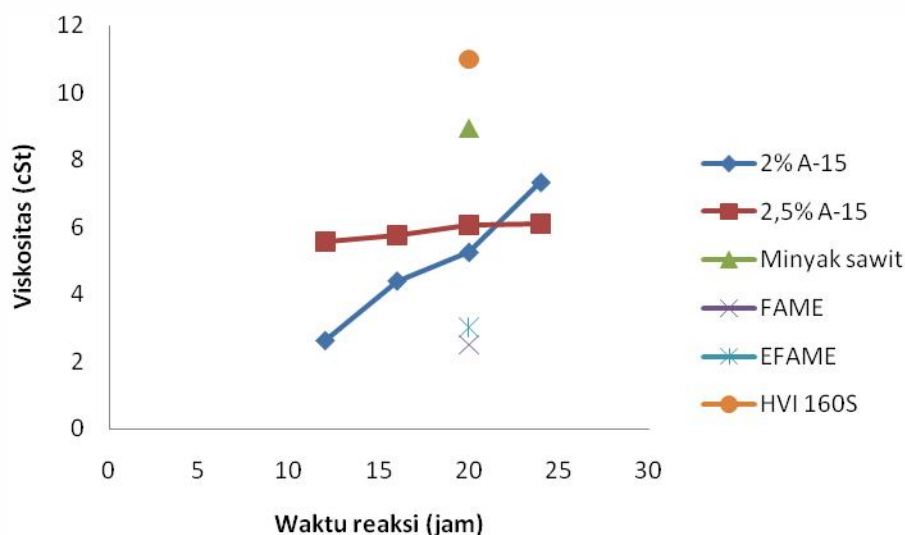
Dari grafik di atas dapat dilihat bahwa semakin lama reaksi dilakukan pada suhu dan tekanan yang sama, densitas produk semakin besar. Hal ini membuktikan bahwa semakin lama gugus gliserol yang teradisi akan semakin banyak, menyebabkan semakin besar gaya tarik menarik antar molekul (gaya dipol) yang memperbesar nilai densitas produk. Dari variasi katalis dapat terlihat bahwa semakin banyak katalis yang ditambahkan hanya akan mempercepat peningkatan densitas pada awalnya saja, selanjutnya kecepatan peningkatan densitas 2% katalis sedikit lebih cepat dibandingkan 2,5%. Produk yang memiliki densitas tertinggi didapat pada 2 % amberlyst-15 selama 24 jam.

4.2 Uji Viskositas

Nilai viskositas pada produk dipengaruhi oleh struktur molekul nya. Semakin banyak gugus gliserol yang teradisi maka nilai viskositasnya akan semakin meningkat, hal ini disebabkan semakin banyak gugus gliserol yang mengandung gugus polar $-OH$ teradisi, gaya tarik menarik antar molekul akan semakin besar yang mengakibatkan semakin besar hambatan yang dimilikinya untuk mengalir. Dari grafik berikut dapat dilihat perubahan viskositas pada produk.

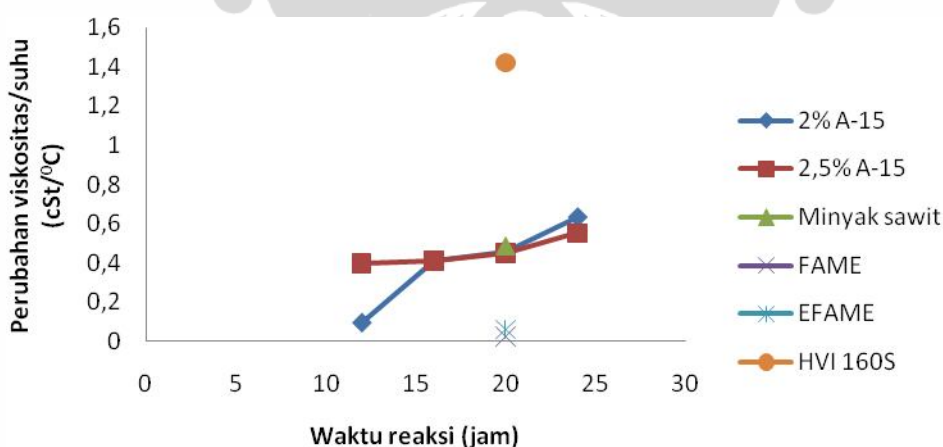


Gambar 4.4 Grafik viskositas produk pada $T=40^{\circ}C$ terhadap waktu reaksi pembukaan cincin.



