



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMBUATAN GEMUK BIO MENGGUNAKAN MINYAK
SAWIT TERMODIFIKASI SEBAGAI MINYAK-DASAR**

DISERTASI

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
DOKTOR**

**SUKIRNO
0706310381**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JANUARI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Disertasi ini adalah karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Sukirno
NPM : 0706310381
Tanda Tangan :

Tanggal : 5 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini telah diajukan oleh :

Nama : Sukirno
NPM : 0706310381
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Desertasi : Pembuatan Gemuk Bio Menggunakan Minyak Sawit Termodifikasi Sebagai Minyak Dasar

Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor Teknik pada program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Promotor : Prof. Dr. Ir. M.Nasikin M.Eng ()

Co-Promotor : Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA ()

Tim Penguji : Prof. Dr. Ir. Widodo W.P, DEA ()
: Prof. Dr. Ir. Slamet MT ()
: Prof. Dr. E Suhardono ()
(LEMIGAS)
: Dr. Subagjo ()
(ITB)
: Ir. Dewi Trisiantini, MT, PhD ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 5 Januari 2011

KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmatNya, saya dapat menyelesaikan disertasi ini. Penulisan disertasi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Doktor Teknik dari Departemen Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa tanpa bantuan dari berbagai pihak, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan disertasi ini. Oleh karena itu saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. M.Nasikin M.Eng, selaku promotor yang selalu mendorong, memfasilitasi, memonitor penulisan untuk jurnal internasional dan disertasi.
2. Prof. Dr. Setijo Bismo, selaku co-promotor yang menyediakan waktu untuk mengedit penulisan untuk jurnal internasional pertama.
3. Prof. Dr. Widodo W.P selaku ketua Departemen Teknik Kimia yang bersemangat mendorong bertambahnya lulusan S3.
4. Prof. Dr. E.Suhardono, yang telah membantu mempercepat publikasi pertama. jurnal internasional
5. Ir. Rizqon Fajar M.Eng., sebagai sejawat peneliti gemuk yang menyediakan waktu untuk mengedit, memfasilitasi, membantu mempercepat publikasi kedua jurnal internasional
6. Mahasiswa-mahasiswi bimbingan saya, Wulandari, Ludi, Dizi, Marius, Fenjeri, Evan, Yosef, Monik, dll, yang telah dalam penelitian gemuk-bio dan pelumas-bio, dan mengizinkan datanya dipergunakan dalam disertasi ini.
7. Istri tercinta Pressy Octaviana Fitri, putri dan putra permata hati Kyra Adiavira dan Wira Aditama, serta Oma sekeluarga yang selalu mendorong, memberi motivasi, mendoakan, memberikan suasana bersemangat, berharap, bersyukur, dan berbahagia.
8. Teman-teman seangkatan program S3, Bu Wulan, Bu Tania, Bu Eva, Bu Anti, Pak Set, Pak Yul yang selalu memberi perhatian dan mengingatkan

dalam kegiatan perkuliahan, submit tugas, mengisi form perwalian, membayar uang semesteran dan lain lain.

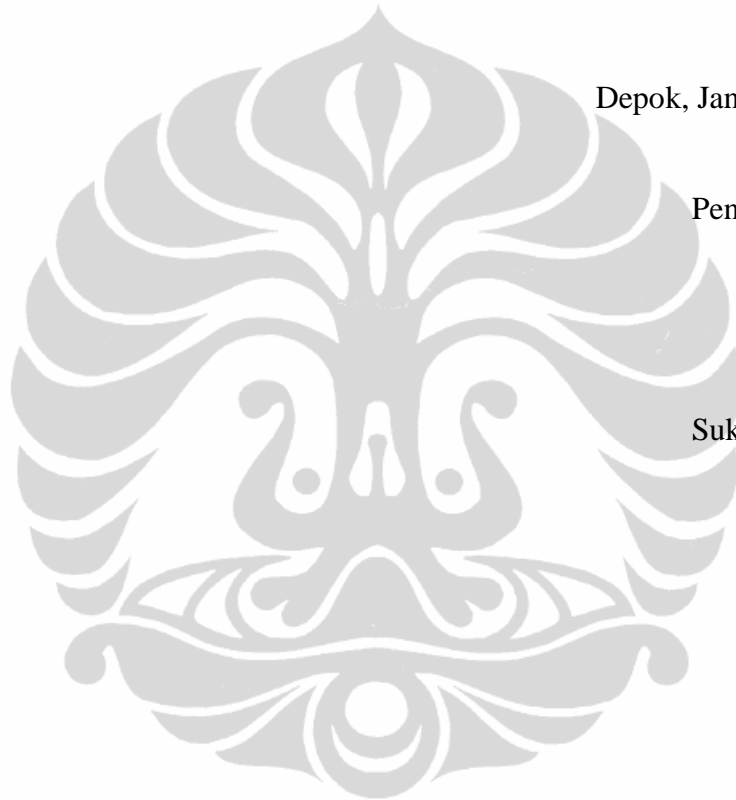
9. Semua pihak yang telah membantu selesainya disertasi ini.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga disertasi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, Januari 2011

Penulis

Sukirno



HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI DISERTASI UNTUK KEPERLUAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Sukirno
NPM : 0706310381
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya: : Disertasi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Non-eksklusif** (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**” Pembuatan Gemuk Bio Menggunakan Minyak Sawit Termodifikasi
Sebagai Minyak Dasar”**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Bebas Royalti Non-eksklusif ini, Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihkan media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (data base), merawat, dan mempublikasikan disertasi saya selama mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 5 Januari 2011

Yang menyatakan

(Sukirno)

ABSTRAK

Nama : Sukirno
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : **Pembuatan Gemuk Bio Menggunakan Minyak Sawit Termodifikasi Sebagai Minyak Dasar**

Pada riset ini dilakukan studi pembuatan gemuk bio ramah lingkungan, melalui proses saponifikasi-pelarutan-kristalisasi-homogenisasi. Minyak-dasar yang digunakan adalah olein sawit yang dimodifikasi, untuk meningkatkan ketahanan oksidasinya. Sebagai pengental adalah sabun logam-12-hidroksistearat. Dari studi ini diketahui bahwa preparasi minyak-dasar, yaitu modifikasi olein sawit menjadi pelumas bio yang memiliki gugus-gugus polar (epoksida -COC, hidroksida -OH, ester -COOC-), sangat penting dalam proses pembuatan gemuk bio. Gugus-gugus tersebut menjadikan gemuk bio memiliki performa pelumasan yang melampaui performa gemuk mineral. Gemuk bio dengan konsistensi NLGI2 (tingkat kekerasan gemuk multiguna) dapat diperoleh pada komposisi sabun 10-15 % dengan *dropping point* 200 °C untuk gemuk litium dan 110 °C untuk gemuk kalsium. Penggunaan pengomplek Ca-asetat menghasilkan gemuk kalsium kompleks dengan *dropping point* 300°C pada komposisi sabun total 15% dan rasio mol Ca-asetat/Ca-12-hidroksistearat 5:1. Gemuk bio yang diperoleh dihomogenisasi melalui metode pengadukan (2-pengaduk-turbin yang berputar berlawanan arah).

Kata kunci:

Olein sawit, gemuk bio, minyak dasar, pengental, agen pengkompleks, *dropping point*, konsistensi, gemuk kompleks, saponifikasi.

ABSTRACT

Name : Sukirno
Study Program : Chemical Engineering
Title : Manufacturing Process of Biogrease Using Modified Palm Oil as The Based Oil

This research studies the manufacturing of eco-friendly biogrease via saponification-dilution–recrystallization-homogenization process. The base oil for the biogrease is prepared by modification of palm olein via esterification-epoxidation-addition process to improve its oxidation stability. The thickening agent for the biogrease is metal-12-hydroxystearate soap. From this study it was found that the preparation of base oil through modification of palm olein into biolubricant containing polar groups (-COC, -OH, -COOC-) is important step in the manufacturing process of biogrease. The biogrease NLGI2 (consistency level of multipurpose grease)) can be obtained when soap composition is 10-15 % with dropping point of 200 °C for lithium biogrease and 110 °C calcium biogrease. The use of acetic acid as complexing agent for the calcium grease can significantly improve its dropping point to 300°C at ratio mol Ca-asetat/Ca-12-hydroxystearate 5:1 with total thickening agent 15%. The biogrease is homogenized by mixing method (2-turbin rotated in the opposite direction).

Key words:

Palm olein, eco-friendly grease, biogrease, base oil, thickening agent, complexing agent, dropping point, consistency, complex grease, saponification.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI DISERTASI UNTUK KEPERLUAN AKADEMIS	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xiii
1. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	5
1.5 Sistematika Penulisan	5
2. TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1. Definisi Gemuk dan Gemuk bio	7
2.1.1. Struktur gemuk dengan pengental sabun.....	7
2.1.2. Mekanisme pelumasan gemuk.....	9
2.2 Gemuk vs Oli.....	11
2.3 Properti Gemuk.....	13
2.3.1. Konsistensi, penetrasi, NLGI#.....	13
2.3.2. <i>Dropping point</i>	15
2.3.3. Stabilitas oksidasi.....	16
2.3.4. Sifat antiaus.....	16
2.3.5. Tekstur.....	17
2.4 Minyak Dasar untuk Gemuk	17
2.4.1 Minyak mineral.....	18
2.4.2 Pelumas sintetik	20
2.5 Pengental Untuk Gemuk	21
2.5.1 Sabun.....	22
2.5.1.1 Anion sabun	23
2.5.1.2 Kation sabun.....	23
2.5.2 Sabun lithium.....	23
2.5.3. Sabun Kalsium.....	24
2.5.4. Sabun lainnya.....	25
2.5.5 Sabun campuran.....	26
2.5.6. Sabun kompleks	26
2.5.6.1 Sabun litium kompleks	26
2.5.6.2 Sabun kalsium kompleks	27
2.5.7. Pengental bukan sabun	27
2.6 Aditif Untuk Gemuk	28
2.6.1. Antioksidan.....	29
2.6.2. Aditif tekanan ekstrem	29

2.6.3	Inhibitor korosi dan inhibitor karat	29
2.7	Proses Pembuatan Gemuk	30
2.7.1	Tahap Penyabunan	31
2.7.2	Tahap Pelarutan	32
2.7.3	Tahap Kristalisasi.....	32
2.7.4	Homogenisasi	33
2.8.	Pelumas Bio Sebagai Minyak Dasar Untuk Gemuk	33
2.8.1	Minyak nabati	33
2.8.2	Ester sintetik	37
2.8.3.	Modifikasi rantai asam lemak dari minyak nabati.....	39
2.8.3.1.	Hidrogenasi selektif.....	40
2.8.3.2.	Dimerisasi	40
2.8.3.3.	Pembentukan cabang C–C dan C–O	41
2.8.3.4.	Epoksidasi	41
2.8.3.5.	Pemotongan oksidatif.	42
2.8.4.	Minyak kelapa sawit sebagai minyak-dasar	42
2.8.4.1.	Epoksi trigliserida.....	44
2.8.4.2.	Modifikasi olein sawit menjadi Efamegli	45
2.8.4.2.1	Transesterifikasi.....	45
2.8.4.2.2	Epoksidasi Fame	46
2.8.4.2.3	Reaksi adisi atau pembukaan cincin	47
2.9	Pelumas Ramah Lingkungan.....	48
2.9.1	Kriteria ekotoksitas.....	48
2.9.2	Biodegradabilitas	50
2.9.3	Pelumas <i>foodgrade</i>	52
3.	METODE PENELITIAN	53
3.1	Preparasi Minyak Dasar	54
3.1.1	Skema proses	54
3.1.2	Bahan, peralatan dan prosedur.....	55
3.2	Pembuatan Gemuk Bio	56
3.2.1	Skema proses	56
3.2.2	Bahan, peralatan dan prosedur.....	57
3.2.3.	Gemuk bio dengan pengental sabun litium	59
3.2.4	Gemuk bio dengan pengental sabun kalsium	60
3.3	Pembuatan gemuk bio kompleks.....	60
3.3.1	Skema proses	60
3.3.2	Bahan, peralatan dan prosedur.....	60
3.4	Desain Percobaan	60
3.5	Pengujian gemuk bio	62
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	64
4.1	Minyak Dasar Hasil Preparasi.....	64
4.2	Performa Pelumas Bio sebagai Minyak-dasar Gemuk Litium	66
4.2.1	Penampilan visual dan konsistensi gemuk sawit litium	67
4.2.2	<i>Dropping point</i> gemuk sawit litium.	69
4.2.3	Performa pelumasan gemuk sawit litium	71
4.3	Gemuk Sawit dengan Pengental Sabun Kalsium	75
4.3.1	Penampilan visual dan konsistensi gemuk sawit kalsium.....	775
4.3.2	<i>Dropping Point</i> gemuk sawit kalsium	77

4.3.3 Performa pelumasan gemuk sawit kalsium.	78
4.4 Gemuk Sawit dengan Pengental Sabun Kalsium Kompleks.....	81
4.4.1 Penampilan visual dan dan kekerasan gemuk bio kalsium kompleks.81	
4.4.2 Konsistensi gemuk bio kalsium kompleks.	84
4.4.3 <i>Dropping point</i> gemuk kalsium kompleks.	86
4.4.4 Performa pelumasan gemuk bio kalsium kompleks	88
4.5 Proses Pencampuran dan Homogenisasi.....	89
5. KESIMPULAN	922
DAFTAR REFERENSI.....	944
LAMPIRAN.....	988



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Penggambaran sederhana gemuk	8
Gambar 2.2 Dimensi komponen pengental	8
Gambar 2.3 Struktur kimia sabun litium 12-hidroksistearat	22
Gambar 2.4 Struktur molekul trigliserida.....	34
Gambar 2.5 Diester	38
Gambar 2.6 Struktur kimia trigliserida dan poliol ester	38
Gambar 2.7 Diagram pembuatan minyak dasar.....	45
Gambar 2.8 Biodegradabilitas pelumas ester	51
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian.....	53
Gambar 3.2 Diagram pembuatan minyak dasar bio	54
Gambar 3.3 Reaktor untuk preparasi minyak dasar	55
Gambar 3.4 Diagram alir pembuatan gemuk.....	57
Gambar 3.5 Foto peralatan pembuatan gemuk bio	58
Gambar 4.1 Stuktur kimia trigliserida dan Efamegli.	64
Gambar 4.2 Struktur kimia Olein terepoksi.....	66
Gambar 4.3 Penampilan gemuk bio sawit litium.	67
Gambar 4.4 Penetrasi gemuk sawit litium pada variasi komposisi pelumas bio.	68
Gambar 4.5 <i>Dropping point</i> gemuk sawit litium.....	69
Gambar 4.6 Jumlah keausan dari <i>4-ball wear test</i>	71
Gambar 4.7 Jumlah keausan dari <i>gear wear test</i>	72
Gambar 4.8 Spektrum FTIR dari Efamegli	73
Gambar 4.9 Penampilan gemuk bio sawit kalsium.....	75
Gambar 4.10 Kedalaman penetration gemuk sawit kalsium	76
Gambar 4.11 <i>Dropping point</i> gemuk sawit pada variasi komposisi sabun kalsium	77
Gambar 4.12. Jumlah keausan dari <i>4-ball wear test</i>	78
Gambar 4.13 Gemuk bio kalsium dengan rasio pengomplek a) 0:1; b) 2:1; c) 4:1; d) 5:1.....	82
Gambar 4.14 Gemuk bertekstur : a) halus mentega; b) fibril pendek;c) fibril panjang	82
Gambar 4.15 Pengaruh agen pengkompleks pada penetrasi	84
Gambar 4.16 Struktur kimia 2 jenis sabun	85
Gambar 4.17 Interaksi 2 jenis sabun dalam gemuk kompleks	86
Gambar 4.18 Pengaruh agen pengkompleks terhadap <i>dropping point</i>	87
Gambar 4.19 Pengaruh agen pengkompleks terhadap jumlah keausan	88
Gambar L.1 Diagram kalibrasi penetrometer	1077
Gambar L.2 Alat penetrometer	1088
Gambar L.3 Alat pengujian <i>dropping point</i>	10909
Gambar L.4 Susunan spesimen <i>four ball wear test</i>	10909
Gambar L.5 Skema peralatan <i>four ball test machine</i>	1111
Gambar L.6 Foto <i>4-ball wear machine</i>	111
Gambar L.7 Alat <i>gear wear test</i>	1122

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Pemilihan jenis pelumas berdasarkan kondisi operasi	13
Tabel 2.2 Klasifikasi gemuk menurut NLGI	14
Tabel 2.3 Karakteristik pelumas mineral berdasarkan sifat fisiknya	18
Tabel 2.4 Klasifikasi minyak dasar menurut API	19
Tabel 2.5 Perbandingan beberapa karakter minyak mineral	19
Tabel 2.6 Ketahanan beberapa pelumas terhadap suhu.....	20
Tabel 2.7 Pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya.....	21
Tabel 2.9 Kemampuan minyak nabati melindungi permukaan.....	35
Tabel 2.10. Indeks viskositas dan titik nyala minyak nabati.....	35
Tabel 2.11. Perbandingan laju oksidasi asam lemak.....	36
Tabel 2.12. Berbagai triester dan titik lelehnya	37
Tabel 2.13. Berbagai minyak nabati yang besar produksinya.....	42
Tabel 2.14. Asam lemak dalam beberapa minyak nabati.....	43
Tabel 2.16. Perbandingan toksisitas beberapa pelumas	49
Tabel 2.17. Perbandingan biodegradabilitas beberapa pelumas	50
Tabel 4.1. Properti fisika/kimia terpilih dari minyak dasar	65
Tabel 4.2. Rangkuman hasil uji unjuk kerja pelumasan gemuk sawit lithium	72
Table 4.3. Performa pelumasan gemuk bio kalsium	79

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang Masalah

Gemuk atau *grease* adalah pelumas semi padat atau cairan sangat kental, yang merupakan koloid padat-cair yang terbuat dari cairan minyak dasar (*base oil*) dan padatan pengental (*thickening agent*). Sifat semi padat ini menjadikan gemuk memiliki kemampuan khas dan berbeda dari pelumas cair, yaitu dapat menempel di dekat permukaan gesek, sehingga dapat berfungsi melumasi sekaligus menjadi penyekat (*seal*). Sifat semipadat tersebut menyebabkan gemuk tidak merembes keluar dari permukaan gesek dan dapat mencegah kontaminan masuk ke dalam permukaan gesek. Oleh karena itu gemuk dapat diaplikasikan pelumasan secara praktis dan ekonomis, yaitu pada sistem pelumasan yang sederhana tanpa sirkulasi (Pirro, 2001; Lansdown, 2007).

Di sisi lain, gemuk mendapatkan sorotan dari masyarakat peduli lingkungan pada aspek potensinya sebagai polutan air dan tanah. Hal ini karena setelah habis masa pakainya semua gemuk akan dibuang, tanpa dapat didaur ulang, padahal sebagian besar gemuk komersial masih dibuat menggunakan minyak mineral yang tak ramah lingkungan (Dresel, 1994). Di beberapa negara, gemuk berbasis minyak mineral dibatasi secara ketat penggunaannya, terutama untuk area yang sensitif seperti peralatan pertanian, perkebunan, pantai, sungai, rekreasi. Insentif bahkan diberikan kepada konsumen maupun produsen pelumas yang berpartisipasi mengurangi penggunaan gemuk berbasis mineral dan menggantikannya dengan gemuk ramah lingkungan (Marth, 2007).

Gemuk ramah lingkungan dapat dibuat menggunakan pelumas sintetik jenis ester, misalnya trimetilolpropan, yang bersifat ramah lingkungan (Sharma *et al.*, 2006). Namun karena harga ester sintetis tersebut relatif tinggi, yaitu sekitar 5x pelumas mineral, maka penggunaan minyak nabati sebagai pelumas ramah lingkungan mendapatkan perhatian kembali setelah berpuluh tahun ditinggalkan (Dwivedi, 2002). Minyak kedelai telah digunakan untuk pembuatan gemuk bio

yang diaplikasikan pada truk (Sharma, 2006). Gemuk bio berbasis minyak bunga matahari juga telah dikembangkan untuk aplikasi pada alat berat (Barriga dan Aranzabe, 2006).

Minyak sawit, adalah salah satu minyak nabati yang jumlah produksinya nomor dua setelah minyak kedelai dan juga memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai pelumas. Namun sampai saat ini relatif kurang dieksploitasi pemanfaatannya sebagai pelumas, karena minyak sawit memiliki titik tuang tinggi (8 sampai 15°C) dibandingkan dengan minyak kedelai (-9°C) dan minyak bunga matahari (-12°C), sehingga minyak sawit dianggap tidak memenuhi spesifikasi pelumas subtropis (Wilson, 1998).

Disamping kelemahannya tersebut, jika dilihat dari sudut pandang lain, minyak sawit dapat dimanfaatkan keunggulannya secara maksimum karena minyak sawit (45% asam lemak jenuh) memiliki ketahanan oksidasi lebih baik dibandingkan dengan minyak kedelai (15% asam lemak jenuh) maupun minyak bunga matahari (11% asam lemak jenuh). Pemanfaatan minyak sawit untuk dijadikan sebagai minyak dasar pada pembuatan gemuk merupakan salah satu alternatif yang perlu dicoba, karena pelumas semipadat tidak menjadikan titik tuang sebagai kriteria penting yang harus dipenuhi. Oleh karena itu tingginya titik tuang minyak sawit tidak lagi menjadi kelemahan.

Persoalan klasik yang dihadapi jika menjadikan minyak nabati sebagai pelumas adalah menaikkan ketahanan oksidasinya. Minyak nabati adalah ester alam trigliserida yang memiliki karbon ikatan rangkap (C=C) sebanyak satu atau lebih pada bagian asam lemaknya dan memiliki hidrogen beta (β -H) pada bagian gliserolnya. Ketahanan oksidasi suatu trigliserida akan menurun dengan naiknya jumlah ikatan rangkap, sebaliknya fluiditasnya akan membaik (Dresel, 1994). Upaya yang dilakukan untuk meningkatkan ketahanan oksidasi trigliserida adalah dengan cara memodifikasi pada titik lemahnya. Pertama, melalui penghilangan hidrogen beta melalui dengan proses esterifikasi, mengurangi dan kedua, melalui modifikasi ikatan rangkap dengan proses hidrogensasi parsial, epoksidasi, alkilasi, formilasi dll. (Wagner, 2001).

Pembuatan gemuk berpengental sabun pada umumnya dilakukan melalui 4 tahap proses, yaitu saponifikasi-pelarutan-kristalisasi-homogenisasi. Pembuatan

gemuk dimulai dari mencampurkan minyak-dasar, logam hidroksida dan asam karboksilat dilanjutkan dengan pemanasan sampai suhu saponifikasi. Selanjutnya dilakukan pemanasan sampai suhu pelarutan sabun dan setelah itu dikristalisasi dengan cara mendinginkan. Tahap terakhir adalah homogenisasi gemuk dengan cara penggilingan untuk memperoleh gemuk yang stabil (Jones, 1968; Musilli, 1994; Wiggins, 1997). Tantangan dalam pembuatan gemuk adalah memperoleh gemuk yang unggul dengan ciri sebagai berikut: a) pada tingkat kekerasan tertentu memiliki *dropping point* setinggi-tingginya; b) bersifat stabil secara mekanis, yaitu homogen dan tidak terjadi pemisahan minyak dasar dari struktur sabunya; c) memiliki performa pelumasan yang baik.

Pada penelitian ini, dilakukan studi pembuatan gemuk ramah lingkungan menggunakan minyak sawit termodifikasi. Gemuk bio yang dimaksud adalah yang memenuhi tingkat konsistensi NLGI2 (tingkat kekerasan gemuk multiguna) untuk pelumasan bantalan peluru, memiliki *dropping point* cukup tinggi untuk aplikasi industri, dan memiliki kemampuan pelumasan yang handal. Pembuatan didasarkan pada 4 tahap proses diatas. Untuk memperoleh gemuk bio yang unggul dalam pelumasan maka dilakukan beberapa upaya berikut:

- minyak sawit dimodifikasi melalui 3 tahap proses yaitu esterifikasi-epoksidasi-adisi (Sukirno *et al.*, 2005-210) dan melalui 1 tahap proses epoksidasi. Kedua proses dimaksudkan untuk mengkonversi minyak sawit menjadi pelumas bio yang telah meningkat ketahanan oksidasinya dan memiliki lebih banyak gugus polar yang berfungsi memperbaiki kemampuan pelumasan.
- Untuk menghindari rusaknya minyak dasar dari oksidasi, proses saponifikasi dilakukan dalam bejana tertutup berpengaduk dan pemanasan dilakukan dengan minyak panas. Pengaduk yang digunakan pada bejana saponifikasi adalah berjenis turbin.
- Pengentalnya yang digunakan adalah sabun logam-12-hidroksistearat. (litium dan kalsium). Suhu saponifikasi 165 °C untuk sabun litium dan 125°C untuk sabun kalsium sedangkan suhu pelarutannya adalah sekitar 35°C di atas suhu saponifikasinya (Wiggins, 1997).

- Untuk mendapatkan derajat kekerasan NLGI2, dilakukan dengan cara memvariasikan jumlah pengental. Sedangkan untuk memperoleh *dropping point* yang tinggi digunakan agen pengompleks asam asetat (Naka *et al.*, 1983).

1.2. Rumusan Masalah

Bagaimana memanfaatkan minyak sawit menjadi gemuk ramah lingkungan yang berkualitas, melalui upaya:

- memodifikasi minyak sawit menjadi pelumas bio yang memiliki ketahanan oksidasi dan sifat pelumasan yang telah meningkat untuk digunakan sebagai minyak dasar gemuk bio. Karena kerentanan minyak nabati terhadap oksidasi disebabkan asam lemak tidak jenuh (ikatan rangkap karbon-karbon pada rantai asam lemaknya), maka proses transesterifikasi-epoksidasi-adisi dilakukan untuk mengurangi jumlah ikatan rangkap sekaligus mendapatkan gugus polar yang berguna dalam pelumasan.
- membuat gemuk ramah lingkungan dan mengembangkan proses pembuatannya untuk memperoleh gemuk bio yang memiliki performa pelumasan handal, stabil dan dapat dioperasikan pada suhu yang cukup tinggi. Pada pembuatan gemuk dibutuhkan metode pencampuran yang menjamin gemuk (sebagai sistem koloid cair-padat) stabil secara mekanis, cairan tidak memisah dari padatnya. Gemuk juga diharapkan memiliki kemampuan untuk dapat dioperasikan pada suhu tinggi, tidak mudah melumer dan memberikan pelumasan yang baik.

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang di atas maka tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Memperoleh gemuk ramah lingkungan yang memiliki performa pelumasan handal, stabil dan dapat dioperasikan pada suhu yang cukup tinggi dengan menggunakan minyak sawit termodifikasi. Lebih rinci lagi, gemuk yang dimaksudkan memiliki tingkat kekerasan gemuk multiguna untuk pelumasan bantalan peluru.

2. Memperoleh metode/teknologi pembuatan gemuk bio yang dapat menghasilkan gemuk ramah lingkungan melalui proses saponifikasi-pelarutan-kristalisasi-homogenasi sehingga diperoleh produk gemuk bio yang stabil.

1.4 Batasan Masalah

Beberapa batasan pada penelitian ini antara lain :

1. Untuk menilai kualitas dan tingkat performa gemuk bio yang diperoleh, hanya beberapa parameter mutu yang digunakan yaitu : kedalam penetrasi (*depth of penetration*) atau tingkat konsistensi, *dropping point*, jumlah keausan spesimen dengan *four ball test dan gear test*.
2. Klaim bersifat ramah lingkungan tidak didasarkan pada pengukuran biodegradabilitas, namun didasarkan pada asumsi bahwa gemuk bio yang diperoleh ini minyak dasarnya adalah senyawa ester turunan olein sawit yang biodegradabilitas masih tidak berubah dari asalnya.
3. Klaim berkualitas *foodgrade* tidak didasarkan pada pengukuran toksitas, namun didasarkan pada asumsi bahwa gemuk bio yang diperoleh ini minyak dasarnya adalah senyawa ester turunan olein sawit yang toksisitasnya masih tidak berubah dari asalnya, karena proses transformasi tidak melibatkan reaktan dan katalis yang bersifat toksik.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam disertasi ini disusun dengan membagi tulisan menjadi 5 bab sebagai berikut:

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini berisikan tentang latar belakang penelitian gemuk bio berbasis minyak sawit, rumusan masalah, tujuan penulisan, batasan masalah dan sistematika penulisan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisikan tentang gemuk bio meliputi: definisi, fungsi dan bedanya dengan oli; komponen penyusun gemuk meliputi

minyak dasar, pengental, aditif, beberapa parameter mutu, metode pembuatan, serta pelumas bio dan pembuatannya.

BAB III METODE PENELITIAN

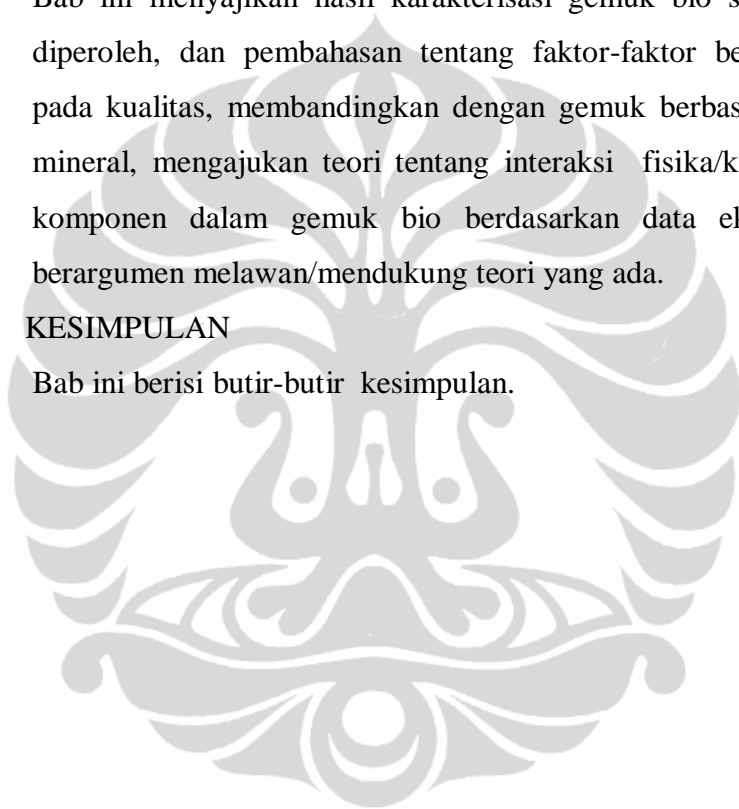
Bab ini berisikan tentang diagram alir penelitian, bahan dan alat yang digunakan, serta prosedur penelitian analisa gemuk bio meliputi *penetration test*, *dropping point test*, dan *four ball test*.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini menyajikan hasil karakterisasi gemuk bio sawit yang diperoleh, dan pembahasan tentang faktor-faktor berpengaruh pada kualitas, membandingkan dengan gemuk berbasis minyak mineral, mengajukan teori tentang interaksi fisika/kimia antar komponen dalam gemuk bio berdasarkan data eksperimen, berargumen melawan/mendukung teori yang ada.

BAB V KESIMPULAN

Bab ini berisi butir-butir kesimpulan.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Definisi Gemuk dan Gemuk bio

Gemuk adalah pelumas semi padat, atau cairan yang sangat kental yang dibuat dengan cara mendispersikan pengental (*thickening agent*), biasanya sabun, ke dalam minyak dasar (*base oil*). Jadi gemuk merupakan dispersi koloid, yaitu sistem dispersi partikel padat dalam cairan. Sebagai fasa cair adalah minyak dasar dengan komposisi 75-95 % dan sebagai fasa padat adalah pengental dengan komposisi 5-20 %. Selain 2 komponen utama tersebut, gemuk biasanya mengandung satu atau lebih aditif dengan komposisi 0-15%, untuk memperbaiki sifat pelumasannya (Pirro, 2001).

Sebagian besar gemuk yang dijumpai di pasaran, yaitu sekitar 98% adalah gemuk mineral. Gemuk ini menggunakan minyak dasar dari pelumas mineral, yaitu pelumas dari minyak bumi yang sampai saat ini tersedia cukup banyak dan relatif lebih murah harganya (Lansdown, 2007). Sebagian kecil gemuk menggunakan minyak dasar dari pelumas sintetik, seperti PAO (polialfaolefin), trimetilolester, silikon, fosfat ester dll. Gemuk ini biasanya disebut gemuk sintetik. Karena harganya mahal, gemuk sintetik biasanya diaplikasikan untuk keperluan khusus. Sedangkan gemuk bio (*biogrease*) adalah sebutan yang diberikan kepada ramah lingkungan. Gemuk bio dibuat menggunakan minyak dasar dari pelumas bio. Pelumas bio adalah sebutan untuk pelumas yang ramah lingkungan karena memiliki sifat mudah teruraikan (*biodegradable*) secara alamiah. Pelumas bio biasanya dibuat dari minyak nabati (Cowan, 2007).

