

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Umur Pelumas

Dalam kinerja suatu mesin fungsi pelumas adalah sangat penting. Pelumas berfungsi untuk mengurangi gaya gesekan antara bagian mesin yang bergerak, mencegah/mengurangi terjadinya keausan dari komponen mesin, menampung/membuang panas dan partikel keausan hasil gesekan, juga mencegah masuknya partikel dari luar seperti debu atau pasir masuk ke dalam ruangan antara dua permukaan yang bergesekan (Raadnui, 2006).

Apabila pelumas telah rusak dan masih tetap digunakan maka akan menyebabkan kegagalan fungsi suatu mesin. Oleh karena itu perlu dilakukan pemantauan kondisi minyak pelumas selama pemakaian yang disebut juga dengan sisa umur pelumas. Umur pemakaian pelumas yang diharapkan berkaitan erat dengan stabilitas komponen-komponen penyusunnya. Selain dipengaruhi juga oleh kontaminan dan kondisi operasi.

Minyak pelumas akan terdegradasi karena kontaminasi dari air, bensin, debu dan partikel logam yang dapat mempercepat proses degradasi pelumas. Selain itu pelumas juga dapat terdegradasi karena proses kimia yaitu oksidasi, nitrasi dan sulfasi yang mengakibatkan pelumas menjadi lebih asam (Robinson, 2000).

II.1.1 Bahan Dasar Pelumas

Dalam kehidupan sehari-hari bahan pelumas yang banyak di jumpai adalah oli jenis minyak pelumas. Bahan pelumas terutama minyak pelumas oli diperoleh dari penambangan minyak mineral. Adanya pelumas tersebut akan sangat membantu dalam proses kerja mesin.

Berdasarkan bahan dasar pembuatannya, minyak pelumas dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

- Pelumas mineral, bahan dasarnya minyak bumi
- Pelumas sintetis, bahan dasarnya gas bumi yang diolah melalui proses sintesa, seperti : *Polyglycol, polyester* dll
- Pelumas yang dibuat dari tumbuh-tumbuhan (*Vegetable oil*), contoh : minyak bunga matahari, minyak zaitun

Minyak lumas dasar mineral umumnya terbuat dari minyak paraffin. Minyak paraffin Pertamina memiliki spesifikasi seperti pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Spesifikasi Minyak Lumas Dasar Parafin

| No | Parameter | Unit | Specification | | Methods |
|----|-------------------------------|------|---------------|--------|----------------|
| | | | Min | Max | |
| 1 | Density 60/60 °F | - | 0.8640 | 0.8714 | SNI 06-0703-89 |
| | | | | | ISO-3675 |
| 2 | Kinematic Viscosity 210 °F | cst | 45 | 5.0 | 150-6615 |
| 3 | Viscosity at constant gravity | - | 0.8152 | 0.8152 | ASTM D-2501 |
| 4 | Bias Index 20 °C | - | 1.4750 | 1.4795 | ASTM D-1218 |
| 5 | Pour point | °F | - | 5 | ISO-3016 |
| 6 | Flash Point COC | °F | 400 | - | ISO 2592 |
| 7 | ASTM color in 1% solution | - | - | 0.5 | ISO 2049 |
| 8 | Anilin point | °C | 96.6 | 102.0 | SNI 06-0802-89 |

www.Pertamina.com

Minyak lumas dasar ini selanjutnya ditambahkan aditif agar memiliki karakteristik yang lebih baik. Beberapa aditif yang digunakan untuk meningkatkan kinerja pelumas adalah sebagai berikut :

- *Anti Oxidant*
Mencegah terjadinya oksidasi pada molekul pelumas.
- *Detergent*
Menjaga permukaan metal bebas dari kotoran.
- *Dispersant*

Mengendalikan kotoran/kontaminan agar terdispersi secara merata dalam pelumas.

- *Anti Corrosion*

Mencegah terjadinya korosi pada bagian metal yang berhubungan dengan pelumas.

- *Anti Wear*

Mencegah gesekan & keausan bagian mesin yang dalam kondisi “ *boundary lubrication* “ (lap. minyak tipis).

- *Pour Point depressant*

Menekan titik beku pelumas agar mudah mengalir pada suhu rendah.

- *Friction Modifier*

Meningkatkan tingkat kelicinan dari film pelumas.

- *Anti Foam*

Mencegah pembentukan busa yang stabil.

- *Metal Deactivator*

Mengurangi efek “ katalis “ dan partikel keausan mesin dalam mencegah akselerasi proses oksidasi pelumas.

II.1.1.1 Pelumas Mineral

Pelumas mineral adalah semua pelumas yang dihasilkan dari *refinery* minyak bumi. Pelumas yang diperoleh dari hasil pengolahan minyak bumi yang termasuk pada fraksi distilasi berat, yang mempunyai titik didih lebih dari 300 °C. Minyak bumi yang diperoleh, diproses sehingga menghasilkan *lube base oil* bersama dengan produk yang lain, seperti bahan bakar dan aspal. *Lube base oil* ini diproses kembali sehingga menjadi bahan dasar minyak mineral.