Gambar 4.5 Grafik viskositas produk pada $T=100^{\circ}\text{C}$ terhadap waktu reaksi pembukaan cincin.

Harga viskositas menunjukkan kecenderungan yang sama dengan densitas, penambahan katalis 2,5% hanya mempercepat peningkatan viskositas di awal dibanding 2%, setelah 20 jam, kecepatan peningkatan penambahan katalis 2,5% lebih lambat dibanding 2%. Selain harga viskositas, hal yang perlu diperhatikan adalah besarnya perubahan viskositas terhadap suhu ($\Delta\eta/T$), semakin kecil nilainya menunjukkan harga viskositas lebih stabil terhadap perubahan suhu. Nilai $\Delta\eta/T$ produk dapat dilihat dari grafik berikut.



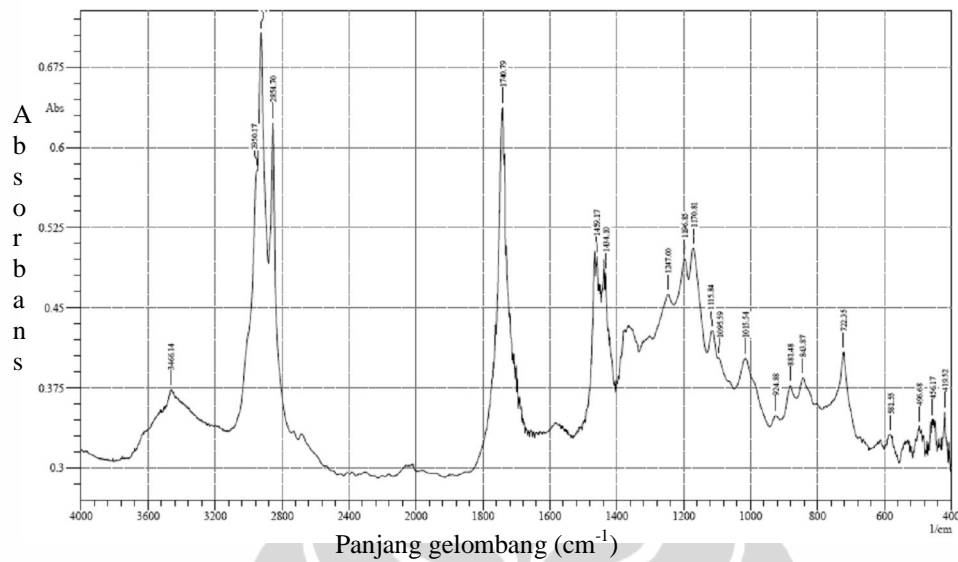
Gambar 4.6 Grafik perubahan viskositas produk terhadap suhu selama waktu reaksi pembukaan cincin.

Semakin banyaknya gugus gliserol yang teradisi memperbesar nilai viskositasnya, akan tetapi nilai $\Delta\eta/T$ yang dihasilkan juga semakin besar. Semakin banyak gugus gliserol yang teradisi, maka rantai cabang yang terbentuk dalam struktur molekul produk akan semakin banyak, faktor ini yang menyebabkan nilai $\Delta\eta/T$ semakin besar (Booser, 1994), karena semakin banyak rantai cabang yang terbentuk, kestabilan viskositas terhadap suhu semakin turun, tidak seperti FAME dan EFAME yang memiliki sedikit rantai cabang dalam struktur molekulnya sehingga memiliki nilai $\Delta\eta/T$ yang cukup rendah. Walaupun begitu, nilai $\Delta\eta/T$ produk masih lebih bagus dari nilai base oil HVI 160S, ini merupakan hasil yang cukup menggembirakan karena terbukti bahwa produk yang dihasilkan dapat bersaing dengan produk komersil yang telah diakui kualitasnya.