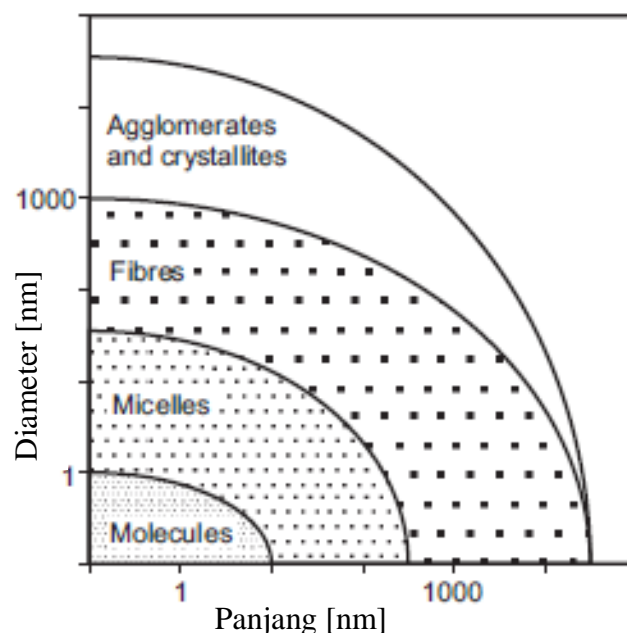
2.1.1. Struktur gemuk dengan pengental sabun

Pengental yang paling banyak digunakan dalam formulasi gemuk adalah sabun, yang berperan memberikan sifat semi padat kepada gemuk. Partikel sabun di dalam gemuk tidak berbentuk bulat atau butiran, melainkan merupakan struktur seperti jalinan benang sehingga memberikan tekstur berserat. Dengan metode spektroskopi dapat diperlihatkan bahwa di dalam gemuk, sabun

membentuk kerangka 3 dimensi anyaman fibril (misel, fibres, kristalit) seperti ditampilkan dalam Gambar 2.1. Ukuran fibril terhadap molekul didiskripsikan pada Gambar 2.2. Minyak dasar berada di dalam kerangka fibril tersebut. Ada tiga cara yang dapat digunakan untuk menerangkan kenapa minyak dasar tersebut dapat terikat didalam kerangka fibril. Pertama, adanya gaya tarik antara molekul pengental dan molekul minyak dasar, kedua, adanya gaya kapiler pada por-pori antar fibril, dan ketiga, adanya perangkap mekanik oleh fibril (Delgado, 2005).



Gambar 2.1 Penggambaran sederhana gemuk (Lansdown, 2007).



Gambar 2.2 Dimensi komponen pengental (Dresel dan Heckler, 2007)

Tumpang tindih dan saling kunci dari fibril tersebut mempengaruhi kekerasan gemuk. Oleh karena itu gemuk yang dibuat dengan pengental sabun

pada umumnya lebih keras dibandingkan dengan gemuk yang dibuat dengan pengental non-sabun seperti tanah lempung bentonit, silika dll., pada tingkat konsentrasi pengental yang sama.

2.1.2. Mekanisme pelumasan gemuk

Dalam skala molekul, permukaan yang kelihatannya haluspun tidaklah benar-benar mulus, namun terdapat kekasaran yaitu terdapat lembah dan puncak (*asperities*). Jika dua permukaan berhadapan, maka puncak-puncak itulah yang akan saling berkontak satu dengan lainnya, menghasilkan keausan dan sekaligus panas akibat gesekan. Pelumas gemuk, seperti semua jenis pelumas lainnya baik pelumas cair maupun padat, bekerja dengan cara membentuk lapisan pada permukaan, mencegah kontak langsung antar puncak tersebut, agar berkurang keausan (*wear*) dan kehilangan energinya akibat gesekan (*friction*) tersebut. (Yousif, 1982). Dengan demikian keberadaan lapisan pelumas gemuk dimaksudkan untuk memudahkan gerakan pada setiap elemen mesin, terutama bantalan peluru dan roda gigi, yang selanjutnya berkontribusi menaikkan efisiensi mesin (Booser, 1992).

Teori lama mendiskripsikan gemuk sebagai “spon” terbuat dari sabun pengental yang di dalam berisi minyak-dasar. Pengental hanya berfungsi sebagai wadah yang dapat mengeluarkan minyak-dasar ke permukaan gesek, dan minyak-dasar itulah yang bekerja memberikan pelumasan (Klemgrad, 1973). Namun pendapat baru menyatakan bahwa teori lama tersebut tidak terbukti. Hasil pengamatan dan analisis terbaru terhadap gemuk setelah beroperasi beberapa jam pada bantalan peluru, ditemukan bahwa komposisi sabun dalam gemuk yang berada di permukaan gesek pada celah yang kecilpun ternyata sama dengan komposisi pengental dalam gemuk semula. Hasil tersebut menunjukkan bahwa pelumasan tidak hanya dilakukan oleh minyak-dasar saja, melainkan gemuk secara keseluruhan baik pengental maupun minyak-dasar bersama-sama bekerja melumasi. Walaupun memiliki pengental yang berbentuk padat, gemuk dapat mengalir ke dalam permukaan gesek yang celahnya kecil sekalipun (Lansdown, 2007).

Gemuk yang dibutuhkan untuk pelumasan permukaan gesek pada tiap waktu sangatlah sedikit, yaitu cukup untuk menjaga permukaan gesek terpisah satu sama lain. Sedangkan gemuk yang dimasukkan ke sistem bantalan peluru biasanya jauh lebih banyak atau 'surplus' dari yang dibutuhkan. Pada saat awal operasi, surplus akan tersapu bersih dari daerah yang dilalui oleh elemen gerak (peluru). Jika gemuk cukup padat atau konsistensinya tepat, maka daerah sapuan elemen gerak tetap bersih. Tetapi jika gemuk terlalu lembek dapat, maka surplus akan runtuh ke daerah sapuan elemen gerak, kemudian surplus tersebut mengalami *churning* (teraduk-aduk). *Churning* terus menerus terhadap surplus dapat menimbulkan panas yang cukup untuk menjadikannya semakin lembek dan merusak mekanisme pelumasan gemuk. Peristiwa *churning* tersebut juga terjadi pada kasus pengisian gemuk 100% penuh, sedemikian sampai tak ada ruang kosong tersedia untuk jalur gerakan elemen gerak. Oleh karena itu pengisian gemuk pada bantalan peluru direkomendasikan 70% penuh, untuk menghindari problem panas berlebihan (Lansdown, 2007). Pada pelumasan gemuk, konsistensi dan jumlah menjadi faktor yang penting diperhatikan.

Surplus, pada pelumasan gemuk, paling tidak diperlukan untuk melakukan dua fungsi. Pertama, sebagai reservoir untuk mensuplai sejumlah kecil gemuk ke permukaan gesek. Kedua, sebagai penyekat untuk mencegah pelumas tidak keluar dari sistem sekaligus menahan masuknya kontaminan seperti debu dan kotoran tidak dari luar ke sistem. Ada 3 pendapat berbeda tentang cara kerja yang dilakukan oleh surplus:

1. Surplus bertindak sebagai reservoir yang dapat melepaskan minyak dasar dan aditif, secara perlahan-lahan diberikan ke permukaan gesek. Ini adalah pendapat lama yang mendapatkan keberatan dari teori baru seperti telah dikemukakan di atas.
2. Surplus bertindak sebagai reservoir yang mensuplai tambahan gemuk ke permukaan gesek. Satu teori mengatakan, jika lapisan gemuk pada permukaan gesek menipis, maka panas gesekan akan bertambah. Panas ini dapat melunakkan surplus yang paling dekat, dan kemudian melelehkannya menuju permukaan gesek, sehingga ketebalan lapisan gemuk tetap terjaga.

3. Surplus tidak bertindak sebagai reservoir tetapi hanya sebagai penyekat yang membendung aliran dan mencegah evaporasi lapisan pelumas dari permukaan gesek, sehingga memperpanjang umur pelumas.

Apapun cara kerjanya, ketiga pendapat setuju bahwa surplus berfungsi memperpanjang umur gemuk dan peralatan yang dilumasinya (Mang dan Ling, 2007).

2.2. Gemuk vs Oli

Fakta bahwa hanya sebagian kecil gemuk yang bekerja melumasi pada permukaan gesek tersebut memiliki beberapa implikasi penting. Gesekan yang timbul pada permukaan gesek akan terkonversi menjadi panas, namun panas tersebut tidak dapat didispersikan kepada volume yang besar seperti halnya pada sistem pelumasan cair. Walaupun terdapat surplus, namun tidak ada aliran yang memungkinkan transfer panas secara konveksi. Jadi panas hanya dapat diambil oleh poros, dan ini tentu tidak efektif. Dengan demikian pelumasan gemuk cenderung lebih panas dibandingkan dengan pelumasan oli, pada kecepatan dan beban yang sama. Suhu tinggi mempercepat oksidasi dan gemuk yang rusak akan tetap tinggal pada lapisan tipis permukaan gesek tanpa dapat didispersikan ke dalam volume besar. Oleh karena itu gemuk tidak dapat dioperasikan pada kondisi kecepatan tinggi seperti yang dapat dicapai oleh pelumas oli (Lansdown, 2007).

Namun ada beberapa keistimewaan gemuk sebagai pelumas semi padat, yaitu mengatasi beberapa persoalan pelumas cair (Lansdown, 2007; Mang and Ling, 2007) sebagai berikut:

- (1) Pada sistem pelumasan cair, jika operasi *stop* maka oli mulai turun oleh pengaruh gravitasi. Karena saat itu suhu masih tinggi, maka viskositasnya paling rendah dan dapat mengering dengan cepat dari permukaan gesek. Namun jika sistem di *start* kembali, permukaan gesek tersebut kekurangan pelumas, sebelum suplai oli datang. Persoalan *start and stop* tidak ada pada gemuk karena gemuk tetap melekat pada pelumas saat *stop*. Secara analogi maka gemuk cocok dipakai pada: mesin yang dioperasikan secara tidak kontinyu, mesin yang disimpan untuk waktu yang cukup lama, elemen mesin

yang tidak mudah dijangkau oleh pelumasan atau yang sengaja tak dilumasi ulang (*in sealed-for-life*).

- (2) Jika 2 permukaan saling berbenturan, maka lapisan pelumas mendapatkan beban kejut (*squeeze*). Keefektifan lapisan pelumas melindungi permukaan dari beban kejut tersebut tergantung pada kekentalan pelumas. Gemuk, dengan sifat semi padatnya sangat efektif membentuk lapisan yang tahan terhadap beban kejut. Oleh karena itu gemuk cocok untuk aplikasi *thrust bearing*, bantalan chasis dan pada elemen mesin yang beroperasi pada kondisi beban kejut, kecepatan rendah, beban berat.
- (3) Pemasangan penyekat (*seal*) pada sistem pelumas dimaksudkan agar pelumas tidak bocor dan untuk mencegah masuknya kontaminan dari luar. Namun demikian merembesnya pelumas cair biasanya tetap susah dicegah oleh penyekat. Persoalan penyekat ini tidak ada pada gemuk karena ‘surplus’ juga bekerja sebagai penyekat yang dapat menahan kontaminan dan gemuk tetap bekerja efektif pada kondisi penyekat rusak. Bahkan pada sistem *packed gland*, gemuk dipadatkan dalam ruang anulus di antara 2 cincin pada poros yang berputar dan difungsikan sebagai penyekat terhadap gas atau air.
- (4) Oleh sifat semi padatnya dan kelengketannya, gemuk dapat diaplikasikan dengan cara mengoleskan ke permukaan gesek dalam jumlah berlebih. Tidak diperlukan wadah khusus, karena surplus dapat bekerja sebagai pensuplai gemuk ke permukaan gesek.
- (5) Pada industri farmasi, makanan atau tekstil yang menuntut produk yang bersih, biasanya sulit menghindarkan kontaminasi dari percikan dan rembesan pelumas cair. Persoalan kontaminasi produk tersebut tidak terjadi pada gemuk karena gemuk relatif lebih mudah dikontrol.
- (6) Gemuk dapat mensuspensi aditif padat seperti molibdenum disulfida dan grafit yang tidak larut, sedangkan oli tidak. Aditif padat tersebut untuk aplikasi suhu tinggi ($> 315\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan tekanan ekstrim (Booser, 1992).

Disebabkan oleh kekentalannya dan kelengketannya, gemuk memiliki resistansi besar terhadap gerakan dibandingkan oli, dan kurang efektif melakukan fungsi pembuangan panas melalui konveksi. Oleh karena itu gemuk dipilih untuk

kondisi gerakan lambat, sedangkan pelumas cair dipilih untuk kondisi kecepatan tinggi. Untuk menentukan pelumas yang digunakan, apakah gemuk atau pelumas cair, perlu dipertimbangkan faktor suhu operasi dan beban, seperti diberikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Pemilihan pelumas berdasarkan kondisi operasi (Mang dan Ling, 2007).

Kondisi operasi	Jenis pelumas	Keterangan
Kecepatan tinggi	Pelumas cair	Gemuk akan memberikan gesekan fluida yang tinggi dan suhu akan meningkat.
Kecepatan rendah	Gemuk pelumas	Pelumas cair tak dapat memberikan pelumasan pada kondisi pelumasan batas.
Beban tinggi	Gemuk pelumas	gemuk lebih baik dalam kondisi berjalan, berhenti, berputar balik berulang kali.
Momentum rendah	Pelumas cair	Memberikan tahanan yang lebih kecil daripada gemuk pelumas.
Posisi vertikal	Gemuk pelumas	Tidak mengalir atau tumpah.
Lokasi berdebu	Gemuk pelumas	Sebagai penyekat bantalan.

2.3. Properti Gemuk

Gemuk harus memiliki beberapa properti atau sifat fisika/kimia yang merupakan indikator kualitas gemuk tersebut, diantaranya adalah:

2.3.1. Konsistensi, penetrasi, NLGI#

Keadaan semi padat, yang bervariasi dari sangat lunak seperti krim sampai keras seperti lilin, merupakan properti gemuk yang membedakannya dari jenis pelumas lainnya. Kekerasan gemuk ini disebut konsistensi, yang menunjukkan ketahanan gemuk deformasi terhadap gaya yang bekerja padanya. Konsistensinya dapat berubah pada saat gemuk dipakai atau dipompa, dan besarnya perubahan konsistensi akibat gaya mekanik ini tergantung pada stabilitas strukturnya.

Tingkat konsistensi gemuk ditetapkan dengan cara mengukur penetrasi, yaitu masuknya ujung kerucut logam yang dijatuhkan dari atas menembus permukaan gemuk pada kondisi standar. Menurut prosedur pengukuran penetrasi berdasarkan ASTM D 1403, sebelum diuji gemuk diberikan kerja (ditekan dan dikocok) dengan menggunakan alat pengocok. Penetrasi sedalam 100x0,1mm menunjukkan gemuk sangat padat, sedangkan penetrasi 450x0,1mm menunjukkan gemuk lembek. Tabel 2.2 menunjukkan klasifikasi gemuk berdasarkan tingkat konsistensinya yang ditetapkan oleh NLGI.

Konsistensi gemuk untuk suatu aplikasi tertentu harus tepat, karena jika terlalu keras gemuk sulit terumpan ke daerah pelumasan, sedangkan jika terlalu encer gemuk merembes keluar. Gemuk terutama digunakan untuk melumasi bantalan peluru dan *chasis*. Gemuk NLGI 000 dan 00 untuk *gear box* kecepatan rendah. Gemuk NLGI 0 dan 1 biasanya untuk sistem pelumasan terpusat. Gemuk NLGI 2 dan NLGI 3 untuk bantalan peluru (Mang and Ling, 2007)

Tabel 2.2 Klasifikasi gemuk menurut NLGI (Mang and Ling, 2007).

NLGI # (<i>National Lubricating Grease Institute</i>)	<i>Worked penetration</i> pada 25°C (0.1mm)	Kekerasan gemuk secara visual
000	445-475	Cairan kental
00	400-430	Cairan kentalr
0	355-385	Padatan sangat lembek
1	310-340	Padatan lembek
2	265-295	Gemuk umum
3	220-250	Gemuk agak keras
4	175-205	Gemuk keras
5	130-160	Gemuk sangat keras
6	85-115	Gemuk padat

Karena gemuk sangat lembek dibandingkan dengan padatan, maka gemuk lebih sering disebut oli sangat kental, daripada padatan yang sangat lunak. Berdasarkan definisi, cairan akan mengalir jika padanya bekerja gaya tekan yang kecil sekalipun. Padatan akan berubah bentuk secara elastik jika padanya bekerja gaya tekan dan akan kembali ke bentuk semula jika gaya tersebut disingkirkan. Namun jika gaya diperbesar di atas kondisi kritis, maka padatan akan mulur secara plastis, atau bahkan mengalir. Gemuk bersifat antara cairan kental dan

padatan lunak, yaitu jika ditekan akan memberikan tahanan initial yang besar dan tidak mau mengalir. Namun begitu mulai bergerak dan bergesek, tahanan oleh gemuk turun secara drastis mendekati viskositas minyak dasarnya. Konsistensi gemuk tidak banyak berubah terhadap suhu, sedangkan viskositas cairan berkurang secara signifikan jika suhu dinaikkan (Lansdown, 2007).

2.3.2. *Dropping point*

Jika suhu dinaikkan gemuk menjadi lembek, penetrasinya naik tapi kecil. Jika suhu terus dinaikkan, akan dicapai suhu kritis, yaitu saat gemuk rusak struktur pengentalnya, kehilangan konsistensinya, melumer dan dapat menetes seperti halnya cairan. Suhu kritis ini disebut *dropping point*, merupakan indikator ketahanan panas dari gemuk berpengental sabun. Gemuk yang dipanaskan melewati *dropping point* nya dan kemudian didinginkan kembali, biasanya gemuk tersebut tidak bisa memperoleh konsistensinya kembali seperti semula. Sedangkan gemuk non-sabun tidak menunjukkan *dropping point*. Jika gemuk ini dipanaskan maka strukturnya tetap stabil sampai mencapai suhu tertentu, dan setelah itu baik pengental maupun pelumas cair terdekomposisi (Delgado, 2005).

Dropping point merupakan suhu batas atas kemampuan gemuk dapat mempertahankan struktur, tetapi bukan suhu maksimum gemuk dapat aman dipakai. Suhu maksimum untuk penggunaan gemuk biasanya 20-30°C dibawah suhu *dropping point*.

Signifikansi *dropping point* sebagai batasan suhu operasi tergantung bagaimana bentuk gemuk pada mekanisme pelumasan. Untuk gemuk yang berada dalam keadaan tidak terganggu/diaduk, misalnya 'surplus', maka *dropping point* merupakan batasan suhu yang signifikan. Jika surplus mendapatkan pemanasan melewati *dropping point* maka konsistensi gemuk berubah secara permanen yang berarti mengubah kemampuan surplus sebagai penyekat. Namun untuk gemuk yang berada di permukaan gesek sebagai lapisan tipis, khususnya pada kecepatan gesekan cukup besar, maka dalam keadaan ini struktur gemuk sudah pasti tidak ada lagi. Dengan demikian untuk kondisi

tersebut *dropping point* bukan merupakan batasan yang perlu diperhitungkan (Mang dan Ling, 2007).

2.3.3. Stabilitas oksidasi.

Gemuk, seperti halnya pelumas cair, dapat teroksidasi. Biasanya yang teroksidasi lebih dulu adalah minyak dasarnya, baru kemudian pengental sabun karena lebih tahan. Jika gemuk diam, seperti yang berada pada surplus, maka laju oksidasi lambat karena gemuk mencegah oksigen berdifusi kedalam. Namun gemuk sebagai lapisan tipis pada permukaan gesek, karena akses oksigen lebih baik dan panas gesekan, maka laju oksidasi berjalan cepat sehingga disini oksidasi menjadi faktor penting yang membatasi suhu operasi.

Gemuk yang telah teroksidasi warnanya menjadi lebih gelap. Di dalam gemuk tersebut terjadi penumpukan produk oksidasi berupa asam-asam organik, yang memiliki efek merusak struktur gemuk dan dapat mengakibatkan separasi atau *bleeding*. Karena gemuk tidak mudah mentransfer panas, maka oksidasi serius dapat dimulai dari *hotspot* dan kemudian menyebar. Peristiwa ini dapat menyebabkan karbonisasi dan pengerasan progresif, sehingga oksidasi pada gemuk cenderung lebih berbahaya daripada oli (Lansdown, 2007).

Stabilitas gemuk terhadap oksidasi sangat ditentukan oleh kestabilan komponen penyusunnya, terutama minyak-dasar. Jika minyak-dasar stabil maka pembentukan deposit yang merusak struktur gemuk. menjadi sangat berkurang. Jika minyak-dasarnya telah rusak, biasanya gemuk tidak dapat memberikan pelumasan dengan baik.

2.3.4. Sifat antiaus

Kemampuan gemuk mengurangi keausan dari permukaan yang bergesek merupakan salah satu indikator unjuk kerja gemuk. Seberapa baik performa pelumas menahan keausan akibat friksi dan beban yang tinggi dapat dilihat dari uji keausan. Salah satu metode untuk menguji sifat antiaus gemuk yaitu dengan *4-ball wear test* (ASTM D-2266). Pengujian dilakukan pada beban tinggi dan putaran rendah, disebut daerah pelumasan batas (*boundary lubrication*). Pada

kondisi ini terjadi kontak antar ‘asperities’. Alat *fourball test* terdiri dari empat buah bola dengan konfigurasi satu bola diletakkan di atas tiga bola di bawahnya, dan diberikan beban. Tiga bola bawah dijepit tak bergerak, sedangkan bola atas diputar pada 600-1800 rpm dan diberikan beban 10 kg sampai 50 kg. Setelah beroperasi selama selang waktu tertentu maka bola akan luka karena keausan. Jika lama pengujian ditentukan, maka besarnya luka dapat dijadikan indikator seberapa baik performa pelumas (Lansdown, 2007). Jumlah keausan bisa ditentukan dengan cara menimbang massa bola sebelum dan sesudah pengujian. Penentuan besarnya keausan juga dilakukan dengan mengukur besar dan bentuk dari luka keausan (*wear scar*) yang dapat diambil gambarnya dengan menggunakan SEM (*Scanning electron microscopy*).

2.3.5. Tekstur.

Tekstur dapat diamati secara visual dan dirasakan dengan sentuhan dengan cara sejumlah kecil gemuk ditekan diantara jari jempol dan telunjuk dan dilepaskan secara perlahan. Tekstur dibedakan sebagai berikut :

- Rapuh (*brittle*) yaitu gemuk yang mudah patah saat ditarik.
- Halus (*buttery*) yaitu gemuk yang tak kelihatan berserat, halus seperti mentega, jika ditarik gemuk kurang mulur.
- Berserat pendek (*short fibril*) yaitu yang gemuk secara visual terlihat memiliki fibril pendek, jika ditarik gemuk mulur sedikit sebelum putus.
- Berserat panjang (*long fibril*) yaitu gemuk yang secara visual terlihat memiliki fibril panjang, jika ditarik gemuk mulur dengan elastis (Mang T dan Ling, 2007).

2.4. Minyak Dasar untuk Gemuk

Berbagai minyak dasar dengan kekentalan yang bervariasi, dari viskositas kinematik 15 sampai 200 mm²s⁻¹ pada suhu 40°C, dari berbagai jenis pelumas seperti pelumas mineral, sintetik, nabati, dapat digunakan untuk formulasi gemuk. Minyak dasar viskositas rendah dan fluiditas bagus, digunakan pada formulasi gemuk untuk aplikasi suhu rendah dan kecepatan tinggi. Gemuk yang

dioperasikan pada suhu sangat rendah, membutuhkan minyak dasar yang memiliki titik tuang rendah yang hanya dapat dipenuhi oleh pelumas sintetik. Minyak dasar berviskositas tinggi digunakan pada formulasi gemuk untuk aplikasi kecepatan rendah dan beban tinggi. Untuk bantalan yang bekerja pada beban sangat tinggi atau kecepatan sangat rendah viskositasnya direkomendasikan $200 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ pada suhu 40°C (Lansdown, 2007).

2.4.1. Minyak mineral

Pelumas mineral diperoleh dari fraksinasi minyak bumi, yang memiliki titik didih 300°C keatas, dan mengalami beberapa tahap proses purifikasi (ekstraksi, deaspalisasi, hidrogenasi), sebelum menjadi minyak dasar (Mang dan Ling, 2007). Senyawa hidrokarbon ini memiliki panjang rantai karbon C25-C40 dan merupakan campuran dari senyawa parafinik, naftenik, dan aromatik. Ketiga senyawa tersebut memiliki sifat fisika/kimia pelumasan yang berbeda, seperti diperlihatkan Tabel 2.3. Pelumas produk Pertamina, misalnya HVI-160S, adalah jenis pelumas yang mengandung banyak komponen parafinik, dengan indeks viskositas tinggi dan tahan oksidasi, namun memiliki titik tuang tinggi.

Tabel 2.3 Karakteristik pelumas mineral berdasarkan sifat fisiknya (Pirro, 2001)

Sifat fisik/kimia	Karakteristik		
	Parafinik	Naftenik	Aromatik
Viskositas	Rendah	Tinggi	Sedang
Indeks viskositas	Tinggi	Rendah	Sangat rendah
Volatilitas	Rendah	Tinggi	Sangat tinggi
Residu karbon	Sedang	Rendah	Tinggi
Ketahanan oksidasi	Baik	Sedang	Jelek
Titik tuang	Tinggi	Sedang	Rendah
<i>Anilin Point</i>	Tinggi	Rendah	Sangat rendah

Berdasarkan kualitasnya, minyak mineral diklasifikasikan oleh API menjadi Grup I, II, III berdasarkan 3 parameter : kandungan hidrokarbon jenuh (*saturated*), belerang, dan indeks viskositas seperti Tabel 2.4. Grup I adalah minyak mineral berkualitas paling rendah yang dihasilkan oleh proses konvensional dengan metode ekstraksi pelarut. Grup II adalah minyak mineral kualitas medium

yang dihasilkan dari proses *hydrocracking* menengah, sehingga kandungan belerang sudah berkurang <300 ppm. Grup III adalah minyak mineral kualitas tinggi yang dihasilkan dari proses *hydrocracking* berat atau juga proses *wax isomerization*.

Tabel 2.4 Klasifikasi minyak dasar menurut API (Mang dan Ling 2007).

Grup	Belerang [% b/b]	Hidrokarbon jenuh [% b/b]	Indeks viskositas [-]
I	> 0.03	< 90	80–120
II	≤ 0.03	≥ 90	80–120
III	≤ 0.03	≥ 90	> 120
IV	Semua polialfaolefin (PAO)		
V	Semua minyak-dasar yang tidak termaduk Grup I–IV atau VI		
VI	Semua poli-interval-olefin (PiO)		

Minyak mineral ini memiliki indeks viskositas sangat tinggi >120 dan kandungan belerang rendah (<300 ppm). Pada Tabel 2.5 diberikan perbandingan sifat pelumasan beberapa jenis minyak mineral. Grup IV khusus ditempati oleh pelumas sintetik PAO. Grup V adalah pelumas sintetik, selain PAO (Booser, 1992).

Tabel 2.5 Perbandingan beberapa karakter minyak mineral (Mang dan Ling, 2007).

	<i>Solvent refined</i>	<i>Hydro-cracked-1</i>	<i>Hydro-cracked-2</i>	<i>Hydro-cracked-3</i>	PAO
Viskositas ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) pada 100 °C	4	4	4	4	4
Indeks viskositas	100	105	125	130	125
Volatilitas, Noack	23	18	14	13	12
Evaporasi (% b/b).					
Titik tuang (°C)	-15	-15	-18	-20	-65
Grup API	I	II	III	III	IV

Minyak mineral dengan indeks viskositas rendah, jika digunakan sebagai minyak-dasar gemuk, biasanya membutuhkan pengental lebih kecil dibandingkan dengan minyak yang memiliki indeks viskositas tinggi, pada viskositas kinematik yang sama. Namun gemuk yang dihasilkan juga lebih mudah mengalami separasi, dibandingkan dengan gemuk yang menggunakan minyak-dasar dengan indeks viskositas tinggi. Pada prinsipnya efek pengentalan tergantung pada

kelarutan antara minyak-dasar dan pengental. Interaksi ini tergantung pada ukuran partikel. Untuk satu jenis minyak dasar, jika pengental makin banyak dan atau viskositas minyak-dasar makin besar maka tingkat separasi minyak dasar dari pengental makin rendah (Lansdown, 2007).

Sampai saat ini, minyak-dasar mineral masih menjadi mayoritas pada pembuatan gemuk karena beberapa alasan antara lain: a) harganya paling murah; b) suhu operasinya cukup luas, meliputi hampir seluruh kondisi operasi mesin mesin industri dan transportasi; c) sifat-sifat fisika maupun kimianya mudah dikontrol; d) mudah bercampur dengan aditif; e) tidak merusak penyekat; f) tidak membentuk emulsi dengan air (Booser, 1992).

2.4.2. Pelumas sintetik

Pelumas sintetik ada bermacam-macam jenisnya seperti ditunjukkan pada Tabel 2.6. Pada umumnya memiliki daerah suhu operasi lebih luas dibandingkan minyak mineral. Namun karena harganya relatif tinggi, jumlah gemuk sintetik kurang dari 5% total gemuk.

Tabel 2.6 Ketahanan beberapa pelumas terhadap suhu (Booser, 1992).

Minyak dasar	Servis Mak. [°C]	Titik tuang [°C]
Minyak mineral	90-120	0 to -60
Polialfaolefin (PAO)	170-230	-20 to -60
Poliol ester	170-230	-20 to -60
Ester fosfat	150-170	10 to -60
Alifatik polieter(PAG)	160-170	-30 to -60
Polifenil Eter	310-370	20 to -20
Perfloroalkilpolieter	280-340	-20 to -75
Silahkanidrokarbon	170-230	-5 to -45

Di antara pelumas sintetik, polialfaolefin (PAO) adalah yang paling banyak digunakan. PAO adalah golongan hidrokarbon sintetik, elemen penyusunnya hanyalah karbon dan hidrogen, yang dibuat melalui reaksi polimerisasi monomer α -dekena. Walaupun sama-sama senyawa hidrokarbon seperti minyak mineral, namun PAO memiliki suhu operasi lebih lebar. Hal ini karena PAO memiliki ukuran molekul yang lebih seragam, baik jenis maupun

ukurannya. Analisis dengan HPLC menunjukkan PAO memiliki distribusi molekul yang tidak melebar. Gemuk yang diformulasi menggunakan PAO dimaksudkan untuk gemuk tahan suhu tinggi (Booser, 1992).

Beberapa pelumas sintetik dibuat untuk kebutuhan khusus. Pelumas ester fosfat sebagai pelumas tahan api. Pelumas perfloropolieter memiliki tekanan uap sangat rendah. Pelumas polioleste memiliki indek viskositas tinggi. Pelumas alkil aromatik untuk operasi suhu kutub. Pelumas silikon bersifat inert. Klasifikasi pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya diperlihatkan pada Tabel 2.7.

Perkembangan baru dalam industri pelumas pada tiga dekade terakhir ini adalah munculnya tuntutan masyarakat peduli lingkungan untuk membatasi penggunaan pelumas mineral yang tak ramah lingkungan, karena berdasarkan fakta 30% dari produksi pelumas dunia pasti akan terbuang ke lingkungan sebagai limbah. Tuntutan ini mendorong lahirnya pelumas ramah lingkungan berbasis minyak nabati, yang disebut pelumas bio (Marth, 2007).

Tabel 2.7 Pelumas sintetik berdasarkan unsur penyusunnya (Booser, 1992).

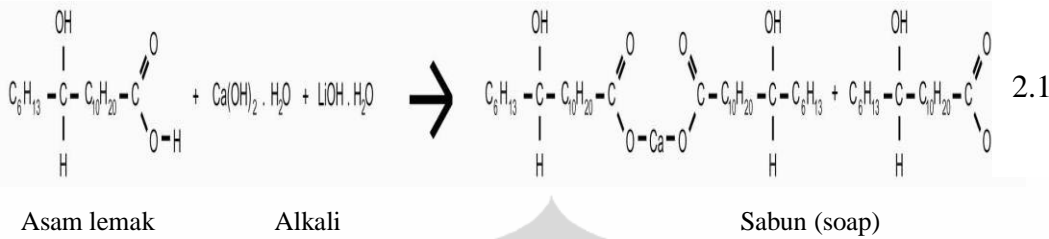
Nama golongan	Minyak-dasar sintetik	Unsur penyusun
Sintetik Hidrokarbon	Polialfaolefin, Alkil aromatik	C, H
Polieter	Monoalkilbenzene, Dialkilbenzena	
	Polialkilene glikol	C, H, O
	Polifenileter	
Ester	Poliol ester, Diester	C, H, O
	Neopentil poliester	
	Fosfat ester	C, H, O, P
Silikon	Silikon	C, H, O,
	Polisilikon (siloksan)	Si
Polifloroalkileter	alkoksifloro	C, F, O
	Kloroflorokarbon	

2.5. Pengental Untuk Gemuk

Ada beberapa jenis pengental yang dapat digunakan untuk membuat gemuk. Secara umum, tak ada pengental yang bisa dikatakan lebih unggul satu terhadap lainnya, karena masing-masing pengental memiliki keunggulan yang sesuai dengan tugasnya.

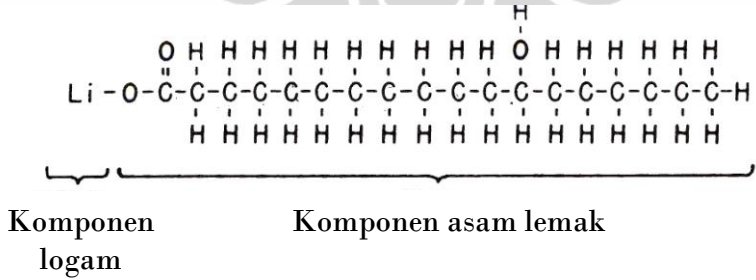
2.5.1. Sabun

Pengental yang paling banyak digunakan dalam formulasi gemuk adalah sabun, yang dapat dibuat dengan mereaksikan logam hidroksida dan asam lemak.



Umumnya asam lemak yang digunakan memiliki 18 atom karbon, yaitu asam 12-hidroksistearat berasal dari minyak jarak, yang berbentuk padat, berwarna putih, mempunyai gugus karboksilat dan hidroksida, larut dalam minyak, tidak larut dalam air, tidak berbahaya terhadap kulit. Reaksi saponifikasi antara litium hidroksida atau kalsium hidroksida diberikan pada persamaan 2.1 .

Sabun adalah senyawa yang memiliki polaritas. Di dalam gemuk, sabun tidak hanya berada sebagai molekul terlarut, tetapi membentuk jaringan fibril dengan sifat unik. Menurut teori terkini, pengental maupun minyak dasar selalu ada bersama-sama pada permukaan gesek, dan tidak membenarkan teori populer yang memandang pengental hanya berfungsi sebagai spon yang melepas minyak dasar ke permukaan gesek (Lansdown, 2007).



Gambar 2.3 Struktur kimia sabun litium 12-hidroksistearat (Booser, 1992).

Pengental sabun tidak hanya memberikan konsistensi dan mengubah bentuk, tetapi juga mempengaruhi tekstur, ketahanan air, ketahanan panas, bagaimana gemuk akan mengalir dan kemudahan dipompa, umur pemakaian.

