PROSIDING

SEMINAR NASIONAL HIMPUNAN KIMIA INDONESIA

AUDITORIUM REKTORAT IPB DRAMAGA
12 SEPTEMBER 2006

DEPARTEMEN KIMIA FMIPA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR

HIMPUNAN KIMIA INDONESIA
CABANG JAWA BARAT DAN BANTEN

PROSIDING

SEMINAR NASIONAL HIMPUNAN KIMIA INDONESIA 2006

AUDITORIUM REKTORAT IPB DRAMAGA
12 SEPTEMBER 2006

Peranan Kimia Memacu Kemajuan Industri

Penyunting:

Budi Arifin
Tuti Wukirsari
Steven Gunawan
Wulan Tri Wahyuni

Diterbitkan oleh
Departemen Kimia FMIPA Institut Pertanian Bogor
bekerja sama dengan
Himpunan Kimia Indonesia Cabang Jawa Barat dan Banten

dalam rangka
Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia 2006
Bogor, 12 September 2006

ISBN No.: 978-979-25-0984-7

DAFTAR ISI

KINERJA FENIL α-NAFTILAMINA PADA PENGHAMBATAN OKSIDASI ESTER POLIGLISEROL-ESTOLIDA ASAM OLEAT

Dicky Dermawan*, Arry Kusnadi, Ilowati Kurniawan
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi, Institut Teknologi Nasional, Bandung

ABSTRAK

Ester poligliserol-estolida (PGE) dari asam oleat merupakan bahan biodegradabel yang sedang dikembangkan sebagai alternatif minyak pelumas. Penelitian ini mengkaji kinerja fenil α-naftilamina (PNA) sebagai antioksidan pada suatu contoh PGE yang memenuhi spesifikasi viskositas pelumas mesin SAE 50. Ketahanan oksidasi diukur dengan uji oksidasi pengadukan-Indiana termodifikasi (*modified Indiana stirring oxidation test*): contoh sebanyak 350 g ditempatkan dalam gelas piala 1000 ml yang dimasukkan ke penangas minyak bersuhu konstan untuk mempertahankan suhu contoh pada 150 ^oC. Sambil diaduk, ke dalam contoh dialirkan udara dan ditambahkan katalis logam berupa tembaga dan besi dengan luas permukaan berturut-turut 8 dan 16 in^2. Secara berkala, sebanyak 10 ml contoh diambil dan diukur viskositas kinematiknya. Kenaikan viskositas contoh yang terukur pada suhu 40 dan 100 ^oC digunakan sebagai parameter ketahanan oksidasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa tanpa bergantung pada suhu pengukuran viskositas, ketahanan oksidasi maksimum tercapai pada kadar PNA sebesar 2% yang memperpanjang masa pakai sebesar 19.8 jam. Masa pakai didefinisikan sebagai waktu yang diperlukan agar oksidasi pada kondisi uji menaikkan viskositas sebesar 275%, ketika diukur pada suhu 40 ^oC. Kadar PNA di atas 2% memberikan efek yang merugikan. Bahkan, PNA dengan kadar di atas 6% akan menurunkan ketahanan oksidasi PGE.

Kata kunci: ester poligliserol-estolida asam oleat, pelumas, fenil α-naftilamina, antioksidan, *Indiana stirring oxidation test*.

ABSTRACT

Polyglycerol-estrolide (PGE) esters of oleic acid is a biodegradable material being developed as an alternative for lubricating oil. This research examined the performance of phenyl α-naphtylamine (PNA) as an antioxidant on a PGE sample fulfilling the SAE 50 machine-lubricant viscosity-specifications. The oxidation stability was measured by modified Indiana-stirring oxidation test: 350 g of sample was placed in a 1000 ml beaker glass in an oil bath having constant temperature to maintain the sample temperature at 150 ^oC. Under stirring, air was flown and metal catalyst (copper and iron), having surface area of 8 and 16 in^2, respectively, was added into the sample. Periodically, 10 ml of sample were withdrawn and their kinematic viscosities were measured. The increase of viscosity measured at 40 and 100 ^oC were used as oxidation stability parameters. Results showed that independent of the temperature of viscosity measurement, maximum oxidation stability was achieved at 2% PNA, which extended oil useful-life as long as 19.8 h. Oil useful-life is defined as time required for oxidation at test condition to increase viscosity as much as 275%, when measured at 40 ^oC. PNA concentration above 2% gave disadvantageous effect. Even, using PNA higher than 6% decrease the PGE oxidation stability.