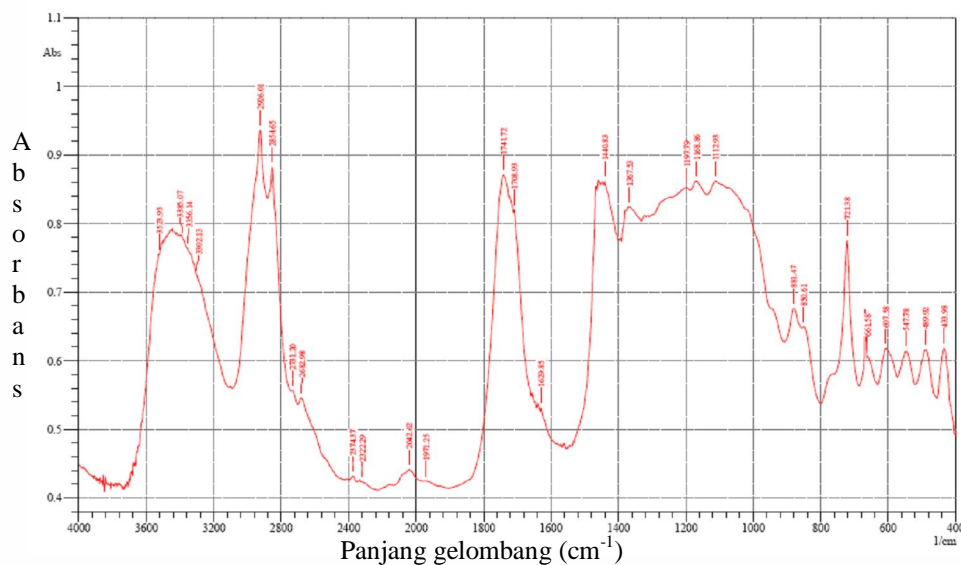
4.3 Uji FTIR

Uji FTIR dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus yang terjadi pada produk hasil reaksi pembukaan cincin. Peak yang terbentuk menunjukkan gugus yang ada pada struktur molekul dari produk tersebut. Berikut ini merupakan spektrum FTIR dari EFAME yang akan dibuka gugus epoksinya dan diadisi oleh gliserol melalui reaksi pembukaan cincin dengan gliserol.

Spektrum EFAME pada gambar 4.7, dapat dilihat bahwa ikatan C=C yang terdapat pada daerah panjang gelombang $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ tidak terlihat, hal ini menunjukkan bahwa gugus C=C terkonversi menjadi epoksida. Setelah dilakukan reaksi pembukaan cincin dengan gliserol, spektrum EFAME berubah menjadi spektrum pada gambar 4.7. Gugus yang diharapkan terbentuk pada EFAME adalah gugus epoksi yang menandakan ikatan rangkap yang ada dalam struktur molekul awal terkonversi, pemunculan gugus epoksi ini dapat terlihat pada 843 cm^{-1} , sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi epoksidasi yang dilakukan telah berhasil mengkonversi ikatan rangkap yang ada.



Gambar 4.7 Spektrum FTIR EFAME.



Gambar 4.8 Spektrum FTIR reaksi pembukaan cincin 2% *amberlyst-15* pada $T=100^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam.