Setiap sabun memiliki karakteristik tertentu yang menentukan sifat gemuk yang terbentuk (Silver dan Stanley, 1974).

2.5.1.1. Anion sabun

Panjang rantai karbon dari asam karboksilat mempengaruhi kelarutan sabun dalam minyak dasar. Rantai karbon yang lebih panjang maupun yang lebih pendek dari 18 mengurangi kapasitas pengentalan. Turunnya panjang rantai karbon menurunkan titik leleh dan mengurangi efek pengentalan, sedangkan naiknya panjang rantai karbon menaikkan kelarutannya dalam minyak dasar juga menurunkan efek pengentalan (Lansdown, 2007).

Adanya cabang alkil menurunkan titik leleh sabun dan mengurangi efek pengentalan dari sabun. Demikian juga keberadaan karbon ikatan rangkap dalam asam karboksilat menjadikan sabun lebih larut dalam minyak dasar mineral, mengurangi efek pengentalan, menurunkan *dropping point*, dan bahkan menurunkan kestabilan oksidasi sehingga penggunaannya terbatas. Sedangkan keberadaan gugus hidroksil dalam asam karboksilat berpengaruh menaikkan polaritas, menaikkan titik leleh dan efek pengentalan sabun (Mang dan Ling, 2007).

2.5.1.2. Kation sabun

Kation logam yang membentuk sabun juga mempengaruhi kapasitas pengentalan, *dropping point*, ketahanan air, dan kemampuan membawa beban. Nama gemuk biasanya diberikan dengan merujuk pada sabunya atau logamnya. Gemuk litium berarti dibuat dengan menggunakan sabun litium.

2.5.2. Sabun litium

Sabun litium dibuat via reaksi saponifikasi litium hidroksida dan asam 12-hidroksi stearat, pada suhu 160-250°C, tergantung pada minyak dasar dan jenis reaktor yang digunakan (Naka, 1983).

Efek pengentalan sabun litium dipengaruhi oleh jenis dan viskositas minyak dasar. Untuk gemuk dengan tingkat kekerasan NLGI2 dibutuhkan komposisi sabun minimal 6% b/b untuk pelumas naftenik, 9% b/b pelumas parafinik, 12% b/b untuk PAO, pada viskositas kinematik $100 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ pada 40°C . Ukuran fibril sabun litium 12-hidroksistearat adalah 0.2×2 sampai $0.2 \times 20 \text{ }\mu\text{m}$, bertekstur halus, memiliki *dropping point* cukup tinggi ($185\text{-}195^\circ\text{C}$), ketahanan terhadap air, stabilitas terhadap gesekan, respon terhadap aditif bagus, ketahanan kinerja yang baik pada suhu yang tinggi, stabilitas oksidasi bagus. Oleh karena itu gemuk litium paling populer dan aplikasinya luas, dimulai dari gemuk litium EP berbasis pelumas mineral berviskositas tinggi ($200\text{-}1000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ pada 40°C) untuk aplikasi beban berat, sedangkan yang berviskositas sedang ($60\text{-}120 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ pada 40°C) untuk aplikasi bantalan peluru. Gemuk litium berbasis PAO dengan viskositas $15\text{-}30 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ untuk aplikasi kecepatan tinggi. Gemuk litium berbasis polialkilglukol untuk aplikasi roda gerigi. Gemuk litium adalah gemuk sabun tunggal paling besar, disusul gemuk kalsium, natrium dan aluminium (Lansdown, 2007).

Pada gemuk litium, semakin tinggi kadar pengotor, maka gemuk pelumas dihasilkan makin mudah mengalami *bleeding* (separasi minyak dasar). Untuk mengurangi separasi minyak dasar, struktur sabun litium dikombinasi dengan polimer reaktif. (Dresel dan Heckler, 2007)

2.5.3. Sabun kalsium.

Sabun kalsium yang dibuat dari asam 12-hidroksistearat dan CaOH disebut sabun kalsium anhidrat. Sabun kalsium ini mengandung 0.1% b/b air, namun tidak dalam bentuk kristal. Gemuk kalsium tersebut dibuat dengan cara yang sama seperti gemuk litium, tapi pada suhu saponifikasi lebih rendah ($120\text{-}160^\circ\text{C}$). Gemuk kalsium anhidrat memiliki ukuran fibril lebih kecil daripada ukuran fibril gemuk litium, memiliki *dropping point* sekitar $130\text{-}150^\circ\text{C}$, tergantung dari minyak dasarnya. Suhu operasinya dapat mencapai 120°C . Umumnya gemuk kalsium tahan korosi, tahan oksidasi dan jika minyak dasar yang digunakan sesuai, dapat digunakan untuk aplikasi suhu rendah.

Sabun kalsium yang dibuat dari lemak atau minyak nabati dan kalsium hidrat disebut sabun kalsium hidrat. Kalsium hidrat ($\text{CaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) diperoleh dengan mereaksikan batu kapur (CaCO_3) dengan air. Kualitas kalsium hidrat semakin baik jika kadar pengotornya rendah. Kapur hidrat dengan kadar Mg <5% baik digunakan untuk bahan baku sabun, namun jika kadar Mg >40% maka gemuk yang dihasilkan tidak homogen dan menurunkan *dropping point*. Pada reaksi netralisasi, mula-mula lemak diputus menjadi asam lemak dan gliserol, yang dapat dilakukan dalam bejana bertekanan. Gemuk ini stabil jika terdapat air, yang tambahkan saat tahap pengadukan kristalisasi sebanyak 10% b/b sabun, dan jika air dihilangkan maka ketabilan strukturnya hilang. Gemuk kalsium hidrat memiliki ukuran fibril lebih kecil dari pada ukuran fibril gemuk kalsium anhidrat, yaitu sekitar $0,1 \times 1 \mu\text{m}$, *dropping point* nya sekitar $0-110^\circ\text{C}$ dan penggunaannya hanya sampai suhu 80°C (Lansdown, 2007).

2.5.4. Sabun lainnya

Sabun natrium yang dibuat dari asam 12-hidroksistearat memiliki *dropping point* $165-175^\circ\text{C}$, dan suhu operasi maksimalnya sekitar 120°C . Sabun ini memiliki struktur fibril panjang mencapai $0,2 \times 100 \mu\text{m}$ dan menjadikannya memiliki kapasitas menahan beban tinggi pada roda gerigi. Gemuk ini juga mampu memberikan perlindungan sangat baik terhadap korosi. Namun memiliki kelemahan, yaitu relatif mudah larut dalam air membentuk gel yang menyebabkan viskositasnya naik dan akhirnya merusak struktur gemuk. Gemuk natrium ini memiliki keunggulan lebih lengket. Sabun ini sedikit diminati dan hanya direkomendasikan untuk aplikasi tertentu, yaitu untuk motor listrik (Lansdown, 2007).

Sabun aluminum yang dibuat dari asam 12-hidroksistearat memiliki *dropping point* sampai 120°C , dan suhu maksimum penggunaannya adalah $80-90^\circ\text{C}$. Ciri khas sabun aluminum adalah memiliki fibril pendek, sekitar $0,1 \times 1 \mu\text{m}$, sehingga stabilitas geseknya kurang baik. Gemuk aluminum biasanya transparan dan sangat lembut, memiliki ketahanan air cukup bagus, dan sifat adesif (Naka, 1983).

2.5.5. Sabun campuran

Dua kation logam berbeda dapat digunakan bersama, misalnya litium–kalsium, kalsium-natrium dll. Sifatnya adalah gabungan dari kedua jenis sabun, dan ditentukan oleh komposisinya. Gemuk litium–kalsium memiliki ketahanan air lebih bagus daripada gemuk litium murni. Asalkan komposisi sabun kalsium tidak melebihi 20% b/b, *dropping point* dapat diperoleh 170-180°C, dekat dengan sabun litium murni. Gemuk kalsium-litium memiliki unjuk kerja lebih baik daripada gemuk kalsium murni, oleh karenanya menjadi gemuk multiguna yang populer. Gemuk litium–bismut dilaporkan memiliki keunggulan stabilitas mekanik dari gemuk litium murni dan suhu penggunaan. Sedangkan gemuk natrium-kalsium memiliki keistimewaan fibrilnya pendek sehingga teksturnya halus seperti mentega. Sabun campurn dua kation dapat dibuat dengan metode satu tahap, karena mencampurkan produk jadi tidak dapat menghasilkan campuran yang stabil (Morway dan Clark, 1963).

2.5.6. Sabun kompleks

Sabun kompleks dibuat dengan mereaksikan asam lemak dengan alkali membentuk sabun pertama, dan kemudian secara simultan alkali tersebut juga direaksikan dengan asam organik rantai pendek membentuk sabun kedua, disebut agen pengkompleks. Gabungan dua jenis sabun ini disebut sabun kompleks, yang dimaksudkan untuk membuat struktur gemuk yang memiliki *dropping point* lebih tinggi dibandingkan sabun tunggal (Finmans, 2006).

2.5.6.1. Sabun litium kompleks

Di antara berbagai formulasi sabun litium kompleks, yang paling dikenal adalah berbasis asam 12-hidroksistearat dan asam azelat, dikenalkan tahun 1974. Sebelum itu, dikenal juga formulasi sabun litium kompleks berbasis asam 12-hidroksistearat dan asam asetat, tahun 1947. Asam organik lainnya yang juga dipergunakan untuk formulasi antara lain asam adipat, sebakat, dll. Sabun litium

kompleks kadang diformulasi dengan asam borat ataupun asam fosfat untuk meningkat kapasitas membawa bebannya, tanpa mengubah ukuran fibrilnya dari sabun sederhana. Aktifitas penelitian tentang sabun litium kompleks ini antara lain untuk mengungkap hal yang belum jelas tentang pembentukan kompleks pada proses pembuatannya, dan juga untuk mencari alternatif bahan kimia lain (Ullmann, 1975)

2.5.6.2. Sabun kalsium kompleks

Sabun kalsium kompleks banyak yang dibuat menggunakan asam 12-hidroksistearat dan asam asetat, yang diperkenalkan pertama kali tahun 1940. Gemuk kalsium kompleks memiliki kelebihan dalam hal stabilitas geser tinggi, ketahanan air baik, separasi minyak minyak kecil, dan kapasitas membawa beban tinggi. Suhu operasi maksimum mencapai 160°C. Gemuk kalsium kompleks dapat dimodifikasi dengan senyawa polimer untuk menghindari pengerasan akibat pembentukan keton. Gemuk kalsium kompleks lebih tahan terhadap tekanan ekstrem walaupun tanpa diberi aditif. Kelemahannya adalah tidak mudah dipompa, khususnya untuk sistem pelumasan terpusat (Dresel dan Heckler, 2007).

2.5.7. Pengental bukan sabun

Pengental untuk formulasi gemuk tidak selalu menggunakan sabun. Ada beberapa jenis pengental bukan sabun. Salah satunya adalah pengental organik yang menyerupai sabun, yaitu garam dari natrium/kalsium dengan asam stearilamidotereftalat, yang digunakan untuk formulasi gemuk multiguna dengan *dropping points* 300°C. Pengental organik lainnya adalah poliurea, yang dihasilkan dari reaksi antara senyawa amina dengan isosianat. Gemuk poliurea memiliki ketahanan oksidasi yang luar biasa tinggi karena tak mengandung metal yang bersifat prooksidan. Gemuk ini dapat dioperasikan dari suhu rendah (-20 °C) sampai tinggi (177 °C), memiliki sifat tahan air, kompatibel terhadap bahan elastomer dan tahan lama.

Jenis pengental lainnya adalah non-ionik lempung organik yang merupakan pengental anorganik yang paling umum. Pengental ini adalah tanah lempung yang telah dimodifikasi. Dalam bentuk normalnya tanah lempung tidak larut dalam minyak, tetapi melalui proses kimia yang rumit, tanah lempung dikonversikan menjadi bahan yang dapat larut dalam minyak. Tanah lempung organik berstruktur amorf seperti gel, tidak berstruktur serat ataupun kristal. Karena tanah lempung tidak meleleh, maka gemuk jenis ini sangat tahan suhu tinggi dan suhu operasi maksimum dibatasi oleh suhu evaporasi dari minyak dasarnya. Gemuk ini dapat dioperasikan dekat dengan *dropping pointnya*, sekitar 260°C, untuk waktu pemakaian pendek. Hanya saja gemuk ini membutuhkan minyak dasar berviskositas tinggi, sehingga tidak sesuai pada pemakaian suhu rendah (Dresel dan Heckler, 2007).

2.6. Aditif Untuk Gemuk

Seperti pelumas cair, pada gemuk juga ditambahkan aditif dengan maksud untuk menaikkan unjuk kerja dan umur pakainya. Suatu gemuk litium 12-hidroksistearat multiguna mengandung paling tidak 0,2% b/b antioksidan, 0,5-1,0% b/b inhibitor korosi, 0,05% b/b deaktifator logam, 2,5% b/b aditif EP, tergantung pada jenis gemuk (Silverstein dan Rudnick, 2003).

Kadang-kadang ke dalam gemuk ditambahkan pelumas padat dengan ukuran partikel sekitar 5-15µm, untuk aplikasi suhu tinggi sekali >315 °C dan tekanan ekstrem. Pelumas padat yang paling sering digunakan adalah molibdenum disulfida dan grafit. Pelumas padat lainnya adalah molibdenum ditiofosfat, ditiokarbamat, PTFE (politetrafloroetilen), bubuk poliolefin BM, bahan anorganik adalah hidroksida alkali tanah. Gemuk kualitas *foodgrade* memerlukan aditif *foodgrade* juga (Raab, 2003).

Gemuk selalu mengandung senyawa yang mempengaruhi struktur pengental seperti air, gliserol, eksek asam lemak, eksek alkali atau metal hidroksida, yang mempengaruhi unjuk kerja gemuk.

2.6.1. Antioksidan

Berfungsi untuk mencegah atau memperkecil kemungkinan terjadinya oksidasi terhadap molekul-molekul gemuk. Molekul-molekul yang dapat teroksidasi di dalam gemuk pelumas adalah minyak dasar dan asam lemak. Reaksi oksidasi berlangsung secara bertahap melalui pembentukan radikal bebas. Produk awal proses oksidasi ini adalah senyawa-senyawa peroksida, terutama hidroperoksida. Kemudian hidroperoksida ini akan terurai menjadi radikal reaktif yang dapat menyerang molekul lainnya, dan menghasilkan senyawa-senyawa asam yang bersifat korosif. Proses oksidasi dicegah dengan beberapa cara, salah satunya adalah dengan mengubah radikal aktif menjadi tidak aktif dengan menggunakan antioksidan senyawa fenol dan turunannya.

Deaktifator logam memiliki fungsi sebagai antioksidan, namun mekanisme kerjanya berbeda. Seperti telah diketahui bahwa reaksi oksidasi dipercepat oleh logam seperti tembaga, besi dll., yang bertindak sebagai katalisator. Deaktifator logam bekerja dengan cara membuat logam hasil keausan yang bersifat prooksidan tersebut menjadi tidak aktif. Contoh deaktifator logam adalah senyawa heterisiklik sulfur-nitrogen (Raab dan Sibtain, 2003).

2.6.2. Aditif tekanan ekstrem

Aditif EP ini dimaksudkan untuk mencegah terjadinya keausan pada kondisi beban yang berat. Aditif EP bekerja dengan melapisi permukaan logam, teradsorpsi secara kimia, membentuk lapisan yang mampu melindungi permukaan dari gesekan oleh beban berat. Diantara aditif komersial aditif EP yang mengandung logam berat seperti timbal, karena bersifat racun, tidak dapat diterima lagi. Bahkan penggunaan logam zinc juga diperdebatkan karena dianggap sebagai polutan air. Sebagai penggantinya yang bisa diterima adalah aditif tak mengandung logam, yaitu senyawa turunan ditiokarbamat, ditiofosfat, dan tiadiazol serta alkilaminofosforoditioat (Raab dan Sibtain, 2003).

2.6.3. Inhibitor korosi dan inhibitor karat

Aditif ini dimaksudkan untuk melindungi permukaan logam bukan besi terhadap pengaruh asam dari terjadinya korosi. Mekanisme kerjanya adalah

inhibitor korosi bereaksi dengan logam bukan besi membentuk lapisan yang melekat kuat pada permukaan logam tersebut, untuk melawan korosi. Inhibitor korosi yang paling efektif untuk gemuk berbasis sabun adalah ekses logam hidroksida (Konzman, 2000).

Inhibitor karat berfungsi melindungi permukaan yang terbuat dari logam besi terhadap pengaruh asam agar tidak terjadi korosi. Mekanisme kerjanya sama dengan inhibitor korosi. Natrium dan kalsium sulfonat, adalah inhibitor karat yang efektif. Ester dari asam suksinat juga merupakan inhibitor yang baik untuk gemuk berbasis sabun.

2.7. Proses Pembuatan Gemuk

Properti gemuk, khususnya gemuk berbasis sabun, bergantung tidak hanya pada komposisi, tetapi juga tergantung cara bagaimana pengental didispersikan dalam gemuk. Pendispersian sabun ke dalam gemuk tidak dengan cara melarutkan sabun ke dalam minyak dasar, namun pembuatan sabun dilakukan secara *in situ*, dengan urutan tahap sebagai berikut: 1) melarutkan asam lemak dalam sepertiga minyak dasar pada suhu 90°C; 2) menambahkan larutan logam hidroksida; 3) memanaskan suhu 115-150°C; 4) dehidrasi dengan memanaskan 180-200°C dan melepas tekanan; 5) mendinginkan 150-130 °C untuk kristalisasi; 6) menambahkan sisa minyak dasar dan aditif pada suhu 80 °C; 7) memfiltrasi dan homogenasi; 8) mengontrol konsistensi; 9) mendeaerasi; 10) mengemas (Wiggins, 1997).

Reaktor harus dilengkapi dengan pemanas, pengaduk untuk pecampuran, dan penyapu kristal yang menempel di dinding bejana. Pada tahap awal reaksi, pemanas di atas 120 °C dalam bejana terbuka dapat menimbulkan buih. Pembuatan gemuk dapat dilakukan dalam bejana tunggal maupun bejana berurutan. Yang perlu mendapat perhatian adalah bagaimana memaksimalkan masuknya energi termal dan mekanik ke reaktan dalam waktu sesingkat singkatnya.

Pada prinsipnya ada 4 tahap utama, yaitu saponifikasi, pelarutan, pendinginan dan homogenisasi, yang akan ditinjau lebih rinci. Pada setiap tahap

proses diperlukan pengadukan yang baik agar kontak antar reaktan berlangsung sempurna dan diperoleh produk yang seragam. Agar dapat diaduk dengan kecepatan yang maksimum maka pengisian bejana adalah sekitar setengah. Penggunaan reaktor tertutup merupakan metode terkini dalam rangka menghasilkan produk berkualitas tinggi.

2.7.1. Tahap penyabunan

Pada tahap penyabunan atau saponifikasi, didahului dengan persiapan bahan baku, yaitu memasukan asam lemak, logam hidroksida dan minyak dasar dengan komposisi tertentu ke dalam reaktor. Asam lemak yang umumnya berbentuk padatan ditentukan jumlahnya dengan menimbang, sedangkan jumlah minyak dasar ditentukan dengan mengukur volume. Minyak dasar yang diisikan ke dalam reaktor mula-mula berfungsi untuk melarutkan padatan asam lemak dan logam hidroksida (Jones, 1968).

Reaksi kimia antara asam lemak dengan logam hidroksida menghasilkan sabun. Hasil akhir dari reaksi ini harus dalam suasana basa, karena sabun yang bersuasana asam mempersulit pengikatan minyak dasar oleh sabun dan menjadikan gemuk lembek, sebaliknya jika basanya terlalu berlebihan, gemuk terlalu keras.

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi kecepatan dan kesempurnaan reaksi penyabunan adalah suhu, konsentrasi reaktan, kecepatan pengadukan. Makin tinggi suhu, reaksi penyabunan makin cepat, terlalu tinggi dapat menyebabkan rusaknya minyak dasar. Oleh karena itu pemilihan suhu disesuaikan dengan jenis gemuk, dan pemanasan dibuat bertahap. Makin kuat kebasaaan logam hidroksida, makin cepat berlangsungnya reaksi penyabunan. Pengadukan mempertinggi posibilitas tabrakan antar reaktan. Kecepatan reaksi penyabunan akan menurun dengan menurunnya konsentrasi bahan, artinya pada mulanya reaksi berlangsung cepat lama kelamaan menjadi lambat karena sebagian bahan telah bereaksi. Kadang air sengaja ditambahkan untuk memperoleh tekanan tinggi dalam reaktor.

Pada reaksi penyabunan terbentuklah kristal sabun, yang ditandai dengan semakin beratnya kerja pengadukan karena adanya interaksi antara molekul sabun dengan molekul minyak dasar membentuk semacam gel. Pengadukan dapat menghancurkan kristal sabun terpecah menjadi bagian yang kecil-kecil dan menyebar, terdispersi secara merata ke dalam minyak dasar (Lansdown, 2007).

2.7.2. Tahap pelarutan

Pada prinsipnya tahap ini adalah proses penyebaran sabun yang terbentuk dari reaksi saponifikasi ke dalam minyak dasar yang dapat dilakukan di reaktor, agar sabun tersebar merata, dan homogen ke seluruh bagian minyak dasar. Tahap pelarutan ini dilakukan pada suhu lebih tinggi dari suhu saponifikasi agar semua sabun yang terbentuk melarut.

Di dalam reaktor terdapat air yang berasal dari alkali ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) dan dari reaksi saponifikasi, dan air yang sengaja ditambahkan. Setelah reaksi penyabunan selesai, air tersebut sabun perlu dihilangkan melalui lubang *venting*, yang dilakukan dengan membukanya secara perlahan-lahan (Lansdown, 2007).

2.7.3. Tahap kristalisasi

Larutan sabun di dalam minyak dasar kemudian diturunkan suhunya agar mengkristal membentuk gemuk semi padat dengan menggunakan bejana pendingin. Pendinginan dapat dilakukan dengan berbagai cara dan kecepatan yang berbeda. Pendinginan dengan cepat sampai suhu sekitar $80\text{ }^\circ\text{C}$, dapat dilakukan dengan cara memindahkan larutan sabun tersebut ke dalam bejana pendingin yang dilengkapi dengan pengadukan agar transfer panas dalam *gemuk* berlangsung secara konveksi. Panas dari gemuk diambil oleh air pendingin yang dialirkan melalui jaket bejana.

Pendinginan dapat dilakukan secara bertingkat dan pada suhu tertentu di atas suhu ruang dilakukan langkah penambahan minyak dasar sisa dan sejumlah aditif dan diaduk merata (Mang dan Ling, 2007).

2.7.4. Homogenisasi

Proses homogenisasi merupakan tahap terakhir pembuatan gemuk, yaitu proses menggiling gemuk semi padat dari proses sebelumnya agar diperoleh gemuk homogen, elastis dan stabil, yaitu minyak-dasar tidak memisah dari sabunya. Homogenasi biasanya dilakukan dengan cara menggiling bongkahan gemuk berkali-kali melewati sederet penggiling sampai homogen (Lansdown, 2007).

2.8. Pelumas Bio Sebagai Minyak Dasar Untuk Gemuk

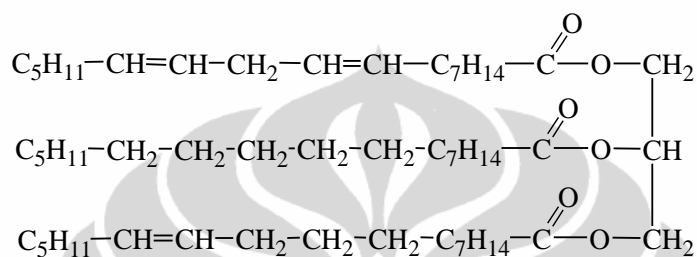
Gemuk adalah pelumas yang tidak bisa didaur ulang, oleh karena itu semua gemuk yang diproduksi pasti akan berakhir sebagai limbah. Oleh karena masyarakat peduli lingkungan, gemuk dimasukkan sebagai salah satu pelumas yang perlu dan urgen menggunakan bahan ramah lingkungan. Kemudian lahirlah istilah pelumas bio, yaitu pelumas mudah terurai oleh mikroorganisme alam yang diasosiasikan dengan pelumas minyak nabati. Namun sebenarnya pelumas bio tidak harus berasal dari minyak nabati saja, termasuk pelumas sintetik ester yang dibuat dari asam lemak minyak nabati dan *alcohol petroleum*. Istilah pelumas bio adalah sebutan untuk semua minyak lumas yang memiliki sifat terdegradasi dengan cepat dan tidak meracuni manusia dan lingkungan perairan. Tidak ada kesepakatan tentang bahan asal maupun komposisi kimia pelumas bio (Marth, 2007).

2.8.1. Minyak nabati

Minyak nabati telah dimanfaatkan sebagai pelumas bahkan sebelum peradaban roda, misalnya pada kereta luncur, namun segera tersingkir setelah ditemukannya pelumas mineral dari fraksionasi minyak bumi. Minyak nabati telah kalah oleh pelumas mineral yang lebih mampu memenuhi tuntutan revolusi industri di awal abad 19, karena lebih tahan panas dan lebih tahan oksidasi dan bahkan kemudian semakin tergeser secara telak oleh ketersediaan pelumas mineral yang berlimpah harganya dan lebih murah (Wilson, 1998). Pemanfaatan

minyak nabati untuk pelumas ditengok kembali sekitar tahun 1980-an setelah semakin tingginya tuntutan pelumas ramah lingkungan (Dwivedi, 2002).

Berbeda dengan minyak mineral hidrokarbon, minyak nabati adalah senyawa trigliserida, suatu ester asam lemak dengan gliserol, yang tersusun oleh elemen hidrogen, karbon dan oksigen. Struktur kimia trigliserida diperlihatkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur molekul trigliserida

Tabel 2.8 Perbandingan biodegradabilitas beberapa jenis pelumas (Wilson, 1998).

Jenis pelumas	CEC L-33-A-93 (21hari)	<i>Modified Sturm.</i> (28 hari)
Minyak mineral	15% - 75%	5- 50%
Ester sintetik	> 55%	> 40%
Minyak nabati	> 90%	> 70%
<i>Readily biodegradable</i>	67% - 80%	"> 60%"

Gugus ester yang dimiliki minyak nabati menjadikannya bersifat ramah lingkungan dan sifat pelumasan yang menguntungkan (Bhuyan *et.al.*, 2006; Maleque, 2002). Minyak nabati memiliki tingkat biodegradabilitas paling tinggi di antara semua pelumas, seperti yang diperlihatkan pada Tabel 2.8. Di samping itu, minyak nabati memiliki beberapa keunggulan sifat pelumasan. Pertama, pada kondisi pelumasan batas minyak nabati dapat membentuk lapisan tipis di permukaan gesek yang dapat berfungsi mencegah keausan dan mengurangi koefisien friksi, seperti yang diperlihatkan pada Tabel 2.9.

Tabel 2.9 Kemampuan minyak nabati melindungi permukaan (Wilson, 1998).

Jenis Pelumas	Koefisien friksi	Wear scar [mm]
Sintetik (5w30)	0,097	0,64
Konvensional (5w30)	0,119	0,71
Pelumas bio	0,053	0,61

Ann Arbor Testing 200, pengujian dengan *4-ball wear test*

Kedua, minyak nabati memiliki indeks viskositas tinggi, yang artinya viskositasnya tidak banyak berubah dengan perubahan suhu. seperti diperlihatkan pada Tabel 2.10. Jadi tebalnya lapisan pelumasan tidak banyak berubah pada suhu awal bekerja dan suhu operasi normal.

Tabel 2.10 Indeks viskositas dan titik nyala minyak nabati (Wilson, 1998).

Pelumas	Vis. 40°C [cSt]	Vis. 100°C [cSt]	Indeks vis. [-]	Titik tuang [°C]	Titik nyala [°C]
Minyak mineral 350 Neutral	65,6	8,4	97	-18	252
Minyak canola	36,2	8,2	211	-18	346
Minyak bunga matahari	39,9	8,6	206	-12	252
Minyak kedelai (soya)l	28,9	7,6	246	-9	325
Minyak sawit	39,	8,2	188	8-15	290-300
Minyak kelapa	27,7	6,1	175		

Ketiga, minyak nabati memiliki titik nyala tinggi, yang berarti tidak mudah menguap dan tidak mudah menyala.

Dua sifat yang menjadi kekurangan dari minyak nabati adalah fluiditas dan ketahanan oksidasi. Kecepatan oksidasi bergantung pada suhu, katalis, oksigen, kontaminan. Suhu merupakan faktor utama dari terjadinya oksidasi. Bila minyak nabati teroksidasi, akan dihasilkan produk yang tidak diinginkan yaitu asam organik, lumpur polimerik dan deposit. Asam yang terjadi dapat menimbulkan korosi dan pengkaratan. Sedangkan lumpur polimerik tidak dapat larut dalam minyak, berpengaruh meningkatkan kekentalan dan menurunkannya viskositas indeks. Apabila lumpur polimerik terdispersi dengan baik, maka viskositas minyak akan meningkat secara berkesinambungan, dan kemudian

membentuk gel yang mengurangi fungsi pelumas. Bila lumpur polimerik tidak terdispersi dengan baik, maka akan mengakibatkan penyumbatan. Lapisan tipis lumpur polimerik yang menempel pada permukaan logam, berwarna coklat kehitaman, dapat menghalangi pendinginan mesin, menyebabkan kinerja minyak nabati tersebut menurun (Wilson, 1998).

Tabel 2.11 Perbandingan laju oksidasi asam lemak (Wilson, 1998).

	Stearat 18:0	Oleat 18:1	Linoleat 18:2	Linolenat 18:3
Laju oksidasi relatif	1	10	100	200

Proses oksidasi minyak nabati berlangsung melalui mekanisme radikal bebas. Bagian yang mudah diserang oksigen adalah pada karbon ikatan rangkap pada rantai asam lemak. Reaksi tersebut diawali dengan pembentukan radikal. Kemudian radikal tersebut mengabsorb hidrogen membentuk hidroperoksida. Hidrogen yang diabsorb berasal dari ikatan yang paling lemah, yaitu pada karbon metilena alilik, berdekatan dengan karbon ikatan rangkap. Hidroperoksida yang terbentuk dapat mengalami pemutusan dan selanjutnya mengalami reaksi polimerisasi. Serangan oksidasi makin mudah dari alilik tunggal ke alilik ganda. Pada Tabel 2.11 diperlihatkan, laju oksidasi asam linoleat (18:2) sepuluh kali lebih cepat dari asam oleat (18:1), disebabkan adanya hidrogen yang berada di antara dua metilena alilik ganda (Dharma, 2002).

Di sisi lain kandungan carbon ikatan rangkap atau *unsaturated* berpengaruh pada titik tuang. Minyak nabati yang mengandung banyak *unsaturated* titik tuangnya makin rendah, seperti diperlihatkan pada Tabel 2.12 Keberadaan *unsaturated* menyebabkan ketidakteraturan struktur kristal. *Unsaturated* mempengaruhi fluiditas dan ketahanan oksidas secara berlawanan. Oleh karena minyak nabati yang mengandung asam lemak *monounsaturated* memiliki ketahanan oksidasi dan fluiditas yang optimal, dan dianggap paling cocok sebagai pelumas.

Namun sebagian besar minyak nabati memiliki komposisi asam lemak *saturated* dan asam lemak *polyunsaturated* terlalu tinggi. Industri pelumas bekerja sama dengan petani minyak nabati, melalui rekayasa genetik tanaman

berusaha memproduksi minyak nabati kandungan olein tinggi. Minyak canola dengan kandungan asam oleat 60-70% ingin dinaikkan menjadi 90%. Petani di Jerman, berhasil merekayasa minyak bunga matahari kandungan olein tinggi >90% dan asam stearat 0–1,5%, dan melaporkan minyak tersebut lebih tahan oksidasi dibandingkan minyak canola, dan memberikan kemungkinan untuk digunakan oleh industri pelumas (Barriga dan Aranzabe, 2006).

Tabel 2.12. Berbagai triester dan titik lelehnya (Wilson, 1998).

Sifat fisika/kimia	Tristearat (C18:0)	Trioleat (C18:1)	Trilinoeat (C18:2)	Trilinolenat (C18:3)
Bil.iodin [gr/gr sampel]	0	86	173	261
Berat mol [gr/mol]	892	886	880	874
Titik tuang [°C]	74	5	-11	-24
Oksidasi	rendah	sedang	tinggi	amat tinggi
Laju relative	1	10	100	200

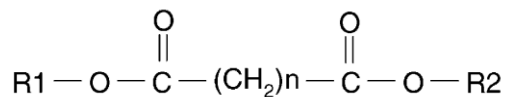
Akan tetapi bagaimanapun suksesnya rekayasa genetika tanaman, namun faktor penting yang harus dipertimbangkan juga adalah keekonomisannya.

2.8.2. Ester sintetik

Ester telah dipilih sebagai pelumas ramah lingkungan karena disamping memenuhi persyaratan ekologi juga memiliki properti yang unggul dalam ketahanan oksidasi, fluiditas. Ester dibuat dari alkohol, dari industri petrokimia ataupun oleokimia, dan asam lemak dari minyak nabati, dan pembuatannya melibatkan reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam maupun basa. Katalis tersebut bisa berbentuk katalis homogen seperti asam p-toluen sulfonat, asam fosfat, asam sulfat, sodium hidroksida, sodium etoksida, sodium metoksida maupun katalis heterogen seperti Sn-oksalat, resin penukar kation (Wagner *et al.*, 2001).

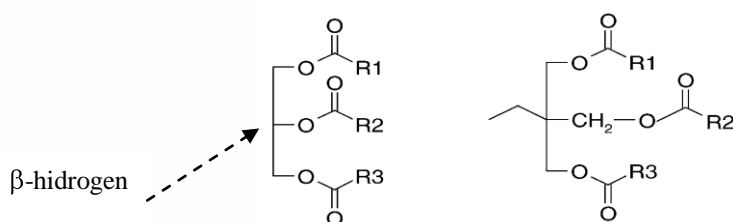
Mono-ester adalah hasil esterifikasi asam monokarboksilat, biasanya merupakan turunan asam lemak rantai lurus dengan panjang rantai karbon C₈–C₂₂, dengan mono-alkohol rantai lurus maupun bercabang

Diester, yang memiliki struktur seperti terlihat pada Gambar 2.5, dapat disintesis dari asam dikarboksilat (sebakat, azelat, adipat) dan alkohol (2-etilheksanol, isodekanol).