Bahan mineral minyak bumi, yang merupakan bahan yang dapat menghasilkan bahan bakar dan minyak pelumas, mayoritas terdiri dari elemen-elemen hidrogen dan karbon hidrogen dan karbon merupakan elemen-elemen organik yang membentuk ikatan yang dikenal dengan nama hidrokarbon. Elemen-elemen hidrokarbon ini kebanyakan berasal dari tumbuh-tumbuhan.

II.1.1.2 Pelumas Sintetik

Minyak pelumas sintetis dibuat dari hidrokarbon yang telah mengalami proses khusus. Khusus yang dimaksud adalah bahwa minyak ini dibuat tidak hanya sama dengan minyak mineral akan tetapi melebihi kemampuan minyak mineral. Melalui proses kimia dihasilkan molekul baru yang memiliki stabilitas termal, oksidasi dan kinerja yang optimal. Sehingga harga minyak sintetis lebih mahal daripada minyak mineral. Pada kenyataannya minyak pelumas sintetis memang lebih unggul dalam unjuk kerja, baik respon terhadap mesinnya maupun umur pemakaiannya. Hal ini dikarenakan pembuatan minyak pelumas sintetis dirancang sesuai dengan tujuan penggunaannya. Untuk itu pemilihan minyak pelumas yang tepat sangatlah penting. Dalam pembuatannya minyak pelumas sintetis dikontrol struktur molekulnya dengan sifat-sifat yang dapat diprediksi.

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

Pelumas sintetis memiliki banyak perbedaan dengan pelumas yang terbuat dari minyak mineral. Minyak mineral terbuat dari campuran kompleks senyawa hidrokarbon yang terbentuk secara alami. Sifat-sifat yang dihasilkan merupakan sifat rata-rata dari campuran yang sudah mencakup sifat yang baik untuk pelumasan dan juga sifat-sifat yang tergolong buruk untuk pelumasan. Sedangkan pelumas sintetis merupakan pelumas yang dibuat sedemikian rupa sehingga struktur molekul dari campuran yang terbentuk dapat diatur sesuai dengan sifat-sifat yang diharapkan. Pelumas sintetis juga dapat diolah sehingga memiliki sifat-sifat unik yang tidak dapat dimiliki oleh pelumas dari minyak mineral, misalnya sifat yang *nonflammable*, dapat terlarut dalam air dan lain-lain. Dengan begitu, penggunaan pelumas sintetis dapat meminimalkan biaya tambahan yang harus

dikeluarkan apabila menggunakan pelumas dari minyak mineral yang tentunya tidak dapat memiliki sifat-sifat yang dimiliki oleh pelumas sintetik, sehingga unjuk kerja pelumas tersebut tidak memadai.

Keuntungan penggunaan pelumas sintetik lainnya adalah kestabilannya yang tinggi terhadap temperatur. Pelumas sintetik tetap stabil pada temperatur yang sangat tinggi dan memiliki karakteristik aliran yang menonjol walaupun pada temperatur yang sangat rendah. Pelumas sintetik dapat terbuat dari bahan-bahan seperti hidrokarbon sintetik, ester-ester organik, poliglikol, ester-ester fosfat, dan fluida sintetik lainnya (Wartawan, 1983).

II.1.2 Degradasi Pelumas

Penggunaan minyak pelumas yang tepat merupakan syarat yang mutlak agar kemampuan mesin ataupun peralatan yang digunakan tetap prima. Hal ini sesuai dengan fungsi dari minyak pelumas antara lain:

1. Memberikan lapisan (*film*) untuk menghindari kontak langsung bagian-bagian mesin yang saling bergesekan sehingga melindungi metal dari keausan.
2. Meminimalisasi kemacetan pada komponen yang bergerak dari panas yang diakibatkan oleh gesekan.
3. Berfungsi sebagai perapat (kompresi) antara dinding piston dengan dinding silinder dan mencegah mengalirnya gas hasil pembakaran (asam-asam organik kuat) mesin ke karter minyak.
4. Mencegah terjadinya korosi yang disebabkan oleh zat-zat asam yang terbentuk selama operasi mesin berlangsung yang diakibatkan proses oksidasi dan polimerisasi minyak pelumas serta karena pencampuran dengan gas-gas hasil pembakaran.
5. Sebagai insulator (sebagai media insulasi)
6. Sebagai media pendingin bagian-bagian mesin yang panas (*over heating*) yang dapat merusak logam-logam mesin, yaitu dengan cara

menyerap panas, kemudian membawanya pada sistem pendingin yang tersedia secara terus-menerus dengan sirkulasi

7. Meminimalisir pemuaiian pada saat perubahan temperatur yang besar.

Pelumas akan kehilangan fungsinya atau terdegradasi jika dipanaskan pada suhu yang tinggi dan berkontak dengan udara secara terus - menerus. Pelumas yang terdegradasi secara kimia dapat disebabkan oleh proses oksidasi, proses nitrasi, dan proses sulfasi. Akibat dari degradasi ini mengakibatkan sifat keasaman pelumas meningkat yang diwakili oleh nilai *Total Acid Number*. Perubahan sifat kimia ini juga mengakibatkan perubahan sifat fisik pelumas yaitu meningkatnya viskositas dari pelumas. Perubahan sifat kimia ini akibat dari proses oksidasi, nitrasi dan sulfasi menghasilkan asam yang dapat mengakibatkan korosi pada mesin dan menurunnya performa mesin.