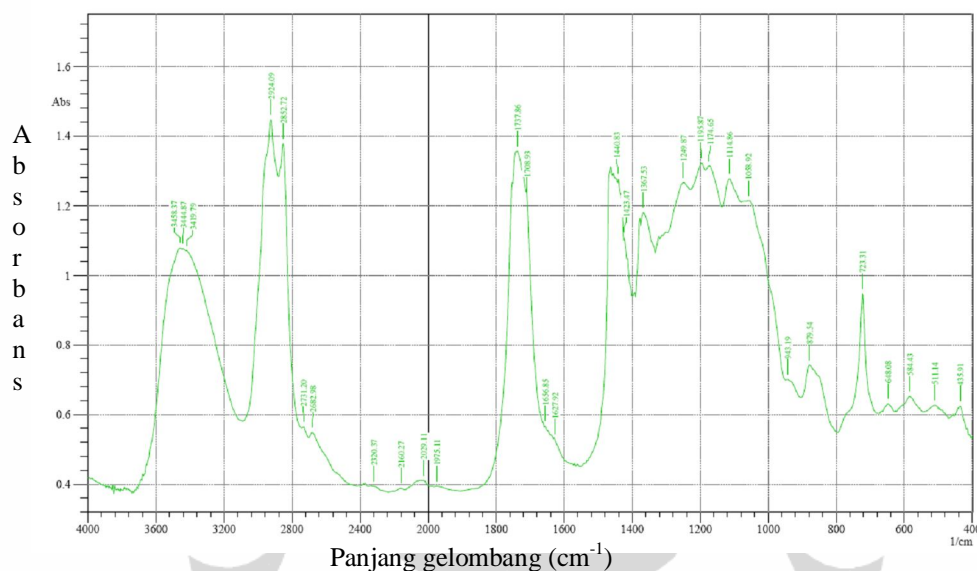
Peak-peak yang terdapat pada spektrum gambar 4.8 dapat di identifikasikan, yaitu:

- Gugus C-OH pada daerah panjang gelombang 3330-3600 cm^{-1} . Gugus C-OH tersebut berasal dari gliserol yang masuk pada reaksi pembukaan cincin, pita yang terbentuk termasuk dalam kategori kuat (*strong*) apabila dibandingkan dengan spektrum EFAME. Hal ini membuktikan reaksi

pembukaan cincin yang dilakukan telah berhasil memasukkan gugus gliserol ke dalam cincin epoksida yang telah dibuka.

- Gugus epoksi pada panjang gelombang 843 cm^{-1} sudah hilang, menandakan bahwa gugus OH yang terbentuk merupakan gugus epoksi yang terkonversi.

Sedangkan pada penambahan *amberlyst-15* pada $T=100^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam, spektrum yang dihasilkan dapat dilihat pada gambar dibawah.



Gambar 4.9 Spektrum FTIR reaksi pembukaan cincin 2,5% *amberlyst-15* pada $T=100^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam.

Spektrum yang dihasilkan memiliki kesimpulan yang sama dengan spektrum FTIR 2% *amberlyst-15* selama 24 jam, yaitu :

- Terbentuknya gugus C-OH pada daerah panjang gelombang $3330\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan bahwa gugus gliserol teradisi ke dalam oksirana melalui reaksi pembukaan cincin.
- Tidak terlihat gugus epoksi pada panjang gelombang 843 cm^{-1} yang menandakan bahwa gugus epoksi tersebut terkonversi menjadi gugus OH.

Apabila dibandingkan dengan gambar 4.8, gliserol yang teradisi pada gambar 4.9 lebih sedikit, hal ini dapat dilihat dari perbandingan rasio tingginya. Pada reaksi pembukaan cincin, hanya terjadi pemasukan gugus gliserol ke dalam oksirana, maka gugus yang lain tingginya tetap atau

perubahannya sebanding dengan pembentukan gugus C-OH akibat gliserol yang teradisi. Oleh karena itu besarnya gugus C-OH yang terbentuk dapat diperkirakan dengan rasio tinggi C-OH pada panjang gelombang 3300-3600 cm^{-1} dengan rasio tinggi C-H pada panjang gelombang 2800-3000 cm^{-1} .