Keywords: polyglycerol-estolide esters of oleic acid, lubricating oil, phenyl α-naphtylamine, antioxidant, Indiana-stirring oxidation test

* Alamat korespondensi:
2d@itenas.ac.id

PENDAHULUAN

Ester poligliserol-estolida (PGE) asam oleat merupakan senyawa yang dikembangkan sebagai bahan dasar pelumas sintetik. Keunggulan komparatif PGE dibandingkan dengan pelumas konvensional adalah bahan bakunya teruraikan secara hayati, proses pembuatannya fleksibel sehingga mungkin diperoleh berbagai *grade* viskositas pelumas sesuai kebutuhan (Dermawan 2004a), serta nilai indeks viskositas dan titik nyalanya yang tinggi (Dermawan 2004b). Akan tetapi, keberadaan ikatan rangkap dalam struktur PGE menjadi salah satu kelemahan mendasar karena membuat PGE relatif lebih rentan terhadap oksidasi.

Oksidasi pelumas umumnya merupakan proses yang tidak dikehendaki, karena dampak negatif yang ditimbulkannya. Oksidasi dapat menghasilkan produk ringan yang akan teruapkan bersama gas buang, meninggalkan sisa pelumas yang viskositasnya relatif lebih tinggi. Oksipolimerisasi yang terjadi juga memberikan akibat yang sama. Peningkatan viskositas ini akan menurunkan efisiensi sistem pelumasan. Di samping itu, produk oksidasi dapat merupakan asam-asam organik yang korosif terhadap sistem pelumasan. Pada taraf yang tinggi, oksidasi juga akan menghasilkan lumpur dan endapan yang taklarut. Masa pakai pelumas harus diakhiri sebelum peningkatan viskositas, korosivitas, serta pembentukan lumpur dan endapan yang berlebihan terjadi.

Sifat oksidasi yang eksoterm akan mengakselerasi proses oksidasi pelumas. Kalor reaksi ini, bersama dengan peningkatan gesekan internal akibat kenaikan viskositas, juga akan meningkatkan suhu kerja mesin. Suhu yang makin tinggi akan makin mempercepat oksidasi, yang pada gilirannya akan semakin mempercepat laju peningkatan viskositas.

Skema mekanisme oksidasi pelumas (Mortier 1997) menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi dipengaruhi oleh suhu. Reaksi dimulai dengan lepasnya hidrogen yang terikat paling lemah dari molekul pelumas akibat pengaruh suhu dan sifat katalitik permukaan gesek yang berupa logam, diikuti dengan absorpsi oksigen oleh radikal yang terbentuk. Radikal peroksi yang dihasilkan akan menarik hidrogen dari molekul pelumas lainnya membentuk radikal baru yang kembali akan mengabsorpsi oksigen. Demikian seterusnya sehingga terbentuk reaksi-rantai yang mengakibatkan kerusakan pelumas.

$$\mathrm{R\text{-}H} \rightarrow \mathrm{ROO}\cdot + \mathrm{H}\cdot \qquad (1)$$
$$\mathrm{ROO}\cdot + \mathrm{R'\text{-}H} \rightarrow \mathrm{ROOH} + \mathrm{R'}\cdot \qquad (2)$$
$$\mathrm{R'}\cdot + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{R'OO}\cdot \qquad (3)$$

Pada suhu rendah, ROOH relatif stabil, tetapi pada suhu tinggi akan terurai menjadi radikal alkoksi dan radikal hidroksi yang sangat reaktif:

$$\mathrm{ROOH} \rightarrow \mathrm{RO}\cdot + \mathrm{OH}\cdot \qquad (4)$$

Kedua radikal ini secara non-selektif berperan penting dalam mempercepat perusakan molekul pelumas:

$$\mathrm{RO}\cdot + \mathrm{R''\text{-}H} \rightarrow \mathrm{ROH} + \mathrm{R''}\cdot \qquad (5)$$
$$\mathrm{OH}\cdot + \mathrm{R'''\text{-}H} \rightarrow \mathrm{HOH} + \mathrm{R'''}\cdot \qquad (6)$$

Penamatan terjadi melalui penggabungan radikal-radikal menghasilkan molekul stabil dengan bobot molekul tinggi, misalnya

$$\mathrm{R'OO}\cdot + \mathrm{RO}\cdot \rightarrow \mathrm{R'OOOR} \rightarrow \mathrm{R'OR} + \mathrm{O_2} \qquad (7)$$

Viskositas produk oksidasi ini akan sangat tinggi apabila masih berfase cair. Bila tidak, produk ini akan berupa lumpur dan/atau endapan taklarut.