II.1.2.1 Proses Oksidasi

Pelumas memiliki fungsi untuk mengurangi friksi yang terjadi antara dua komponen yang bergerak. Oksidasi merupakan faktor utama yang membatasi umur pemakaian pelumas. Semua pelumas akan teroksidasi bila dikelilingi oksigen dalam jumlah yang cukup banyak. Tingkat oksidasi yang terjadi dapat sangat besar, tergantung dari beberapa faktor seperti temperatur, masa pemakaian, adanya katalis, komposisi pelumas dan kontaminasi pelumas. Temperaturlah yang merupakan penyebab utama dari terjadinya oksidasi. Pada temperatur yang tinggi pelumas akan teroksidasi oleh oksigen menghasilkan senyawa asam organik yaitu asam karboksilat. Senyawa asam karboksilat tersebut mengandung gugus karbonil (C=O).

Bila pelumas teroksidasi, oksigen akan bereaksi dengan molekul pelumas dan membentuk tiga jenis produk yaitu asam, lumpur oksidasi (*oxidation sludge*) dan *laquer* (Lansdown, 1997). Asam yang terbentuk dari proses oksidasi pelumas akan dapat menyebabkan korosi. Selain itu lumpur oksidasi yang merupakan hasil dari polimerisasi molekul minyak pelumas dapat terlihat dari naiknya kekentalan atau viskositas dari pelumas. Jika pelumas telah lama digunakan dan telah

mengalami proses oksidasi maka pelumas akan menjadi sangat kental pada suhu yang rendah dan akan menyebabkan kerja mesin semakin berat. Pelumas yang telah teroksidasi juga dapat melapisi atau menempel pada permukaan logam sehingga menghalangi pendinginan mesin. Lapisan tipis ini disebut dengan *Lacquer* yang memiliki warna coklat muda sampai dengan coklat kehitaman

II.1.2.2 Proses Nitrase

Proses nitrase terjadi ketika pelumas dipanaskan pada suhu yang tinggi dan berkontak dengan udara yang mengandung oksigen dan nitrogen. Sebagai akibatnya pelumas menjadi lebih asam dan membuat pelumas menjadi lebih kental. Proses nitrase merupakan penyebab utama dari adanya *lacquer*. Produk nitrase ini menunjukkan waktu pengapian yang tidak sesuai (Robinson, 2000).

II.1.2.3 Proses sulfasi

Komponen sulfur umumnya ditemui pada minyak mentah dan terkadang juga digunakan sebagai salah satu bahan aditif pelumas. Produk hasil proses sulfasi terbentuk karena oksidasi dari sulfur selanjutnya membentuk asam sulfat. Umumnya asam ini dinetralkan dengan aditif yang digunakan pada pelumas. Asam pelumas ini dapat mendegradasi pelumas dan menghasilkan *sludge* (Robinson, 2000).

II.2 Rangkaian Sensor Sisa Umur Pelumas

Pemantauan kondisi minyak pelumas selama pemakaian dapat membantu menetapkan waktu penggantian pelumas dengan tepat sesuai dengan kondisi kerja mesin. Hal ini dapat menghemat biaya operasional dan perawatan karena tidak terjadinya penggantian pelumas yang belum waktunya dan juga mencegah biaya perbaikan mesin yang mahal karena kerusakan mesin.

Dengan analisa pelumas memakai sistem konvensional di laboratorium yaitu dengan pengukuran sifat fisik dan kimia seperti viskositas, TBN, TAN,

kandungan air, titik nyala dan keausan logam akan diperlukan waktu yang relatif lama, jumlah sampel yang relatif banyak, prosedur yang rumit, peralatan yang banyak dan mahal, dan tidak praktis untuk dibawa ke lapangan.

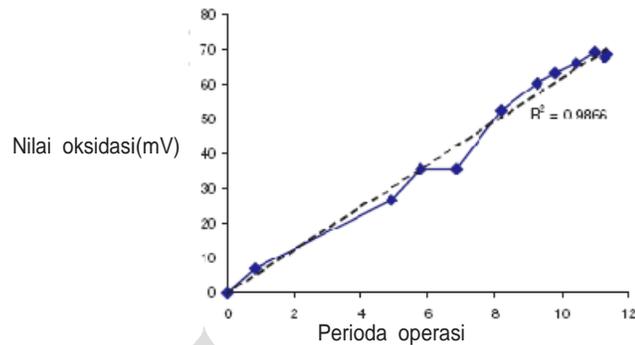
Sensor sisa umur pelumas adalah suatu peralatan yang berfungsi untuk mendeteksi gejala-gejala perubahan sifat fisik dan kimia pelumas. Teknologi ini dapat mengukur sisa umur pelumas secara real time dengan alat yang berdasarkan viskositas, konstanta dielektrik, Keasaman dan FTIR. Analisa FTIR menghasilkan informasi yang lebih lengkap (Borin & Poppi, 2004). Tetapi ukuran alat yang besar menjadi kendala untuk menganalisa sisa umur pelumas. Ketepatan dan kesesuaian dalam memilih sebuah sensor sisa umur pelumas akan sangat menentukan kinerja dari sistem pengaturan secara otomatis.