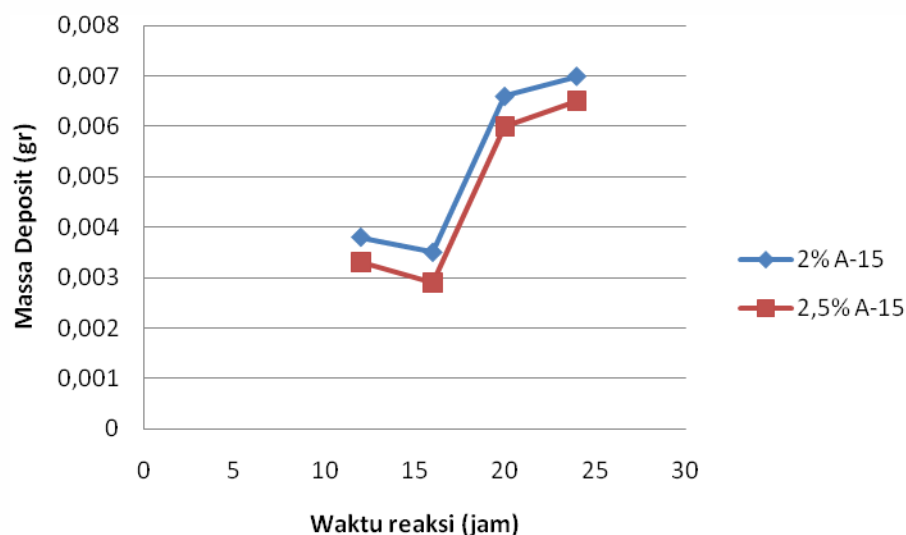
1. 2% *amberlyst-15* pada $T=100^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam :
 - Gugus C-OH pada absorbansi : 0,795.
 - Gugus C-H pada absorbansi : 0,938.
 - Maka rasio nya adalah $0,795 / 0,938 = 0,851$
2. 2,5% *amberlyst-15* pada $T=100^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam :
 - Gugus C-OH pada absorbansi : 1,06.
 - Gugus C-H pada absorbansi : 1,46
 - Maka rasio nya adalah $1,06 / 1,46 = 0,726$.

Dari hasil di atas, maka dapat terlihat bahwa pembentukan gugus C-OH lebih banyak terjadi pada saat penambahan *amberlyst-15* sebesar 2% berat. Hal ini membuktikan kesesuaian dari uji densitas dan viskositas, bahwa gugus gliserol yang teradisi paling banyak pada penambahan *amberlyst-15* sebesar 2% dibandingkan 2,5%.

4.4 Uji Mikrooksidasi

Pengujian ketahanan oksidasi dari produk hasil modifikasi dilakukan melalui uji mikrooksidasi. Pengujian oksidasi ini dilakukan melalui pemanasan sampel produk sebanyak ± 59 mg diletakkan dalam mangkuk uji berdiameter 1,7 cm, dipanaskan pada 200°C dengan dialirkan oksigen sebesar 3 ml/s selama 30 menit dijaga konstan. Jumlah sampel yang sedikit ini memungkinkan untuk terbentuk lapisan yang tipis pada permukaan logam mangkuk uji. Mangkuk uji ini terbuat dari logam yang dapat berfungsi sebagai katalis yang mempercepat terjadinya reaksi oksidasi.

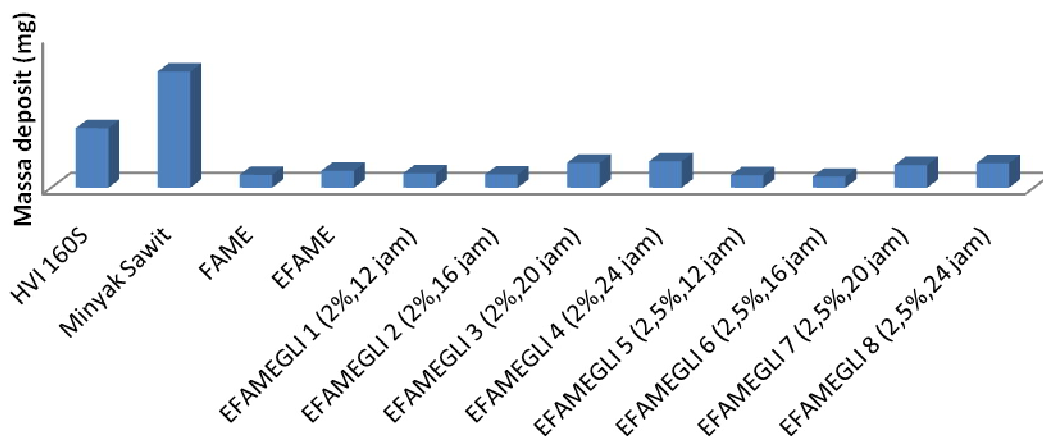
Data yang didapat dari penelitian ini adalah massa deposit. Massa deposit yang didapatkan merupakan massa produk oksidasi yang tidak larut oleh pelarut n-heksana. Massa deposit adalah produk hasil proses oksidasi. Semakin banyak jumlah deposit yang terbentuk menunjukkan bahwa ketahanan oksidasi yang dimilikinya semakin buruk.



