

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Prinsip dasar pelumasan yaitu untuk mencegah terjadinya *solid friction* atau gesekan antara dua permukaan logam yang bergerak, sehingga gerakan dari masing-masing logam dapat lancar tanpa banyak energi yang terbuang. Bagian-bagian mesin yang membutuhkan pelumasan adalah semua bagian yang bergerak, yang terdiri dari bantalan-bantalan peluncur (*plain bearing*), bantalan-bantalan pelor (*ball bearing*), roda-roda gigi, silinder-silinder kompresor, silinder-silinder pompa, dan silinder hidrolik. Karena semua bagian yang bergerak pada mesin membutuhkan pelumasan maka dengan mereduksi friksi, keausan juga akan berkurang, begitu dengan jumlah energi yang diperlukan untuk kerja (efisiensi meningkat).

Material yang dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk pembuatan pelumas adalah sebagai berikut:

- A. Bahan dari mineral yang dapat menghasilkan minyak, seperti minyak bumi yang dapat digunakan untuk membuat minyak mineral sebagai bahan dasar pelumas yang disebut sebagai pelumas mineral.

Minyak mineral merupakan minyak yang diperoleh dari hasil pengolahan minyak bumi yang termasuk pada fraksi destilat berat, yang mempunyai titik didih lebih dari 300⁰C. minyak bumi yang diperoleh diproses sehingga menghasilkan *lube base oil* bersama dengan produk yang lain, seperti bahan bakar dan aspal. *Lube base oil* ini diproses kembali sehingga menjadi bahan dasar minyak mineral.

Bahan mineral minyak bumi, yang merupakan bahan yang dapat menghasilkan bahan bakar, dan minyak pelumas, mayoritasnya terdiri dari elemen-elemen hidrogen dan karbon. Hidrogen dan karbon merupakan elemen-elemen organik yang membentuk ikatan yang dikenal dengan nama hidrokarbon.

B. Bahan yang berasal dari senyawa kimia sintetis dalam bentuk senyawa polimer yang dikenal dengan pelumas sintetis.

Pelumas sintetis dibuat melalui sintesis kimiawi dengan memadukan senyawa-senyawa yang memiliki berat molekul yang rendah dan memiliki viskositas yang memenuhi syarat untuk digunakan sebagai bahan dasar pelumas.

Istilah sintetis atau tersintesa digunakan untuk menjelaskan fluida dasar apa yang digunakan dalam pelumas tersebut. Suatu bahan sintetis adalah material yang dihasilkan dari perpaduan atau penyatuan sejumlah unit-unit dasar yang berdiri sendiri menjadi suatu material baru dengan ciri / sifat yang baru.

Pelumas sintetis memiliki banyak perbedaan dengan pelumas yang terbuat dari minyak mineral. Minyak mineral terbuat dari campuran senyawa kompleks hidrokarbon yang terbentuk secara alami. Sifat-sifat yang dihasilkan merupakan sifat rata-rata dari campuran yang sudah mencakup sifat yang baik untuk pelumasan dan juga sifat-sifat yang tergolong buruk untuk pelumasan. Sedangkan pelumas sintetis merupakan pelumas buatan manusia yang dirancang sedemikian rupa sehingga struktur molekul campuran yang terbentuk dapat sesuai dengan sifat-sifat yang diharapkan / diinginkan. Pelumas sintetis juga dapat diolah sehingga memiliki sifat-sifat yang unik yang tidak dimiliki oleh pelumas dari minyak mineral, misalnya sifat yang *nonflammable*, dapat terlarut dalam air, dan lain-lain. Dengan begitu, penggunaan pelumas sintetis dapat menggunakan pelumas dari minyak mineral yang tentunya tidak dapat memiliki sifat-sifat seperti yang dimiliki oleh pelumas sintetis, sehingga unjuk kerja pelumas tersebut tidak memadai.

Ada tujuh jenis *base oil* untuk pelumas sintetis yang paling banyak digunakan, yaitu:

- *Polyalphaolefins (Poly α -Olefin / PAO)*
- *Alkylated aromatics*
- *Polybutenes*
- *Aliphatic diesters*
- *Polyolesters*
- *Polyalkyleneglycols*
- *Phosphate ester*

C. Bahan yang berasal dari minyak tumbuh-tumbuhan maupun lemak hewan yang disebut minyak natural atau di sebut juga pelumas bio. Pelumas bio ini merupakan inti dari penelitian ini sehingga akan dibahas lebih mendetail pada sub bab berikut ini.

2.1 Pelumas Bio

Definisi pelumas bio atau sering disebut *biolubricant* adalah pelumas yang secara cepat dapat terdegradasi (*biodegradable*) dan tidak beracun (*nontoxic*) bagi manusia dan lingkungan (IENICA, 2004). Pelumas bio dikembangkan dari bahan dasar berupa lemak hewan, minyak tumbuh-tumbuhan, ataupun ester sintetis. Pelumas berbahan dasar minyak tumbuhan bersifat *biodegradable* dan *nontoxic*, juga bersifat dapat diperbaharui (*renewable*).

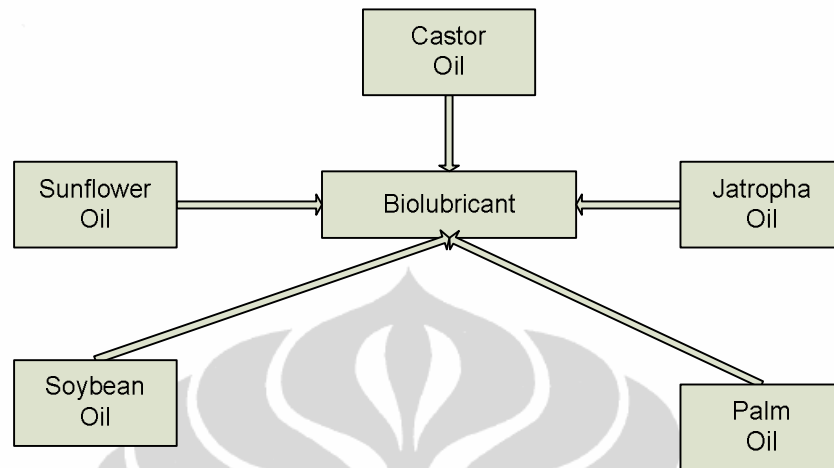
Selain tidak beracun dan mudah terurai, Pelumas bio memiliki beberapa keunggulan yang lain dibandingkan pelumas mineral dan pelumas sintetis, yaitu :

1. Memiliki sifat pelumasan yang lebih baik karena struktur molekulnya lebih polar sehingga lebih menempel pada permukaan;
2. Melindungi permukaan dengan baik walaupun pada tekanan tinggi;
3. Memiliki flash point yang tinggi sehingga lebih aman digunakan;
4. Indeks viskositas yang tinggi : viskositasnya tidak terlalu berubah banyak seperti pelumas mineral terhadap perubahan temperatur;
5. Memiliki volatilitas yang rendah sehingga tidak mudah menguap (Honary, 2006).

Dewasa ini, terjadi peningkatan tuntutan pelumas yang cocok digunakan sehingga tidak mencemari lingkungan apabila terjadi kontak dengan air, makanan ataupun manusia. Pelumas bio memenuhi syarat-syarat tersebut karena pelumas bio terurai di dalam tanah lebih dari 90% (*biodegradable*) sehingga tidak menyebabkan polutan bagi lingkungan, tidak seperti pelumas mineral dan sintesis maksimal terurai hanya 40% yang menyebabkan perlunya penanganan lebih lanjut, selain itu juga pelumas bio tidak beracun (*nontoxic*) karena berasal dari minyak tumbuhan.

Pelumas bio dapat di hasilkan dari bermacam-macam jenis tumbuhan, seperti terlihat dari gambar 2.1. Raw material yang digunakan tiap negara tidak

selalu sama, pemilihan tersebut berdasarkan melimpahnya material yang ada di negara tersebut.



Gambar 2.1 Raw material *biolubricant* atau pelumas bio

Pemilihan kelapa sawit sebagai bahan dasar pelumas bio adalah karena Indonesia sangat kaya akan kelapa sawit, serta minyak kelapa sawit berpotensi untuk dijadikan pelumas *foodgrade* atau pelumas bahan makanan.