Peningkatan ketahanan termal/oksidasi umumnya dilakukan melalui formulasi dengan antioksidan. Walaupun terdapat beragam cara kerja antioksidan, secara umum antioksidan dapat digolongkan ke dalam pemerangkap radikal dan pengurai hidroperoksida (ATC 1993). Penelitian ini mengkaji kinerja fenil α-naftilamina (PNA) sebagai antioksidan pada suatu contoh PGE yang memenuhi spesifikasi viskositas pelumas mesin SAE 50.

BAHAN DAN METODE

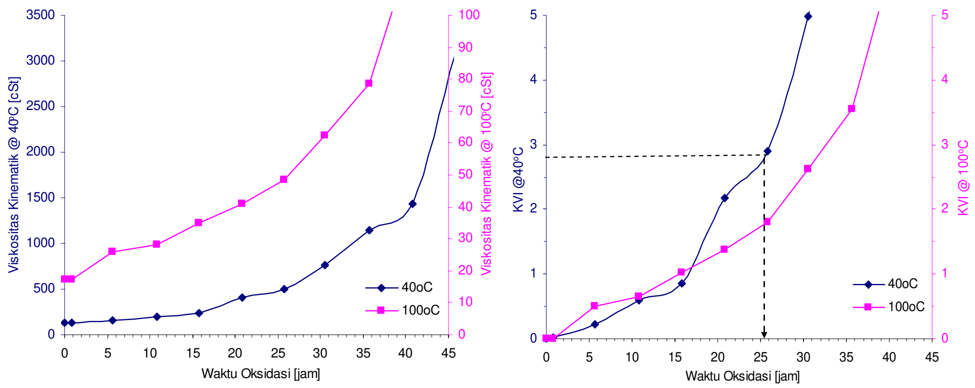
Ester poligliserol-estolida (PGE) asam oleat dibuat dari gliserol dan asam oleat sesuai dengan metode Dermawan (2004a), tetapi diberi pengolahan lanjutan berupa esterifikasi-lanjut selama 6 jam dengan penambahan 1% *n*-butanol. Pengolahan lanjutan ini dimaksudkan untuk menyempurnakan konversi gugus karboksilat agar bilangan asamnya menurun. PGE yang digunakan memenuhi spesifikasi viskositas pelumas mesin SAE 50.

Uji ketahanan oksidasi dilakukan dengan uji oksidasi pengadukan-Indiana termodifikasi. Contoh sebanyak 300 g ditempatkan pada gelas piala kemudian dimasukkan ke dalam penangas minyak yang suhunya dijaga tetap untuk mempertahankan suhu contoh pada 150 °C. Sambil terus diaduk, ke dalam contoh dialirkan udara dan ditambahkan katalis logam berupa tembaga dan besi dengan luas permukaan berturut-turut 8 dan 16 in^2. Secara berkala, contoh diambil dan diukur viskositas kinematiknya. Waktu oksidasi yang diperlukan agar viskositas kinematik contoh meningkat sebesar 275%, ketika diukur pada suhu 40 °C, dilambangkan $t^{40\,^\circ\mathrm{C}}_{275\%\mathrm{KVI}}$, digunakan sebagai ukuran masa pakai pelumas. Sebagai pembanding, digunakan pula $t^{100^\circ\mathrm{C}}_{150\%\mathrm{KVI}}$ sebagai kriteria kedua.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ketahanan Oksidasi PGE

Oksidasi akan mengakibatkan kenaikan viskositas. Karena itu, mengukur viskositas selama proses oksidasi berlangsung dapat dijadikan ukuran ketahanan oksidasi dari suatu pelumas. Gambar 1 menunjukkan viskositas PGE yang digunakan, diukur pada suhu 40 dan 100 °C, selama dilangsungkan uji ketahanan oksidasi pada suhu 150 °C. Tampak bahwa secara berangsur-angsur oksidasi meningkatkan viskositas pelumas. Mula-mula peningkatan berlangsung lambat, tetapi semakin lama semakin cepat.

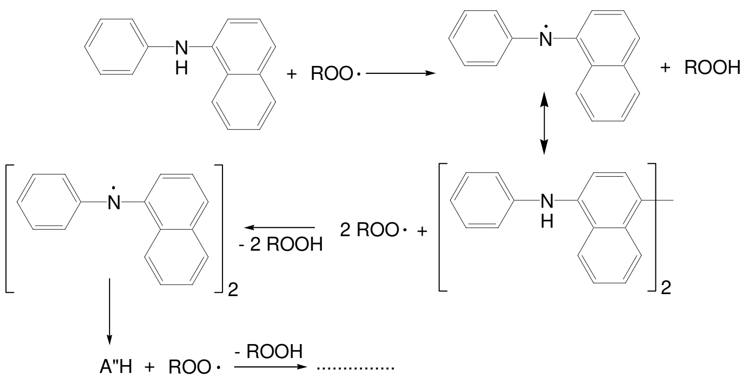


Gambar 1 Profil viskositas PGE selama uji oksidasi pada 150 °C.