Gambar 4.10 Uji mikrooksidasi produk reaksi pembukaan cincin

Gambar di atas menunjukkan ketahanan oksidasi yang dimiliki produk setelah dilakukan uji mikrooksidasi selama 30 menit, produk yang memiliki ketahanan oksidasi terbaik adalah hasil reaksi pembukaan cincin pada penambahan 2,5% *amberlyst-15* selama 16 jam. Setelah 16 jam, gugus gliserol yang teradisi menurunkan ketahanan oksidasinya, hal ini disebabkan gliserol yang belum teradisi telah mulai teroksidasi di atas 16 jam (Damin, 2008), sehingga saat gliserol yang telah teroksidasi teradisi, produk yang dihasilkan memiliki senyawa yang teroksidasi, faktor ini lah yang menyebabkan ketahanan oksidasi produk di atas 16 jam mengalami penurunan.

Dari gambar berikut, dapat dilihat perbandingan ketahanan oksidasi yang dimiliki oleh beberapa produk hasil reaksi pembukaan cincin.



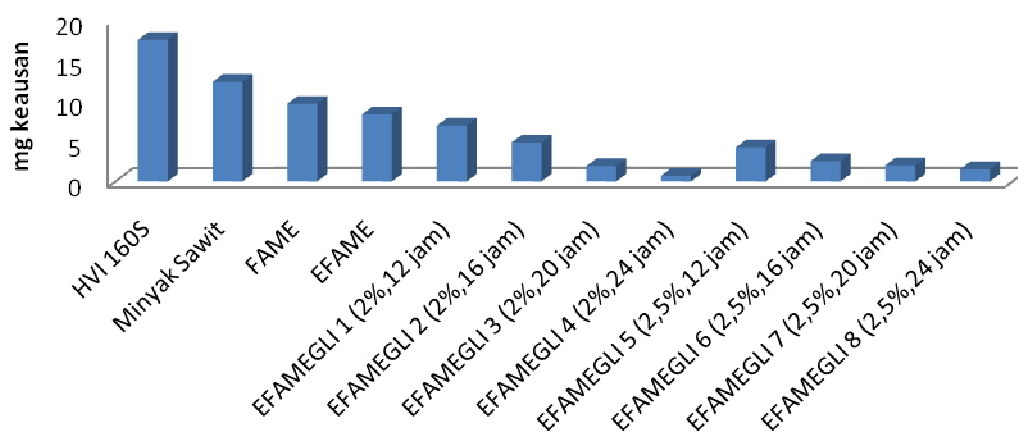
Gambar 4.11 Perbandingan uji mikrooksidasi produk reaksi pembukaan cincin

Dari grafik di atas dapat dilihat bahwa minyak sawit mempunyai massa deposit yang terbanyak, hal ini dikarenakan minyak sawit mempunyai ikatan rangkap karbon yang cukup banyak dan mengakibatkan ketahanan oksidasinya rendah. FAME mempunyai jumlah deposit yang cukup sedikit karena mempunyai senyawa-senyawa yang memiliki titik didih di bawah 200°C , sehingga lebih dahulu ter evaporasi sebelum menguap. EFAMEGLI mempunyai jumlah deposit yang lebih sedikit dibandingkan minyak sawit karena memiliki ikatan rangkap yang lebih sedikit.