Gambar 2.5 Diester (Wagner *et al.*, 2001)

Ester yang dihasilkan disebut ester oleokimia, jika komponen asamnya berasal dari minyak nabati, misalnya asam sebakat yang dapat diperoleh dari oksidasi minyak jarak kastor, ataupun asam azelat yang dapat dibuat dari asam oleat. Namun asam adipat dapat dibuat dengan cara oksidasi sikloheksana melalui jalur proses petrokimia konvensional. Oleh karena itu produk diester menggunakan asam adipat ini disebut ester petrokimia. Diester dapat digunakan sebagai bahan pelumas yang tahan terhadap suhu tinggi maupun rendah. Poliolester merupakan hasil esterifikasi polialkohol, misalnya trimetilolpropana dengan asam karboksilat. Poliolester termasuk ester oleokimia karena asam karboksilatnya berasal dari minyak nabati. Poliol ester dapat juga dibuat melalui reaksi transesterifikasi, misalnya dari metil ester dengan trimetilolpropana menjadi dengan ester trimetilolpropana. Berbeda dengan trigliserida, seperti Gambar 2.6 poliolester tidak memiliki ada β -hidrogen pada posisi atom karbon kuarterner. Hal ini menjadikannya memiliki ketahanan oksidasi lebih baik (Wagner *et al.*, 2001).



Gambar 2.6 Struktur kimia trigliserida dan poliol ester (Wagner *et al.*, 2001).

Pelumas poliolester sudah diakui memiliki unjuk kerja bagus untuk aplikasi pelumas gergaji mesin, pelumas roda gerigi, fluida hidrolis serta bersifat ramah lingkungan. Oleh karena itu pelumas ini direkomendasikan untuk formulasi pelumas ramah lingkungan dan bahkan untuk pelumas *foodgrade* (Mang dan Ling, 2007).

Namun harga pelumas ester sintetik masih relatif mahal. Dengan mengambil harga pelumas mineral sebagai pembandingan, maka harga relatif pelumas dasar adalah: minyak nabati sekitar 1,5 kali sampai 2 kali, sedangkan harga pelumas ester sintetik adalah 4 sampai 12 kali. Kemudian adanya isu kualitas, isu harga, maupun isu pelestarian lingkungan, maka penelitian tentang pelumas selalu terdorong untuk mengembangkan pelumas ramah lingkungan yang handal dan tidak mahal melalui berbagai upaya modifikasi struktur kimia minyak nabati (Dharma, 2002).

2.8.3. Modifikasi rantai asam lemak dari minyak nabati

Ikatan rangkap karbon-karbon pada asam lemak merupakan salah satu titik lemah pada serangan oksidasi, namun juga merupakan titik yang baik untuk melakukan modifikasi struktur kimia trigliserida minyak nabati, dalam rangka mendapatkan perubahan sifat fisika/kimia yang menguntungkan. Secara umum struktur kimia berpengaruh terhadap sifat fisika/kimia pelumas. Senyawa bercabang memiliki keunggulan fluiditas suhu rendah, stabilitas hidrolitik, namun viskositas indeknya rendah. Senyawa rantai lurus memiliki keunggulan viskositas indek tinggi, namun fluiditas buruk pada suhu rendah. Senyawa tak jenuh memiliki keunggulan fluiditas suhu rendah namun ketahanan oksidasi rendah. Sedangkan senyawa jenuh memiliki keunggulan ketahanan oksidasi, namun fluiditas buruk. Polaritas dapat dipengaruhi oleh keberadaan atom oksigen atau nitrogen.

Proses modifikasi trigliserida minyak nabati yang melibatkan reaksi pada asam lemak masih relatif sedikit yang dapat diaplikasikan oleh industri. Beberapa proses yang sudah populer dan sudah komersial misalnya, hidrogenasi pada proses pembuatan margarin, epoksidasi pada pembuatan *plasticiser*, dimerisasi

pada pembuatan *hardener*. Di bawah adalah beberapa proses modifikasi rantai asam lemak yang berhubungan pengembangan pelumas (Wagner *et al.*, 2001).

2.8.3.1. Hidrogenasi selektif

Teknologi hidrogenisasi ikatan rangkap untuk memperbaiki stabilitas dan menaikkan titik leleh asam lemak tak-jenuh telah diaplikasikan dalam skala industri. Katalis yang digunakan antara lain palladium pada karbon aktif dan oksida tembaga-krom. Minyak nabati memiliki kandungan berbagai ketidakjenuhan seperti asam linoleat dan linolenat yang sangat berpengaruh pada ketahanan oksidasi, meskipun jumlahnya sedikit. Hidrogenasi selektif dimaksudkan untuk merubah senyawa tak-jenuh jamak menjadi tak-jenuh tunggal, tanpa menaikkan senyawa jenuh agar tidak memperburuk fluiditas. Dengan hidrogenasi selektif senyawa yang sangat mudah teroksidasi ditransformasikan menjadi senyawa yang lebih tahan oksidasi. Sampai sekarang proses hidrogenasi selektif masih menjadi topik riset yang menantang karena persoalan yang terselesaikan baru sebagian. Sebagai contoh, penggunaan katalis *palladium-bis-(acetylacetonate)* dan *triethyl aluminium* untuk merubah asam linoleat metilester (C18:2) menjadi asam oleat metilester (C18:1), yang telah mampu memberikan selektifitas 92% pada konversi 100%, namun mempunyai persoalan belum bisa di daur ulang (Wagner *et al.*, 2001).

2.8.3.2. Dimerisasi

Proses modifikasi ikatan rangkap asam lemak lainnya adalah dimerisasi atau oligomerisasi. Pada kondisi suhu 210–250°C dan katalis aluminosilikat, dua atau lebih molekul asam lemak yang memiliki ikatan rangkap (C18) dapat bereaksi satu dengan lainnya membentuk campuran monomer asam lemak (C18), dimer asam lemak (C36), trimer asam lemak (C54). Dimer dan trimer asam lemak terutama digunakan sebagai lem, tinta pewarna dan *hardener* dan juga untuk pelumas. Reaksi dimerisasi asam lemak berlangsung via reaksi adisi Diels–Alder, dimana satu asam lemak mengalami pergeseran ikatan rangkap dan berfungsi sebagai diena, sedangkan asam lemak lainnya berfungsi sebagai dienofil. Hidrogenasi ikatan rangkap menghasilkan asam lemak jenuh berfasa

cair disebut asam isostearat. Komponen utamanya adalah asam lemak C18 bercabang, yang memiliki titik tuang seperti asam oleat dan ketahanan oksidasi lebih tinggi sehingga asam isostearat ini merupakan bahan ideal untuk pelumas, kosmetik dan plastik. (Wagner *et al.*, 2001).

2.8.3.3. Pembentukan cabang C–C dan C–O

Asam lemak rantai bercabang merupakan bahan yang menarik untuk dijadikan pelumas dasar karena memiliki sifat pelumasan yang baik, karena pencabangan dapat menurunkan titik tuang. Dengan menambahkan cabang maka stabilitas hidrolitik juga dapat dinaikkan karena cabang berfungsi memberikan halangan ruang. Asam lemak jenuh bercabang juga memiliki titik nyala yang meningkat. Beberapa reaksi menuju pencabangan asam lemak telah banyak dilakukan dengan berbagai metode (Wagner *et al.*, 2001).

2.8.3.4. Epoksidasi

Epoksidasi merupakan reaksi adisi ikatan rangkap karbon-karbon menjadi cincin epoksida atau oksirana yang dapat dipergunakan untuk meningkatkan kualitas pelumas minyak nabati. Proses ini sudah diterapkan dalam skala industri, misalnya proses epoksidasi secara *in situ* menggunakan katalis asam formiat ataupun katalis heterogen asam kuat seperti resin penukar ion Amberlite IR-120. Minyak nabati yang sudah diepoksidasi dimanfaatkan oleh industri PVC sebagai *stabilizers*, atau dapat juga digunakan untuk memperbaiki lubrisitas pelumas. Asam lemak yang sudah terepoksidasi merupakan komponen reaktif yang dapat ditransformasikan lebih lanjut menjadi produk lain melalui reaksi pembukaan cincin epoksida, baik menggunakan asam organik maupun alkohol menghasilkan epoksi poliol maupun epoksi polieter. Pemotongan cincin epoksida diikuti dengan pemasukan gugus fungsi lainnya dapat menghasilkan bermacam produk oleokimia. Reaksi ini banyak dipakai pada industri cat dan pewarna (Wagner *et al.*, 2001; Xuedong Wu, 2000).

2.8.3.5. Pemotongan oksidatif

Ozon dapat memutuskan ikatan rangkap C=C. Ozonolisis asam lemak tak jenuh berlangsung melalui pembentukan ozonida dan kemudian ditransformasikan ke asam monokarboksilat dan dikarboksilat. Misalnya, asam oleat melalui ozonolisis menggunakan katalis kompleks ruthenium atau rhenium, ditransformasikan menjadi asam azelat, yang merupakan bahan baku diester (Wagner *et al.*, 2001).

2.8.4. Minyak kelapa sawit sebagai minyak-dasar

Minyak nabati dilirik kembali oleh industri pelumas karena berpotensi digunakan sebagai bahan pelumas ramah lingkungan. Di antara minyak nabati, yang jumlah produksinya paling besar adalah minyak kedelai, dan yang kedua adalah minyak sawit, seperti diperlihatkan dalam Tabel 2.13. Namun, pengembangan potensi minyak sawit sebagai pelumas kurang mendapatkan perhatian, jika dibandingkan dengan minyak nabati yang jumlah produksinya lebih kecil, misalnya minyak bunga matahari dan minyak canola. Hal ini disebabkan sebagian besar penelitian pelumas nabati dilakukan oleh negara subtropis dalam rangka memenuhi kebutuhan pelumas daerah subtropis, sehingga minyak sawit yang memiliki titik tuang yang tinggi sering dikesampingkan. Untuk aplikasi daerah subtropis, minyak nabati dapat dipergunakan sebagai pelumas adalah yang mengandung senyawa tak-jenuh tunggal sebesar 90% agar fluiditasnya bagus, dan juga memiliki senyawa tak-jenuh jamak kecil prosentasinya agar memiliki sifat tahan oksidasi (Atanu, 2004).

Tabel 2.13 Berbagai minyak nabati yang besar produksinya (Wilson, 1998).

Minyak nabati	Produksi dunia
Kedelai (<i>soy</i>)	24%
Sawit (<i>palm</i>)	18%
Canola (<i>rapeseed</i>)	12%
Bunga matahari (<i>sunflower</i>)	9%
Kelapa (<i>coconut</i>)	3%

Komposisi senyawa tak-jenuh dalam minyak nabati tropis lebih kecil dibandingkan dengan minyak nabati subtropis, Tabel 2.14. Minyak sawit memiliki kandungan asam oleat (tak-jenuh tunggal) kurang dari 60%, dan kandungan asam lemak jenuhnya cukup besar, sehingga pada suhu rendah fluiditasnya buruk.

Tabel 2.14 Asam lemak dalam beberapa minyak nabati (Wilson, 1998)

Asam lemak	Kernel	Sawit	Kedelai	Canola	Bunga matahari
C8:0	2,5	-	-	-	-
C10:0	7	-	-	-	-
C12:0	49,6	0,3	-	-	0,5
C14:0	14,1	1,1	0,1	0,1	0,2
C16:0	8,8	45,1	11,0	2,8	6,8
C16:1	-	0,1	0,1	0,2	0,1
C18:0	1,3	4,7	4,0	1,3	4,7
C18:1	18,5	38,8	23,4	23,8	18,6
C18:2	0,7	9,4	53,2	14,6	68,2
C18:3	-	0,3	7,8	7,3	0,5
C20:0	-	0,2	0,3	0,7	0,4
C20:1	-	-	-	12,1	-
C22:1	-	-	-	34,8	-
Lainnya	-	-	0,1	2,3	-

Agar minyak sawit dapat dimanfaatkan sebagai pelumas yang mampu memenuhi tuntutan kondisi subtropis beberapa cara yang dapat dilakukan antara lain (Wilson, 1998):

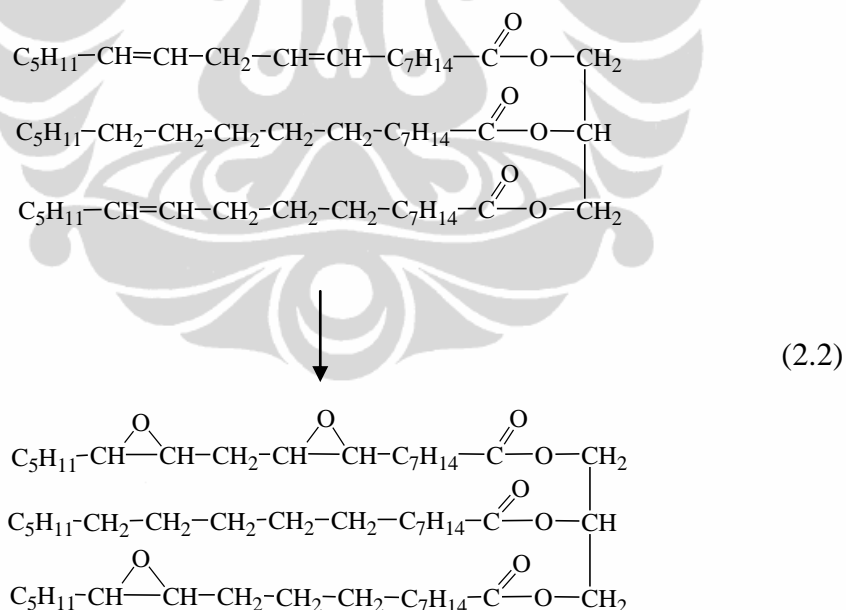
- rekayasa genetik kelapa sawit untuk meningkatkan komposisi asam lemak tak-jenuh tunggal.
- fraksionasi minyak sawit untuk mendapatkan 'olein super', yang memiliki tak-jenuh tunggal dengan komposisi besar.
- melakukan reaksi transesterifikasi dengan poliol menjadi poliester.

Setiap metode untuk memperbaiki kualitas minyak sawit tentu membawa dampak terhadap harga akhir dari produk yang dibuat. Memodifikasi minyak tropis (sawit) agar dapat memenuhi kualifikasi pelumas subtropis adalah tentu lebih memakan biaya, dibandingkan dengan memodifikasi minyak subtropis untuk pelumas subtropis. Oleh karena itu ide yang realistis adalah memanfaatkan

minyak tropis untuk daerah tropis. Dengan cara pandang ini, kelemahan minyak sawit (titik tuang tinggi) tidak menjadi penghalang lagi. Sebaliknya kandungan asam lemak jenuh yang relatif besar tersebut dipandang sebagai faktor positif, yaitu meningkatkan ketahanan oksidasi. Demikian juga jika minyak sawit dimanfaatkan sebagai pelumas semi padat gemuk, maka titik tuang rendah juga tidak menjadi kriteria yang harus dipenuhi. Bagaimanapun juga sifat minyak nabati yang harus mendapatkan perhatian adalah ketahanan oksidasi, karena kelemahan ini merupakan ciri khas semua minyak nabati (Xuedong Wu, 2000; Sukirno *et al.*, 2006).

2.8.4.1. Epoksi trigliserida

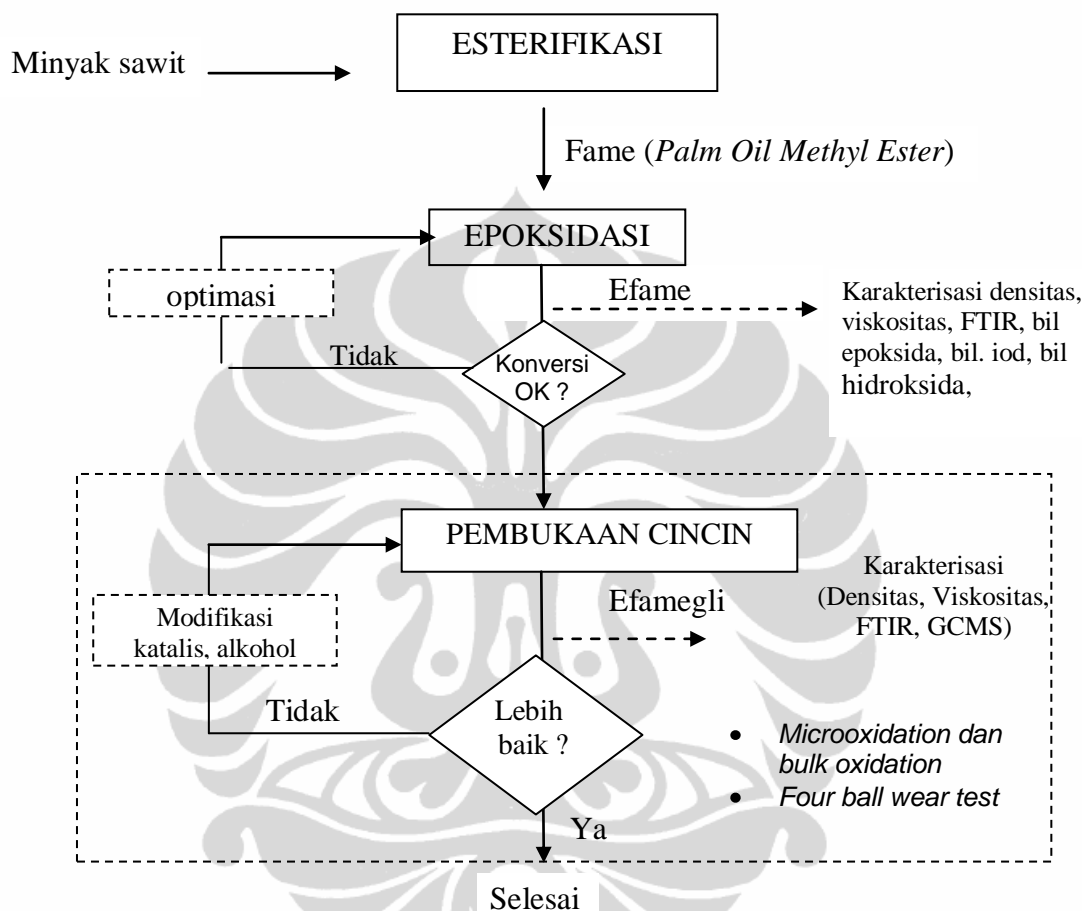
Trigliserida dapat dikurangi kandungan tak-jenuhnya dengan cara yang sangat mudah yaitu melalui reaksi epoksidasi dengan oksidator kuat, misalnya hidrogen peroksida H_2O_2 (Adhvaryu dan Erhan, 2002).



Epoksida olein sawit telah berkurang jumlah ikatan rangkapnya jika dibandingkan dengan olein sawit semula. Walaupun keduanya masih memiliki struktur β -hidrogen, namun secara teoritis epoksida olein sawit memiliki ketahanan oksidasi lebih baik daripada olein sawit.

2.8.4.2. Modifikasi olein sawit menjadi Efamegli

Modifikasi molekul trigliserida untuk menghilangkan struktur β -hidrogen dan ikatan C=C dengan cara sederhana dapat dilakukan melalui 3 tahap proses transesterifikasi-epoksidasi-adisi, seperti diperlihatkan pada Gambar 2.7.



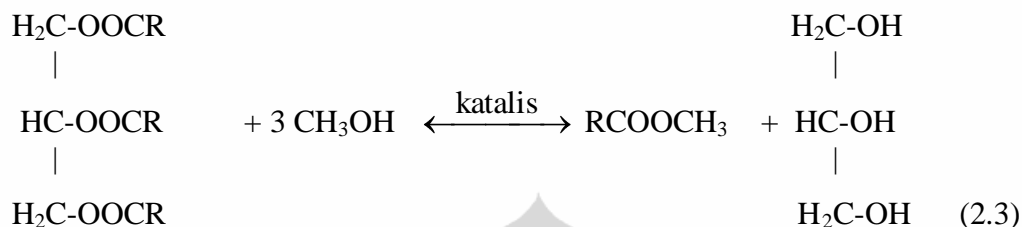
Gambar 2.7 Diagram pembuatan minyak dasar (Sukirno *et al*, 2005-2010).

Melalui proses tersebut olein sawit dikonversi menjadi Efamegli yang memiliki ketahanan oksidasi lebih baik dibandingkan dengan ketahanan oksidasi olein sawit semula (Sukirno *et al*, 2006).

2.8.4.2.1. Transesterifikasi

Transesterifikasi (juga disebut alkoholisis) adalah mereaksikan minyak dengan alkohol untuk membentuk/menghasilkan ester dan gliserol. Ester ini disebut Fame (*Fatty acid methyl ester*). Katalis yang biasanya digunakan untuk meningkatkan laju reaksi adalah basa, asam atau enzim. Transesterifikasi

menggunakan katalis basa jauh lebih cepat dibandingkan dengan katalis asam. Reaksi transesterifikasi ini sama dengan metode pembuatan biodiesel, yaitu menggunakan reaktan metanol (CH_3OH) dan katalis NaOH .

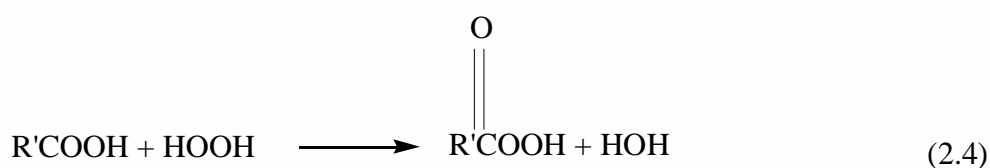


2.8.4.2.2. Epoksidasi Fame

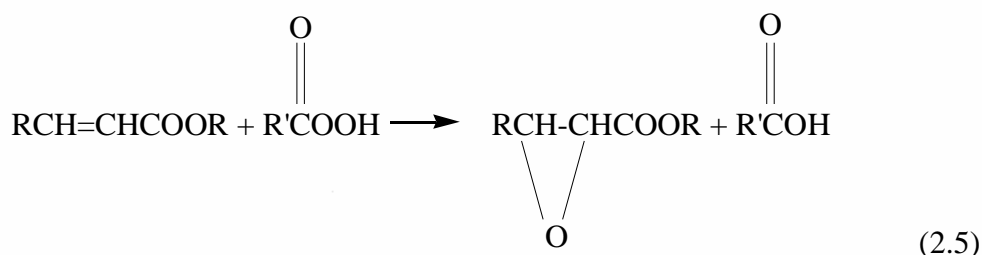
Epoksidasi merupakan salah satu jenis reaksi oksidasi yang terjadi pada alkena. Reaksi tersebut menyerang ikatan ganda karbon pada alkena dan mengubahnya menjadi oksirana/epoksida, yaitu cincin eter beranggota tiga. Epoksida lebih reaktif daripada eter lain karena ukuran cincinnya lebih kecil.

Katalis yang biasanya digunakan adalah katalis asam yaitu asam formiat dan oksidator yang dipakai adalah hidrogen peroksida (H_2O_2) karena H_2O_2 merupakan oksidator yang kuat. Reaksi yang terjadi melalui 2 tahap, yaitu reaksi oksidasi asam menjadi asam peroksida oleh hidrogen peroksida dan kemudian reaksi epoksidasi alkena oleh asam peroksida. Mekanisme reaksi epoksidasi dapat dilihat pada persamaan reaksi (2.4).

Tahap 1 :



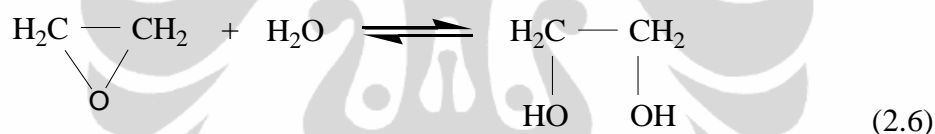
Tahap 2 :



Cincin epoksida, tak dapat memiliki sudut ikatan sp^3 sebesar 109° ; namun 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 tarikan. Polaritas ikatan-ikatan C-O dan tegangan cincin ini mengakibatkan reaktivitas epoksida tinggi, dibandingkan reaktivitas eter biasa.

2.8.4.2.3. Reaksi adisi atau pembukaan cincin

Pembukaan cincin tiga anggota dapat menghasilkan produk yang lebih stabil yang memiliki tingkat energi lebih rendah. Reaksi khas epoksida ialah pembukaan cincin oleh serangan nukleofil. Air dapat menghidrolisis epoksida membentuk diol, seperti persamaan reaksi di bawah.



Tabel 2.15 Perubahan viskositas setelah oksidasi (Sukirno *et.al*, 2005).

Pelumas bio	Viskositas 40 °C [cSt]	Perubahan viskositas [%]	Viskositas 100°C [cSt]	Perubahan viskositas [%]
Minyak Sawit	52,8	38,4	10,6	19,2
Fame	6,1	48,2	2,9	16,0
Efame	8,6	28,6	3,5	15,7
Efame gliserol	37,4	5,6	7,2	2,8
Efame etanol	16,9	75,5	4,3	26,0
Efame butanol	9,4	15,3	3,6	8,9
Efame oktanol	15,9	2,4	4,6	4,5
Efame heksadekanol	22,3	2,3	5,4	2,1
HVI-160S	103,8	7,8	12,3	11,7

Beberapa alkohol, yaitu gliserol, etanol, butanol dll., pernah dicoba diadisikan ke dalam rantai Efame dalam rangka memperoleh pelumas bio yang ketahanan oksidasinya lebih baik (Sukirno *et al.*, 2005-2010). Produk yang dihasilkan memiliki tingkat viskositas dan ketahanan oksidasi seperti diperlihatkan dalam Tabel 2.15.

2.9. Pelumas Ramah Lingkungan

Pelumas ramah lingkungan bersifat kompatibel terhadap lingkungan. Kriteria objektif ukuran yang paling sering digunakan untuk menyatakan suatu pelumas bersifat ramah lingkungan meliputi 2 aspek yaitu toksisitas dan biodegradabilitas

2.9.1. Kriteria ekotoksitas

Pelumas ramah lingkungan harus memenuhi kriteria tidak berpotensi menimbulkan gangguan kesehatan makhluk hidup di air (akuatik) dan tanah. Pengujian ekotoksitas suatu senyawa kimia biasanya dilakukan terhadap spesies standar yang dianggap mewakili berbagai tingkat rantai makanan, yaitu ikan, daphnia, alga dan bakteri. Pengujian ekotoksitas dapat dibagi menjadi 2 kelompok. Pertama adalah pengujian akut untuk mengukur efek racun jangka-pendek dari senyawa konsentrasi tinggi (penentuan tingkat kematian LC50 atau EC50). Kedua adalah pengujian kronik untuk mengukur efek racun jangka-panjang pada konsentrasi tidak mematikan (*sub-lethal*). Klasifikasi terhadap bahan ramah lingkungan biasanya berdasarkan pada pengujian akut. Pengujian kronik biasanya perlu dilakukan jika menyangkut bahan buangan yang volumenya sangat besar (misalnya detergen).

Beberapa pengujian yang digunakan untuk menilai pelumas ramah lingkungan (Marth, 2007; Mang dan Ling; 2007; Willing, 2001) antara lain :

- Toksisitas bakteri menurut DIN 38 412-8, yaitu pengujian untuk menentukan hambatan pembiakan sel (nilai EC10 dan EC50). *Pseudomonas* yang ditemukan dalam air dan tanah digunakan dalam uji ini.

- Pengujian bakteri OECD 209, yaitu pengujian untuk menentukan tingkat toksisitas melalui pengukuran hambatan konsumsi oksigen (nilai EC50).
- Toksisitas alga OECD 201 atau DIN 38 412-9, yaitu pengujian untuk sistem akuatik dengan cara pengukuran pendar klorofil dan penentuan nilai EC10 dan EC50.
- Pengujian Daphnia (*daphnia magna* STRAUS, kutu air, crustacean kecil) menurut DIN 38 412-11 atau OECD guideline 202.
- Toksisitas ikan OECD 203 atau DIN 38 412-15, dilakukan pada ikan Goldorfe (*Leuciscus idus*) untuk mendapatkan nilai LC0, LC50 dan LC100.

Tabel 2.16 Perbandingan toksisitas beberapa pelumas (Willing,1999)

Jenis pelumas	Senyawa	Toksisitas- ikan LC50 [mg/l]	Toksisitas- daphnia EC6 [mg/l]	Toksisitas bakteri EC0 [mg/l]
Ester alam	Glycerol-trioleate	10.000	>>fraksi terlarut	10.000
Ester sintetik	2-Ethylhexlcocoate	10.000	>>fraksi terlarut	10.000
Ester sintetik	Trimethylolpropanetrioleate	5.500	>1000	10.000
Minyak mineral	n-Alkana C11-C21	500	>1000	>1.000

Fraksi pelumas yang terlarut dalam air diukur setelah fraksi tah larut dihilangkan

Pelumas ramah lingkungan biasanya berjenis pelumas ester. Struktur ester olekimia memiliki ciri adanya satu atau lebih gugus ester dan rantai alkil. Disebabkan oleh reaksi bio kimia, asam lemak memiliki rantai alkil linier dengan karbon genap (8 sampai 22). Struktur alkil menentukan sifat fisika/kimia dan sifat ekologi. Hampir semua ester sintetik memiliki kelarutan dalam air relatif kecil (<<1mg/l). Pada pengujian menggunakan organisma standar (ikan, daphnia dan bakteri), ester sintetik bersifat tidak toksik dengan nilai LC50 sebesar 1000-10.000 mg/l, seperti ditunjukkan pada Tabel 2.16. Hal ini disebabkan oleh

kelarutan ester dalam air rendah (Willing,1999). Sedangkan minyak mineral menunjukkan nilai LC50 sebesar 1000 mg/l, artinya ekotoksitasnya lebih besar.

2.9.2. Biodegradabilitas

Jika suatu materi dibuang ke lingkungan nasibnya akan ditentukan oleh berbagai kemungkinan proses fisika kimia dan interaksinya dengan makhluk hidup. Senyawa karbon yang paling stabil adalah CO₂ dan semua senyawa organik yang lebih tereduksi bersifat lebih tidak stabil (secara termodinamika). Senyawa tersebut akan diserang oleh enzim mikroba karena memiliki kesamaan struktur dengan materi alami tersebut.

Biodegradabilitas menunjukkan tingkat kerentanan suatu materi terhadap penguraian biokimia oleh kegiatan mikroorganisme. Tahap penguraian awal (hilangnya molekul asal) disebut degradasi primer. Untuk buangan yang jumlahnya banyak seperti senyawa deterjen, tingkat degradasi primer penting untuk diukur. Namun secara umum yang lebih penting adalah penentuan *degradation total* dari bahan menjadi CO₂ dan H₂O (dan pada waktu yang sama pembentukan bio massa).

Tabel 2.17 Perbandingan biodegradabilitas beberapa pelumas (Willing,1999)

Jenis pelumas	Senyawa	Aerobic biodegradability (%)	Anaerobic biodegradability (%)
Ester alam	Glycerol-trioleate	100	85*
Ester sintetik	2-Ethylhexlcocoate	95	77*
Ester sintetik	Trimethylolpropanetrioleate	85	75*
Minyak mineral	n-Alkana C11-C21	23-63**	Tak terdegradasi

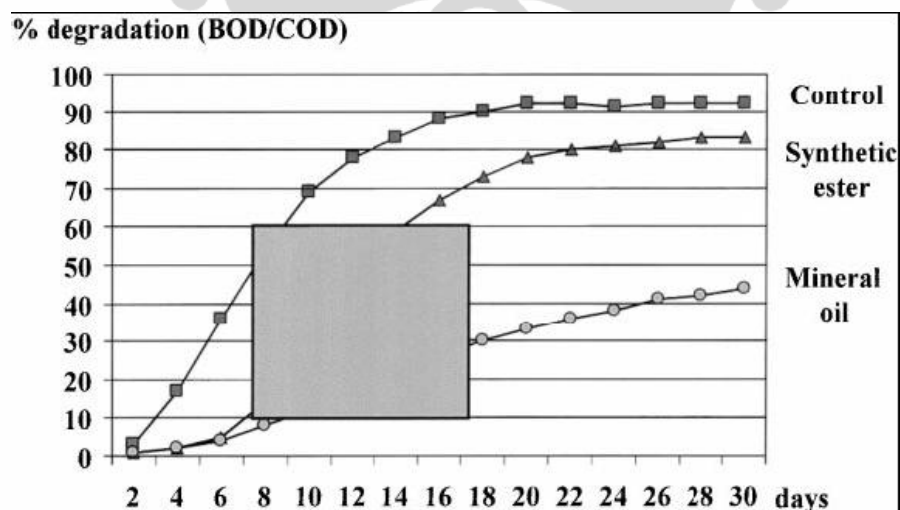
*pembentukan CH₄ + CO₂ setelah 42 hari dalam pengujian ECETOC.

**10 hari pengujian

Pengujian biodegradabilitas yang diadopsi oleh banyak negara adalah metoda OECD 301-B Modified Sturm (Mang dan Ling 2007). Pengujian ini dimasukkan

dalam ASTM D-5864-00 sebagai pengujian standar untuk menentukan biodegradasi pelumas secara aerobik (dipublikasikan pertama kali tahun 1995). Metode ini berisi tentang penentuan tingkat biodegradasi akuatik aerobik dari pelumas oleh inokulum bakteri pada kondisi laboratorium. Metode ini dimaksudkan untuk mengatasi kesulitan yang berkaitan dengan pengujian degradasi materi yang tidak larut dalam air seperti pelumas. Materi ramah lingkungan pembanding biasanya diuji secara simultan dengan sampel. Untuk materi yang larut dalam air pembandingnya adalah sodium benzoat atau aniline, sedangkan untuk materi yang tidak larut dalam air materi pembandingnya adalah minyak canola. Pengujian berlangsung selama 28 hari atau sampai pelepasan CO₂ telah menurun (Marth, 2007).