2.1.1 Pelumas *Food-Grade*

Pelumas *food-grade* adalah pelumas yang berfungsi untuk melindungi dan melumasi bagian yang bergerak dari mesin dalam proses manufaktur dimana kontak yang tidak disengaja antara pelumas dan makanan mungkin terjadi (Understanding food-grade lubricants, Noria corporation). Seperti pelumas pada umumnya, pelumas *food-grade* juga harus memiliki kemampuan memberikan perlindungan terhadap keausan (*wear*), gesekan (*friction*), korosi, oksidasi, transfer panas dan tenaga, dan juga kompatibel terhadap karet dan bahan penyekat (www.machinerylubrication.com).

Pada industri makanan dan obat-obatan, pelumas *food-grade* dituntut untuk tahan terhadap makanan, bahan kimia air/ uap dan tidak merusak plastik, elastomer, dan data melarutkan gula, tergantung dimana digunakan. Selain itu, juga penting bagi pelumas *food-grade* untuk memenuhi standar kesehatan dan keamanan, seperti tidak beracun, tidak berasa, dan tidak berbau.

Persamaan pelumas *food-grade* dengan pelumas konvensional adalah dalam hal fungsinya, yaitu melindungi dan melumasi bagian mesin, dan juga dalam hal penyusunannya yang terdiri dari minyak dan aditif. Perbedaannya adalah minyak dasar yang digunakan untuk pelumas *food-grade* haruslah *white mineral oil* atau sintetik. Selain itu, aditif yang digunakan untuk pelumas *food-grade* harus disetujui oleh FDA (*Food and Drug Association*) sebagai bahan *food-grade*.

Beberapa syarat pelumas yang dapat menjadi minyak dasar (*base oil*) pelumas *food-grade* adalah:

- Tidak mengandung senyawa aromatic
- Tidak mengandung Sulfur (S)
- Tidak mengandung logam berat
- Tidak berbau dan lebih baik jika bening

Departemen Pertanian Amerika (USDA) memberikan kategori pelumas *food-grade* menjadi 3, yaitu :

1. H1 : digunakan pada pemrosesan makanan dimana ada kemungkinan kontak langsung dengan bahan makanan.
2. H2 : digunakan pada peralatan atau mesin dimana tidak ada kontak dengan bahan makanan.
3. H3 : biasanya merupakan minyak nabati, digunakan untuk mencegah karat.

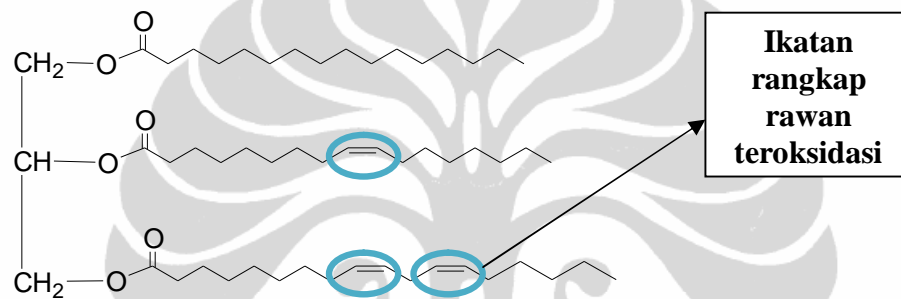
Pelumas *food-grade* pada penggunaannya sering terkontaminasi dari luar, misalnya kontaminan debu pada pabrik penggilingan jagung atau terigu. Kontaminan lainnya adalah air, misalnya pada pabrik penggilingan daging dan sejenisnya. Untuk membuat formulasi pelumas harus diperhatikan bahwa pelumas *food-grade* tidak boleh mengandung logam berat, zat karsinogen (penyebab kanker), dan mutagen (penyebab mutasi).

Walaupun memiliki segudang kelebihan seperti telah dijelaskan di atas, pelumas bio memiliki kelemahan yang cukup riskan, yaitu rendahnya ketahanan oksidasi sehingga memiliki masa pakai yang cukup singkat serta tingginya angka *pour point* atau titik tuangnya yang mengakibatkan hanya bisa dipakai di daerah

yang beriklim sub tropis, apabila dipakai didaerah sub tropis yang memiliki musim dingin yang cukup rendah suhunya akan mengakibatkan pelumas bio ini tidak atau susah mengalir. Oleh karena itu diperlukan modifikasi untuk mengatasi masalah ini sehingga memiliki masa pakai yang cukup lama dan dapat di pakai di berbagai medan.

2.1.2 Modifikasi Minyak Nabati Menjadi Pelumas Bio

Kelemahan yang terdapat pada pelumas bio disebabkan oleh struktur dari trigliserida yang terdapat dalam minyak kelapa sawit (Bergstra, 2007) seperti terlihat pada gambar berikut.



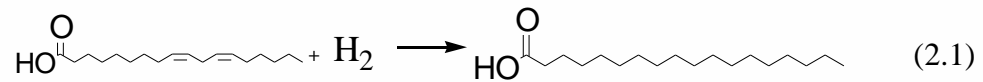
Gambar 2.2 Struktur molekul trigliserida dan kelemahannya

Akibat dari ikatan rangkap tersebut, ketahanan oksidasi yang rendah, hal ini disebabkan karena banyaknya ikatan rangkap pada bahan dasar minyak tumbuhan yang akan membentuk resin dan deposit apabila terkena panas tinggi dan oksigen. Selain itu, pelumas bio memiliki *pour point* atau titik tuang (kemampuan pelumas untuk mengalir pada temperatur tertentu) yang tinggi sehingga hanya dapat digunakan pada daerah beriklim sub tropis.

Telah banyak dilakukan modifikasi untuk meningkatkan ketahanan oksidasi dan menurunkan titik tuangnya, yaitu dengan menghilangkan ikatan rangkapnya secara langsung seperti :

1. Hidrogenasi

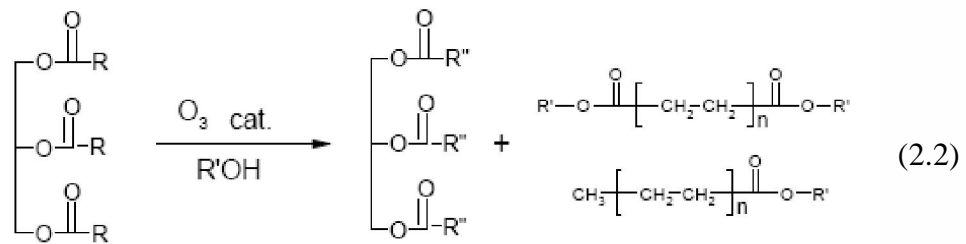
Hidrogenasi ini adalah mereaksikan trigliserida dengan Hidrogen (H_2) sehingga ikatan rangkapnya teradisi oleh hidrogen menjadi ikatan tunggal (Dierker, 2006).



Tetapi metode ini mempunyai kelemahan yaitu produk yang dihasilkan akan menjadi padatan sehingga tidak dapat digunakan sebagai pelumas.

2. Ozonolisis

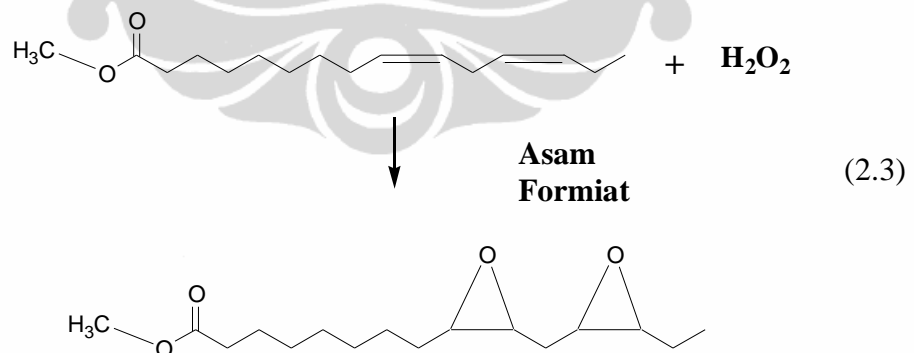
Ozonolisis adalah mereaksikan trigliserida dengan ozon (O_3).



Tetapi metode ini mempunyai kelemahan yaitu produk yang dihasilkan akan menjadi cukup reaktif sehingga dapat membentuk keton ataupun aldehid (Vicray et al, 2004).

3. Epoksidasi

Epoksidasi adalah mereaksikan FAME dan hidrogen peroksida dengan bantuan katalis asam formiat (HCOOH). Reaksi epoksidasi tersebut menyerang ikatan ganda karbon dan mengubahnya menjadi oksirana atau epoksida.