Untuk membandingkan ketahanan oksidasi dari EFAMEGLI yang dihasilkan dengan minyak lumas yang telah beredar dipasaran, maka dilakukan uji mikrooksidasi terhadap minyak lumas HVI 160S. Ternyata hasil perbandingan menunjukkan bahwa seluruh produk pembukaan cincin yang dihasilkan memiliki massa deposit yang lebih rendah dibandingkan HVI 160S, hal ini disebabkan keberadaan gugus hidroksil yang terdapat dalam produk meningkatkan ketahanan oksidasinya (Pafford, 1997).

4.5 Uji *Four Ball Wear*

Uji *four ball wear* terhadap produk akan menunjukkan kemampuan pelumas untuk melindungi permukaan logam dari keausan. Telah dilakukan uji *four ball wear* dengan beban seberat 11,285 kg selama 3 jam, hasil yang didapatkan dapat dilihat pada grafik dibawah.



Gambar 4.12 Perbandingan besarnya keausan yang terjadi

Semakin kecil keausan yang terjadi menunjukkan bahwa kemampuan pelumas untuk melindungi permukaan logam semakin baik. HVI 160S kurang mampu melindungi keausan karena tidak mempunyai gugus polar (dalam struktur molekulnya hanya terdapat ikatan C-H), tidak seperti minyak sawit dkk yang memiliki gugus polar (dalam struktur molekulnya terdapat ikatan C-H-O), sehingga lebih melekat ke permukaan. Semakin banyak gugus gliserol yang banyak mengandung gugus hidroksil teradisi ke dalam produk akan menambah kepolarannya, gugus hidroksil ini yang memainkan peranan menurunkan efek gesekan dan keausan (Pafford, 1997), sehingga lebih melindungi permukaan dibanding sebelumnya.

Produk yang memiliki ketahanan terhadap keausan yang paling tinggi adalah pada penambahan 2% *amberlyst-15* selama 24 jam (EFAMEGLI 4) yang

teradisi gugus gliserol paling banyak, sehingga paling baik melindungi permukaan logam dengan sifat kepolaran yang sangat kuat dibanding produk yang lainnya.

4.6 Uji *Pour Point*

Salah satu masalah krusial dari minyak nabati adalah tingginya *pour point* yang dimiliki. Setelah dilakukan uji *pour point* pada produk, dapat dilihat perubahannya seiring gugus gliserol teradisi ke dalam produk pada tabel di bawah ini.

Tabel 4.3 Pour Point

Produk	<i>Pour point</i> ($^{\circ}\text{C}$)
Minyak kelapa sawit	12
EFAMEGLI 1 (2%,12 jam)	10,5
EFAMEGLI 2 (2%,16 jam)	10,3
EFAMEGLI 3 (2%,20 jam)	10,1
EFAMEGLI 4 (2%,24 jam)	9,1
EFAMEGLI 5 (2,5%,12 jam)	10,2
EFAMEGLI 6 (2,5%,16 jam)	10
EFAMEGLI 7 (2,5%,20 jam)	9,8
EFAMEGLI 8 (2,5%,24 jam)	9,6
HVI 160S	-10

Tingginya *pour point* pada minyak kelapa sawit disebabkan banyaknya ikatan jenuh yang terdapat pada struktur molekulnya, dengan penambahan gugus gliserol, maka akan terbentuk cabang, faktor ini yang menyebabkan *pour point* nya semakin kecil. Struktur molekul rantai lurus seperti n-parafin mempunyai *pour point* yang tinggi, dengan penambahan gugus gliserol ke dalam nya, maka akan terbentuk cabang seperti iso-parafin. Iso-parafin memiliki *pour point* yang lebih rendah dibandingkan n-parafin, hal ini disebabkan n-parafin lebih mudah terbentuk *wax* apabila dipanaskan dibandingkan iso-parafin sehingga kemampuannya untuk mengalir berkurang (Booser, 1994). Akan tetapi, *pour point* yang dihasilkan masih lebih tinggi dibandingkan HVI 160S, hal ini membuktikan

bahwa penambahan cabang gliserol ke dalam struktur belum mampu menghasilkan nilai *pour point* sebaik HVI 160S.