Dalam pengujian biodegradabilitas dengan menggunakan 301 A-F OECD atau test yang setara, ester oleokimia menunjukkan laju degradasi yang tinggi melebihi angka batas lulus (60% CO₂ resp. BOD/COR atau 70% DOC), seperti diperlihatkan pada Tabel 2.17. Walaupun kelarutannya kecil, ester memiliki biodegradabilitas besar. Hasil ini menunjukkan bahwa biodegradabilitas ditentukan terutama oleh struktur kimia, bukan oleh kelarutan dalam air. Pelumas ester mencapai 60% degradasi (BOD/COD) dalam waktu 10 hari seperti diperlihatkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Biodegradabilitas pelumas ester (Willing,1999)

2.9.3. Pelumas *foodgrade*

Pelumas *foodgrade* adalah pelumas yang direkomendasikan aman digunakan untuk pelumasan peralatan pada industri makanan dan obat-obatan. Pelumas *foodgrade* selain harus memiliki sifat pelumasan yang baik juga harus memenuhi standar kesehatan dan keamanan, seperti tidak beracun, tidak berasa, dan tidak berbau. Oleh karena itu pelumas ini mesti diformulasi dengan bahan-bahan (minyak-dasar, pengental dan aditif) yang berkualitas *foodgrade* pula sesuai dengan rekomendasi FDA (*Food and Drug Association*). Beberapa syarat pelumas yang dapat menjadi minyak dasar pelumas *foodgrade* adalah :

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

Pelumas *foodgrade* diklasifikasikan sebagai berikut (Marth, 2007):

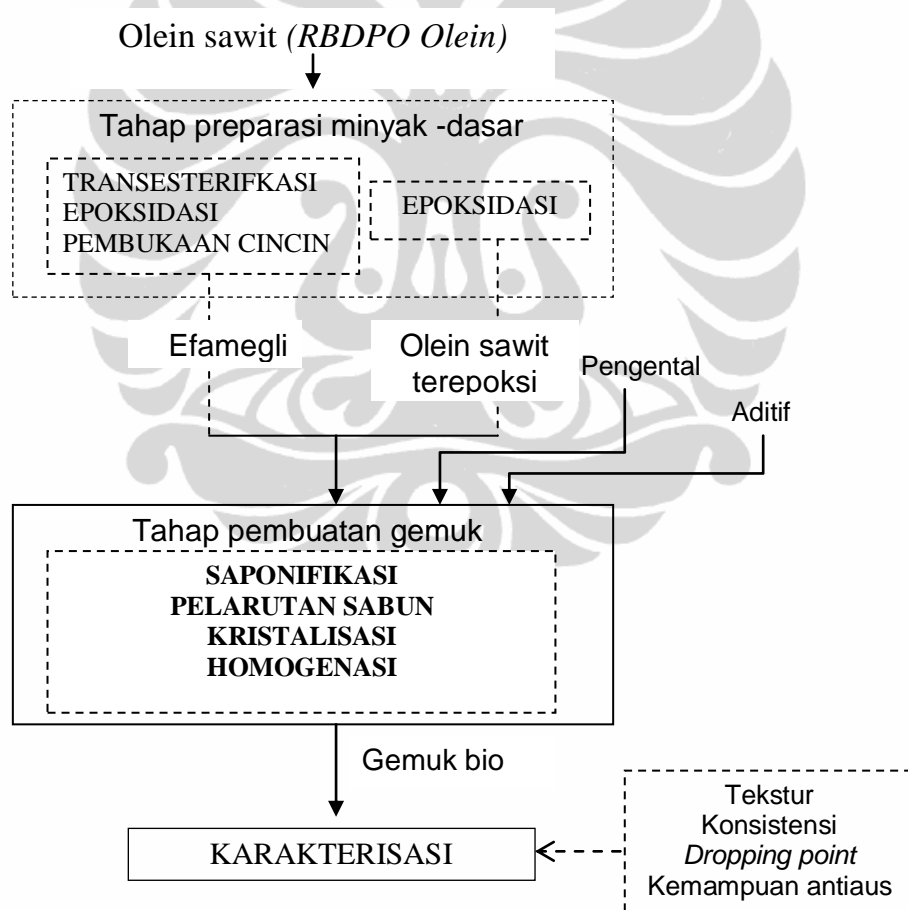
- *H-1 Lubricants* : digunakan pada keadaan dimana kontak dengan produk makanan sangat mungkin terjadi.
- *H-2 Lubricants*: digunakan pada peralatan operasi yang vital dalam pabrik manufaktur, tetapi tidak akan terjadi kontak dengan produk makanan.
- *H-3 Soluble Oils*: biasanya digunakan pada alat-alat seperti *hook*, *trolley*, dan sejenisnya untuk membersihkan dan mencegah karat
- *3-H Lubricants*: digunakan pada keadaan kontak yang sangat sering dengan makanan. Tidak seperti *H-1 Lubricants*, *3-H Lubricants* ini dapat digunakan sebagai aditif makanan.

Minyak dasar yang digunakan untuk formulasi pelumas *foodgrade* dapat berasal minyak mineral (*white oil*), pelumas sintetis (ester) dan pelumas bio.

BAB III

METODE PENELITIAN

Gambar 3.1 di bawah, memperlihatkan diagram alir penelitian studi pembuatan gemuk bio menggunakan minyak-dasar yang berasal dari minyak sawit termodifikasi. Mula-mula olein sawit (*RBDPO olein*) atau minyak goreng dikonversikan menjadi pelumas bio (Efamegli dan Olein terepoksi), kemudian baru dilakukan pembuatan gemuk bio menggunakan pelumas bio tersebut sebagai minyak-dasar, dan gemuk bio yang diperoleh dikarakterisasi dengan beberapa pengujian.



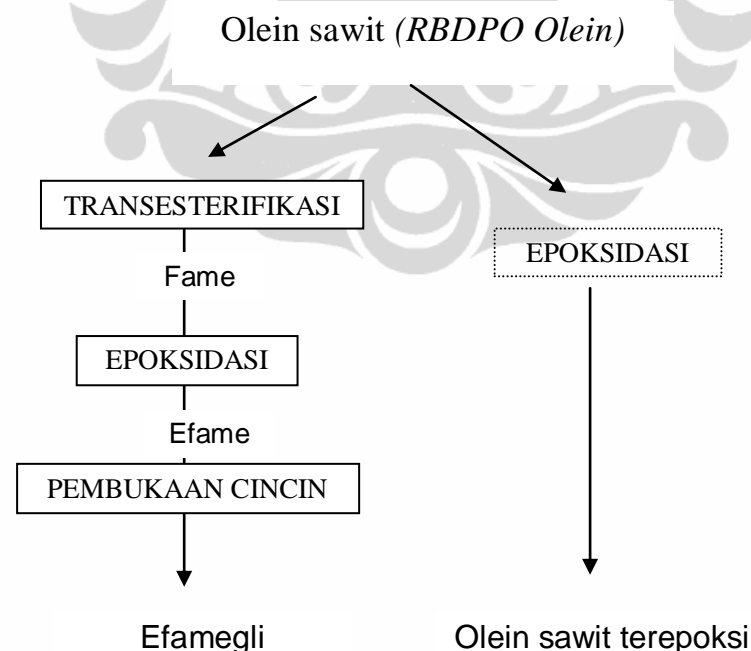
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.1. Preparasi Minyak Dasar

Pada tahap ini, olein sawit ditransformasikan menjadi pelumas bio, yang akan digunakan sebagai minyak-dasar untuk formulasi gemuk bio.

3.1.1 Skema proses

Ada dua skema proses yang dilakukan terhadap olein sawit, diperlihatkan dalam Gambar 3.2. Skema proses pertama dimaksudkan untuk mendapatkan pelumas bio yang memiliki ketahanan oksidasi lebih baik. Olein sawit atau RBDPO olein (*Refined Bleach Deodorized Palm Oil*) dikenakan 3 tahap proses transesterifikasi-epoksidasi-adisi, sehingga secara berurutan olein sawit berubah menjadi Fame (*Fatty Acid Methyl Ester*) bersama hilangnya β -hidrogen, kemudian menjadi Efame (*Epoxidized Fatty Acid Methyl Ester*) bersama hilangnya ikatan rangkap C=C, kemudian menjadi Efamegli atau dalam penelitian ini disebut *modified RBDPO*. Efamegli adalah senyawa ester jenuh yang memiliki hidroksida.



Gambar 3.2 Diagram pembuatan minyak dasar bio

Skema kedua adalah 1 tahap proses epoksidasi, untuk memperoleh minyak dasar yang cukup kental dan memiliki gugus epoksida yang lebih aktif. Melalui epoksidasi olein sawit menjadi Olein terepoksidasi, yang secara teoritis juga memiliki ketahanan oksidasi sedikit lebih baik dibandingkan Olein sawit. Olein terepoksi telah berkurang jumlah ikatan rangkapnya, namun masih memiliki β -hidrogennya pada rantai gliserolnya.

Kedua pelumas bio tersebut, Efaamegli dan Olein terepoksi, baik sendiri maupun sebagai campuran, akan dipergunakan sebagai minyak-dasar untuk pembuatan gemuk bio.

3.1.2. Bahan, peralatan dan prosedur

Bahan utama yang digunakan adalah olein sawit atau *RBDPO olein*, yang memiliki komposisi asam lemak dalam persen : C12:0 (laurat) = 0.2%, C14:0 (miristat) = 1.1%, C16:0 (palmitat) = 44.0%, C18:0 (stearat) = 4.5%, C18:1 (oleat) = 39.2%, C18:2 (linoleat) = 10.1%,



Gambar 3.3. Reaktor untuk preparasi minyak dasar

Alkohol yang digunakan dalam proses transesterifikasi adalah metanol dan katalisnya adalah natrium hidroksida. Untuk proses epoksidasi digunakan hidrogen peroksida dan katalis asam formiat. Untuk proses pembukaan cincin atau adisi digunakan gliserol dan katalis padat H-zeolit.

Peralatan yang digunakan untuk melaksanakan proses transesterifikasi-epoksidasi-adisi adalah tangki berpengaduk dari bahan stainless steel berkapasitas 10 liter, yang dilengkapi dengan pengaduk, pemanas koil, jaket pendingin dengan aliran air. Peralatan juga dilengkapi dengan panel pengontrol untuk pengaturan suhu dan kecepatan pengaduk, seperti diperlihatkan pada Gambar 3.3.

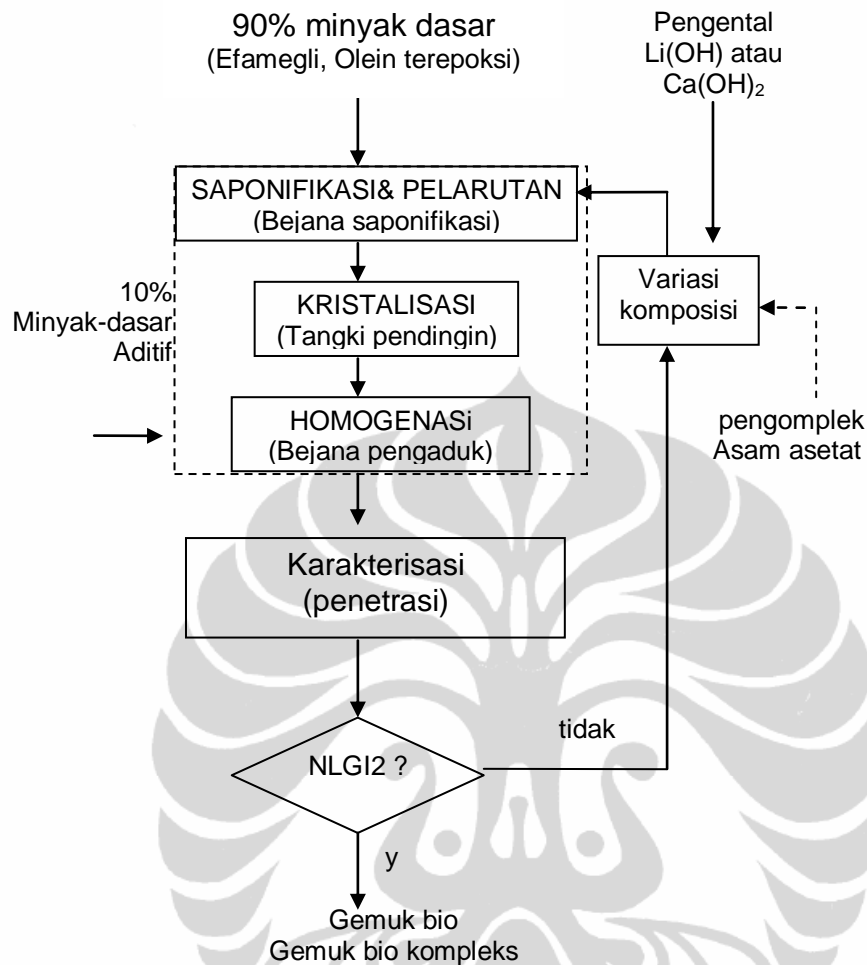
Preparasi E famegli dari olein sawit mengikuti cara pembuatan yang dilakukan pada penelitian sebelumnya (Sukirno *et al.*, 2005). Cara pembuatannya mengikuti prosedur transesterifikasi, epoksidasi dan pembukaan cincin yang diberikan pada bagian Lampiran L.1.

3.2 Pembuatan Gemuk Bio

Pembuatan gemuk adalah proses mendispersikan pengental padat, biasanya sabun, kedalam minyak-dasar melalui urutan proses tertentu pada kondisi suhu, tekanan, waktu yang tepat sehingga dihasilkan gemuk yang berkualitas.

3.2.1 Skema proses

Proses pembuatan gemuk bio dilakukan melalui 4 tahapan proses, yaitu saponifikasi, pelarutan sabun, kristalisasi dan homogenasi (Jones, 1968). Skema proses diperlihatkan pada diagram alir Gambar 3.4. Melalui proses ini, minyak-dasar cair dikonversikan menjadi pelumas semi padat atau gemuk sesuai dengan tingkat kekerasan yang dikehendaki dengan cara mengatur komposisi pengental. Baik jumlah maupun jenis pengental menentukan tingkat kekerasan pelumas semi padat yang dihasilkan. Untuk menghasilkan tingkat kekerasan gemuk multiguna NLGI2 (untuk aplikasi bantalan peluru), komposisi pengental sabun logam 12-hidroksistearat adalah sekitar 15%.



Gambar 3.4 Diagram alir pembuatan gemuk

3.2.2. Bahan, peralatan dan prosedur

Minyak-dasar yang digunakan untuk pembuatan gemuk bio adalah Efamegli dan Olein terepoksida, yang diperoleh dengan cara seperti yang telah dibahas pada 3.1.1. Pelumas bio tersebut memiliki banyak gugus polar. Pada percobaan ini digunakan juga minyak mineral HVI-160S, sebagai minyak-dasar pembanding. Pengental yang digunakan adalah sabun litium dan sabun kalsium. Bahan yang digunakan untuk menghasilkan sabun-sabun tersebut adalah asam lemak 12-hidroksi stearat (t.d. 77.5°C), litium hidroksida $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 98% dan kalsium hidroksida $\text{Ca(OH)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Reaktor saponifikasi yang digunakan dalam percobaan ini tersedia 2 ukuran, yaitu *autoclave* kapasitas 1 liter dan bejana saponifikasi kapasitas 7 kilogram. untuk pembuatan gemuk skala pilot, seperti diperlihatkan fotonya pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5 Foto peralatan pembuatan gemuk bio

Bejana saponifikasi dilengkapi dengan pengaduk, pemanas, indikator tekanan, indikator suhu, dan panel pengontrol untuk mengatur suhu dan putaran pengadukan. Gambar 3.5 juga memperlihatkan bejana pendingin untuk proses kristalisasi gemuk, dan dua jenis alat yang digunakan untuk homogenisasi gemuk yaitu penggiling dan bejana pengaduk (*mixer*). Penggiling memiliki 2 silinder berdekatan dengan celah sempit yang digunakan untuk menghaluskan gemuk. Pada skala industri, penggilingan dilakukan berulang-ulang menggunakan penggiling yang berurutan dengan celah yang semakin sempit. Bejana pengaduk

dilengkapi dengan pengaduk jenis turbin sebanyak 2 buah dipasang berdekatan, menyerupai *mixer*.

Langkah langkah pembuatan gemuk bio secara umum dapat dilakukan dengan mengikuti prosedur sebagai berikut :

1. Setelah memilih pengental dan minyak-dasar yang akan digunakan untuk pembuatan gemuk bio, tentukan jumlah gemuk yang akan buat sebagai basis dan komposisi minyak dasar, kemudian hitung jumlah minyak dasar, asam lemak dan logam hidroksida yang dibutuhkan.
2. Larutkan asam lemak dan logam hidroksida dalam 90% minyak dasar
3. Panaskan bahan-bahan tersebut untuk melaksanakan reaksi saponifikasi
4. Panaskan ke suhu lebih tinggi untuk pelarutan sabun yang dihasilkan.
5. Dinginkan campuran untuk kristalisasi kembali gemuk.
6. Lakukan homogenisasi untuk memperoleh gemuk yang homogen dan stabil, agar minyak-dasar tidak mudah terpisah dari sabun.

3.2.3. Gemuk bio dengan pengental sabun litium

Siapkan minyak dasar dari Efacegli dan Olein terepoksi. Mula-mula campuran asam 12-hidroksistearat (1:1,10 terhadap litium hidroksida) dan minyak-dasar (sekitar 90% dari total) diaduk merata dalam reaktor saponifikasi dan dipanaskan sampai suhu 90°C. Kemudian litium hidroksida ditambahkan secara perlahan lahan. Kemudian suhu dinaikan ke suhu 165°C untuk reaksi saponifikasi dan dijaga tetap selama 1 jam, sambil terus diaduk. Pemanasan kemudian dilanjutkan sampai ke suhu 200°C, dijaga tetap selama 15 menit untuk melarutkan seluruh sabun. Kemudian campuran didinginkan segera ke suhu 120°C untuk kristalisasi kembali sabun yang terbentuk, kemudian diteruskan pendinginan sampai suhu 50°C. Langkah terakhir adalah melakukan homogenisasi gemuk bio dengan pengadukan menggunakan bejana pengaduk atau *mixer*. Lakukan pengadukan pada putaran 3000 rpm selama 1 jam untuk mendapatkan gemuk yang homogen, elastis dan stabil secara mekanik. Pada tahap pengadukan juga tambahkan minyak-dasar sisanya, sejumlah 10% dari total, dan aditif jika diperlukan. Cara yang sama diulang untuk komposisi sabun litium yang berbeda.

3.2.4 Gemuk bio dengan pengental sabun kalsium

Untuk pembuatan gemuk bio dengan pengental sabun kalsium, langkah yang dilakukan secara umum tidak berbeda, sampai tahap pemanasan awal asam 12-hidroksistearat dan logam hidroksida. Kemudian suhu dinaikan sampai suhu 125°C dan dijaga selama 1 jam untuk saponifikasi. Kemudian suhu dinaikkan lagi ke suhu 160°C untuk pelarutan sabun. Selanjutnya dilakukan kristalisasi dan homogenasi dengan cara yang sama seperti pada pembuatan sabun litium.

3.3 Pembuatan gemuk bio kompleks

Penggunaan agen pengkompleks dimaksudkan untuk mendapatkan gemuk bio yang memiliki *dropping point* yang lebih tinggi.

3.3.1 Skema proses

Pembuatan gemuk kompleks hampir sama dengan prosedur pembuatan gemuk tunggal, seperti ditunjukkan dalam Gambar 3.4. Disini pengental yang digunakan seakan akan terdiri dari 2 jenis sabun yaitu sabun utama Ca-12-hidroksistearat dan agen pengkompleks Ca-asetat.

3.3.2 Bahan, peralatan dan prosedur.

Bahan yang digunakan untuk membentuk agen pengomplek adalah asam asetat. Asam asetat ini akan bereaksi dengan kalsium hidroksida membentuk sabun Ca-asetat. Oleh karena itu jumlah kalsium hidroksida yang dibutuhkan harus diperhatikan dalam perhitungan komposisi.

3.4 Desain Percobaan

Dengan desain percobaan di bawah ini dimaksudkan untuk pertanyaan tentang apakah minyak sawit termodifikasi dapat digunakan sebagai minyak-dasar yang dapat memberikan gemuk yang berkualitas, apakah pengental yang yang tersedia murah dan mudah dapat menghasilkan gemuk bio yang berkualitas.

3.4.1 Performa minyak sawit termodifikasi digunakan sebagai minyak-dasar gemuk.

Rancangan percobaan ini terutama dimaksudkan untuk mengetahui kemampuan minyak sawit termodifikasi apabila digunakan sebagai minyak dasar gemuk, dibandingkan dengan minyak dasar. Pada percobaan ini digunakan pengental sabun litium 12-hidroksistearat pada komposisi 15%. Pada komposisi ini biasanya dihasilkan pada tingkat kekentalan gemuk multiguna NLGI2 (Ullmann dan Grasshoff, 1975; Wiggins, 1997; Sukirno dan Ludi, 2007). Litium 12-hidroksistearat adalah jenis sabun yang, paling banyak digunakan untuk pembuatan gemuk komersil, karena dapat memberikan tekstur lembut elastik dan *dropping point* cukup tinggi

Sebagai minyak-dasar disediakan pelumas bio 1 (campuran Efamegli dan olein terepoksi) dan pelumas bio 1 (Efamegli). Kemudian masing masing dicampur dengan minyak mineral HVI. Komposisi pelumas bio sebagai divariasikan 0%, 20%, 40%, 80%, 100%, sedangkan komposisi pengental dijaga tetap.

3.4.2 Gemuk bio kalsium untuk gemuk *foodgrade*

Pengental kedua yang akan dicoba untuk membuat sabun Ca-12-hidroksi stearat. Sabun ini dipilih karena murah, mudah didapatkan dan bersifat tidak beracun (Konzman,2000). Sabun dapat digunakan untuk formulasi gemuk *foodgrade* yang dapat digunakan untuk industri makanan dan farmasi (Mang T dan Ling, 2007).

Pada percobaan ini digunakan 2 minyak dasar yaitu pelumas bio 1 (campuran Efamegli + Olein terepoksi) dan pelumas bio 1 (Olein terepoksi). Jumlah pengental yang digunakan divariasikan disekitar 15% (10%. 15% dan 20%), yaitu komposisi yang biasa digunakan untuk menghasilkan tingkat kekerasan gemuk multiguna NLGI2 (Wiggins, 1997; Sukirno dan Ludi, 2007).

3.4.3. Gemuk bio dengan pengental kalsium kompleks.

Salah satu target dalam studi ini adalah memperoleh produk gemuk bio *foodgrade* yang dapat dioperasikan pada suhu cukup tinggi pada industri makanan (peralatan di pabrik keju beroperasi di atas suhu 200°C). Pada percobaan ini gemuk bio kalsium akan ditingkatkan *dropping point* nya dengan

menggunakan agen pengomplek (Mang T dan Ling, 2007), yang pada percobaan ini dipilih Ca-asetat yang mudah diperoleh dan murah.

Pada percobaan ini jumlah pengental (Ca-12-hidroksistearat dan Ca-asetat) ditetapkan 15%, dengan perbandingan mol antara Ca-asetat terhadap Ca-12-hidroksistearat divariasikan dari 0 sampai 6. Semakin besar rasio berarti Ca-asetat bertambah dan Ca-12-hidroksistearat berkurang, jumlah total berat keduanya sama. Contoh perhitungan komposisi diberikan pada Lampiran L.1.3.

3.5. Pengujian gemuk bio

Gemuk bio yang diperoleh kemudian dikarakterisasi, terutama parameter mutu seperti konsistensi, *dropping point* dan kemampuan antiaus. Metode, alat dan prosedur pengujian-pengujian tersebut diberikan dalam Lampiran L2.

Pengukuran konsistensi gemuk dilakukan dengan cara menjatuhkan kerucut di atas gemuk bio yang ada didalam cup dan sudah diaduk-aduk lebih dulu, dan mengukur penetrasi kerucut ke dalam gemuk bio tersebut (ASTM D-217). Gemuk yang diinginkan adalah pada tingkat konsistensi NLGI2 atau yang memiliki kedalaman penetrasi (265-295)x0,1 mm.

Pengukuran *dropping point* dilakukan dengan cara memanaskan sejumlah kecil gemuk bio dalam cup berlubang, mengamati suhu pada saat gemuk mulai menetes (ASTM D-566). *Dropping point* ini digunakan untuk menentukan suhu maksimum gemuk dapat dioperasikan. Suhu operasi maksimum biasanya diambil 50°C bawah *dropping point* untuk menjamin 'surplus' dalam keadaan semi padat.

Pengujian unjuk kerja pelumasan gemuk dilakukan dengan cara mengukur jumlah keausan dari spesimen akibat gesekan antar permukaan. Metode yang digunakan adalah *four-ball wear test* (ASTM D-4172 untuk pelumas cair dan ASTM D-2266 untuk gemuk) yang menggunakan spesimen 4 bola baja 8,73 mm, dimana 1 bola digesekan diatas 3 bola diam lainnya, dioperasikan pada kondisi pelumasan batas, yaitu pada putaran 146 rpm, kecepatan tangensial 0,2 m/s, beban 30 kg atau 3,34 GPa *maximum hertzian pressure*, lama uji 1-2 jam. Keausan diukur dengan cara menimbang 4 bola sebelum dan setelah uji, kemudian menghitung selisihnya. Jika jumlah keausan

sedikit artinya gemuk bio mampu berfungsi melumasi, mencegah kontak, mengurangi gesekan dan melindungi permukaan dari keausan.

Metode *gear wear test* dimaksudkan untuk mengukur kemampuan antiaus dari gemuk bio pada pelumasan roda gerigi. Pada uji ini, sepasang roda gerigi diputar pada kecepatan 25 putaran/detik dengan beban sebesar 10 kg dan waktu pengujian 10 jam. Setelah pengujian, gemuk sampel tersebut dikumpulkan dan jumlah keausannya diukur dengan metode AAS.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Studi tentang pembuatan gemuk bio berbasis minyak sawit ini berhasil mewujudkan suatu produk gemuk bio NLGI2 untuk pelumasan bantalan peluru, penjelasan tentang karakter pelumasannya serta metode pembuatannya.

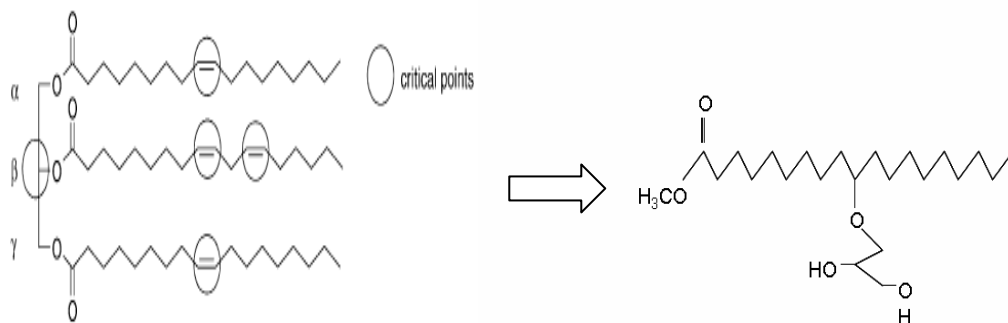
Hasil yang dilaporkan meliputi :

- minyak dasar yang dipreparasi dari olein sawit;
- gemuk bio yang menggunakan sabun litium;
- gemuk bio yang menggunakan sabun kalsium;
- gemuk bio yang menggunakan sabun kalsium kompleks.

Pembahasan terutama ditekankan untuk memberikan penjelasan tentang pengaruh dari faktor-faktor seperti minyak dasar, pengental dan agen pengomplek terhadap konsistensi, *dropping point*, performa gemuk bio.

4.1. Minyak Dasar Hasil Preparasi

Melalui proses esterifikasi-epoksidasi-adisi, olein sawit atau *Olein sawit* dikonversikan menjadi Efamegli dengan perubahan struktur kimia seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Struktur kimia trigliserida dan Efamegli.

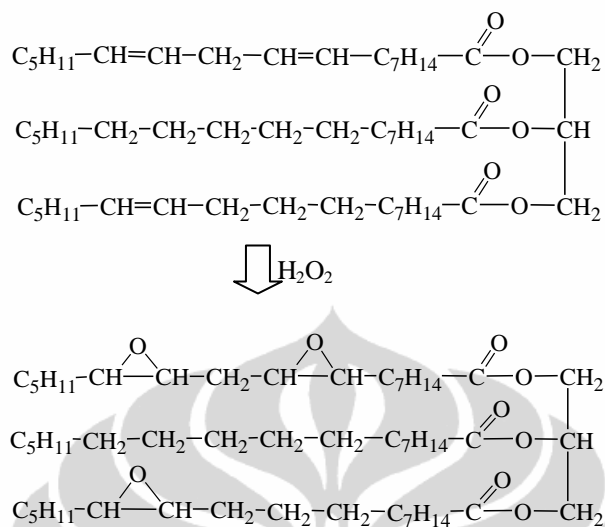
Efamegli adalah ester sawit yang telah diadisi senyawa gliserol. Penempelan gliserol terjadi pada karbon ikatan rangkap. Berkurangnya jumlah ikatan rangkap C=C tersebut menjadikan Efamegli memiliki ketahanan oksidasi lebih baik dibandingkan dengan olein sawit semula. Pada Tabel 4.1 diperlihatkan hasil uji oksidasi terhadap Efamegli dengan metode *bulk oxidation* (yaitu suhu 150°C, atmosfer oksigen, katalis tembaga, waktu uji 1jam). Hasil pengukuran viskositas menunjukkan bahwa Efamegli mengalami kenaikan viskositas lebih kecil dibandingkan dengan olein sawit. Uji oksidasi juga dilakukan dengan metoda *micro-oxidation*, yaitu sejumlah kecil sampel dioksidasi di atas permukaan permukaan besi pada suhu 150°C selama 1 jam sehingga membentuk deposit. Hasil pengukuran jumlah deposit menunjukkan bahwa Efamegli membentuk lebih kecil deposit dibandingkan dengan olein sawit (Sukirno *et. al.*, 2004). Efamegli memiliki gugus polar ester –COOC- dan hidroksi –OH seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.8.

Tabel 4.1. Properti fisika/kimia terpilih dari minyak dasar

Karakteristik	Metoda	Efamegli	Olein sawit	HVI 160S
Penampilan warna		kuning pucat	kuning pucat	coklat muda
Berat jenis [-]	ASTM D-1289	0,91	0,85	0,8
Viskositas @40°C [cSt]	ASTM D-445	35	38,9	96
Viskositas @100°C [cSt]	ASTM D-446	6,9	8--9	11
Indek viskositas [-]	ASTM D-2270	>100	>100	100
Titik tuang [°C]	ASTM D-97	0-5	15	-9
Ketahanan oksidasi				
Kenaikan viskositas @40°C [%]	<i>Bulk oxidation</i>	5,6	21,5	7,8
Jumlah deposit [g]	<i>Micro oxidation</i>	0,0199	0,0497	0,0329

Melalui proses satu tahap epoksidasi, Olein sawit dikonversikan menjadi Olein terepoksi dengan perubahan struktur seperti diperlihatkan Gambar 4.2. Olein terepoksi ini jumlah ikatan rangkapnya telah berkurang, digantikan dengan cincin epoksida -COC- atau gugus oksirana. Gugus epoksida adalah eter siklis dengan 3 anggota yang memiliki sudut ikatan 60 derajat dan berciri tegang,

sehingga bersifat reaktif terhadap serangan elektrofil maupun nukleofil (Xuedong Wu, 2000; Hong-Sik dan Erhan, 2006).



Gambar 4.2 Struktur kimia Olein terepoksi

Olein terepoksi ini memiliki warna sedikit pucat, namun kekentalannya telah meningkat jika dibandingkan dengan olein sawit yang belum dimodifikasi. Pengukuran kekentalan dengan viscometer kapiler memberikan nilai viskositas kinematik 55 cSt @ 40 °C.

Baik Efamegli maupun olein terepoksi adalah senyawa ester. Oleh karena itu keduanya dianggap masih memiliki sifat ramah lingkungan seperti olein sawit (Willing, 2001). Dengan demikian keduanya memiliki ekotoksisitas dan biodegradabilitas yang tidak jauh berbeda dengan olein sawit.

4.2. Performa Pelumas Bio sebagai Minyak-dasar Gemuk Litium

Hal pertama yang ingin ketahui adalah kemampuan minyak sawit termodifikasi apabila digunakan sebagai minyak-dasar gemuk, jika dibandingkan dengan dibandingkan dengan performa minyak mineral.

Pada percobaan ini digunakan pengental sabun litium 12-hidroksistearat pada komposisi 15%. Pada komposisi ini biasanya dihasilkan pada tingkat kekentalan gemuk multiguna NLGI2 (Ullmann dan Grasshoff, 1975; Wiggins, 1997; Sukirno dan Ludi, 2007). Litium 12-hidroksistearat adalah jenis sabun

yang, paling banyak digunakan untuk pembuatan gemuk komersil, karena dapat memberikan tekstur lembut elastik dan *dropping point* cukup tinggi. Sedangkan untuk minyak-dasar disediakan 2 pelumas bio yaitu : pelumas bio 1 (campuran 80% Efamegli dan 20% olein terepoksi) dan pelumas bio 1 (100% Efamegli). Tujuan pencampuran Olein terepoksidasi dengan Efamegli adalah untuk meningkatkan kekentalan Efamegli dan untuk mengetahui pengaruh gugus epoksida terhadap gemuk bio yang diperoleh. Kemudian masing masing dicampur dengan minyak mineral HVI-160S untuk mengetahui pengaruh komposisi minyak-dasar pelumas bio terhadap performa gemuk bio. Variasi komposisi pelumas bio adalah 0%, 20%, 40%, 80%, 100%.