Gambar 1 merupakan profil khas kenaikan viskositas PGE selama berlangsungnya proses oksidasi. Secara umum, kenaikan viskositas pada suhu 40 °C berlangsung lebih cepat daripada ketika diukur pada suhu 100 °C. Waktu yang diperlukan selama uji oksidasi dilakukan untuk mencapai kenaikan viskositas dengan harga tertentu dijadikan ukuran masa pakai pelumas. Sebagai contoh, API mensyaratkan kenaikan viskositas maksimum sebesar 325% pada pengujian oksidasi selama 64 jam untuk klasifikasi layanan SJ. Bahkan, untuk layanan SL, kenaikan maksimum disyaratkan hanya 275% dalam waktu oksidasi 100 jam. Pada penelitian ini, masa pakai pelumas secara apriori dihitung berdasarkan kriteria terakhir, yaitu waktu yang diperlukan untuk tercapainya kenaikan viskositas sebesar 275% berdasarkan hasil pengukuran viskositas pada suhu 40 °C, yang dilambangkan sebagai $t^{40\,^{\circ}C}_{275\%KVI}$. Gambar 1 menunjukkan bahwa untuk PEG yang tidak diberi aditif $t^{40\,^{\circ}C}_{275\%KVI}$ hanya 25.4 jam, jauh lebih singkat dibandingkan dengan persyaratan API. Tampak jelas dari hasil pengujian ini betapa pentingnya dilakukan formulasi untuk meningkatkan ketahanan oksidasi PGE.

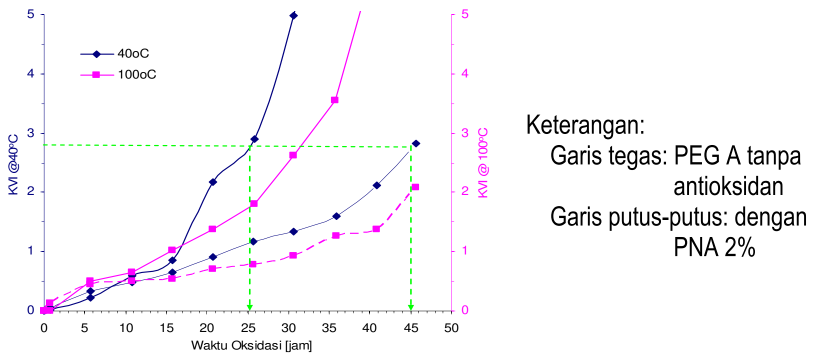
Formulasi dengan PNA

Formulasi dengan PNA menghambat oksidasi, karena aktivitasnya sebagai antioksidan. Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2, PNA menyaingi reaksi perambatan (Persamaan 2) membentuk radikal amina yang terstabilkan oleh resonansi. Mekanisme stabilisasi oleh PNA memungkinkan terbentuknya oligomer PNA yang juga bersifat antioksidan. Dengan kata lain, resonansi PNA memberikan daya regenerasi sebagai antioksidan.



Gambar 2 Mekanisme kerja PNA sebagai antioksidan.

Gambar 3 menunjukkan perbandingan profil kenaikan viskositas PGE tanpa aditif dengan PGE yang diformulasikan dengan 2% PNA. Tampak jelas bahwa masa pakai pelumas, $t^{40\,^{\circ}C}_{275\%KVI}$, berhasil ditingkatkan hingga mencapai 45.2 jam.



Gambar 3 Peningkatan ketahanan oksidasi.

Tabel 1 menunjukkan masa pakai pelumas pada berbagai kadar PNA. $\Delta t^{40^\circ C}_{275\%KVI}$ adalah peningkatan masa pakai pelumas yang dihitung sebagai selisih antara masa pakai dengan keberadaan aditif dan tanpa aditif. Sebagai contoh, untuk PNA 2% $\Delta t^{40^\circ C}_{275\%KVI}$ = 45.2–25.4 = 19.8 jam.