II.2.1 Peryaratan Umum Sensor

Dalam memilih peralatan sensor sisa umur pelumas yang tepat dan sesuai dengan sistem yang akan disensor maka perlu diperhatikan persyaratan umum sensor berikut ini (Sharon, 1982) :

a. Linearitas

Ada banyak sensor yang menghasilkan sinyal keluaran yang berubah secara kontinyu sebagai tanggapan terhadap masukan yang berubah secara kontinyu. Gambar 2.1 menunjukkan hubungan antara nilai oksidasi (mV) dari sensor sisa umur pelumas berbasis *mid infra red* dengan waktu operasi pelumas.



Gambar 2.1. Hubungan Kelinearan Nilai Oksidasi Dengan Waktu Operasi

b. Sensitivitas

Sensitivitas akan menunjukkan seberapa jauh kepekaan sensor terhadap kuantitas yang diukur. Sensitivitas sering juga dinyatakan dengan bilangan yang menunjukkan “perubahan keluaran dibandingkan unit perubahan masukan”. Linieritas sensor juga mempengaruhi sensitivitas dari sensor. Apabila tanggapannya linier, maka sensitivitasnya juga akan sama untuk jangkauan pengukuran keseluruhan.

c. Tanggapan Waktu

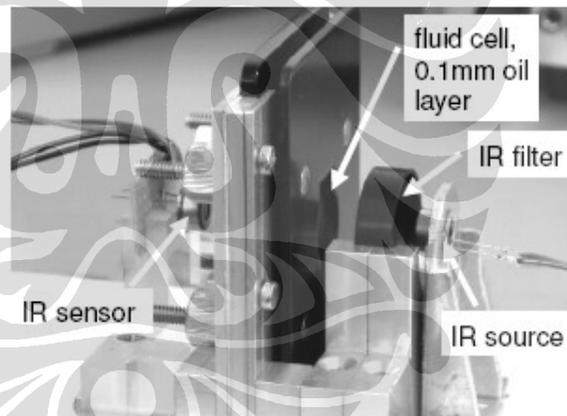
Tanggapan waktu pada sensor menunjukkan seberapa cepat tanggapannya terhadap perubahan masukan.

Ketentuan lain yang perlu diperhatikan dalam memilih sensor yang tepat adalah dengan mengajukan beberapa pertanyaan berikut ini (Wiliam, 1993) :

- a. Apakah ukuran fisik sensor cukup memenuhi untuk dipasang pada tempat yang diperlukan?
- b. Apakah ia cukup akurat?
- c. Apakah ia bekerja pada jangkauan yang sesuai?
- d. Apakah ia akan mempengaruhi kuantitas yang sedang diukur?
- e. Apakah ia tidak mudah rusak dalam pemakaiannya?
- f. Apakah ia dapat menyesuaikan diri dengan lingkungannya?
- g. Apakah biayanya terlalu mahal?

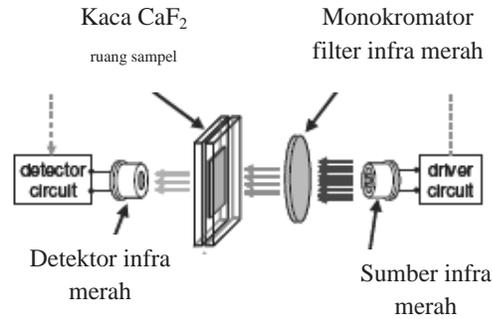
II.2.2 Sensor Sisa Umur Pelumas Berbasis *Infra Red*

Spektrometri *infra red* merupakan salah satu teknik spektroskopi vibrasi yang digunakan secara luas di bidang penentuan struktur senyawa kimia. Pada teknik ini menggunakan sumber radiasi cahaya *infra red*. Sumber yang sering dipakai pada spektroskopi *infra red* umumnya berada pada daerah *mid infra red*, yaitu $4000-670\text{ cm}^{-1}$ yang lebih dikenal dengan FTIR. Kendala alat yang terlalu besar menjadi halangan untuk analisa sisa umur pelumas dengan basis *infra red*. Prototype yang berbasis *mid infra red* telah dibuat dengan sumber sinar yang digunakan telah dispesifikan pada bilangan gelombang $1690-1760\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah spektrum gugus karbonil sebagai hasil oksidasi seperti yang dilihat pada Gambar 2.2 (Jacoby, 2004).



Gambar 2.2. *Prototype Sensor Berbasis Mid Infra Red*

Komponen utama dari sensor tersebut adalah sumber sinar *infra red*, detektor, filter cahaya dan sell sebagai tempat sampel. Rangkaian dari sensor *infra red* dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 . Design Sensor *Infra Red* (Jacoby 2004)

Dari rangkaian tersebut komponen dasarnya adalah :