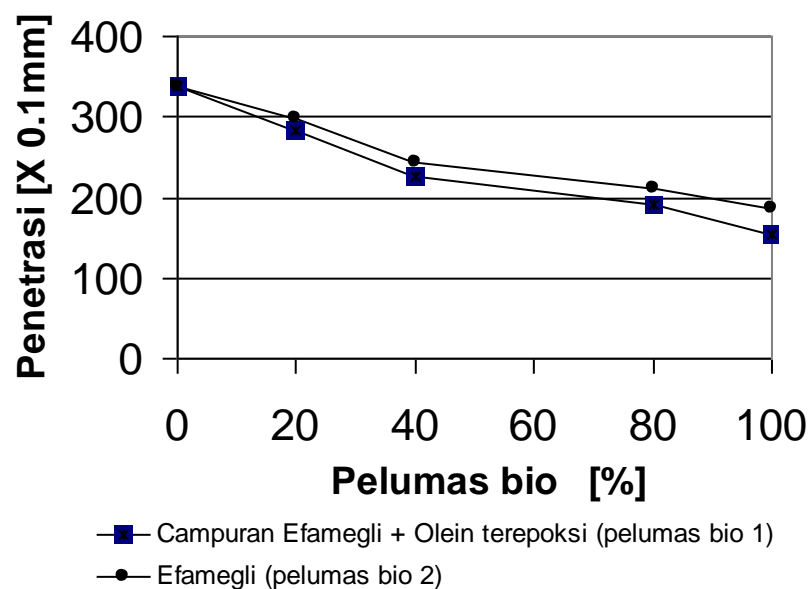
4.2.1 Penampilan visual dan konsistensi gemuk sawit litium

Gambar 4.3 menunjukkan gemuk litium sawit yang ambil gambarnya dengan menggunakan kamera biasa. Gemuk litium berwarna coklat krem dan secara visual kelihatan memiliki tekstur halus berserat. Gemuk litium ini juga memiliki kelengketan (*tackiness*) cukup bagus, yaitu dapat menempel pada permukaan yang dilumasi tidak terlempar oleh gaya sentrifugal saat pengujian gemuk bio dengan *4-ball machine*.



Gambar 4.3 Penampilan gemuk bio sawit litium.

Gambar 4.4 menunjukkan hasil pengukuran konsistensi gemuk litium sawit tersebut. Kurva atas menunjukkan konsistensi gemuk litium yang dibuat menggunakan minyak-dasar pelumas bio 2 (Efamegli). Kurva bawah menunjukkan konsistensi gemuk litium yang dibuat menggunakan minyak-dasar pelumas bio 1 (campuran 80% Efamegli + 20% Olein terepoksi). Pada komposisi 100%, pelumas bio 1 menghasilkan gemuk litium dengan penetrasi 150x0,1mm, sedangkan pelumas bio 2 menghasilkan gemuk litium dengan penetrasi 200x0,1mm. Pada komposisi ini, kedua gemuk tersebut memiliki penetrasi lebih rendah dari gemuk multiguna NLGI2 (265-295x0,1mm) atau dengan kata lain memiliki tingkat kekerasan lebih tinggi. Jika komposisi pelumas bio diturunkan (menjadi 80%, 40%, 20% (dengan mencampurkan pelumas mineral HVI 160S), maka gemuk litium yang dihasilkan memiliki penetrasi makin besar alias makin lebih lembek. Pada komposisi 0% (atau 100% HVI-160S), gemuk mineral yang dihasilkan memiliki penetrasi 340x0,1mm. Gemuk mineral ini lebih lembek dari tingkat kekerasan gemuk multiguna NLGI2.



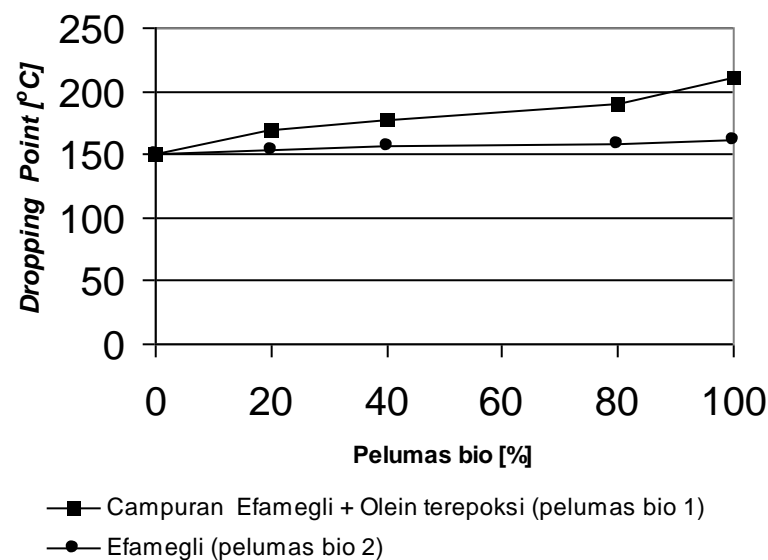
Gambar 4.4 Penetrasi gemuk sawit litium pada variasi komposisi pelumas bio.

Secara keseluruhan kurva ini menunjukkan bahwa pada gemuk litium yang menggunakan minyak-dasar pelumas bio memiliki tingkat konsistensi lebih

tinggi dibandingkan dengan gemuk litium yang menggunakan minyak-dasar minyak mineral, pada komposisi pengental 15% sabun litium. Dengan kata lain, untuk mendapatkan tingkat konsistensi yang sama, gemuk litium sawit membutuhkan jumlah pengental lebih sedikit dibandingkan gemuk litium mineral. Untuk membuat gemuk litium sawit pada tingkat konsistensi NLGI2, baik pelumas bio 1 maupun pelumas bio 2 membutuhkan pengental sabun litium kurang 15%. Pelumas bio 1 menghasilkan gemuk litium sawit lebih keras dibandingkan dengan pelumas bio 2, pada komposisi sabun litium yang sama. Penjelasan tentang fenomena ini akan diberikan di bawah.

4.2.2 *Dropping point* gemuk sawit litium.

Dropping point merupakan indikasi ketahanan panas suatu gemuk. Apabila suhu dinaikkan maka gemuk menjadi lembek, sampai akhirnya menjadi cair dan kehilangan konsistensi pada suhu *dropping point* nya, ketika gemuk telah bisa menetes. *Dropping point* menunjukkan batas suhu tertinggi (*upper temperature limit*) dimana gemuk masih dapat mempertahankan strukturnya.



Gambar 4.5 *Dropping point* gemuk sawit litium

Hasil pengukuran *dropping point* dari gemuk litium yang menggunakan minyak sawit termodifikasi sebagai minyak-dasar ditampilkan pada Gambar 4.5.

Pada komposisi 100%, pelumas bio 1 menghasilkan gemuk sawit dengan *dropping point* 210 °C, sedangkan pelumas bio 2 menghasilkan gemuk litium dengan *dropping point* 170 °C. Jika komposisi diturunkan (menjadi 80%, 40%, dan 20% dengan mencampurkan pelumas mineral HVI-160S), maka pelumas 1 maupun pelumas bio 2 menghasilkan gemuk litium dengan *dropping point* turun pula. Pada komposisi 0% atau 100% HVI-160S dihasilkan gemuk litium dengan *dropping point* 150 °C. Secara keseluruhan data ini menunjukkan bahwa pelumas bio dapat menghasilkan gemuk litium dengan *dropping point* lebih tinggi dibandingkan gemuk litium mineral. Kemudian dapat dilihat pula bahwa pelumas bio 1 menghasilkan gemuk litium dengan *dropping point* lebih tinggi dibandingkan dengan gemuk bio yang dihasilkan oleh pelumas bio 2.

Alasan perbedaan rigiditas dan *dropping point* gemuk litium

Kekerasan atau konsistensi suatu gemuk ditentukan oleh pengental sabun yang membentuk fibril atau serat-serat. Oleh karena itu jenis dan jumlah pengental, kekerasan menentukan kekerasan gemuk. Untuk jenis pengental yang sama, kekerasan gemuk ditentukan oleh kekentalan minyak-dasar, pelumas yang lebih kental menghasilkan gemuk lebih keras (Delgado, 2005). Dalam percobaan ini viskositas pelumas bio (Efamegli, Olein terepoksi) lebih kecil viskositasnya dibandingkan dengan viskositas minyak mineral HVI-160S. Namun gemuk litium yang menggunakan pelumas bio memiliki konsistensi lebih besar dibandingkan dengan gemuk mineral, pada jumlah pengental yang sama (15%). Maka penjelasan yang masuk akal adalah karena adanya perbedaan polaritas antara pelumas bio dan minyak mineral. Hal ini menyebabkan adanya perbedaan interaksi fisika/kimia antara minyak-dasar dan sabun litium. Pelumas bio adalah senyawa ester yang memiliki gugus-gugus polar yang mengandung oksigen. Pelumas bio 1 mengandung gugus ester -COOC-, hidroksida -OH, epoksida -COC-, sedangkan pelumas bio 2 mengandung ester -COOC- dan hidroksida -OH saja. Sabun litium-12-hidroksistearat juga senyawa polar, dan memiliki gugus -OH pada rantai asam lemaknya. Salah satu jenis interaksi yang dapat terjadi antara pelumas bio dan sabun adalah ikatan hidrogen (Dwivedi, 2002). Pelumas bio 1 dapat menghasilkan gemuk litium dengan kekerasan paling

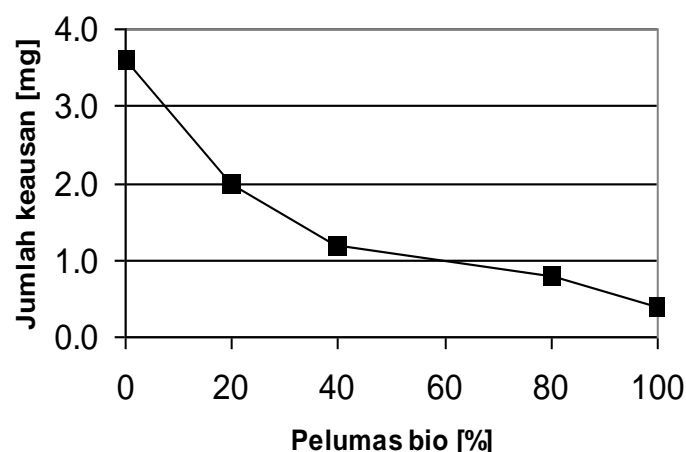
tinggi karena kontribusi gugus epoksida $-CO-$. Dengan kereaktifannya, boleh jadi gugus epoksida berinteraksi dengan sabun dengan cara pembukaan cincin.

Sabun litium dibuat dengan cara mereaksikan 12-hidroksistearat dan LiOH berlebih dari jumlah stokhiometriknya. LiOH berlebih ini dapat memberikan sabun tambahan jika bereaksi dengan asam lemak bebas yang terdapat dalam pelumas bio. Tambahan sabun ini barangkali juga dapat memberikan kontribusi menaikkan kekerasan gemuk bio sawit.

Kenaikan *dropping point* mengindikasikan bahwa gemuk bio yang bersangkutan mampu mengabsorb panas lebih besar. Interaksi antara gugus-gugus polar dalam pelumas bio dan sabun tersebut menjadikan struktur gemuk menjadi lebih kompak. Oleh karena itu dibutuhkan panas lebih besar atau suhu lebih tinggi untuk meruntuhkan struktur gemuk tersebut (Lansdown, 2007).

4.2.3 Performa pelumasan gemuk sawit litium

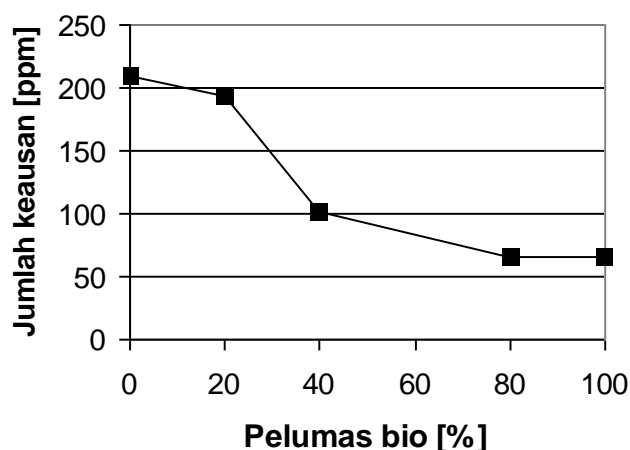
4-ball wear test digunakan untuk memodelkan sistem pelumasan gemuk pada *ball bearing*. Pada pengujian ini performa gemuk dinilai berdasarkan jumlah keausan yang terjadi pada 4 bola baja specimen. Pada uji ini, 1 bola digesekkan di atas 3 bola diam dan ditekan oleh beban dalam kondisi pelumasan batas (*boundary lubrication*).



Gambar 4.6 Jumlah keausan dari *4-ball wear test*

Jumlah keausan dari pengujian dengan *4-ball wear test*, untuk gemuk litium yang dibuat menggunakan pelumas bio 1 diperlihatkan pada Gambar 4.6

dan juga ditampilkan pada Table 4.2. Gemuk litium sawit menggunakan 100% pelumas bio 2 menghasilkan keausan sebesar 0,4 mg. Jika pelumas bio oil 2 diturunkan komposisinya (80%, 40%, dan 20%) dengan menambahkan HVI-160S, maka gemuk litium yang dihasilkan memiliki jumlah keausan semakin besar. Pada komposisi 0% (100% HVI-160S), gemuk mineral menghasilkan jumlah keausan tertinggi.



Gambar 4.7 Jumlah keausan dari *gear wear test*

Tabel 4.2 Rangkuman hasil uji unjuk kerja pelumasan gemuk sawit lithium

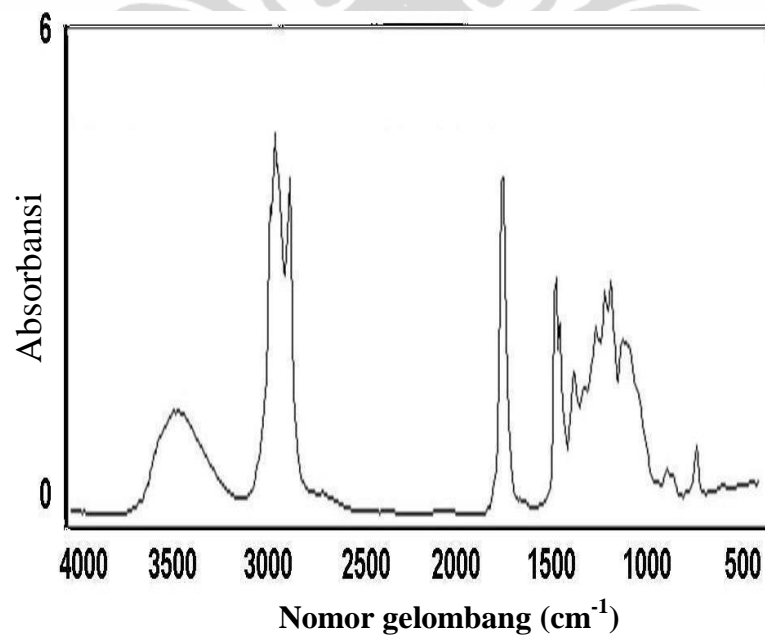
Minyak dasar/ Komposisi	Gemuk yang dibuat					Gemuk komersial	
	Pelumas bio 1	Minyak-dasar campuran			HVI 160	Minyak mineral	
	-	80%	40%	20%	-	-	-
Pengental	Sabun litium 15%					Sabun litium	
Aditif	tidak	tidak	tidak	tidak	tidak	ya	ya
Penetrasi [X 0.1 mm]	153	190	225	284	338	-	-
Angka NLGI	5	4	2	2	1	-	-
<i>Dropping point</i> [°C]	210	190	178	170	150	200	200
Kemampuan antiaus							
Jumlah keausan dari <i>4-ball Test</i> [mg]	0.4	0.8	1.2	2.0	3.6	0.8	0.8
Jumlah keausan dari <i>Gear Test</i> [ppm]	65	65	102	194	209	50-100	50-100
Tampilan warna	kuning muda	coklat muda	coklat muda	coklat muda	coklat muda	berwarna	berwarna

Pelumas bio 1 = *Efamegli* + *Olein terepoksi*

Secara keseluruhan hasil ini menunjukkan bahwa gemuk litium yang menggunakan minyak-dasar pelumas bio memiliki sifat antiaus yang lebih baik dibandingkan gemuk yang dibuat menggunakan minyak-dasar mineral.

Gemuk biasanya memiliki kemampuan pelumasan melampaui minyak dasarnya. Naiknya kemampuan pelumasan tersebut tidak disebabkan oleh karena naiknya konsistensi oleh sabun, melainkan lebih banyak dipengaruhi oleh adanya interaksi fisika/kimia antara sabun dengan permukaan gesek (Silver dan Stanley, 1974). Untuk satu jenis gemuk, semakin keras gemuk kemampuan pelumasannya menurun karena lebih sulit masuk ke celah yang lebih sempit. Sedangkan data yang diperoleh dalam percobaan ini menunjukkan gemuk litium sawit lebih keras dari gemuk litium mineral, namun gemuk litium tersebut memberikan pelumasan lebih baik. Oleh karena itu, harus disimpulkan bahwa keunggulan gemuk litium sawit bukan disebabkan oleh tingkat konsistensinya yang lebih tinggi, melainkan lebih disebabkan adanya gugus polar yang dimiliki gemuk litium bio tersebut.

Gambar 4.8 adalah spektrum FTIR dari E famegli dimana dapat terlihat beberapa gugus polar yang mengandung oksigen yaitu hidroksida (OH) pada angka gelombang 3200-3600 cm^{-1} , dan karbonil (C=O) pada angka gelombang 1700-1730 cm^{-1} . Sedangkan gugus epoksi atau oksirana mestinya berada pada daerah 820- 850 cm^{-1} , namun kurang terlihat jelas seperti gugus lainnya.



Gambar 4.8 Spektrum FTIR dari E famegli

Hasil pengujian menggunakan *gear wear test* ditunjukkan pada Gambar 4.7, dengan jumlah keausan diplot terhadap komposisi pelumas bio. Sama seperti hasil uji dari *4-ball wear test*, maka hasil uji dari *gear wear test* menunjukkan jumlah keausan menurun seiring dengan naiknya komposisi pelumas bio.

Sifat antiaus gemuk sawit juga dibandingkan dengan gemuk mineral komersial seperti diberikan dalam Table 4.2. Hasil uji penetrasi, pengukuran *dropping point*, dan pengujian dengan *4-ball wear test* terhadap gemuk sawit tersebut juga telah diplot dalam Gambar 4.4, Gambar 4.5, dan Gambar 4.6. Baik uji dengan *4-ball wear test* maupun *gear wear test* (Gambar 4.7) menunjukkan bahwa gemuk sawit yang diperoleh belum mengungguli performa gemuk mineral komersial secara signifikan dalam hal sifat antiausnya. Namun hasil ini cukup memuaskan mengingat bahwa gemuk sawit tersebut belum di formulasi dengan aditif. Dengan demikian kemampuan pelumasan gemuk sawit melindungi permukaan masih dapat ditingkatkan, yaitu dengan menambahkan aditif EP, misalnya *sulfurized hydrocarbon*, yang mengandung komponen sulfur yang lebih aktif berinteraksi dengan permukaan dibandingkan dengan gugus fungsi ester $-COOC-$, hidroksida $-OH$, dan cincin oksirana $-COC-$ yang terdapat dalam *pelumas bio*.

Jadi kesimpulan utama yang perlu digarisbawahi berdasarkan data penelitian di atas adalah bahwa gemuk minyak sawit termodifikasi yang digunakan sebagai minyak-dasar dapat menghasilkan gemuk litium sawit memiliki performa pelumasan lebih baik dibandingkan dengan gemuk litium yang dibuat menggunakan minyak-dasar minyak mineral. Hasil studi ini mengkonfirmasi keunggulan minyak nabati terhadap pelumas mineral dalam hal kemampuan melindungi permukaan gesek. Keunggulan gemuk bio sawit tersebut diakibatkan oleh keberadaan beberapa senyawa polar yang mengandung gugus hidroksida $-OH$, cincin epoksida $-COC-$, dan gugus ester $-COOC-$ yang menjadi karakteristik dari trigliserida minyak nabati.

4.3 Gemuk Sawit dengan Pengental Sabun Kalsium

Pengental kedua yang akan dicoba untuk membuat sabun Ca-12-hidroksi stearat. Sabun ini dipilih karena murah, mudah didapatkan dan bersifat tidak beracun (Konzman,2000). Sabun dapat digunakan untuk formulasi gemuk *foodgrade* yang dapat digunakan untuk industri makanan dan farmasi (Mang T dan Ling, 2007).

Pada percobaan ini digunakan 2 minyak dasar yaitu pelumas bio 1 (campuran 50% E famegli + 50% Olein terepoksi) dan pelumas bio 1 (100% Olein terepoksi). Jumlah pengental yang digunakan divariasikan disekitar 15% (10%, 15% dan 20%), yaitu komposisi yang biasa digunakan untuk menghasilkan tingkat kekerasan gemuk multiguna NLGI2 (Wiggins, 1997; Sukirno dan Ludi, 2007).

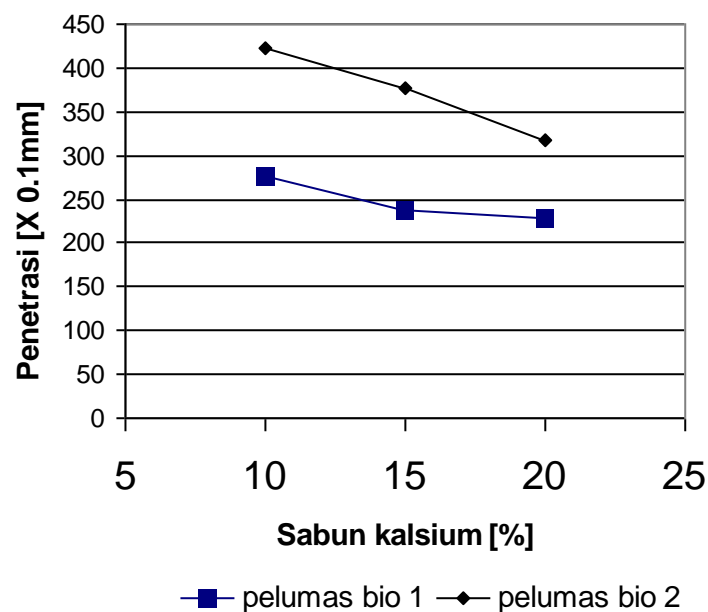
4.3.1 Penampilan visual dan konsistensi gemuk sawit kalsium

Gambar 4.9 menunjukkan gemuk kalsium menggunakan pelumas bio sebagai minyak-dasar, yang diambil gambarnya menggunakan kamera biasa. Gemuk kalsium ini berwarna putih krem, omogen dan memiliki tekstur halus.



Gambar 4.9 Penampilan gemuk bio sawit kalsium

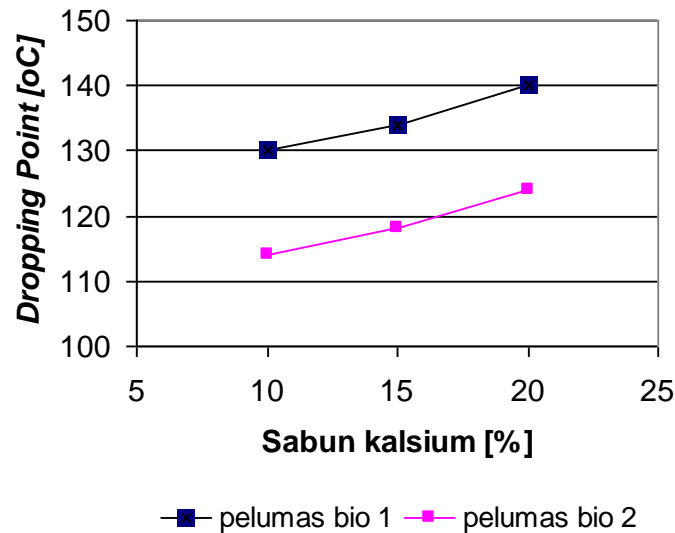
Hasil pengukuran penetrasi gemuk litium dengan menggunakan penetrometer (ASTM D 217) diperlihatkan pada Gambar 4.10. Ketika menggunakan minyak-dasar pelumas bio 2 (Efamegli), dengan memvariasikan komposisi sabun kalsium dari 10% sampai 20% maka diperoleh gemuk kalsium yang memiliki penetrasi (424-317 x0,1mm). Gemuk kalsium yang diperoleh ini lebih lembek dibandingkan dengan gemuk NLGI2 (265-295 x0,1mm). Untuk pelumas bio 1 (campran 50% Efamegli + 50% Olein terepoksi) sebagai minyak dasar, dengan memvariasikan komposisi sabun kalsium dari 10% sampai 20% maka dihasilkan gemuk kalsium yang memiliki penetrasi (276-229 x0,1mm). Gemuk yang diperoleh ini kekentalannya berada dalam daerah kekentalan gemuk NLGI2. Berdasarkan kurva pada Gambar 10.4 dapat diketahui bahwa pada komposisi sabun 15%, gemuk kalsium yang dihasilkan lebih keras dari pada gemuk NLGI2. Dengan kata lain, untuk membuat gemuk kalsium NLGI2 dengan menggunakan pelumas bio 1 sebagai minyak dasar, maka jumlah sabun kalsium yang dibutuhkan kurang dari 15%.



Gambar 4.10. Kedalaman penetration gemuk sawit kalsium

4.3.2 *Dropping Point* gemuk sawit kalsium

Sementara itu hasil pengukuran *dropping point*, gemuk kalsium pada variasi jumlah pengental sabun kalsium ditampilkan pada kurva di Gambar 4.11.



Gambar 4.11 . *Dropping point* gemuk sawit pada variasi komposisi sabun kalsium

Ketika menggunakan pelumas bio 2 (100% Efamegli), gemuk kalsium sawit yang diperoleh memiliki *dropping point* meningkat 114-124°C jika komposisi sabun kalsium divariasikan dari 10% sampai 20%. Jika digunakan pelumas bio 1 (50% Efamegli + 50% Olein terepoksi) gemuk kalsium yang diperoleh memiliki *dropping point* 130-140 °C, jika komposisi sabun kalsium divariasikan dari 10% sampai 20%. Hasil ini mengkonfirmasi bahwa semakin besar komposisi pengental sabun, maka semakin tinggi *dropping point* dipengaruhi oleh jumlah pengental sabun kalsium. (Lansdown, 2007).

Selain itu diketahui bahwa pelumas bio 1 dapat menghasilkan gemuk bio yang memiliki *dropping point* lebih tinggi dibandingkan dengan pelumas bio 2.

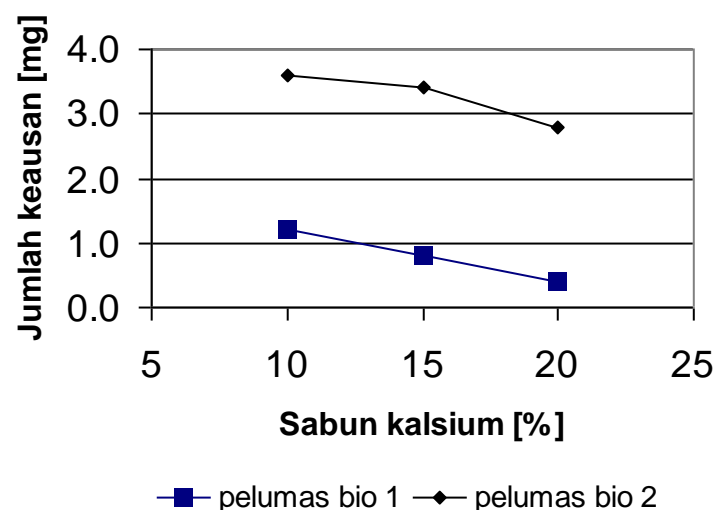
Alasan adanya perbedaan rigiditas pada gemuk sawit

Ketika digunakan sebagai minyak-dasar, pelumas bio 1 menghasilkan gemuk kalsium yang memiliki kekerasan dan *dropping point* lebih besar dibandingkan dengan yang dihasilkan oleh pelumas bio 2. Kedua minyak dasar ini berbeda dalam 2 hal, yaitu pertama viskositas pelumas bio 1 lebih besar dari

viskositas pelumas bio 2, kedua pelumas bio 1 mengandung lebih banyak gugus polar aktif (ester $-\text{COOC}-$, hidroksida $-\text{OH}$, epoksida $-\text{COC}-$) dibandingkan dengan pelumas bio 2 (ester $-\text{COOC}-$, hidroksida $-\text{OH}$). Kedua perbedaan tersebut bisa menjadi penyebab perbedaan konsistensi dan *dropping point* gemuk kalsium yang mereka hasilkan, namun interaksi kimia antara sabun kalsium dan pelumas bio memiliki pengaruh lebih besar. Pada prinsipnya tingkat kekerasan gemuk ditentukan oleh pembentukan serat-serat oleh sabun pengental (Yousif, 1982; Delgado, 2005) dan pembentukan serat-serat tersebut dipengaruhi oleh interaksi kimia/fisika antara pelumas bio dan sabun pengental. Sedangkan, kemampuan pelumasan dari gemuk, juga ditentukan oleh interaksi fisika/kimia antara pengental sabun dan permukaan kerja atau permukaan yang bergesekan (Silver dan Stanley, 1974).

4.3.3. Performa pelumasan gemuk sawit kalsium

Gambar 4.12 menunjukkan jumlah keausan yang dihasilkan dari uji *4-ball wear test*, diplot terhadap komposisi pengental sabun kalsium.



Gambar 4.12. Jumlah keausan dari *4-ball wear test*

Pada daerah komposisi 10% sampai 20%, jumlah keausan berkurang seiring dengan naiknya jumlah pengental sabun kalsium. Kemudian terlihat juga bahwa jumlah keausan dari gemuk berbasis pelumas bio 1 lebih kecil

dibandingkan dengan jumlah keausan dari gemuk berbasis pelumas bio 2, yang berarti bahwa gemuk kalsium yang menggunakan minyak-dasar pelumas bio 1 memberikan pelumasan lebih baik dibandingkan dengan gemuk kalsium yang menggunakan minyak-dasar pelumas bio 2. Padahal gemuk kalsium dengan pelumas bio 1 lebih keras daripada gemuk kalsium dengan pelumas bio 2. Untuk kasus yang lain telah dilaporkan bahwa untuk satu jenis gemuk, semakin naik kekerasan gemuk kemampuan pelumasannya menurun. Jika gemuk menjadi semakin keras, rheologi pelumasannya semakin buruk menyebabkan gemuk semakin sulit memasuki permukaan gesek yang celahnya sempit (Yousif, 1982). Jadi untuk kasus dalam percobaan ini harus disimpulkan bahwa pada komposisi antara 10% sampai 20% tersebut, gemuk kalsium yang dihasilkan oleh pelumas bio 1 maupun pelumas bio 2 masih dapat memasuki permukaan gesek dengan baik. Namun jika komposisi pengental dinaikkan terus, barangkali efeknya akan sama seperti dilaporkan peneliti sebelumnya. Gemuk kalsium yang menggunakan minyak-dasar pelumas bio 1 lebih unggul dari gemuk kalsium yang menggunakan pelumas 2 karena perbedaan kandungan gugus-gugus polarnya.

Table 4.3. Performa pelumasan gemuk bio kalsium

Minyak dasar	Gemuk yang dibuat						Gemuk komersial	
	Efamegli+ Olein terepoksi (Pelumas bio 1)			Efamegli (pelumas bio 2)			Minyak mineral <i>Food-grade</i>	
Jenis Pengental	Sabun kalsium						Sabun kalsium	
Komposisi	10%	15%	20%	10%	15%	20%	-	-
Aditif	tidak	tidak	tidak	tidak	tidak	tidak	ya	Yes ya
Penetrasi [X 0.1 mm]	276	237	229	424	377	317	-	-
Angka NLGI	2	3	3	0	0	1	-	-
<i>Dropping point</i> [°C]	130	134	140	114	118	124	140	140
Kemampuan antiaus								
Jumlah keausan dari <i>4-ball wear Test</i> [mg]	1.2	0.8	0.4	3.6	3.4	2.8	0.6	0.6
Jumlah keausan dari <i>Gear wear Test</i> [ppm]	100-200	50-200	50-200	100-200	100-200	100-200	50-100	50-100

Sebagai perbandingan, diberikan hasil pengujian gemuk kalsium *foodgrade* komersial yang menggunakan minyak-dasar mineral, seperti diperlihatkan Tabel 4.3. Hasil pengujian dengan *4-ball wear test* dan *gear wear test* menunjukkan bahwa gemuk kalsium yang menggunakan pelumas bio 2 tidak dapat melampaui gemuk kalsium *foodgrade* komersial, namun gemuk kalsium yang menggunakan pelumas bio 1 bisa menunjukkan performa mendekati sama gemuk kalsium *foodgrade* komersial, pada komposisi sabun kalsium sekitar 15% keatas.

Walaupun gemuk kalsium tersebut belum diformulasi dengan aditif, namun telah memberikan performa pelumasan yang cukup baik, khususnya dalam melindungi permukaan. Kemampuan pelumasan yang dimiliki oleh gemuk kalsium sawit ini selaras dengan kemampuan antiaius yang ditunjukkan oleh ester sawit atau Fame (Maleque, 2002). Alasan yang diberikan oleh penelitiannya adalah, Fame dapat memberikan asam palmitat yang kemudian bereaksi dengan besi oksida di permukaan gesek membentuk lapisan sabun. Lapisan tersebut dapat berfungsi mengurangi keausan dan gesekan dari dua permukaan yang saling bergesekan. Untuk kasus penelitian ini, kemampuan antiaius gemuk sawit berbasis pelumas bio 1 dapat dihubungkan dengan keberadaan gugus aktif epoksida, seperti penjelasan sebelumnya.

Kesimpulan utama yang dapat ditarik dari percobaan penggunaan sabun kalsium untuk pembuatan gemuk bio ini adalah bahwa gemuk kalsium yang dibuat menggunakan minyak-dasar pelumas bio 1 (50% E famegli + 50% Olein terepoksi) membutuhkan pengental sabun kalsium kurang 15% untuk menghasilkan tingkat kekerasan gemuk multiguna NLGI2. Gemuk kalsium yang diperoleh memiliki *dropping point* sekitar 130°C. Gemuk ini, walaupun tidak di formulasi dengan aditif, namun telah kemampuan antiaius cukup baik. Kemampuan gemuk kalsium tanpa aditif ini tidak lain karena keberadaan gugus-gugus polar (ester -COOC-, hidroksida -OH, epoksida -COC-) dalam minyak-dasar pelumas bio.