Tabel 1 Pengaruh formulasi dengan PNA, pengukuran viskositas pada 40 $^\circ$C

PNA (%)	$t^{40^\circ C}_{275\%KVI}$ **(jam)**	$\Delta t^{40^\circ C}_{275\%KVI}$ **(jam)**
0	25.4	0.0
1	26.8	1.4
2	45.2	19.8
3	39.8	14.4
5	31.4	6.0
7	18.0	-7.4

Tabel 2 menunjukkan pengaruh kadar PNA terhadap masa pakai pelumas, tetapi menggunakan $\Delta t^{100^\circ C}_{150\%KVI}$. Tampak bahwa tanpa bergantung pada suhu ukur yang digunakan sebagai kriteria masa pakai, PNA 2% memberikan hasil terbaik.

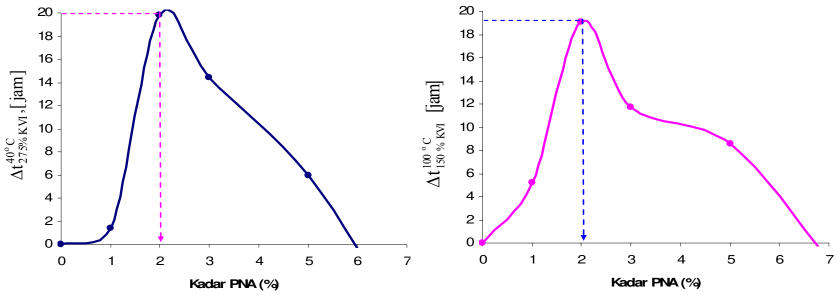
Tabel 2 Pengaruh formulasi dengan PNA, pengukuran viskositas pada 100 $^\circ$C

PNA (%)	$t^{100^\circ C}_{150\%KVI}$ **(jam)**	$\Delta t^{100^\circ C}_{150\%KVI}$ **(jam)**
0	22.6	0.0
1	27.8	5.2
2	41.7	19.1
3	34.3	11.7
5	31.2	8.6
7	21.1	-1.5

Pada konsentrasi PNA di atas 2%, sifat prooksidan PNA mulai tampak:

$$AH + R^1{-}\underset{H}{C}{=}\underset{H}{C}{-}R^2 \longrightarrow A\bullet + R^1{-}\underset{H_2}{C}{-}\underset{H}{\dot{C}}{-}R^2$$

Akibatnya, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4, pemakaian PNA pada kadar di atas 2% melemahkan kemampuannya sebagai antioksidan. Aplikasi PNA pada kadar 6% ke atas bahkan memberikan ketahanan oksidasi lebih rendah daripada ketahanan oksidasi PGE tanpa antioksidan.



(a) (b)

Gambar 4 Peningkatan masa pakai pelumas pada formulasi dengan berbagai kadar PNA berdasarkan pengukuran viskositas pada (a) 40 $^\circ$C dan (b) 100 $^\circ$C.

SIMPULAN DAN SARAN

Studi empirik untuk mengkaji kinerja PNA sebagai antioksidan pada suatu contoh pelumas percobaan PGE yang memenuhi spesifikasi viskositas pelumas mesin SAE 50 menunjukkan bahwa tanpa bergantung pada suhu pengukuran viskositas, peningkatan ketahanan-oksidasi maksimum tercapai pada kadar PNA sebesar 2%. Studi ini juga menunjukkan bahwa peningkatan kadar antioksidan tidak selalu memberikan perbaikan. Penggunaan PNA pada konsentrasi di atas 2% justru memberikan efek yang merugikan karena meningkatnya efek prooksidan. Bahkan, penggunaan PNA dengan kadar di atas 6% akan menurunkan ketahanan oksidasi PGE. Studi lanjutan mengenai peningkatan ketahanan oksidasi pelumas dapat dilakukan menggunakan aditif lain atau menggunakan kombinasi aditif.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dilaksanakan dengan dukungan dana dari *Technological & Professional Skills Development Sector Project* (ADB Loan No:1792-INO).

DAFTAR PUSTAKA

ATC. 1993. Document 49: *Lubricant Additives and The Environment*. Belgia: CEFIC.

Dermawan D. 2004a. Pengaturan viskositas produk esterifikasi poligliserol dengan campuran estolida-asam oleat. *Prosiding Seminar Nasional "Kejuangan"*. Yogyakarta: Teknik Kimia UPN Veteran.

Dermawan D. 2004b. Karakteristik ester poligliserol dari estolida & asam oleat sebagai bahan dasar pelumas mesin otomotif. *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia & Proses*. Semarang: Teknik Kimia Universitas Diponegoro.

Mortier RM, Orszulic ST. 1997. *Chemistry and Technology of Lubricant*. Ed ke-2. London: Blackie Academic and Professional.