- **Sumber *Infra red***

Sumber *infra red* yang digunakan bergantung pada gugus apa yang ingin dideteksi. Gugus karbonil dapat terdeteksi pada panjang gelombang 1700-1730 cm^{-1} (Smolenski, 1994) sebagai akibat dari oksidasi. Lampu LED *mid infra red* yang memiliki panjang gelombang 5,62 -5,92 μm digunakan sebagai sumber sinar untuk mendeteksi sisa umur pelumas akibat oksidasi. Selain proses oksidasi juga terjadi proses nitrasi yang memiliki data spektrum pada bilangan gelombang 9000-10000 cm^{-1} . Lampu LED *Near infra red* komersial yang memiliki panjang gelombang memiliki panjang gelombang di daerah tersebut. LED *infra red* adalah sebuah dioda yang memancarkan *infra red* yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Besar tegangan yang diperlukan adalah sebesar 1,5 V dengan arus sebesar 500 mA. Dioda cahaya atau lebih dikenal dengan sebutan LED (*light-emitting diode*) adalah suatu semikonduktor yang memancarkan cahaya monokromatik yang tidak koheren ketika diberi tegangan maju. LED terdiri dari sebuah *chip* bahan semikonduktor yang diisi penuh, atau didop, dengan ketidakmurnian untuk menciptakan sebuah struktur yang disebut p-n junction. Pembawa-muatan - elektron dan lubang mengalir ke junction dari elektroda dengan voltase berbeda. Ketika elektron bertemu dengan lubang, dia jatuh ke tingkat energi yang lebih rendah, dan melepaskan energi dalam bentuk photon.



Gambar 2.4 Infrared LED

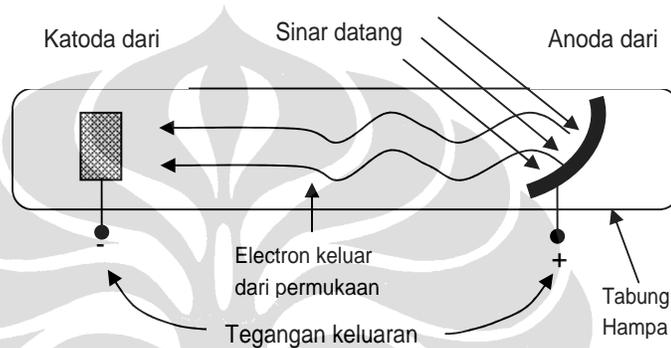
- **Ruang Sampel**

Ruang sampel ini adalah tempat pelumas akan dianalisa. Bahan yang digunakan bergantung dengan jenis sumber sinar yang digunakan. Lampu LED *mid infra red* lebih baik menggunakan bahan optik yang terbuat CaF_2 dan KCl . Sedangkan untuk sumber sinar *near infra red* dapat menggunakan preparat kaca yang terbuat dari silica. Ketebalan yang sel ini antara 0,1-1 cm.

- **Detektor**

Detektor yang digunakan dapat berupa detektor *thermal* dan *photon*. Detektor *photon* yang digunakan untuk mendeteksi ini umumnya digunakan *photocell* dan *photovoltaic*. Efek sel *photovoltaic* terjadi akibat lepasnya elektron yang disebabkan adanya cahaya yang mengenai logam. Logam-logam yang tergolong golongan 1 pada sistem periodik unsur-unsur seperti Lithium, Natrium, Kalium, dan Cesium sangat mudah melepaskan elektron valensinya. Selain karena reaksi redoks, elektron valensi logam-logam tersebut juga mudah lepas oleh adanya cahaya yang mengenai permukaan logam tersebut. Diantara logam-logam diatas Cesium adalah logam yang paling mudah melepaskan elektronnya, sehingga lazim digunakan sebagai foto detektor. Tegangan yang dihasilkan oleh sensor *photovoltaic* adalah sebanding dengan frekuensi gelombang cahaya (sesuai konstanta Plank $E = h.f$). Semakin kearah warna cahaya biru, makin tinggi tegangan yang dihasilkan. Tingginya intensitas listrik

akan berpengaruh terhadap arus listrik. Bila *photovoltaic* diberi beban maka arus listrik dapat dihasilkan adalah tergantung dari intensitas cahaya yang mengenai permukaan semikonduktor. Gambar 2.5. menunjukkan cara kerja dari sel *photovoltaic*. Cahaya diterima oleh logam selanjutnya elektron keluar dari permukaan menuju katoda sehingga menimbulkan beda tegangan.

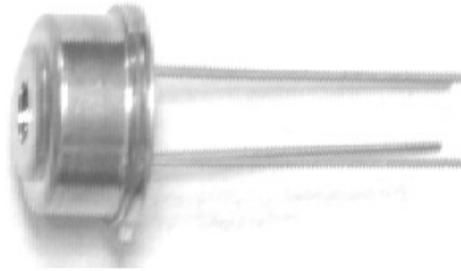


Gambar 2.5. Pembangkitan Tegangan Pada *photovoltaic*

Sedangkan *photocell* memiliki ciri-ciri *photocell*:

- Konduktansi sebagai fungsi intensitas cahaya masuk
- Resistansi berkisar dari 10 MW (gelap) hingga 10 W (terang)
- Waktu respons lambat hingga 10 ms
- Sensitivitas dan stabilitas tidak sebaik dioda foto
- Untuk ukuran besar lebih murah dari sel *photovoltaic*
- Digunakan karena biaya murah

Gambar 2.6. menunjukkan gambar alat detektor *photocell*.



Gambar 2.6. Detektor *Photocell*.