4.4 Gemuk Sawit dengan Pengental Sabun Kalsium Kompleks.

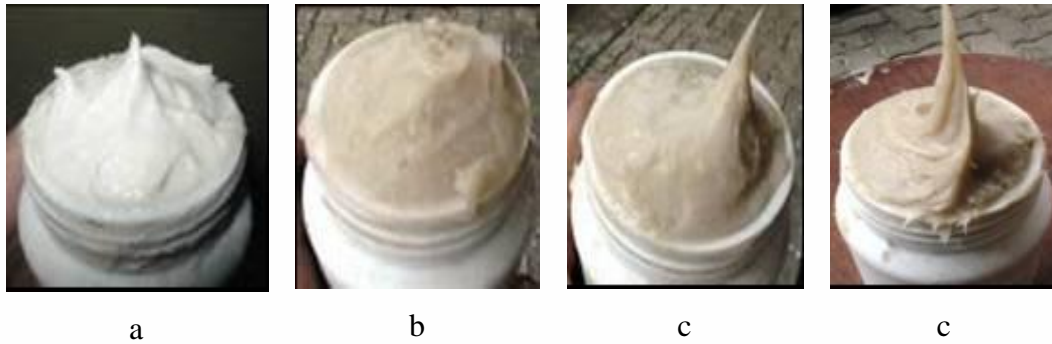
Banyak peralatan untuk industri makanan, misalnya peralatan di pabrik keju, bekerja pada suhu cukup tinggi dan menuntut gemuk *foodgrade* yang dapat beroperasi di atas suhu 200°C. Pada percobaan ini gemuk bio kalsium akan ditingkatkan *dropping point* nya dengan menggunakan agen pengkompleks (Mang T and Ling (2007), yang pada percobaan ini dipilih Ca-asetat yang mudah diperoleh dan murah. Ca-asetat diperoleh dengan cara mereaksikan asam asetat dengan kalsium hidroksida.

Pada percobaan ini jumlah pengental (Ca-12-hidroksistearat dan Ca-asetat) ditetapkan 15%, dengan perbandingan mol antara Ca-asetat terhadap Ca-12-hidroksistearat divariasikan dari 0 sampai 6. Semakin besar rasio berarti Ca-asetat bertambah dan Ca-12-hidroksistearat berkurang, jumlah total berat keduanya sama.

4.4.1 Penampilan visual dan dan kekerasan gemuk bio kalsium kompleks.

Pada penelitian ini warna hanya dinilai dengan pengamatan visual. Gambar 4.13 menunjukkan gambar gemuk kalsium kompleks yang diambil menggunakan kamera biasa. Warna gemuk kalsium adalah putih krem, seperti diperlihatkan pada Gambar 4.13a, sedangkan warna gemuk kalsium kompleks menjadi coklat muda, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.13b, 4.13c, 4.13d. Jadi agen pengomplek Ca-asetat menjadikan gemuk kalsium berwarna gelap.

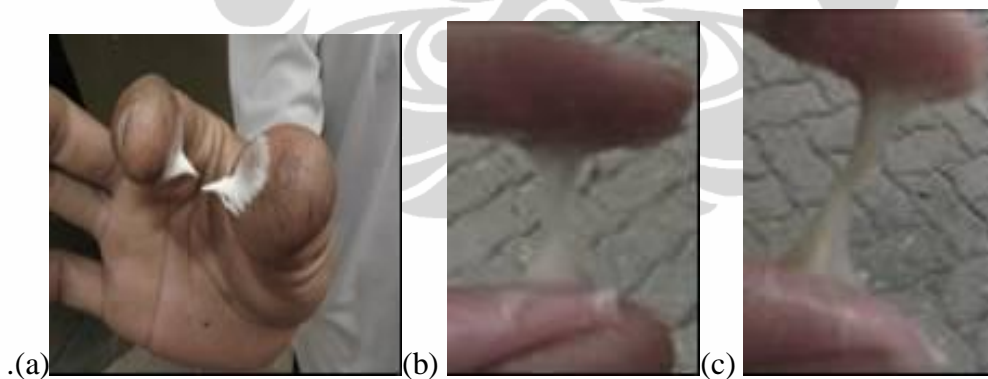
Secara visual gemuk kalsium kompleks yang diperoleh homogen, berserat panjang dan memiliki kelengketan. Pada penelitian ini digunakan penilaian tekstur dinilai dengan menggunakan metoda tarikan ujung jari untuk membandingkan tekstur berbagai gemuk kalsium kompleks dengan variasi jumlah pengomplek.



Gambar 4.13 Gemuk bio kalsium dengan rasio pengomplek a) 0:1; b) 2:1; c) 4:1; d) 5:1

Mula-mula gemuk sampel diletakan diantara 2 jari, jempol dan jari telunjuk. Kemudian gemuk sampel ditekan sedikit sebelum 2 jari tersebut dijauhkan satu terhadap lainnya. Pada saat ditarik, gemuk sampel akan mulur secara plastis sampai putus seperti diilustrasikan pada Gambar 4.14. Panjang mulurnya gemuk sebelum putus dianggap merepresentasikan elastisitas fibril gemuk. Dalam penelitian ini, hasil pengamatan tekstur gemuk diklasifikasikan menjadi :

- halus seperti mentega (*soft buttery*) dan mudah putus oleh tarikan
- fibril pendek (*short fibrous*) dan mulur sedikit sebelum putus.
- fibril panjang (*long-fibrous*) dan mulur lebih panjang sebelum putus .



Gambar 4.14 Gemuk bertekstur : a) halus mentega; b) fibril pendek; c) fibril panjang

Gemuk yang diinginkan adalah yang memiliki tekstur fibril panjang, karena gemuk seperti ini tidak mudah terlempar oleh gaya sentrifugal saat digunakan pada alat yang berputar dengan rpm tinggi. Gemuk bertekstur fibril panjang yang memiliki kemampuan dapat tetap berada di permukaan gesek tersebut dapat memberikan pelumasan lebih baik

Gemuk kalsium tanpa pengomplek memiliki tekstur halus mentega seperti diperlihatkan pada Gambar 4.14a. Ketika agen pengomplek ditambahkan, gemuk kalsium kompleks menunjukkan perubahan tekstur, namun belum terlihat secara visual jika agen pengomplek masih kecil jumlahnya. Sampai rasio mol Ca-asetat/Ca-hidroksistearat sebesar 2:1 (gemuk bio 2:1), gemuk kalsium kompleks belum menunjukkan perubahan secara visual yang cukup signifikan. Gemuk kalsium kompleks yang diperoleh mulai menunjukkan tekstur fibril pendek ketika rasio mol Ca-asetat/Ca-hidroksistearat sebesar 3:1 (gemuk bio 3:1) seperti terlihat pada Gambar 4.14b. Dan ketika rasio mole Ca-asetat/Ca-hidroksistearat sebesar 5:1 (grease 5:1) maka diperoleh gemuk kalsium kompleks bertekstur fibril panjang seperti diperlihatkan gambar 4.14c. Semakin banyak jumlah agen pengomplek ditambahkan, secara visual makin baik tekstur gemuk yang diperoleh.

Hasil pengamatan tekstur ini menunjukkan bahwa adanya interaksi antara agen pengomplek Ca-asetat dan sabun utama Ca-hidroksistearat. Pada prinsipnya, agen pengomplek mempengaruhi pembentukan struktur mikro sabun kompleks (Yousif, 1982; Delgado, 2005). Molekul-molekul sabun Ca-asetat dapat memperkuat struktur gemuk.

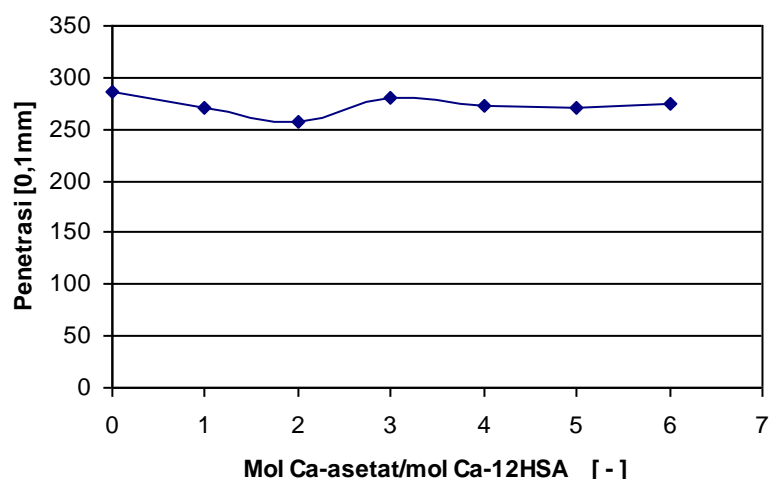
Ca-asetat dan Ca-hidroksistearat dibuat dari reaksi antara $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan 2 jenis asam karboksilat, asam 12-hidroksistearat dan asam asetat, pada saat reaksi saponifikasi seperti diilustrasikan pada Gambar 4.16. Sabun Ca-asetat memiliki ukuran molekul lebih kecil daripada sabun Ca-hidroksistearat, dan ukuran molekul ini dipandang sebagai representasi dari ukuran fibril kedua sabun tersebut. Salah satu bentuk interaksi fisika yang terjadi antara dua sabun yang berbeda ukuran adalah, partikel yang kecil mengisi ruang diantara partikel besar. Dalam kasus ini berarti molekul sabun Ca-asetat dapat mengisi ruang diantara molekul sabun Ca-hidroksistearat (Dresel dan Heckler, 2007). Bentuk interaksi kedua adalah ikatan hidrogen, yaitu ikatan antara atom hidrogen partial positif dari satu molekul dengan atom oksigen dari molekul yang berbeda, seperti diilustrasikan pada Gambar 4.17. Hidrogen partial positif dapat berasal gugus hidroksida dalam asam 12-hidroksistearat maupun dari dari gugus asam. Gaya hidrogen ini ini dapat meningkatkan gaya tarik menarik antara sabun Ca-

hidroksistearat dan sabun Ca-asetat. Dampak dari interaksi antar molekul dan antar fibril ini menghasilkan struktur gemuk yang lebih kuat kompak (Lansdown, 2007).

4.4.2 Konsistensi gemuk bio kalsium kompleks.

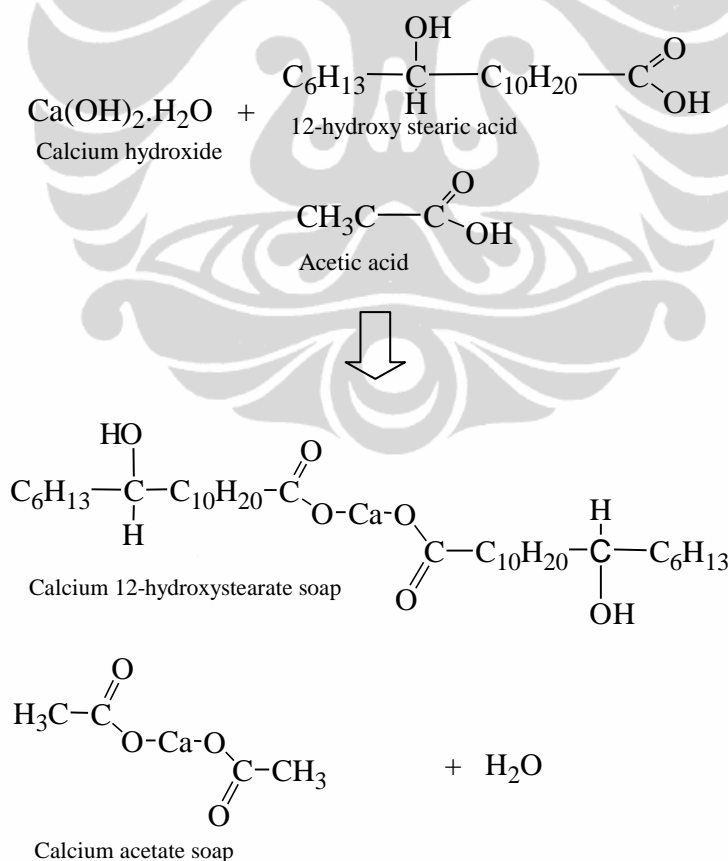
Hasil pengukuran penetrasi gemuk kalsium kompleks di-plot terhadap rasio mol Ca-asetat/Ca-hidroksistearat, seperti diperlihatkan pada Gambar 4.15. Penetrasi gemuk kalsium kompleks tidak banyak berubah pada daerah rasio mole Ca-asetat/Ca-hidroksistearat 0 sampai 6. Hampir semua gemuk kalsium kompleks yang diperoleh dalam percobaan ini memiliki tingkat kekerasan gemuk multiguna NLGI 2 (memiliki penetrasi 265-295x0,1mm). Data ini menunjukkan bahwa konsistensi gemuk kalsium kompleks ini hanya sedikit dipengaruhi rasio mol Ca-asetat/Ca-12-hidroksi stearat, karena jumlah total pengental (pengomplek Ca-asetat + sabun Ca-12-hidroksi stearat) adalah tetap 15%.

Konsistensi gemuk bergantung pada jenis, ukuran dan jumlah dan distribusi fibril dari sabun (Lansdown, 2007). Pengomplek Ca-asetat memiliki ukuran molekul ataupun fibril lebih kecil dibandingkan dengan sabun Ca-12-hydroxystearat. Partikel dengan geometri lebih kecil, memiliki parameter rasio luas permukaan per volume lebih besar.



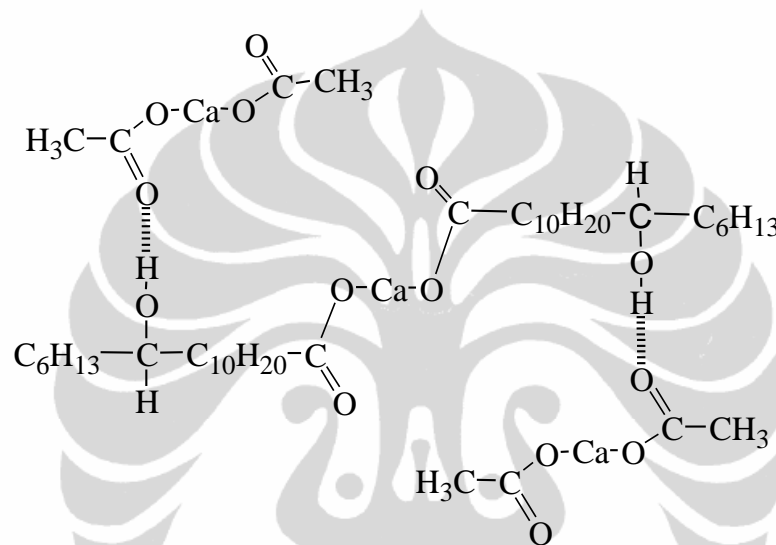
Gambar 4.15 Pengaruh agen pengkompleks pada penetrasi

Jika rasio luas permukaan per volume dari suatu partikel ataupun fibril semakin besar, maka struktur gemuk tersebut semakin lebih keras (Dreher, 1965). Berdasarkan teori tersebut maka gemuk sabun tunggal dari Ca-asetat lebih keras dibandingkan dengan gemuk sabun tunggal dari sabun Ca-hidroksistearat. Hasil penelitian pembuatan gemuk dengan menggunakan sabun tunggal Ca-asam lemak C12 memberikan hasil yang selaras dengan teori tersebut. Sabun Ca-asam lemak C12 tidak dapat membentuk jaringan fibril yang dapat berkembang dengan baik. Jaringan tersebut sulit untuk menahan minyak-dasar (Atanu, 2004). Sabun dari asam lemak yang lebih besar (>C12) dapat membentuk jaringan fibril yang lebih elastis dan masih memberi ruang kepada minyak-dasar untuk terikat di antara jaringan fibril tersebut. Gemuk meningkat elastisitas dan kekompakkannya jika asam lemak yang digunakan dinaikkan panjang rantainya dan mencapai maksimum pada asam lemak yang memiliki rantai karbon C16 (Lansdown, 2007).



Gambar 4.16 Struktur kimia 2 jenis sabun

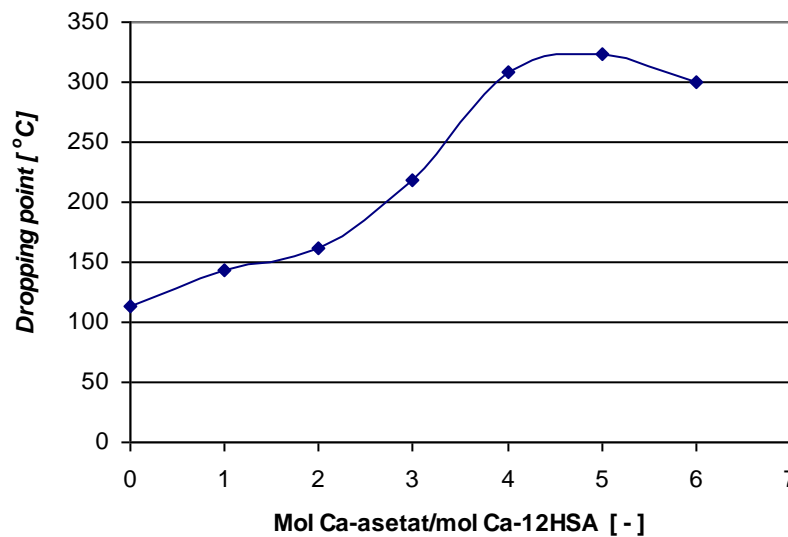
Dalam kasus penelitian ini, dimana sabun Ca-asetat dan sabun Ca hidroksistearat berada dalam campuran, kelihatannya tarik menarik dan interaksi antar sesama fibril Ca-hidroksistearat lebih dominan, dan interaksi antar sesama fibril Ca-asetat terhalangi, dan fibril Ca-asetat terperangkap diantara fibril Ca-hidroksistearat dan menempel padanya. Oleh sebab itu kekerasan sabun kompleks ini ditentukan oleh serat Ca-hidroksi dan tidak banyak dipengaruhi oleh agen pengkompleks.



Gambar 4.17 Interaksi 2 jenis sabun dalam gemuk kompleks (Sukirno *et al.*, 2010)

4.4.3. *Dropping point* gemuk kalsium kompleks

Pengukuran *dropping point* gemuk sawit kalsium complex pada variasi rasio mol agen pengkompleks terhadap Ca-hidroksistearat ditunjukkan pada Gambar 4.18. Jika jumlah agen pengkompleks dinaikkan, walaupun tidak terlihat perubahan besar dalam konsistensi, namun diperoleh perubahan *dropping point* yang signifikan. Untuk gemuk bio kalsium ini, penambahan agen pengkompleks dapat menaikkan *dropping point* sampai maksimum 324°C pada rasio mol Ca-asetat/Ca-hidroksistearat 5:1, dan penambahan lebih lanjut di atas harga tersebut menurunkan *dropping point*.



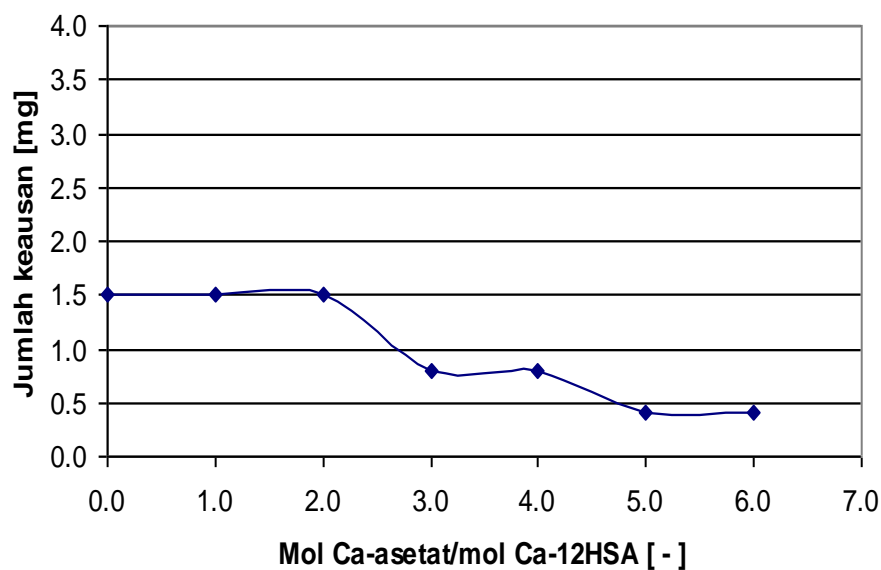
Gambar 4.18. Pengaruh agen pengkompleks terhadap *dropping point*

Fenomena naiknya *dropping point* oleh agen pengkompleks ini dijelaskan dengan kemampuan struktur sabun kompleks menyerap panas. Jika suhu naik vibrasi dari struktur fibril juga meningkat, dan jika vibrasinya semakin kuat karena suhu tinggi dapat memecahkan jaringan mikrostruktur. Pada kasus penempelan fibril sabun Ca-asetat kepada fibril sabun Ca-hidroksistearat menjadikannya lebih memiliki kemampuan mengabsorb energi vibrasi. Oleh karena itu tingkat energi yang lebih tinggi dibutuhkan untuk merusak struktur fibril dari sabun kompleks, atau suhu lebih tinggi dibutuhkan untuk mencairkan sabun kompleks.

Penambahan agen pengomplek menaikkan *dropping point* yang mencapai maksimum pada jumlah tertentu, dan setelah itu penambahan agen pengomplek malah menurunkan *dropping point*. Jika jumlah agen pengkompleks dinaikkan terus maka semakin sedikit ruang yang tersisa untuk bergetarnya fibril Ca-asetat, sehingga kemampuannya bervibrasi berabsorb panas menjadi berkurang. Jika ruang untuk bervibrasi tidak ada maka kemampuan menyerap panas semakin kecil sehingga *dropping point* turun lagi setelah melewati maksimum (Sukirno *et.al.*, 2010; Lansdown, 2007; Mang dan Ling, 2007)

4.4.4 Performa pelumasan gemuk bio kalsium kompleks

Hasil pengujian performa pelumasan gemuk kalsium kompleks dengan metode *4-ball wear test* menghasilkan data jumlah keausan yang diplot terhadap rasio mol Ca-asetat/Ca-12-hidroksistearat, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.19. Semakin besar rasio mol Ca-asetat/Ca-12-hidroksistearat maka gemuk kalsium memberikan jumlah keausan semakin pula. Gemuk sawit kalsium kompleks menjadi semakin baik performa pelumasannya jika rasio mol agen pengompleks meningkat.



Gambar 4.19. Pengaruh agen pengompleks terhadap jumlah keausan

Untuk gemuk yang dibuat menggunakan minyak-dasar yang sama, jika jumlah pengental divariasikan maka performa gemuk akan bervariasi. Pada umumnya, performa akan naik, mencapai harga maksimum dan kemudian turun lagi (Lansdown, 2007; Mang dan Ling, 2007).

Pada percobaan ini data yang diperoleh adalah, gemuk kalsium kompleks menunjukkan jumlah keausan mengecil (performa meningkat) dengan naiknya jumlah agen pengomplek (rasio Ca-asetat/Ca-12HSA meningkat) pada jumlah total pengental 15%. Penambahan Ca-asetat sebagai agen pengkompleks dapat memperbaiki gemuk kalsium kompleks, yaitu memiliki tekstur yang lebih berserat panjang dan elastis. Gemuk kalsium kompleks menjadi lebih baik

rheologinya, lebih mudah mengalir ke celah diantara permukaan gesek dan memberikan pelumasan dengan baik. Gemuk kalsium kompleks juga memiliki kelengketan yang baik dan tidak mudah terlempar oleh gaya sentrifugal putaran tinggi.

Kesimpulan yang dapat dikemukakan dari studi pembuatan gemuk kalsium kompleks menggunakan minyak dasar pelumas bio ini dapat diringkas menjadi dua utama. Pertama, agen pengkompleks Ca-asetat mampu menaikkan *dropping point* gemuk kalsium secara signifikan, yaitu naik sekitar 200 °C. Dalam percobaan ini *dropping point* tertinggi yang dapat capai oleh gemuk kalsium kompleks adalah 324°C, yaitu pada rasio mol Ca-asetat/Ca-12HSA sebesar 5:1. Gemuk kalsium kompleks yang memiliki *dropping point* sekitar 300°C boleh dioperasikan sampai suhu maksimum sekitar 250°C, yang berarti gemuk kalsium ini mampu memenuhi spesifikasi industri (misalnya pabrik keju), yang peralatannya beroperasi sampai suhu sekitar 200 °C. Kedua, agen pengomplek Ca-asetat mampu meningkatkan sifat antiaus dari gemuk kalsium kompleks dapat memperbaiki tekstur fibril panjang dan kelengketan. Sedangkan efek negatif yang ditimbulkan oleh agen pengkompleks asam asetat adalah menjadikan warna gemuk sawit lebih gelap.

4.5 Proses Pencampuran dan Homogenisasi

Gemuk adalah sistem koloid padat-cair yang dihasilkan melalui beberapa tahapan yang terdiri dari reaksi kimia dan pencampuran. Pembuatan gemuk dimaksudkan untuk mendapatkan gemuk yang stabil, yaitu cairan tidak memisah dari padatnya. Tahapan pertama adalah reaksi saponifikasi secara *in situ*, yaitu pembentukan sabun di dalam larutan minyak dasar. Untuk menjadikan campuran sabun dan minyak-dasar merata, dilakukan pemanasan sampai sabun mencair (proses pelarutan, tahap kedua) dan dilakukan pengadukan. Tahapan ketiga adalah kristalisasi kembali sabun dengan cara pendinginan dan pengadukan. Namun pengadukan hanya dapat dilakukan pada kondisi campuran masih cair. Pada saat campuran sudah menjadi cukup keras pengadukan tidak bisa dilakukan lagi, dan saat tidak teraduk inilah kristal tumbuh besar (aglomerasi), struktur sabun menjadi kompak dan gemuk yang terbentuk mengeras. Tahap ke empat

adalah proses homogenisasi yang dimaksudkan untuk memperkecil ukuran kristal, menjadikan lebih homogen dan stabil. Pada proses homogenasi ditambahkan sebanyak 10% dari total minyak-dasar untuk memudahkan homogenisasi (Dresel dan Heckler, 2007).

Pencampuran yang berlangsung pada tahap saponifikasi dan tahap pelarutan termasuk dalam kategori pencampuran cairan yang kurang kental. Pencampuran ini pada umumnya dilakukan pada daerah turbulen dengan mekanisme pencampuran secara konveksi (yaitu fluida bergerak menembus seluruh bagian cairan dan mencegah stratifikasi) dan secara *macro-mixing* (yaitu fluida membentuk vortek-vortek turbulensi dan memisahkan fluida menjadi bagian-bagian kecil). Namun pencampuran cairan sangat kental seperti gemuk umumnya tidak dilakukan pada daerah turbulen karena dibutuhkan energi sangat besar untuk mencapai daerah turbulen tersebut. Pencampuran cairan sangat kental umumnya dilakukan pada daerah laminer dengan mekanisme pencampuran secara geseran laminer (yaitu fluida tertarik, terpuntir, terlipat dan berlangsung tukar menukar elemen fluida antara daerah geseran tinggi dengan daerah geseran rendah (Saito *et al.*, 1986).

Pada pembuatan gemuk, pada umumnya proses homogenisasi dilakukan dengan penggilingan, yaitu melewati kristal gemuk di antara dua silinder yang diputar (*rolling*) berlawanan arah dengan maksud untuk memecah kristal gemuk bongkahan besar menjadi bagian-bagian kecil. Penggilingan dilakukan secara berulang-ulang dengan celah yang semakin sempit. Semakin banyak pengulangan dalam penggilingan maka tingkat homogenitas gemuk semakin baik. (Wiggins, 1997).

Pada penelitian ini homogenasi gemuk dilakukan dengan pengadukan dalam bejana dengan menggunakan 2 pengaduk jenis turbin yang diputar berlawanan arah (*mixer*). Prinsip homogenasi metode ini sebenarnya yaitu memecahkan kristal gemuk dari bongkahan besar menjadi lebih kecil pada celah di antara 2 pengaduk turbin. Setelah melewati celah tersebut, gemuk menjauh dari celah menyusur dinding bejana dan kemudian masuk lagi ke dalam celah tersebut. Dengan demikian gemuk diputar-putar berkali kali melewati celah di antara 2 pengaduk turbin sampai sampai diperoleh gemuk yang homogen.

Dengan demikian untuk satu kecepatan puran tertentu tingkat homogenitas gemuk tergantung pada waktu. Pada penelitian belum dilakukan studi tentang lebih lanjut tentang tingkat homogenitas dan hubungannya dengan kecepatan, waktu dan energi. Yang telah dilakukan adalah menetapkan rpm tinggi (3000 rpm) dan dilakukan pengadukan selama 1 jam untuk memperoleh homogenitas sebaik-baiknya.



BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis data yang diperoleh dari studi pembuatan gemuk bio menggunakan minyak sawit termodifikasi sebagai minyak dasar, yaitu hasil pengamatan tekstur, pengukuran sifat fisika/kimia dan pengujian performa pelumasan terhadap gemuk bio yang diperoleh, serta usaha memperbaiki metode pembuatannya, maka dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut :

1. Pembuatan gemuk bio sawit yang didasarkan pada metode umum saponifikasi-pelarutan-kristalisasi-homogenisasi ini, dapat memperoleh gemuk yang homogen dan stabil jika dilakukan dengan metode pengadukan, menggantikan metode penggilingan.
2. Proses preparasi minyak-dasar, yaitu modifikasi olein sawit menjadi pelumas bio yang memiliki gugus polar (epoksida –COC-, hidroksida OH, ester -COOC-) merupakan tahapan yang harus dilakukan karena berdampak pada hasil berikut :
 - a) gemuk bio sawit memiliki performa pelumasan jauh lebih baik dibandingkan dengan gemuk mineral, terutama dilihat dari kemampuan antiaus atau melindungi logam.
 - b) pada jumlah pengental sama, pelumas bio menghasilkan gemuk bio yang lebih keras daripada pelumas mineral. Untuk membuat gemuk bio sawit dengan tingkat kekerasan NLGI2 dibutuhkan sabun logam-12-hidroksi stearat (litium maupun kalsium) dengan komposisi kurang dari 15%.
 - c) ketahanan oksidasi gemuk bio sawit meningkat karena jumlah karbon ikatan rangkap telah berkurang.
3. Gemuk bio sawit yang dibuat menggunakan pengental litium-12-hidroksistearat bertekstur memiliki warna krem kekuningan dan bertekstur halus, dan pada kekerasan NLGI2 memiliki *dropping point* 200°C, sedangkan untuk gemuk bio sawit yang dibuat menggunakan pengental kalsium-12-hidroksistearat memiliki warna putih krem dan bertekstur halus dan pada konsistensi NLGI2 memiliki *dropping point* 110°C.

4. Agen pengkompleks asam asetat mampu menaikkan *dropping point* lemak bio kalsium secara signifikan, dari 110°C menjadi lebih dari 300°C , pada rasio mol Ca-asetat terhadap Ca-hidroksistearat 5:1.



DAFTAR REFERENSI

- Adhvaryu, Erhan S.Z. (2002). *Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-temperature Lubricants*. *Industrial Crops and Products*, (15), 247–254
- Atanu, Adhvaryu, Erhan S.Z., J.M.Perez. (2004). *Preparation of Soybean Oil-Based Greases: Effect of Composition and Structure on Physical Properties*. *J. Agric. Food Chem*, 52, 6456-6459
- Barriga J and Aranzabe. (2006). *Sunflower Based Grease For Heavy Duty Applications*. *Mecânica Experimental*, 13 : 129-133
- Booser E.R. (1992). *Handbook of Lubrication Volume II, (8th ed)*. Boca Raton: CRC Press, Inc.
- Cowan S. (2007). *Grease Industry Trends*. *Machinery Lubrication Magazine*. July
- Delgado M.A. (2005). *Relationship among Microstructure, Rheology and Processing of a Lithium Lubricating Grease*. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 83(A9): 1085–1092.
- Dharma R.K. (2002). *High Performance Ester Lubricants from Natural Oil*. *Industrial Lubrication and Tribology*, 54 (4): 165-170.
- Dreher J.L. (1965). *Grease Compositions*. United States Patent No 3186944.
- Dresel W and Heckler (2007). *Lubricating Greases*. Base Oil. *Lubricants and Lubrication*. 2nd Ed. Edited by Theo Mang and W. Dresel, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31497-3
- Dresel W. (1994). *Biologically Degradable Lubricating Greases Based on Industrial Crops*. *Industrial Crops and Products*. 2: 281-288.
- Dwivedi M.C and Sapre. (2002). *Total Vegetable-Oil Based Greases Prepared From Castor Oil*. *Journal of Synthetic Lubricant*, 19 : 229.
- Finmans, C.Allmuller, F.Hoell. (2006). *Aluminum complex grease*. United States Patent Application 20 060 019 842.
- Hong-Sik, Erhan S.Z. (2006) *Synthetic lubricant base stocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohol*, *Industrial Crops and Products* (23), 311-316
- Jones. (1968). *The Manufacture And Properties of Lubricating Greases*. *Tribology* 1 (11): 209-213.
- Konzman. (2000). *Grease composition*. United States Patent 6063742
- Lansdown A.R. (2007). *Lubrication and Lubricant Selection, A Practical Guide, Third Edition*, London: Professional Engineering Publishing Limited.
- Maleque M.A and Masjuki H.H. (2002). *Wear Surface Characteristics Study of Tribo-material under Palm Oil Methyl Ester Added Lubricant*. *Industrial Lubrication and Tribology*, 54(4), pp.177-182

- Mang T and Ling (2007). *Lubricants and Lubrication*. 2nd Ed. Edited by Theo Mang and W.Dresel, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31497-3.
- Marth J.S. (2007) *Renewable Lubricants Manual Biobased Oils, Fluids & Greases*, United Bio Lube.
www.biolubricants.us/Renewable_Lubricants_Manual.html Accessed: July 26, 2010.
- Morway A.J and Clark N.J. (1963). *Mixed-Salt Lubricants*. United States Patent No. 3 071 547.
- Musilli. (1994). *Process for preparing a grease composition*. United States Patent. No. 5 350 531.
- Naka, Yatabe, Koizumi. (1983). *Lithium complex grease and its producing method*. United States Patent No.4 410 435
- Pirro. (2001). *Lubrication Fundamentals*. New York: Marcel Dekker.
- Raab M.J. and Sibtain H. (2003). *Lubricant Additives Chemistry and Application : Additives for Food-Grade Lubricant Applications*. New York. Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-0857-1.
- Saito S, Arai K, Takahashi K, Kuriyama M (1986). *Mixing and Agitation of Viscous Fluid, Encyclopedia of Fluid Mechanics, Dynamics of Single-Fluid Flow and Mixing*, edited by Chermisinoff N.P. Houston, Gulf Publishing Company, ISBN 0-87202-514-9.
- Sharma B.K., Adhvaryu A., Perez J.M., Erhan S.Z. (2006). *Biobased grease with improved oxidation performance for industrial application*, Journal of Agricultural and Food Chemistry. 54:7594-7599.
- Silver H.B and Stanley I.R. (1974). *The Effect of the Thickener on the Efficiency of Load-Carrying Additives in Greases*, Tribology International. June: 113-118.
- Silverstein and Rudnick. (2003). *Lubricant Additives Chemistry and Application: Additives for Grease Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Sukirno, Rizkon F, S.Bismo, M.Nasikin. (2009). *Biogrease Based on Palm Oil and Lithium Soap Thickener : Evaluation of Antiwear Property*. World Applied Sciences Journal, 6 (3): 401-407.
- Sukirno, Ludi, Rizkon F, S.Bismo, M.Nasikin. (2010). *Formulation on Palm Biogrease Using Calcium Soap Thickener*. International Commission of Agricultural Engineering CIGR Ejournal. Manuscript, 1337. Vol. XII. March.
- Sukirno, Wulandari, S.Bismo, M.Nasikin (2010). *Preparation of High Dropping Point Palm Biogrease Using Calcium Complex Thickener and Olein terepoksi as the Base Oil*, Paper draft.
- Sukirno. (2010). *Pembuatan Gemuk Bio Berbasis Minyak Sawit*, Seminar FTUI Series, Depok.