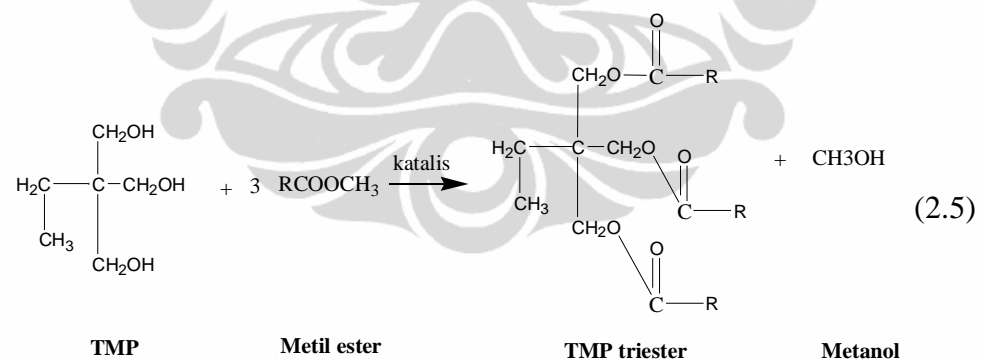
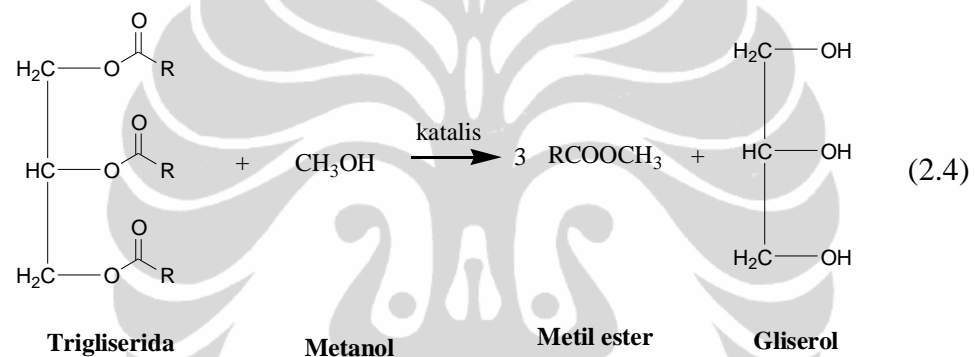


Akan tetapi gugus epoksida yang terbentuk sangat reaktif sehingga akan bereaksi dengan air menghasilkan keton sehingga diperlukan modifikasi untuk mencegah hal ini (Mayer et al, 2008).

Ketiga metode langsung di atas kurang tepat untuk mengatasi masalah ikatan rangkap, sehingga diperlukan metode lain yang lebih tepat untuk

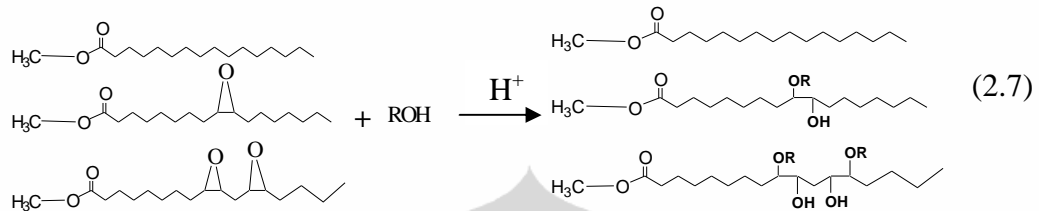
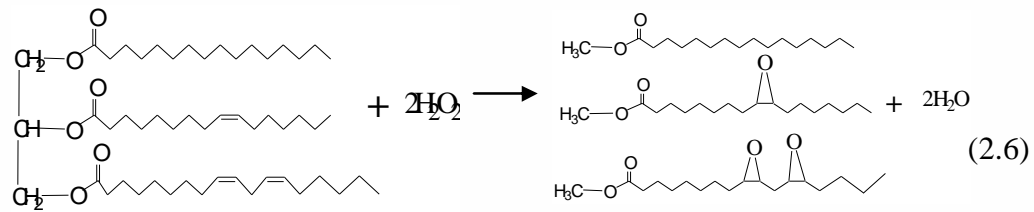
mengatasinya. Metode yang telah dikembangkan adalah dengan mereaksikan trigliserida dalam beberapa tahap, yaitu :

1. Melakukan tranesterifikasi untuk mendapatkan senyawa metil ester. Reaksi tranesterifikasi ini adalah mereaksikan trigliserida dan metanol dengan bantuan katalis NaOH menghasilkan senyawa metil ester atau biasa disebut FAME (*fatty acid methyl ester*) yang mempunyai viskositas lebih encer dibanding minyak kelapa sawit dan memiliki sifat pelumasan yang baik. Minyak nabati di reaksi dengan metanol menghasilkan senyawa metil ester, lalu di tranesterifikasikan kembali dengan senyawa trimetil propan (TMP) menghasilkan senyawa TMP triester (*Jatropha* (Ghazi *et al*, 2009).



Walaupun mampu menurunkan *pour point* nya, tetapi TMP triester ini masih memiliki ketahanan oksidasi yang cukup rendah karena masih terdapat ikatan rangkap dalam struktur nya sehingga diperlukan perlakuan lebih lanjut.

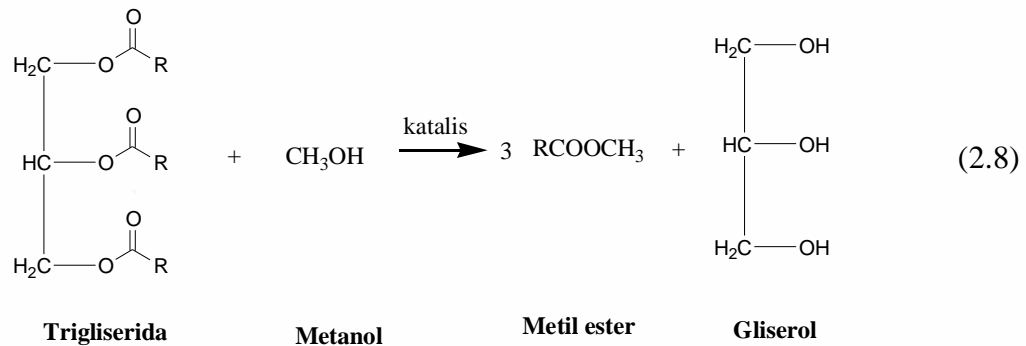
2. Trigliserida di epoksidasi menghasilkan gugus epoksida dan di lanjutkan dengan reaksi permukaan cincin (Lathi and Mattiasson, 2007).



Kedua transformasi ini akan menghasilkan produk yang lebih baik dibandingkan proses no 1, akan tetapi diperlukan transesterifikasi di awal proses agar dapat mendapatkan senyawa metil ester yang mempunyai kadar asam oleat yang cukup tinggi, sehingga transformasi minyak kelapa sawit menjadi pelumas bio dapat menghasilkan spesifikasi yang paling diharapkan, yaitu : titik tuang yang rendah serta ketahanan oksidasi yang bagus dengan metode transesterifikasi, epoksidasi dan reaksi Pembukaan Cincin.

2.2 Transformasi Minyak Kelapa Sawit menjadi Pelumas Bio melalui Transesterifikasi, Epoksidasi dan Reaksi Pembukaan Cincin

Transesterifikasi (juga disebut alkoholisis) adalah meraksikan asam lemak atau minyak dengan alkohol untuk membentuk/menghasilkan ester dan gliserol. Katalis yang biasanya digunakan untuk meningkatkan laju dan reaksi antara lain alkali (basa), asam atau enzim. Transesterifikasi yang menggunakan basa sebagai katalis jauh lebih cepat dibandingkan yang menggunakan asam sebagai katalisnya.



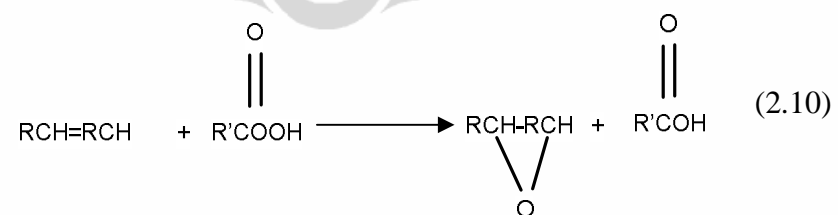
Ikatan rangkap pada senyawa metil ester hasil transesterifikasi ini selanjutnya akan diepoksidasi. Reaksi epoksidasi tersebut menyerang ikatan ganda karbon pada alkena dan mengubahnya menjadi oksirana atau epoksida. Katalis yang biasanya digunakan adalah katalis asam formiat dan oksidator yang dipakai adalah hydrogen peroksida (H_2O_2) karena merupakan oksidator yang kuat. Untuk tujuan pembuatan pelumas *foodgrade*, dapat digunakan H_2O_2 *foodgrade* yang tersedia di pasaran.