II.3 Analisa Pelumas Yang Terdegradasi

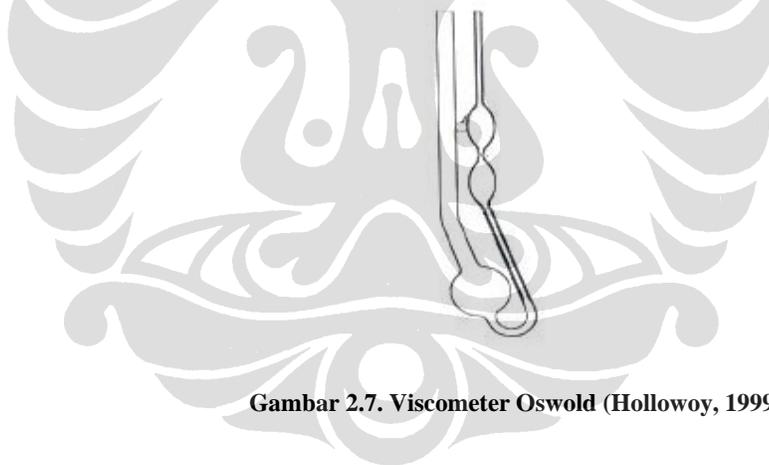
Walaupun pada kondisi operasi yang terbaik, minyak lumas tetap mempunyai batas umur, hal ini disebabkan oleh minyak lumas selalu kontak dengan panas, oksigen, dan gas pembakaran yang panas, peristiwa ini disebut oksidasi. Peristiwa oksidasi pada minyak pelumas dapat menurunkan mutu minyak lumas itu sendiri, karena pada proses oksidasi akan terbentuk asam organik, sehingga minyak lumas yang teroksidasi akan mengalami perubahan sifat-sifat fisika dan kimia seperti kenaikan angka viskositas, naiknya angka asam sehingga akan terjadi korosi dan terbentuk lumpur (*sludge*).

Oksidasi merupakan penyebab utama pelumas terdegradasi. Ciri-ciri pelumas yang terdegradasi dapat terkarakterisasi dari sifat fisik yaitu melalui kenaikan viskositas pelumas dan dari sifat kimia yaitu kenaikan keasaman melalui kenaikan nilai *Total Acid Number* (TAN) dan kenaikan nilai absorbansi gugus karbonil. Analisa untuk mengetahui kadar dari gugus karbonil diukur dengan menggunakan FTIR.

II.3.1 Viskositas (ASTM D 445)

Viskositas merupakan karakteristik penting dari pelumas. Nilai viskositas suatu pelumas akan menunjukkan seberapa besar hambatan suatu fluida (pelumas) untuk dapat mengalir. Makin besar nilai viskositas suatu pelumas (makin kental)

berarti makin besar hambatannya untuk mengalir. Idealnya viskositas atau hambatan suatu pelumas harus kecil namun harus menghasilkan lapisan tipis yang kuat untuk memisahkan dua permukaan yang saling bergesekan pada temperature tertentu. Viskositas pelumas dipengaruhi oleh suhu, pada suhu rendah maka pelumas akan lebih kental dibandingkan dengan pada suhu tinggi. Salah satu teknik untuk mengukur viskositas pada temperatur tinggi adalah dengan cara mengalirkan sejumlah pelumas melalui viscometer pada suhu 40 °C dan 100 °C seperti pada Gambar 2.7. Perubahan viskositas pelumas menandakan terjadi degradasi pelumas ketika mesin beroperasi. Bertambahnya viskositas dapat diakibatkan adanya oksidasi, kontaminasi jelaga, penguapan unsur yang mudah menguap dalam minyak. Akibat naiknya viskositas ini menyebabkan mesin sukar hidup pada temperatur yang rendah, dan terdapat bagian mesin yang tidak terlumasi akibat adanya penyumbatan.



Gambar 2.7. Viscometer Oswald (Hollowoy, 1999)

Viskositas kinematik diperoleh dengan mengukur aliran fluida (pelumas) yang melalui suatu pipa kapiler dengan diameter tertentu. Viskositas kinematik suatu fluida dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$v = K \times t \quad (2.1)$$

Keterangan :

v = viskositas kinematik (cSt)

K = konstanta kapiler dalam (cSt/s)

t = waktu pengukuran aliran

(s)

Berdasarkan ASTM D445 nilai ambang kritis untuk mengganti pelumas berdasarkan sifat fisik viskositas adalah saat kenaikan viskositas pelumas sebesar 35 % hingga 375% pada suhu pengukuran 100°C (Schwartz dan Smolenski, 1994).

II.3.2 *Total Acid Number* (ASTM D 664)

TAN adalah nilai dari hasil pengukuran spesi asam dalam pelumas. Nilai ini bertambah akibat proses oksidasi. Proses lainnya yang berkontribusi terhadap kenaikan asam ini adalah proses dari nitrasi yakni pelumas yang bereaksi dengan nitrogen menghasilkan oksida nitrogen dan proses sulfasi yakni terbentuknya sulfat. Keduanya proses tersebut dapat membentuk asam anorganik.

Berdasarkan ASTM D 664 nilai *Total Acid Number* ini didapat dengan menggunakan titrasi potensiometri. Titrasi potensiometrik mempergunakan pengukuran potensial untuk mengetahui titik ekuivalen suatu titrasi dan dapat diterapkan terhadap semua jenis reaksi yang kita pandang sesuai untuk analisa titrimetri (Underwood, 1986).