- Sukirno, Wulandari, S.Bismo, M.Nasikin. (2009). *Gemuk Bio Foodgrade Berbasis Minyak Sawit dengan Thickener Sabun Kalsium Kompleks*. Seminar-Tahunan MAKSI, Paparan Hasil Rusnas Industri Kelapa Sawit, IPB International Convention Center, Bogor.
- Sukirno. (2008). *Gemuk Bio Ramah Lingkungan Berbasis Minyak Sawit* Seminar-Tahunan MAKSI (Masyarakat Perkelapasawitan Indonesia), IPB International Convention Center, Bogor.
- Sukirno, Dizzi. (2009). *Biogrease Based on Modified Palm Oil and Calcium Soap Thickener : Performance test of its antiwear property*, Seminar Teknik Kimia Regional, Palembang
- Sukirno, Ludi. (2007). *Biogrease Using Modified Palm Oil as Base Oil and Thickener Lithium Soap*, Seminar QIR Fakultas Teknik –UI, Depok..
- Sukirno. (2008). *Biogrease Based on Modified Palm Oil*, International Seminar on Fuel and Lubricant, MASPI (Masyarakat Pelumas Indonesia), JW Marriott Hotel, Jakarta.
- Sukirno. (2008). *Perkembangan Pelumas Ramah Lingkungan Berbasis Minyak Nabati*, Jurnal Teknologi Edisi No.4 Tahun XXII Desember.
- Sukirno, Dedi, Riau (2007). *Deep Drawing Lubricant from Palm Oil Derivatives* Jurnal Teknologi Edisi No.1 Tahun XXI Desember.
- Sukirno, Junita. (2006). *Oxidation Test of Epomeglycerol*, Seminar nasional Teknik Kimia, Palembang.
- Sukirno, Evan. (2005). *Antiwear Properties of Epomeglycerol*, Seminar QIR Fakultas Teknik –UI, Depok
- Sukirno, Yosef A. (2005). *Ring Opening of Epoxidized Palm Oil Metil Ester with Glycerol*, Seminar QIR Fakultas Teknik –UI, Depok.
- Sukirno. (2008). *Minyak Lumas Bio Lubricant Yang Disintesa Dari Minyak Sawit Dan Metode Sintesanya*, Nomor Pendaftaran Patent P0020080037330.
- Sukirno. (2008). *Pelumas Gemuk Bio (Biogrease) Kualitas Foodgrade Berbasis Minyak Sawit dan Metode Pembuatannya*. Nomor Pendaftaran Patent P00200800375
- Ullmann, Grasshoff. (1975). *Lithium complex soap lubricating grease*, United States Patent 3907692
- Wagner H., Rolf L., Mang T. (2001). *Lubricant Base Fluids Based on Renewable Raw Materials Their Catalytic Manufacture and Modification.. Applied Catalysis A: General . 221, 429–442.*
- Wiggins . (1997). *Biodegradable vegetable oil grease*. US Pat No 5,595,965
- Willing A. (2001). *Lubricants based on renewable resources -an environmentally compatible alternative to mineral oil products*. Chemosphere 43 (2001) 89-98
- Wilson, Bill. (1998). *Lubricants and Functional Fluids from Renewable Sources*. Industrial Lubrication and Tribology. 50 (1), (1998), 6–15.

Xuedong Wu. (2000). *The study of Epoxidized Rapeseed Oil Used as a Potential Biodegradable Lubricant*, JAOCS, Vol.77 (5) 561-563

Yousif A.E. (1982). Rheological Properties of Lubricating Greases. *Wear*, 82 (13):13–25.



LAMPIRAN

L.1 Prosedur Pembuatan Minyak Dasar

Persiapan minyak dasar dari olein sawit atau *RBDPO olein* atau minyak goreng melalui proses transesterifikasi-epoksidasi-adisi dilakukan sebagai berikut

L.1.1 Prosedur Trans-esterifikasi

RBDPO direaksikan dengan metanol (CH_3OH) dan menggunakan katalis NaOH untuk mendapatkan Fame mengikuti prosedur sebagai berikut:

1. Siapkan 10 liter RBDPO, dimasukkan ke dalam tangki (reaktor). Di dalam bejana gelas, 45 gram katalis NaOH dilarutkan dengan 2,5 liter metanol dengan pengadukan dan penghangatan untuk mendapatkan larutan NaOH dalam metanol;
2. RBDPO dalam reaktor dipanaskan sampai 60°C , larutan NaOH tersebut dimasukkan ke reaktor berisi RBDPO secara perlahan sambil diaduk agar terdispersi merata;
3. Reaksi trans-esterifikasi dijaga tetap pada suhu 60°C , yakinkan tercium bau ester. Penambahan secara pelan larutan NaOH berlangsung 30 menit, dilanjutkan *aging* 30 menit;
4. Campuran ester yang dihasilkan dikeluarkan dari reaktor ke bejana lain, tambahkan sedikit asam untuk menetralkan NaOH, kemudian didiamkan selama 1 hari agar terpisah menjadi dua fasa yaitu Fame dan gliserin;
5. Pisahkan Fame (bagian atas) dari gliserin (bagian bawah). Fame berwarna kuning keemasan yang jernih dan disertai bau ester yang khas (aroma pisang).

L.1.2 Prosedur Epoksidasi

Fame diepoksidasi dengan H_2O_2 (hidrogen peroksida) dengan katalis asam formiat untuk menghasilkan Efame, melalui prosedurnya sebagai berikut:

1. Siapkan 10 liter Fame kedalam reactor, lakukan pengadukan dan pemanasan hingga suhu 60°C ;
2. Dalam pengadukan, masukkan katalis 400 ml asam formiat ke reaktor dan kemudian tambahkan secara perlahan 1,5 liter H_2O_2 . Tiap penambahan 100ml tunggu terjadinya reaksi, amati kenaikan suhu. Pertahankan suhu reaksi pada $60-65^{\circ}\text{C}$ dengan mengalirkan air melalui jaket air jika Fame suhu melebihi 65°C ;
3. Setelah reaksi selesai, ditandai dengan tidak ada kenaikan suhu lagi, pengadukan dihentikan. Campuran akan terpisah menjadi dua fasa, Efame apada bagian atas, dan air + sisa H_2O_2 + asam formiat pada bagian bawah. Pisahkan dengan menggunakan corong pisah;
4. Setelah pemisahan, Efame dicuci menggunakan air untuk menghilangkan sisa asam formiat. Pencucian dilakukan 3 kali, masing-masing menggunakan air dengan perbandingan volume 1:1;
5. Kurangi kadar air dalam Efame dengan pemanasan hingga 68°C , dan divakumkan. Dapatkan Efame yang bebas air digunakan untuk reaksi pembukaan cincin.

L.1.3 Prosedur adisi atau pembukaan cincin epoksida

Efame yang dihasilkan di atas akan mempunyai gugus oksirana, suatu eter berbentuk cincin beranggota 3 yang bersifat reaktif. Kepada Efame akan diadisikan gliserol melalui reaksi pembukaan cincin dengan katalis asam H-zeolite. Keberadaan air mengganggu karena dapat bereaksi dengan Efame membentuk diol. Reaksi pembukaan cincin mengikuti prosedur berikut:

1. Siapkan 5 liter Efame masukan ke dalam reaktor. Siapkan gliserol, banyaknya stoikiometrik dengan dengan jumlah cincin yang tersedia. Siapkan katalis H-Zeolit sebanyak $\pm 500\text{g}$ dimasukkan kedalam kantong-kantong khusus katalis secara merata (setiap kantong berisi $\pm 62,5\text{g}$) yang ada di dalam reaktor;

2. Panaskan Efame dalam reaktor hingga sekitar suhu 110°C , reaksikan dengan gliserol dengan katalis H-zeolit, lakukan pengadukan dan jaga suhu tetap selama reaksi;
3. Selama reaksi berlangsung perlu dilakukan sampling tiap 2 jam;
4. Setelah reaksi selesai (10 jam), hentikan pengadukan, kemudian biarkan katalis (yang lolos dari kantung) mengendap kebawah tangki bersama-sama dengan gliserol yang tak bereaksi;
5. Pisahkan Efame gliserol (fasa bagian atas), ukur volume gliserol yang tersisa untuk menentukan konversi.

L.1.4. Pengujian minyak dasar

Beberapa pengujian penting yang dilakukan untuk minyak dasar adalah sebagai berikut:

Uji Densitas

Uji densitas dilakukan untuk mengetahui perubahan densitas produk akibat tahapan sintesa yang dilakukan. Prosedur percobaannya adalah sebagai berikut :

1. Menimbang piknometer 10 ml kosong.
2. Isi piknometer dengan aquades lalu ditimbang.
3. Cuci bersih piknometer, lalu keringkan dan masukkan zat. Tutup piknometer dan timbang.
4. Catat berat dari piknometer tersebut.
5. Catat suhu dalam piknometer. Dan lakukan pengukuran pada suhu yang kurang lebih sama /suhu ruang $\pm 30^{\circ}\text{C}$.

Menghitung Densitas

- Mengambil data berat piknometer kosong, berat piknometer yang berisi sampel pada suhu ruang dan volume sampel yang ada di dalam piknometer.

Berat Piknometer Kosong (gr)	11.4509
Berat Piknometer Isi (gr)	20.2636
Volume Sampel (mL)	10

- Memasukkan data pada persamaan:

$$r = \frac{\text{berat piknometer isi} - \text{berat piknometer kosong}}{\text{volume sampel}}$$

$$r = \frac{(20.2636 - 11.4509) \text{ gr}}{10 \text{ mL}} = 0.8813 \text{ gr / mL}$$

Uji Viskositas.

Prosedurnya adalah sebagai berikut :

1. Susun Peralatan seperti pada gambar di bawah ini.
2. Siapkan *oilbath* pada suhu 40°C.
3. Isi viskometer dengan sampel yang akan diuji dan kondisikan suhu sampel sesuai suhu *oilbath* dengan membiarkan viskometer dengan sampel dalam *oilbath* selama beberapa waktu.
4. Gunakan penghisap (*bulb*) untuk menghisap sampel sampai batas atas dari viskometer tersebut.
5. Catat waktu pengaliran dari batas atas sampai batas bawah pada viskometer dan ulangi percobaan sebanyak 3 kali.
6. Hitung waktu alir rata-rata.
7. Ulangi percobaan dengan suhu *water bath* 100°C.
8. Catat Konstanta dan hitung viskositas kinematik dengan rumus

$$V = C \times t$$

Dimana :

V = viskositas kinematik (Cst)

C = konstanta viskometer

t = waktu alir zat (s)

Menghitung Viskositas

- Mengambil data waktu alir sampel pada viskometer Cannon-Fenske sebanyak 3 kali.
- Menghitung viskositas sampel dengan menggunakan rumus:
 Viskositas 40°C = 1.292 x 29.5433 = 38.1700 cSt
 Viskositas 100°C = 0.0943 x 94.7667 = 8.9365 cSt

- Menghitung perubahan viskositas sebelum dan setelah oksidasi dengan rumus :

$$\begin{aligned} \% \text{ perubahan viskositas} &= \frac{\text{viskositas stlh oksidasi} - \text{viskositas sbml oksidasi}}{\text{viskositas sbml oksidasi}} \times 100\% \\ &= \frac{52.8256 - 38.1700}{38.1700} \times 100\% = 38.40\% \end{aligned}$$

- Menghitung perubahan viskositas terhadap suhu dengan rumus :

$$\begin{aligned} \text{Perubahan viskositas terhadap suhu} &= \frac{\text{Viskositas } 40^{\circ} \text{ C} - \text{Viskositas } 100^{\circ} \text{ C}}{DT} \\ &= \frac{(38.1700 - 8.9365) \text{ cSt}}{60^{\circ} \text{ C}} = 0.4872 \frac{\text{cSt}}{^{\circ} \text{ C}} \end{aligned}$$

Uji FTIR

Uji FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus-gugus yang terbentuk setelah dilakukan sintesa produk. Uji ini dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus yang terjadi dengan modifikasi yang telah dilakukan. *Peak* yang terbentuk menunjukkan gugus yang ada pada struktur molekul dari produk tersebut. Efamegli, teridentifikasi peak- peak berikut :

- Gugus C–OH pada daerah panjang gelombang 3300-3600 cm^{-1} . Gugus C–OH tersebut berasal dari gliserol yang masuk pada saat reaksi pembukaan cincin.
- Gugus C=O pada daerah panjang gelombang 1600-1820 cm^{-1}
- Gugus C–O pada daerah panjang gelombang 1000-1300 cm^{-1}

Gugus C=O dan C–O tersebut membuktikan bahwa terdapat senyawa ester pada produk yang dianalisa.

Prosedurnya adalah sebagai berikut :

1. Nyalakan alat FTIR selama beberapa waktu untuk memanaskan alat tersebut.
2. Bersihkan sel dengan menggunakan *acetone* untuk menghilangkan kotoran yang tersisa.
3. Siapkan sel dan kemudian buat lapisan tipis di permukaan sel dengan mengoleskan produk secara merata di permukaan sel tersebut.
4. Letakkan sampel dalam sampel *slide* dan tutup.

5. Pilih tombol scan yang tertera pada layar monitor komputer untuk melakukan pengujian.
6. Setelah pengujian dilakukan, hasil pengujian akan ditampilkan. Simpan hasil pengujian tersebut dan ulangi percobaan untuk sampel berikutnya.

Uji Bilangan Iodin

Uji *Iodine Value* ini dilakukan untuk mengetahui jumlah ikatan rangkap yang ada dalam rantai molekul produk yang telah disintesa. Prosedur percobaannya adalah sebagai berikut :

1. Timbang sampel ke dalam labu yang kering.
2. Tambahkan 10 ml CCl_4 dan kocok untuk memastikan bahwa sampel telah larut sempurna.
3. Dengan menggunakan pipet seukuran, tambahkan 10 ml larutan WIJS ke dalam labu. Tutup dan kocok agar tercampur merata. Pasang *timer* 30 menit.
4. Simpan labu di tempat gelap 30 menit pada suhu kamar.
5. Untuk setiap sampel, sedikitnya jalankan sebuah blanko dengan cara perlakuan yang sama seperti sampel.
6. Keluarkan labu dan tambahkan 10 ml larutan KI. Kocok dan tambahkan 25 ml *demin water*.
7. Titrasi dengan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N secara perlahan dan dengan pengocokan yang kuat. Lanjutkan titrasi sampai warna kuning hampir hilang.
8. Tambahkan 2 ml larutan kanji dan lanjutkan titrasi dengan hati-hati hingga warna biru tepat hilang.
9. Lakukan perhitungan untuk mendapatkan nilai Bilangan Iodine nya.

$$\text{Bilangan Iodine} = (\text{Vb}-\text{Vs}) \times \text{N} \times 12.69 / \text{W}$$

Keterangan :

- Vb = Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N yang terpakai dalam titrasi blanko
- Vs = Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N yang terpakai dalam titrasi sampel
- N = Normalitas larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- W = Berat Sampel

Uji Bilangan Epoksida

Tahapan yang dilakukan dalam melakukan analisa bilangan Epoksida adalah :

1. Timbang sampel yang akan diuji kandungan epoksidanya sebanyak 1 gram
2. Sampel dilarutkan dalam 10 ml *clorobenzena*
3. Lalu *Crystal Violet Indikator* ditetaskan dan kemudian dititrasi dengan larutan HBr dalam Asetic Acid 1 N hingga warna larutan berubah dari ungu menjadi hijau
4. Buat blanko untuk masing- masing sampel
5. Lakukan perhitungan untuk mendapatkan nilai *bilangan epoksida* sbb :

$$\text{Bilangan Epoksida} = N(V-B)/10 \times W$$

Dalam gr epoksida per 100 gr sampel

Keterangan :

- B = Volume larutan HBr dalam Asetic Acid yang terpakai dalam titrasi blanko (ml)
- V = Volume larutan HBr dalam Asetic Acid yang terpakai dalam titrasi sampel (ml)
- N = Normalitas larutan HBr dalam Asetic Acid
- W = Berat Sampel (gr)

Uji GCMS

Uji GCMS dilakukan untuk mengetahui kandungan dari produk hasil epoksidasi dan pembukaan cincin. Dengan uji ini, kita dapat mengetahui senyawa-senyawa apa saja yang terdapat dalam produk yang dihasilkan dan juga konsentrasi masing-masing senyawa tersebut.

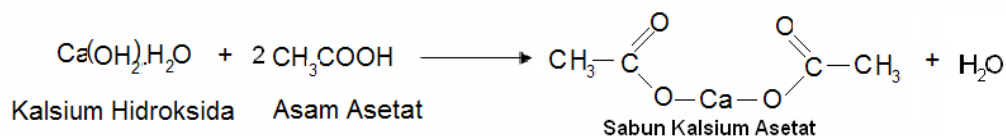
L.1.5. Perhitungan komposisi lemak kalsium kompleks

Basis lemak yang dipakai pada penelitian ini = 5000 gram, dengan persen thickening agent (sabun Ca-hidroksi stearat) tetap sebesar 15%.

Berat thickening agent = $15\% \times 5000 \text{ gram} = 750 \text{ gram}$

Berat base oil minyak epoksida = $5000 \text{ gram} - 750 \text{ gram} = 4250 \text{ gram}$

Reaksi pembentukan sabun kalsium asetat sebagai berikut.



$$\text{Rasio mol } \frac{\text{Ca - asetat}}{\text{Ca - 12 hidroksi stearat}} = n$$

$$\text{Mol sabun Ca-asetat} = 1,2 n$$

$$\text{Mol asam asetat} = 2 \times 1,2n = 2,4n$$

$$\begin{aligned} \text{Berat asam asetat} &= 2,4n \text{ mol} \times \text{Mr asam asetat} \\ &= 2,4n \text{ mol} \times 60 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 144n \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{Mol Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1,2n \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 1,2n \text{ mol} \times \text{Mr Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ &= 1,2n \text{ mol} \times 92 \frac{\text{gram}}{\text{mol}} = 110,4n \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{Berat Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ ekses } 5\% = 1,05 \times 110,4n = 115,92n \text{ gram}$$

$$\text{Total Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 114 + 115,92n \text{ gram}$$

Dengan cara di atas, maka didapatkan tabel komposisi gemuk bio-kalsium kompleks sebagai berikut.

Tabel L.1.3 Contoh hasil perhitungana komposisi gemuk kompleks

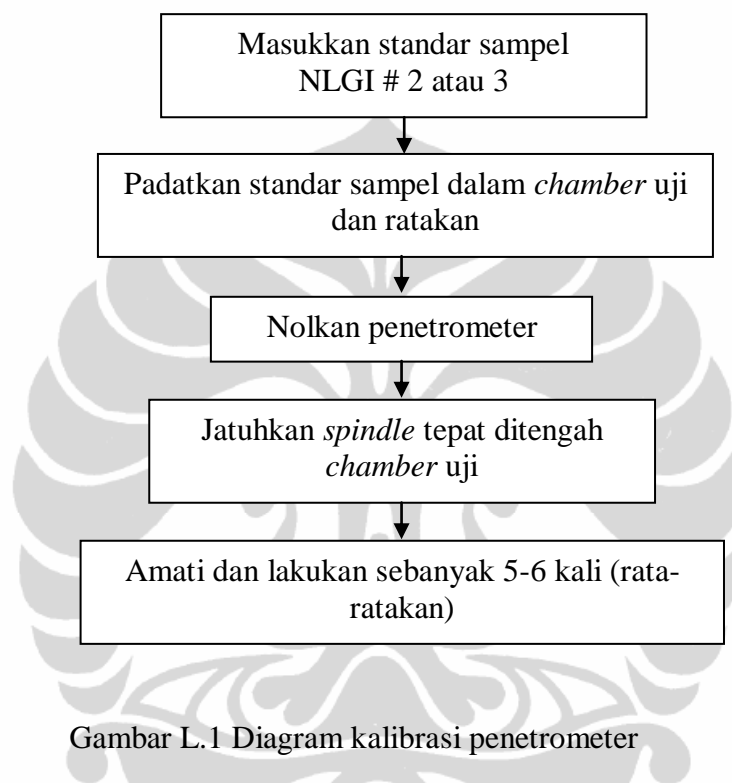
Formulasi Gemuk (gram)	Rasio Ca-Asetat/Ca-Stearat		
	0	1	2
Asam 12-hidroksi stearat	705	705	705
Ca(OH) ₂ .H ₂ O	114	227	341
CH ₃ COOH	0	141	282
Base Oil	4250	4250	4250
Total	5069	5323	5578

L.2 Prosedur Pengujian Gemuk

Tiga pengujian terhadap gemuk bio yang diperoleh adalah pengukuran dalamnya penetrasi atau tingkat konsistensi, pengukuran *dropping point* dan pengukuran jumlah keausan spesimen, yaitu bola baja pada *four ball wear test* dan *gear* pada *gear wear test*. Prosedur pengukurannya adalah sebagai berikut :

L.2.1 Pengukuran kedalaman penetrasi (ASTM D-217)

Kedalaman penetrasi suatu gemuk diukur dengan menggunakan alat penetrometer. Sebelum pengujian, alat penetrometer harus kalibrasi terlebih dahulu. Berikut prosedur kalibrasi penetrometer:



Gambar L.1 Diagram kalibrasi penetrometer

Ada 2 jenis prosedur yang digunakan untuk mengukur penetrasi:

I. Prosedur pengujian *Unworked penetration*

1. Gemuk pelumas yang dihasilkan ditempatkan ke dalam *cup* penguji.
2. Tanpa adanya perlakuan (ditekan atau dikocok), gemuk pelumas langsung ditempatkan kedalam alat penguji.

II Pengujian *Worked penetration*

1. Gemuk pelumas sebelum diuji dahulu diberikan usaha (ditekan atau dikocok) dengan menggunakan alat yang disebut "*grease worker*", sebanyak 0.60 dan 10000 langkah.
2. Gemuk pelumas yang dihasilkan ditempatkan kedalam *cup* penguji.
3. Tempatkan gemuk pelumas kedalam alat penguji.

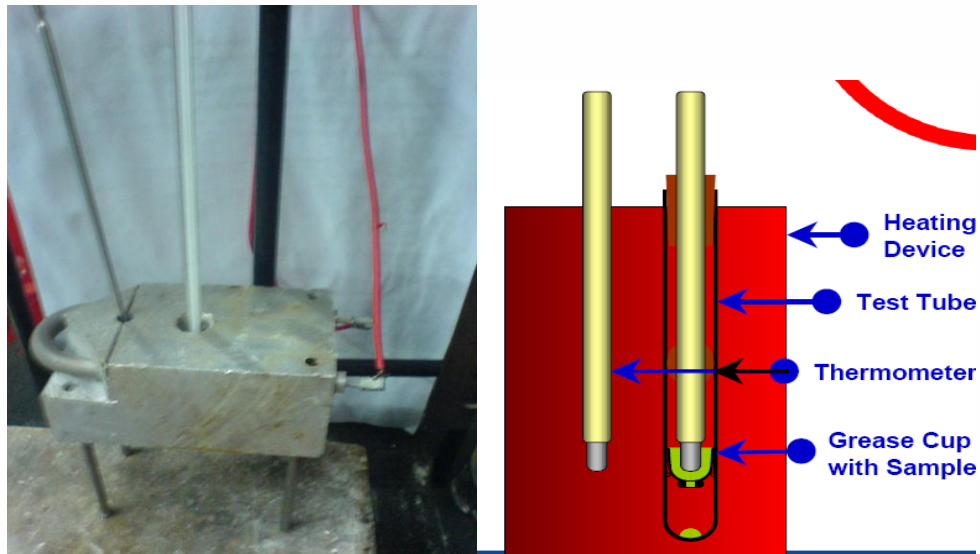


Gambar L.2 Alat penetrometer

L.2.2 Pengukuran *Dropping Point* (ASTM D-566)

Prosedur pengujian *dropping point* dari gemuk pelumas yang dihasilkan adalah sebagai berikut:

1. Bersihkan cup penguji dan termometernya.
2. Masukkan gemuk pelumas, lalu padatkan ke dinding cup dengan menggunakan batangan pematik.
3. Masukkan termometer hingga menyentuh gemuk pelumas.
4. Tempatkan perangkat tersebut kedalam bejana yang berisi media pemanas minyak silikon.
5. Setelah semua peralatan terpasang, naikkan temperatur secara perlahan dan kecepatan pengaduk ditingkatkan jika tidak terjadi lagi peningkatan suhu.
6. Catat temperatur pada saat gemuk pelumas pertama kali menetes.



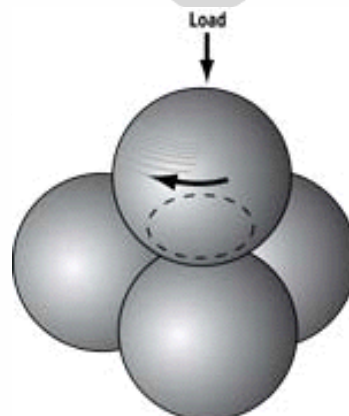
Gambar L.3 Alat pengujian *dropping point*

L.2.3 Pengujian performa antiaius

Untuk mengetahui performa suatu pelumas, yaitu kemampuan pelumas mencegah kontak langsung antar permukaan gesek, mengurangi friksi dan menahan pada beban, maka salah satu parameter yang dapat digunakan adalah jumlah keausan pada uji keausan

L.2.3.1 *Four ball test* (ASTM D-2266)

Salah satu metode yang digunakan untuk menguji keausan pelumas adalah dengan metode *4-ball wear test*, menggunakan spesimen 4 bola baja seperti pada Gambar L.4.



Gambar L.4 Susunan spesimen 4-bola untuk uji keausan

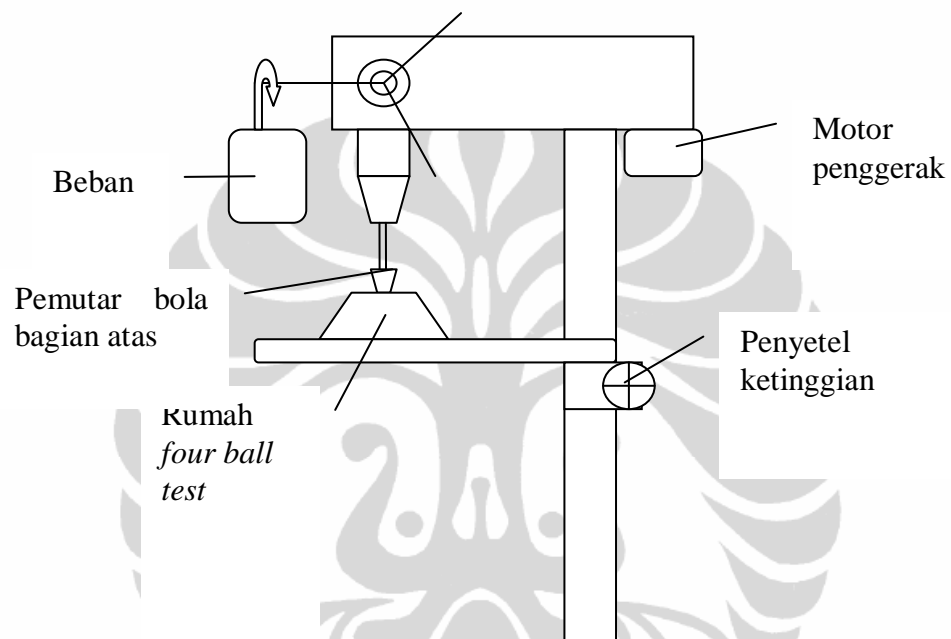
Kondisi pelumasan pada metode ini adalah kondisi ekstrem pelumasan batas, dimana terjadi kontak antar logam dengan adanya beban dan putaran. Tiga bola di bawah dijaga diam dan satu bola diputar di atasnya dengan beban, dan bagian yang bersegekan direndam dengan pelumas yang diuji. Bola yang terletak di atas berputar pada putaran antara 10-1800 rpm dengan beban dari 0,1 kg sampai dengan 50 kg.

Setelah *running* selama selang waktu tertentu maka akan terdapat luka pada bola. Luka tersebut diukur jumlahnya, disebut jumlah keausan, dijadikan ukuran seberapa baik performa pelumas dalam menahan friksi atau keausan. Analisis terhadap luka bisa dilakukan dengan cara menimbang massa bola sebelum dan sesudah percobaan. Penukuran jumlah keausan juga dapat dilakukan dengan cara memfoto luka menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

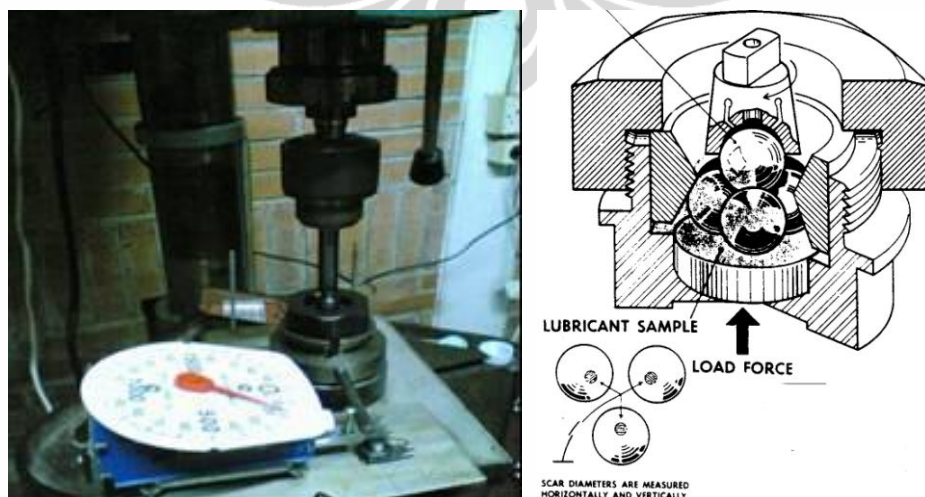
I. Prosedur uji dengan *4-ball wear machine* adalah sbb:

1. Bersihkan *four ball wear machine* dengan toluene;
2. Cuci bola yang akan dijadikan bahan pengujian dengan toluene sampai bersih kemudian keringkan toluene dengan *drier* atau dibiarkan di udara;
3. Timbang specimen 4 bola dengan timbangan balance pada akurasi miligram;
4. Pasang 4 bola pada *four ball wear machine*, 3 bola spesimen di bawah diikat kencang oleh 'mur' pada "rumah" statik, tak boleh bergerak, sedangkan, dan 1 bola di atas diikat oleh 'mur' pasang pada poros, dimana saat pengujian bola atas tersebut berputar bersama poros;
5. Masukkan gemuk yang akan diuji ke dalam *four ball wear machine*, sejumlah dapat merendam 4 bola (± 2.5 ml);
6. Periksa posisi 4 bola pada *four ball wear machine*, dan kecangkan dengan tang atau kunci inggris;
7. Pasang beban dan putaran di set pada kecepatan rendah 146 rpm. Pada beban 30 kg dapat diperoleh hitung tekanan hertzian maximum 3,34 GPa. Dengan ukuran bola 8,73 mm, maka kecepatan tangensialnya adalah 0,2.m/s;
8. Nyalakan putaran poros *four ball wear machine*

9. Operasikan dengan periode waktu 1-2 jam lalu istirahatkan alat selama 5 menit dengan pertimbangan keawetan mesin yang digunakan.
10. Setelah selesai, ambil 4 bola *specimen*, bersihkan dengan toluene dan tissue, kemudian dikeringkan dan ditimbang lagi
11. Hitung jumlah keausan yaitu mengurangi massa 4 bola sebelum uji dengan massa 4 bola sesudah uji.



Gambar L.5. Skema alat *4-ball test machine*



Gambar L.6 Alat uji keausan 4-bola

L.2.3.2 Pengujian keausan dengan metode *Gear Wear Test*

Gear wear test dimaksudkan untuk mengukur performa antiaus gemuk di dalam roda gerigi. Dalam pengujian ini sepasang roda gerigi, seperti diilustrasikan pada Gambar L.7, gemuk bio sampel dioleskan pada roda gerigi, diberikan beban, dan kemudian diputar dengan motor listrik dalam selang pengujian cukup lama.



Gambar L.7 Foto alat uji keausan roda gerigi

Pengujian dilakukan pada kondisi suhu ambient, selama waktu uji 10 jam, pada kecepatan 25 rps, beban 10 kg. Sampel diambil dari roda gerigi, dilarutkan dalam pelarut toluene, dan jumlah partikel besi diukur dengan AAS.