Reaksi yang terjadi melalui 2 tahap, yaitu reaksi oksidasi asam menjadi asam peroksida oleh H_2O_2 dan kemudian reaksi epoksida alkena oleh asam peroksida. Mekanisme reaksi epoksida dapat dilihat pada gambar di bawah ini.

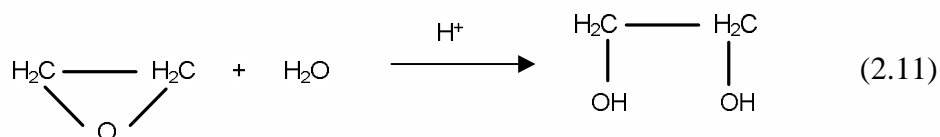
Tahap 1 :



Tahap 2 :

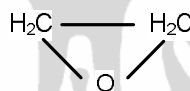


Epoksidasi mudah mengalami hidrolisis bila dikatalis oleh asam membentuk diol yang akhirnya akan menghasilkan etilen glikol pada temperature 60°C . mekanisme reaksi hidrolisis epoksida dapat dilihat pada gambar berikut.



Oleh karena itu perlu dilakukan reaksi pembukaan cincin agar gugus epoksida yang terbentuk tidak reaktif.

Reaksi pembukaan cincin ini disebut juga reaksi substitusi epoksida. Suatu cincin epoksida, seperti cincin siklopropana, tak dapat memiliki sudut ikatan sp^3 sebesar 109° , sudut antar-inti hanyalah 60° , sesuai dengan persyaratan cincin tiga-anggota. Orbital yang membentuk ikatan cincin tidak dapat mencapai tumpang-tindih maksimal; oleh karena itu cincin epoksida menderita tegang (*strained*). Polaritas ikatan C-O, bersama-sama tegang (*strained*) cincin ini, mengakibatkan reaktivitas epoksida yang tinggi, dibandingkan reaktivitas eter lainnya (Fessenden and Fessenden, 1986).

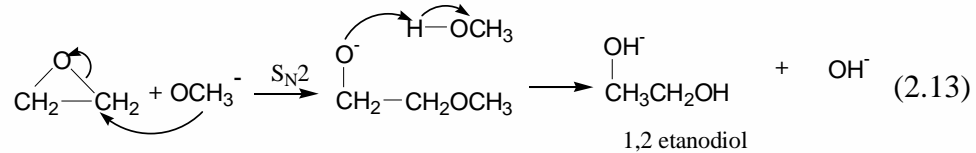
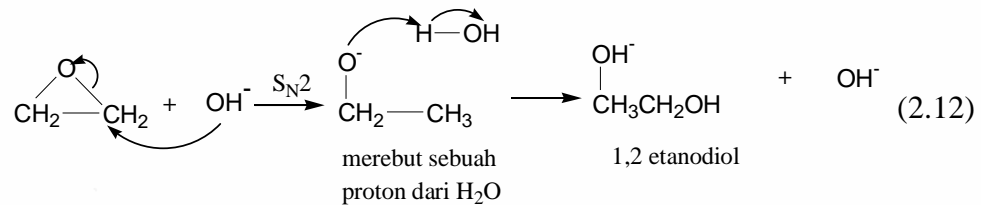


Gambar 2.3 Struktur Oksirana (Etilena Oksida)

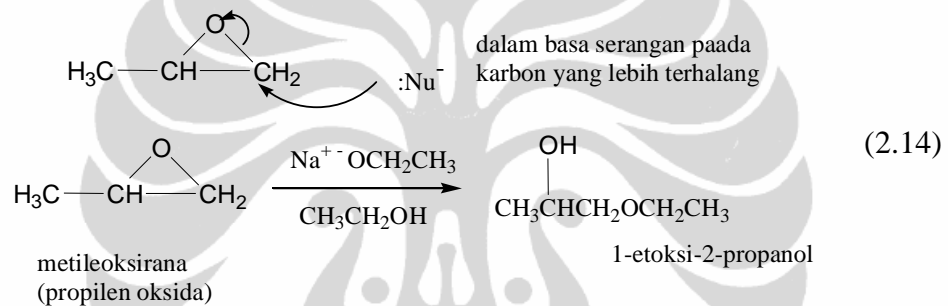
Pembukaan cincin tiga anggota *strained* menghasilkan produk yang lebih stabil dan berenergi lebih rendah. Reaksi khas epoksida ialah reaksi pembukaan cincin, yang dapat berlangsung baik pada suasana asam ataupun basa. Reaksi ini dirujuk sebagai reaksi pemaksapisahan berkatalis asam atau basa.

🔴 Pemaksapisahan Berkatalis Basa

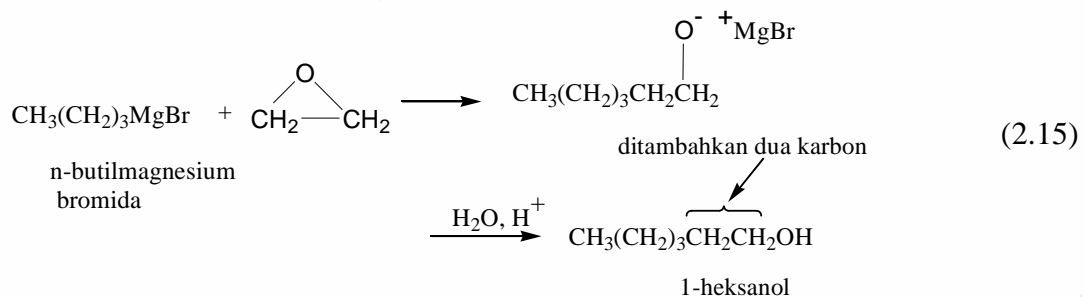
Dalam pemaksapisahan berkatalis basa epoksida mengalami serangan S_N2 oleh nukleofil seperti ion hidroksida dan alkoksida. Nukleofil adalah ukuran kemampuan suatu pereaksi untuk menyebabkan terjadinya suatu reaksi substitusi. Berikut ini dapat dilihat tahap-tahap antara etilen oksida dengan ion hidroksida (NaOH atau KOH dalam air) dan dengan ion metoksida (NaOCH_3 dalam metanol):



Dalam pemaksapisahan berkatalis basa, nukleofil menyerang karbon yang kurang terhalang (*less-hindered*), tepat seperti yang dinantikan dari suatu serangan $\text{S}_{\text{N}}2$ (primer > sekunder > tersier).