Nilai TAN ini diukur dengan jumlah volume KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam di dalam 1 gram pelumas. Standardnya adalah jumlah mg KOH/g pelumas. Asam organik dan asam anorganik dapat terdeteksi dengan mentitrasi KOH. Titrasi Nilai ambang kritis berdasarkan TAN adalah saat $TAN > 7$. Nilai TAN dihitung dengan menggunakan rumus :

$$TAN, mg \frac{KOH}{g} = (A - B) * M * 56.1/W \quad (2.2)$$

Dimana M adalah konsentrasi dalam mol/L, W adalah berat sampel pelumas. A dan B adalah titik yang didapatkan dari hasil plot grafik volume KOH terhadap potensial (mv) yang menunjukkan perbedaan perubahan potensial yang terbesar.

Titration potentiometric is done by using a potentiometer and an electrode as a detection tool. In potentiometry, the cell potential is calculated based on the potential difference between two electrodes, namely the working electrode (indicator) and the reference electrode. In this way, the cell potential can be stated with the following equation (Strobel and Heineman, 1989):

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$$

E_{sel} = Potensial sel dari elektrokimia

E_{ind} = Potensial elektroda indikator/kerja

E_{ref} = Potensial elektroda pembanding

The equipment used in this potentiometric method is quite simple, namely the reference electrode, the working electrode, and the potential measuring instrument (mV/pH). Each electrode is a half-cell reaction. The reference electrode is a chemical cell with a constant potential and is not dependent on the concentration of the analyte or other ions in the sample (Skoog, 2004). The working electrode is used to respond to specific ions in a solution where its activity is measured during the measurement (Sawyer and Heineman, 1994).

The reference electrode used in this research is a silver-silver chloride electrode or calomel electrode. The electrode contains a solution of KCl saturated with AgCl. Usually, the electrode contains a saturated KCl solution or 3.5 M KCl with a potential of 0.199 V and 0.205 V at 25°C. Meanwhile, for the working electrode, a glass electrode is used. This is done to avoid the involvement of hydrogen ions from the electrode (which can affect the measurement) and the possibility of mercury poisoning from platinum on the electrode. The glass electrode consists of a calomel electrode or a silver-silver chloride electrode in a solution with a constant pH in a thin membrane made of glass.

II.3.3 Analisa FT-IR

Dalam Spektroskopi *Infra red* , sinar *infra red* dilewatkan pada sampel lalu diukur fraksi radiasi yang terabsorpsi pada rentang panjang gelombang menghasilkan spektrum yang menunjukkan informasi kualitatif dari kondisi pelumas. Spektrofotometri *Infra red* merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} .

Infra red merupakan sinar elektromagnet yang panjang gelombangnya lebih daripada cahaya tampak dan kurang dari gelombang mikro, yaitu di antara 700 nm dan 1 mm. *Infra red* dapat dibagi menjadi tiga macam yang dapat dilihat pada Tabel 2.2. Dari pembagian daerah spektrum elektromagnetik tersebut diatas, daerah panjang gelombang yang digunakan pada alat spektrofotometer *infra red* adalah pada daerah *infra red* pertengahan, yaitu pada panjang gelombang 2,5 – 50 μm atau pada bilangan gelombang 200 – 4.000 cm^{-1} . Vibrasi yang digunakan untuk identifikasi adalah vibrasi bengkakan, khususnya goyangan (*rocking*), yaitu yang berada di daerah bilangan gelombang 400 – 2000 cm^{-1} . Karena di daerah antara 2000 – 4000 cm^{-1} merupakan daerah yang khusus yang berguna untuk identifikasi gugus fungsional. Oleh karena itu daerah 400 – 2000 cm^{-1} tiap senyawa organik mempunyai absorpsi yang unik, sehingga daerah tersebut sering juga disebut sebagai daerah sidik jari (*fingerprint region*).

Tabel 2.2 . Pembagian Sinar Berdasarkan Panjang Gelombang

| Jenis Sinar | Bilangan Gelombang (Cm^{-1}) | Panjang gelombang |
|-----------------------|---|--------------------------|
| Sinar Tampak | 13000 - 25000 | 400 - 750 nm |
| Near <i>Infra Red</i> | 4000 - 13000 | 0,75 - 2,5 μm |
| Mid <i>infra red</i> | 200 - 4000 | 2,5 - 50 μm |
| far <i>infra red</i> | 10 - 200 | 50 - 1000 μm |
| gelombang mikro | 10^2 -10 | 0,1 - 100 cm |

Daerah ini menunjukkan absorpsi yang disebabkan oleh vibrasi regangan. Sedangkan daerah antara $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ seringkali sangat rumit, karena vibrasi regangan maupun bengkokan mengakibatkan absorpsi pada daerah tersebut. Gugus karbonil yang teroksidasi teridentifikasi pada pada bilangan gelombang $1700-1730 \text{ cm}^{-1}$ yang termasuk dari wilayah daerah *infra red* pertengahan.

Cara kerja adalah setiap molekul memiliki harga energi yang tertentu, bila suatu senyawa menyerap energi dari sinar *infra red*, maka tingkatan energi di dalam molekul itu akan tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi. Sesuai dengan tingkatan energi yang diserap, maka yang akan terjadi pada molekul itu adalah perubahan energi vibrasi yang diikuti dengan perubahan energi rotasi. Para ahli kimia telah memetakan ribuan spektrum *infra red* dan menentukan panjang gelombang absorpsi masing-masing gugus fungsi. Vibrasi suatu gugus fungsi spesifik pada bilangan gelombang tertentu.