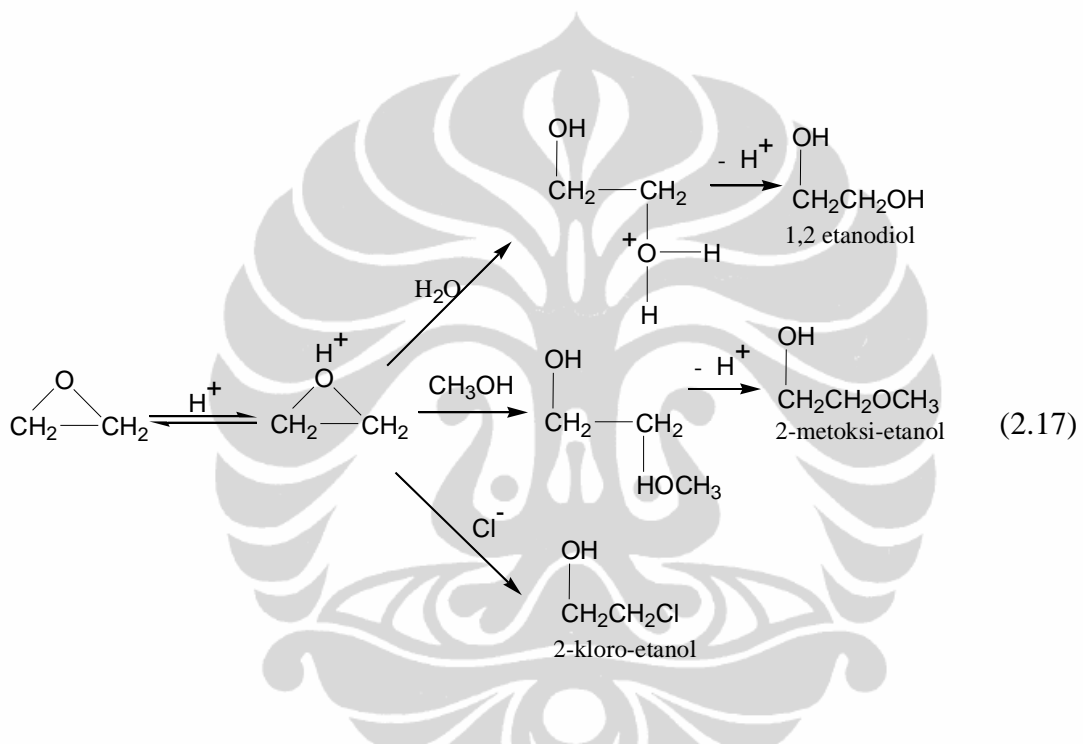
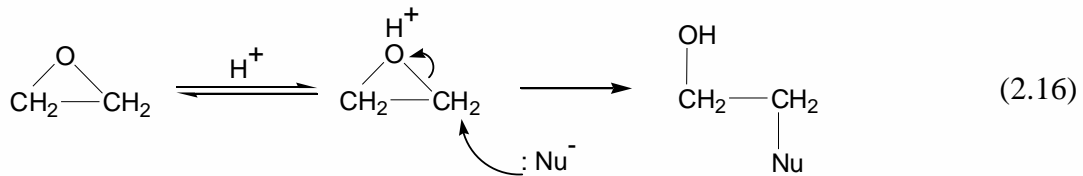
Suatu reagensia Grignard mengandung atom karbon yang bermuatan negatif parsial dan menyerang cincin epoksida dengan cara yang sama seperti nukleofil lain. Produk berupa garam magnesium suatu alkohol; alkohol itu dapat diperoleh dengan hidrolisis. Reaksi antar suatu reagensia Grignard dengan etilena oksida merupakan suatu metode memperpanjang dengan dua karbon rantai hidrokarbon dari reagensia Grignard itu.



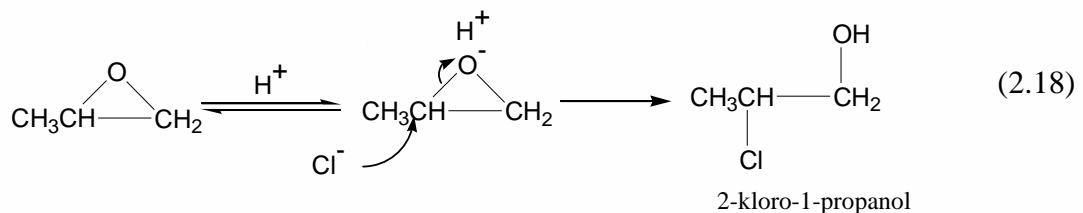
🔴 Pemaksapisahan Berkatalis Asam

Dalam larutan asam, oksigen epoksida itu diprotonkan. Suatu epoksida terprotonkan dapat diserang oleh nukleofil seperti air, alkohol atau ion halida.

Secara umum :



Berbeda dengan pemaksapisahan berkatalis basa, serangan dalam suasana asam justru berlangsung pada karbon yang lebih terhalang.



Pemaksapisahan atau dalam kasus ini disebut reaksi pembukaan cincin dapat dilakukan oleh katalis basa maupun asam, akan tetapi katalis asam mempunyai keunggulan tersendiri, yaitu tingginya kereaktifan yang dimiliki.

Telah banyak dilakukan penelitian reaksi pembukaan cincin menggunakan katalis asam, baik menggunakan katalis homogen ataupun katalis heterogen.

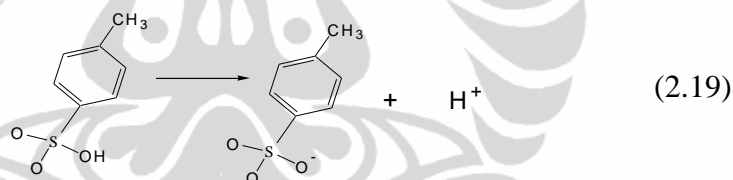
2.2.1 Reaksi Pembukaan Cincin dengan Katalis Homogen

Secara umum, katalis homogen adalah senyawa yang memiliki fase sama dengan reaktan ketika reaksi kimia berlangsung. Sebenarnya banyak sekali penggunaan katalis homogen dalam industri, mulai dari yang konvensional, murah meriah seperti katalis asam atau basa hingga senyawa-senyawa organometalik yang mahal. Selektifitas hasil reaksi dan kondisi reaksi yang lembut adalah pertimbangan utama pemilihan katalis homogen.

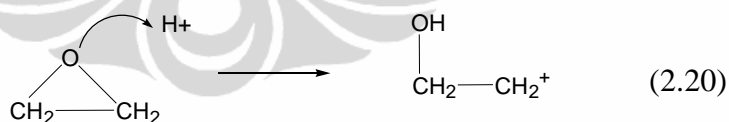
Beberapa katalis yang telah digunakan pada reaksi pembukaan cincin adalah PTSA (*p*-Toluenesulfonic acid) dan H_2SO_4 .

1. Ring opening menggunakan PTSA (*p*-Toluenesulfonic acid) (Salimon and Salih, 2009) dengan mekanisme sebagai berikut :

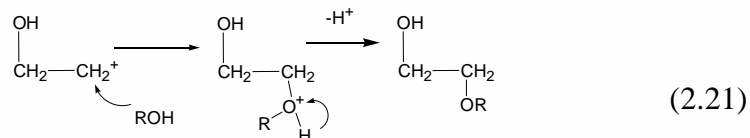
- PTSA yang merupakan asam kuat mengalami ionisasi melepaskan H^+ .



- H^+ yang dihasilkan akan membuka cincin oksirana.



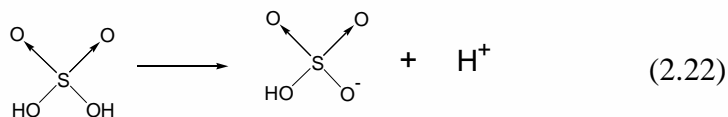
- Cincin oksirana yang telah terbuka oleh H^+ mempunyai kelebihan proton (CH_2^+) sehingga akan diserang oleh nukleofil (ROH).



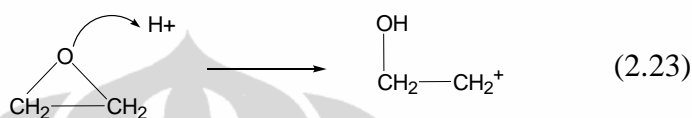
- Akan tetapi PTSA ini mempunyai kelemahan, yaitu :
 1. Merupakan katalis homogen, sehingga tingginya angka asam pada produk akhir karena sulit untuk dipisahkan.
 2. Hal tersebut tidak memenuhi syarat untuk pelumas *foodgrade*.

2. Ring opening menggunakan H_2SO_4 (Clark, 2007) dengan mekanisme sebagai berikut:

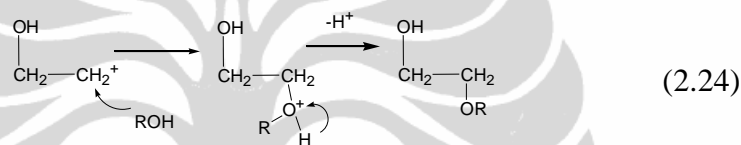
- H_2SO_4 yang merupakan asam kuat mengalami ionisasi melepaskan H^+ .



- H^+ yang dihasilkan akan membuka cincin oksirana.



- Cincin oksirana yang telah terbuka oleh H^+ mempunyai kelebihan proton (CH_2^+) sehingga akan diserang oleh nukleofil (ROH).



- Akan tetapi H_2SO_4 ini mempunyai kelemahan seperti PTSA, yaitu :
 1. Merupakan katalis homogen, sehingga tingginya angka asam pada produk akhir karena sulit untuk dipisahkan.
 2. Hal tersebut tidak memenuhi syarat untuk pelumas *foodgrade*.

Dari kedua katalis tersebut dapat disimpulkan bahwa katalis homogen kurang layak untuk reaksi pembukaan cincin ini sehingga diperlukan katalis heterogen yang nantinya tidak akan tercampur, mudah dipisahkan dan tidak mengakibatkan tingginya keasaman pada produk.

2.2.2 Reaksi Pembukaan Cincin dengan Katalis Heterogen

Katalis heterogen secara umum adalah senyawa yang memiliki fase yang berbeda dengan reaktan ketika reaksi kimia berlangsung. Katalis heterogen berbentuk padat dan banyak digunakan pada reaktan berwujud cair maupun gas. Penggunaan katalis heterogen mempunyai banyak keuntungan dengan beberapa alasan, yaitu:

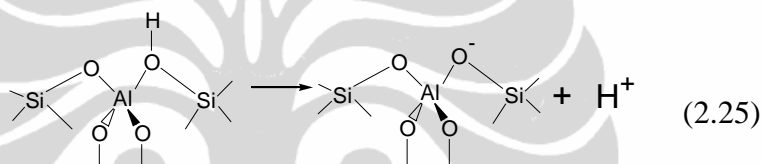
1. Selektifitas produk yang diinginkan bisa ditingkatkan

2. Komposisi kimia pada permukaan bisa digunakan untuk meminimalisasi atau meningkatkan adsorpsi komponen tertentu
3. Mudah dipisahkan, hanya dengan penyaringan biasa
4. Bisa digunakan kembali (digunakan berulang-ulang)
5. Menggantikan katalis korosi dan toksin, seperti HF, asam formiat, dan asam sulfat (Catalyst Handbook 2th edition).

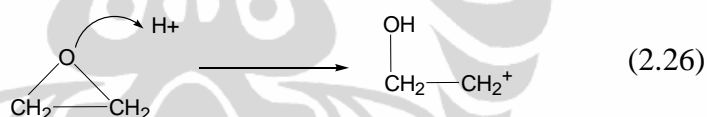
Telah dilakukan reaksi pembukaan cincin menggunakan katalis heterogen, di antaranya adalah :

1. Ring opening menggunakan H-zeolit (Setiadi and Pertiwi, 2007) dengan mekanisme sebagai berikut :

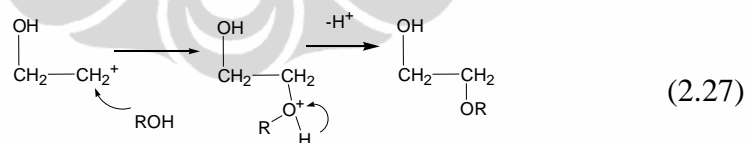
- H-zeolit yang merupakan asam kuat mengalami ionisasi melepaskan H^+ .



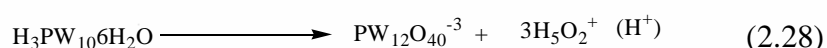
- H^+ yang dihasilkan akan membuka cincin oksirana.



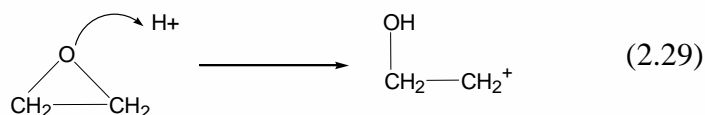
- Cincin oksirana yang telah terbuka oleh H^+ mempunyai kelebihan proton (CH_2^+) sehingga akan diserang oleh nukleofil (ROH).



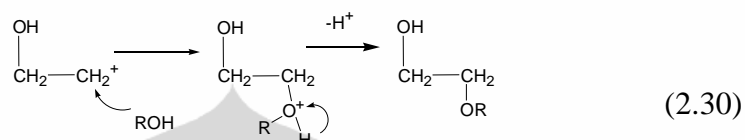
- Akan tetapi H-zeolit ini mempunyai kelemahan, yaitu : walaupun merupakan katalis heterogen dan memiliki keasaman yang tinggi tetapi memiliki luas permukaan yang kecil.
2. Ring opening menggunakan asam heteropoli (Mizuno and Misono, 1998) dengan mekanisme sebagai berikut :
 - Asam heteropoli yang merupakan asam kuat mengalami ionisasi melepaskan H^+ .



- H^+ yang dihasilkan akan membuka cincin oksirana.



- Cincin oksirana yang telah terbuka oleh H^+ mempunyai kelebihan proton (CH_2^+) sehingga akan diserang oleh nukleofil (ROH).



- Akan tetapi asam heteropoli ini mempunyai kelemahan, yaitu :
 1. Walaupun merupakan katalis heterogen dan memiliki keasaman yang sangat tinggi (lebih tinggi dibandingkan PTSA, H_2SO_4 , dan H-Zeolit) akan tetapi memiliki luas permukaan yang kecil dan harga yang sangat mahal.
 2. Oleh karena itu dibutuhkan support katalis yang semakin memperbesar biaya yang dikeluarkan.

Dari penjelasan H-zeolit dan asam heteropoli dapat disimpulkan bahwa selain keasaman, luas permukaan yang besar juga diperlukan pada katalis reaksi pembukaan cincin ini.

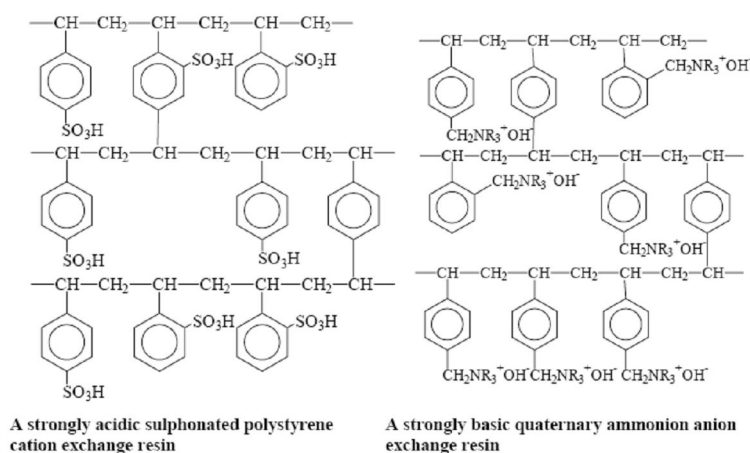
Amberlyst-15 ini merupakan katalis yang paling cocok untuk digunakan pada reaksi ring opening, karena memenuhi ketiga syarat yang diperlukan, yaitu :

1. Merupakan katalis heterogen
2. Mempunyai keasaman yang tinggi dibandingkan PTSA, H_2SO_4 , dan H-Zeolit, tetapi masih di bawah heteropoly acid.
3. Mempunyai luas permukaan yang lebih besar dibandingkan heteropoly acid dan H-Zeolit.
4. Mempunyai harga yang tidak terlalu mahal, tidak seperti heteropoly acid.

2.3 Reaksi Pembukaan Cincin dengan Amberlyst-15

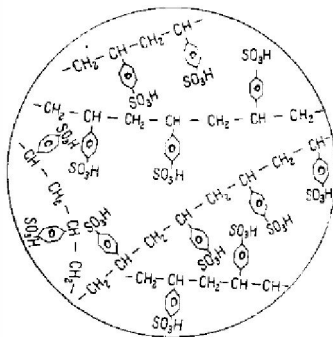
Amberlyst 15 merupakan salah satu jenis dari resin penukar ion. Resin penukar ion adalah senyawa organik berstruktur tiga dimensi dengan ikatan silang dan mempunyai gugus-gugus fungsi yang dapat terionisasi. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa penukar ion terdiri atas fase organik padat yang tidak larut dalam air, yang terikat ion-ion bermuatan. Resin penukar ion merupakan suatu material tak terlarut yang memiliki pori yang mengandung ikatan-ikatan ion yang dapat terlepas karena perbedaan afinitas ion dari gugusan ion yang dikandungnya. Ion-ion tersebut dapat bermuatan positif (kation) atau bermuatan negatif (anion). Gugusan ion tersebut dapat dipertukarkan dengan ion-ion yang akan dipertukarkan dari larutan yang mengalami kontak dengan resin tersebut (Alchin, 2008).

Resin penukar ion terdiri atas polistirena dengan gugus sulfonat untuk membentuk penukar kation atau dengan amina untuk membentuk penukar anion. Kedua jenis resin inilah yang paling sering digunakan saat ini. Contoh struktur resin penukar kation dengan gugus sulfonat dan resin penukar anion dengan gugus amina dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 2.4 Contoh-contoh resin penukar ion

Amberlyst-15 merupakan resin penukar kation yang mempunyai gugus SO_3^- sehingga memiliki sifat asam yang kuat.