Analisa dengan menggunakan FT-IR akan diketahui hasil proses degradasi pelumas. Nitrasasi terjadi karena reaksi pelumas dengan nitrogen oksida (NO , NO_2 , N_2O_4). Sulfur umumnya terdapat dalam pelumas dan jika bereaksi dengan oksigen maka menghasilkan senyawa sulfat yang asam. Jika bensin terdeteksi maka menunjukkan ruang pembakaran memiliki masalah seperti tergoresnya bagian pembakaran mesin oleh kontaminan. Tabel 2.3. menunjukkan spektrum gugus fungsi dalam FTIR.

Tabel 2.3. Gugus Fungsi Spesifik Pada Bilangan Gelombang Tertentu

| ikatan | gugus fungsi | frekuensi (cm ⁻¹) |
|-----------------|---|-------------------------------|
| C-H | alkana | 2850-2960 |
| | | 1350-1470 |
| C-H | alkena | 3020-3080 |
| | | 675-1000 |
| C-H | cincin aromatik | 3000-3100 |
| | | 675-870 |
| C-O | alkohol, eter, asam karboksilat, ester | 1080-1300 |
| C=O | Aldehid, keton, asam karboksilat, ester | 1690-1760 |
| O-H | Monomerik alkohol, fenol | 3610-3640 |
| | ikatan hidrogen alkohol, fenol | 3200-3600 |
| | asam karboksilat | 2500-3000 |
| C-N | Amines | 1180-1360 |
| NO _x | senyawa nitro | 1600-1630 |
| | | 1345-1385 |

II.4 *Near Infra Red*

Spektrometri *infra red* merupakan salah satu teknik spektroskopi Vibrasi yang digunakan secara luas di bidang penentuan struktur senyawa kimia. Pada teknik ini menggunakan sumber radiasi cahaya *infra red*. Sumber yang sering dipakai pada spektroskopi *infra red* umumnya berada pada daerah *mid infra red*, yaitu 4000-670 cm⁻¹, namun karena radiasi daerah *near infra red* mempunyai sifat-sifat yang menguntungkan sehingga banyak dimanfaatkan terutama untuk penentuan secara kuantitatif.

Daerah *near infra red* merupakan lanjutan dari akhir panjang gelombang tertinggi dari daerah tampak yaitu 666–2500 nm (15000–4000 cm⁻¹) dan sebelum daerah *mid infra red* seperti yang dilihat pada tabel 2.2. Spektrum absorpsi daerah *near infra red* dikarenakan overtone atau kombinasi dari spektrum vibrasi stretching dasar (3000—1700 cm⁻¹) seperti Ikatan C-H, N-H, dan O-H. Penggunaan radiasi *near infra red* yang terpenting adalah pada pengukuran rutin kuantitatif spesi, seperti air, protein, hidrokarbon berbobot molekul rendah, dan lemak dalam produk pertanian, pangan, petroleum, dan industri kimia. Kebolehan sifat sampel relatif tebal, dan transparansi gelas fiber optik oleh *near infra red*

memungkinkan secara langsung pengukuran spektra *near infra red* pada beberapa bahan, biasanya dengan sedikit atau tanpa preparasi.

Berlawanan dengan spektroskopi *mid infra red*, spektra absorpsi *near infra red* kurang dimanfaatkan untuk identifikasi tetapi lebih banyak digunakan untuk analisis kuantitatif terhadap komponen yang mempunyai ikatan hidrogen pada karbon, nitrogen, dan oksigen. Komponen dapat dideterminasi dengan akurasi dan presisi yang setara dengan spektroskopi ultraviolet/tampak, lebih baik dibanding spektroskopi *mid infra red*. Beberapa aplikasi telah dilakukan termasuk determinasi air pada beberapa sampel, termasuk gliserol, hidrazine, film organik, dan asam nitrat. Determinasi kuantitatif fenol, alkohol, asam organik, dan hidroperoksida yang merupakan overtone pertama dari O-H vibrasi stretching yang menyerap sekitar 7100 cm^{-1} ($1,4\mu\text{m}$). Determinasi ester, keton, dan asam karboksilat dapat dilakukan pada absorpsi pada daerah $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ($2,8\text{—}3,0\mu\text{m}$). Absorpsi ini adalah *overtone* pertama dari vibrasi stretching karbonil.

Spektrometri *near infra red* digunakan juga untuk alat pembeda pada identifikasi dan determinasi amina primer dan sekunder dalam campuran dengan amina tersier. Analisis umumnya dilakukan pada larutan karbon tetraklorida pada sel 10 cm. Amina primer dideterminasi langsung dengan pengukuran absorbansi kombinasi spektrum N-H *stretching* pada sekitar 5000 cm^{-1} ($2,0\mu\text{m}$), di mana amina sekunder dan tersier tidak menyerap di daerah ini. Amina primer dan sekunder mempunyai beberapa spektrum tumpang tindih di daerah $3300\text{—}10,000\text{ cm}^{-1}$ ($1\text{-}3\mu\text{m}$) yang merupakan daerah vibrasi berbagai N-H *stretching* dan overtonenya, di mana amina tersier tidak mempunyai spektrum. Selanjutnya, satu dari spektrum ini memberi konsentrasi amina sekunder setelah dikoreksi dengan absorpsi oleh amina primer (Choquette, 2002).