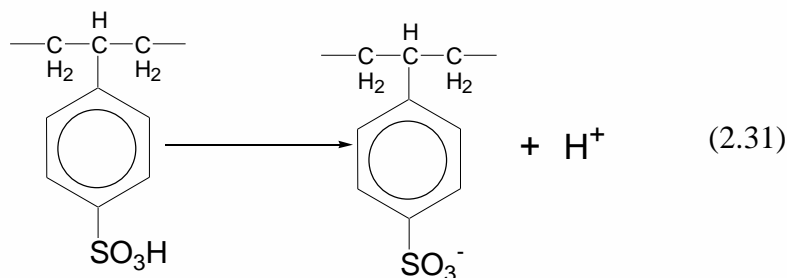
Gambar 2.5 Struktur butiran amberlyst-15 (Alchin, 2008)

Tabel 2.1 Spesifikasi amberlyst-15 moisture 1,5% (Rohm & Haas, 2006)

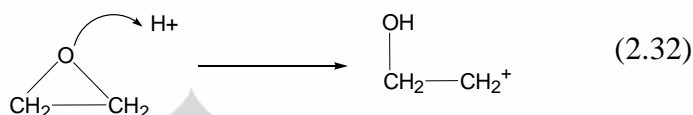
Skeleton	Styrene-Divinyl benzene
Type	Strong acid
Structure	Macro reticular
Functional group	Sulfonic (SO ₃ H)
Ionic form	Hydrogen
Cross-linking degree	20%
Particle size	0,35-1,2 mm
Internal porosity	0,36
Concentration of acid sites	4,53 meq.g ⁻¹ of dry resin
Polymer density	1410 kg m ⁻³

Ring opening menggunakan amberlyst-15 dengan mekanisme sebagai berikut :

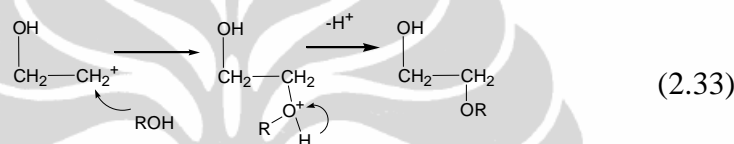
- Amberlyst-15 yang merupakan asam kuat mengalami ionisasi melepaskan H⁺.



- H^+ yang dihasilkan akan membuka cincin oksirana.



- Cincin oksirana yang telah terbuka oleh H^+ mempunyai kelebihan proton (CH_2^+) sehingga akan diserang oleh nukleofil (ROH).



Telah dilakukan penelitian pembuatan pelumas nabati melalui reaksi pembukaan cincin menggunakan senyawa alkohol dengan bantuan amberlyst-15 yang berhasil menurunkan titik tuangnya sampai -15°C dan ketahanan oksidasi yang cukup bagus. Hal ini sangat menggembirakan karena dapat menurunkan titik tuang pelumas nabati yang akan digunakan pada penelitian yaitu $\pm 7^{\circ}\text{C}$ (Lathi and Mattiasson, 2007).

2.3.1 Prinsip dasar pertukaran ion Amberlyst-15

Bahan penukar ion memiliki sifat yang sama dengan “*molecular sieve*”, yang terbentuk akibat pembebasan molekul-molekul air. Bahan ini mempunyai pori yang berisi ion-ion, baik ion positif maupun negatif yang terikat seperti garam-garamnya. Ion-ion tersebut tetap posisinya dalam kisi kristal dalam keadaan kering. Apabila bahan dimasukkan ke dalam cairan yang polar, maka ion-ion tersebut dapat bebas bergerak sehingga ion-ion ini dapat berpindah disekelilingnya asalkan zat padat secara keseluruhan tetap netral, misalnya dengan memasukkan ion yang sama yang menggantikan posisinya di dalam kristal. Apabila dalam suatu larutan terdapat ion-ion yang dapat berdifusi memasuki

rongga-rongga pori penukar ion, ion-ion dalam larutan ini dapat bertukar dengan ion-ion sejenis muatan sama yang ada dalam penukar ion.

2.3.2 Sifat-sifat Resin Penukar Ion Amberlyst-15

1. Kapasitas penukaran ion.

Sifat ini menggambarkan ukuran kuantitatif jumlah ion-ion yang dapat dipertukarkan dan dinyatakan dalam meq (*mili equivalen*) per gram resin kering dalam bentuk hidrogen atau kloridanya atau dinyatakan dalam mili equivalen tiap mili liter resin (meq/ml).

2. Selektivitas.

Sifat ini merupakan suatu sifat resin penukar ion yang menunjukkan aktifitas pilihan atas ion tertentu. Hal ini disebabkan karena penukar ion merupakan suatu proses stoikiometrik dan dapat balik (*reversible*) dan memenuhi hukum kerja massa. Faktor yang menentukan selektivitas terutama adalah gugus iogenik dan derajat ikatan silang. Secara umum selektivitas penukaran ion dipengaruhi oleh muatan ion dan jari-jari ion. Selektivitas resin penukar ion akan menentukan dapat atau tidaknya suatu ion dapat dipisahkan dalam suatu larutan apabila dalam larutan tersebut terdapat ion-ion bertanda muatan sama, demikian juga dapat atau tidaknya ion yang telah terikat tersebut dilepaskan.

3. Derajat ikat silang (*crosslinking*).

Sifat ini menunjukkan konsentrasi jembatan yang ada di dalam polimer. Derajat silang tidak hanya mempengaruhi kelarutan tetapi juga kapasitas pertukaran, kemampuan menggelembung (*swelling*), perubahan volume, selektivitas, ketahanan kimia, dan oksidasi.

4. Porositas.

Nilai porositas menunjukkan ukuran pori-pori saluran-saluran kapiler. Ukuran saluran-saluran ini biasanya tidak seragam. Porositas berbanding langsung dengan derajat ikat silang, walaupun ukuran saluran-saluran kapilernya tidak seragam. Jalinan resin penukar mengandung rongga-rongga, tempat air terserap masuk. Porositas

mempengaruhi kapasitas dan selektivitas. Bila tanpa pori, hanya gugus iogenik dipermukaan saja yang aktif.

5. Kestabilan resin

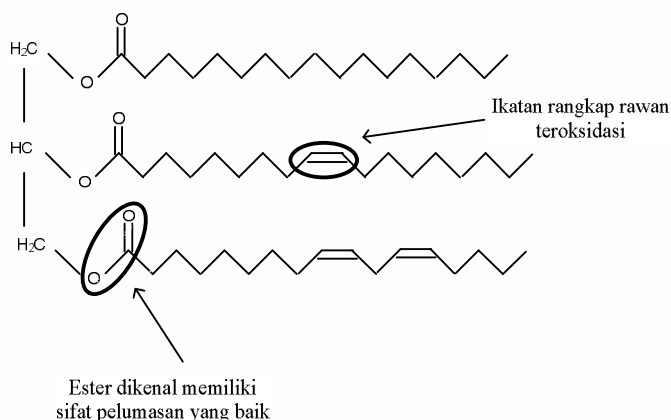
Kestabilan penukar ion ditentukan juga oleh mutu produk sejak dibuat. Kestabilan fisik dan mekanik terutama menyangkut kekuatan dan ketahanan gesekan. Ketahanan terhadap pengaruh osmotik, baik saat pembebanan maupun regenerasi, juga terkait jenis monomernya. Kestabilan termal jenis mikropori biasanya lebih baik daripada yang gel, walaupun derajat ikat silang serupa.

Secara umum, ketika menggunakan resin organik, aktifitas katalisnya sangat bergantung pada kemampuan menggelembungnya (*swelling properties*). Kapasitas menggelembung suatu resin merupakan hal yang utama karena dapat mengontrol kemampuan substrat untuk masuk ke dalam asam, sehingga mempengaruhi reaktifitas keseluruhan.

Walaupun telah dilakukan modifikasi sedemikian rupa terhadap ikatan rangkap yang ada dalam strukturnya, pelumas bio akan tetap mengalami kerusakan yang mengakibatkan performanya semakin menurun. Kerusakan pada pelumas bio ini disebabkan oleh mekanisme oksidasi yang tidak dapat dihindari oleh semua jenis pelumas.

2.4 Kerusakan Pelumas Bio

Kerusakan pelumas terjadi akibat adanya reaksi oksidasi yang terjadi. Pelumas dapat teroksidasi dua kali lebih cepat apabila suhu naik setiap 15 °F. Pada suhu 150 °F oksidasi akan sangat memperpendek umur pelumas. Pelumas bio berbahan dasar minyak tumbuhan memiliki ketahanan oksidasi yang rendah di bandingkan pelumas mineral, hal ini disebabkan karena banyaknya ikatan tidak jenuh pada bahan dasar minyak tumbuhan yang akan membentuk resin dan deposit apabila terkena panas tinggi dan oksigen, seperti terlihat pada gambar dibawah ini.



Gambar 2.6 Struktur molekul trigliserida

Keberadaan ikatan rangkap pada asam lemak menyebabkan titik beku minyak kelapa sawit menjadi lebih rendah dan berfasa cair pada suhu kamar. Asam lemak yang memiliki rantai pendek, juga akan berfasa cair, meskipun asam lemak tersebut merupakan asam lemak jenuh. Kerusakan pada pelumas bio mula-mula terjadi pada ikatan rangkap, daerah tersebut akan mengalami reaksi oksidasi yang berkelanjutan dan semakin mengurangi masa pakainya.

2.4.1 Mekanisme Kerusakan Pelumas Bio

Mekanisme kerusakan pelumas bio akibat oksidasi dalam struktur molekulnya diawali dengan pembentukan radikal bebas, yang semakin diperparah dengan tingginya kandungan gugus metil aktif disekitar ikatan rangkap. Mekanisme kerusakan pelumas melalui oksidasi berlangsung dalam 4 tahap, yaitu : inisiasi, propagasi, percabangan rantai (*chain-brainching*), dan terminasi (Booser, 1994).

A. Inisiasi

Pada tahap ini oksidasi dimulai dengan bereaksinya oksigen dengan atom hidrogen terlemah dalam struktur molekul pelumas membentuk suatu radikal bebas, seperti gambar di bawah ini apabila molekul pelumas dilambangkan dengan R-H :



R merupakan alkil rantai panjang. Laju reaksi ini sangat lambat, yaitu disekitar 10^{-9} hingga $10^{-10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

B. Propagasi

Pada tahap ini radikal yang terbentuk dari tahap inisiasi akan langsung bereaksi dengan oksigen membentuk radikal peroksida seperti dibawah ini:



Reaksi ini berlangsung dengan sangat cepat ($k_2 = 10^7 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dan mempunyai energi aktivasi yang sangat rendah sehingga k_2 tergantung dengan temperaturnya. Tahapan berikutnya dari mekanisme propagasi adalah hidrogen dari pelumas akan bereaksi dengan peroksi radikal membentuk reaksi seperti dibawah ini:



Reaksi ini menghasilkan hidroperoksida (ROOH) dan alkil radikal (R'^*) yang dapat bereaksi dengan O_2 sebagaimana reaksi propagasi pertama dan ROO^* yang terbentuk akan bereaksi seperti di atas membentuk R'^* lainnya dan terus berulang-ulang membentuk suatu reaksi berantai yang berlangsung cepat.

C. Percabangan Rantai (Chain Branching)

Tahap ini dapat digolongkan sebagai propagasi tahap kedua yang terjadi pada suhu tinggi, dimana ROOH ($\text{RO} - \text{OH}$) dari tahap kedua propagasi tersebut mengalami reaksi :

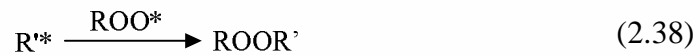


Lajunya dapat diabaikan pada suhu rendah, akan tetapi memainkan peranan penting pada suhu tinggi. Radikal hidroksi (HO^*) dan radikal alkoksi (RO^*) yang terbentuk sangat reaktif sehingga beraksi dengan cepat dan secara tidak selektif menarik hidrogen dari ikatan R-H pada molekul pelumas membentuk beragam radikal yang akan cepat mengalami propagasi.

D. Terminasi

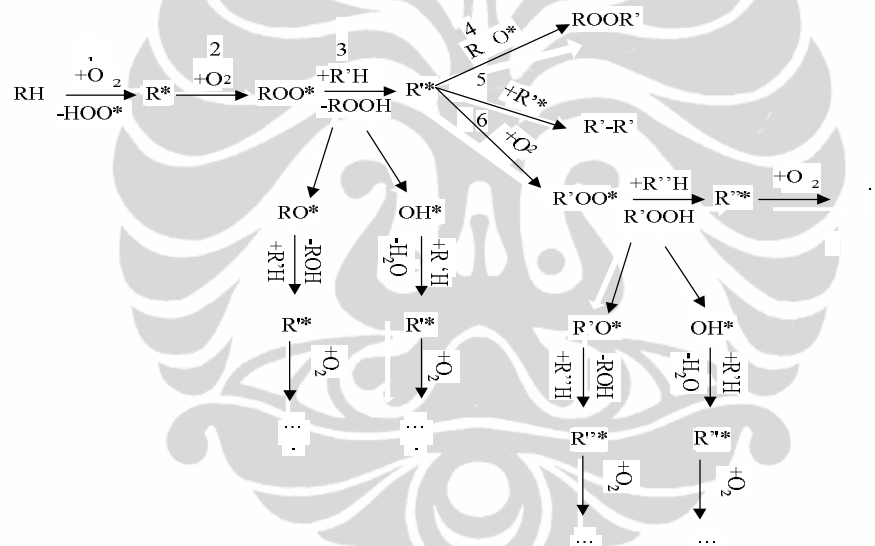
Secara umum laju terminasi meningkat dengan urutan: peroksi tersier < peroksi sekunder < peroksi primer. Jika konsentrasi oksigen berkurang dan

tekanan parsial oksigen di bawah 50 torr, mekanisme terminasi yang mungkin terjadi adalah:



Reaksi di atas membentuk produk tidak aktif. Pada struktur molekul pelumas di atas dapat terbentuk beberapa bentuk produk yang tidak aktif.

Ke 4 tahap ini merupakan mekanisme oksidasi yang terjadi pada pelumas mineral maupun pelumas bio dan akan terus berulang seperti pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.7 Mekanisme oksidasi

Dari Gambar di atas dapat dilihat bahwa semua reaksi oksidasi berkesinambungan dan satu dan yang lainnya saling berhubungan.

- Tahap Inisiasi : 1
 Tahap Propagasi : 2 dan 3
 Tahap Percabangan Rantai (Chain Branching) : 5
 Tahap Terminasi : 4

Reaksi di atas akan terus terjadi secara berkelanjutan. Setelah reaksi propagasi tahap kedua (no.2) dan terbentuk R''^* , R''^* tersebut mengalami reaksi terminasi

(no.4) dan kembali mengalami reaksi propagasi (no.6) dan terus berlanjut ke tahap percabangan rantai lalu kembali mengalami reaksi terminasi (no.4) dan mengalami reaksi propagasi (no.6). Karena reaksi berkelanjutan maka hasil reaksi berupa senyawa-senyawa yang memiliki berat molekul dan viskositas tinggi akan terakumulasi.

Ada beberapa macam cara analisa kerusakan pelumas bio dengan cara uji ketahanan oksidasi minyak pelumas, yang pada dasarnya dilakukan dengan memanaskan pelumas dan udara atau oksigen pada suhu 200 °C sampai terbentuk lumpur, banyak lumpur yang terbentuk merupakan ukuran ketahanan minyak pelumas.

2.4.2 Analisa Kerusakan Pelumas Bio

Analisa kerusakan yang terjadi pada pelumas bio akibat teroksidasi dapat diukur dengan metode uji mikrioksidasi. Uji mikrooksidasi adalah metode menguji ketahanan oksidasi dengan menggunakan *microoxidation tester*. Uji mikrooksidasi ini dilangsungkan pada suhu yang tinggi (>200°C) yang mewakili suhu operasi mesin. Sampel minyak yang diuji pada metode mikrooksidasi jumlahnya sedikit sehingga memungkinkan sampel minyak pelumas yang diuji dapat membentuk lapisan tipis pada permukaan logam yang terdapat pada alat *microoxidation tester*. Di samping itu, sampel minyak yang sedikit akan mengurangi terjadinya difusi oksigen.

Microoxidation tester merupakan tabung dengan tinggi sekitar 25 cm dan berdiameter 2.5 cm yang dibuat sedemikian rupa. Sedangkan mangkuk uji dibuat dari *carbon steel* dengan diameter 1,7 cm dan tebal bibir mangkuk sekitar 0.3 mm yang mengelilingi cekungan mangkuk. Sampel yang dibutuhkan untuk membentuk lapisan tipis adalah sekitar 59 mg.

Data yang diperoleh dari pengujian ketahanan minyak pelumas terhadap oksidasi dengan menggunakan *microoxidation tester* berupa massa deposit yang terbentuk. Hasil dari uji mikrooksidasi menunjukkan ketahanan oksidasi suatu minyak pelumas. Massa deposit merupakan pelumas yang teroksidasi (sesuai mekanisme oksidasi pada pelumas) dan terpolimerisasi sehingga membentuk resin pada dasarnya setelah dilakukan pemanasan.