

PENGEMBANGAN MINYAK LUMAS *BIOBASED* : PENINGKATAN KETAHANAN OKSIDASI MELALUI MODIFIKASI DENGAN PHENYL- α -NAPHTYLAMINE

Dicky Dermawan

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional
Jl. PHH Mustafa No. 23 Bandung 40124
Email: 2d@itenas.ac.id

Abstrak

Pengembangan minyak lumas bio-based yang lebih ramah lingkungan dilakukan untuk mendapatkan alternatif bagi bahan dasar pelumas konvensional yang berasal dari minyak bumi. Proses yang dikembangkan mencakup 3 tahap reaksi: (1) dehidrasi gliserol, (2) stabilisasi asam oleat dengan katalis asam, dan (3) esterifikasi antara produk dari kedua reaksi sebelumnya. Minyak lumas bio-based yang dibuat memenuhi spesifikasi viskositas pelumas mesin otomotif SAE 50. Kelemahan utama dari bahan ini adalah sifatnya yang rentan terhadap oksidasi, terutama pada suhu tinggi. Pada makalah ini dilaporkan hasil-hasil studi empirik untuk meningkatkan ketahanan oksidasi melalui modifikasi proses dengan cara mereaksikannya dengan phenyl- α -naphthylamine (PNA), suatu antioksidan radical scavenger, sehingga ester yang dihasilkan memiliki struktur PNA pada molekulnya. Reaksi dengan PNA dilakukan bersama-sama dengan reaksi tahap (2), sehingga secara praktis tidak diperlukan tahapan khusus pada pemrosesannya.. Kadar PNA divariasikan hingga maksimum 2½% berat. Uji ketahanan oksidasi dilakukan pada suhu 150°C menggunakan katalis berupa besi dan tembaga. Hasil percobaan menunjukkan bahwa modifikasi yang dilakukan menghasilkan produk yang secara intrinsik memiliki ketahanan oksidasi tinggi. Hasil modifikasi memiliki ketahanan oksidasi yang lebih baik daripada produk yang di blending dengan PNA pada kadar yang sama. Formulasi lebih lanjut dengan 4,4'-methylene-bis(2,6-ditbutyl) phenol menunjukkan adanya efek homosinergistik.

Kata kunci: asam oleat pelumas bio-based; gliserol; phenyl- α -naphthylamine, ketahanan oksidasi.

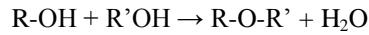
Pendahuluan

Pada saat ini masalah lingkungan dan energi mendapat perhatian yang sangat besar sehingga penggunaan bahan-bahan substitusi dan penggunaan proses yang lebih hemat energi dan lebih ramah lingkungan lebih dikehendaki. Penelitian ini dilakukan dalam upaya mengembangkan bahan pelumas yang dibuat dari bahan terbarukan. Minyak nabati pada dasarnya ideal dikembangkan sebagai alternatif bagi bahan dasar pelumas konvensional yang diturunkan dari minyak bumi karena sifatnya yang *biobased* dan secara intrinsik tidak mengandung *sulfated ash, phosphate & sulfur* (SAPS). SAPS dinilai kurang ramah lingkungan dan tren formulasi pelumas masa depan diarahkan pada penurunan SAPS (Canter, 2006). Modifikasi struktur molekul minyak nabati seperti sulfurisasi, klorinasi, dan klorosulfurisasi (Floyd, 1997; Sturwold, 1989) tidak selaras dengan tren ini.

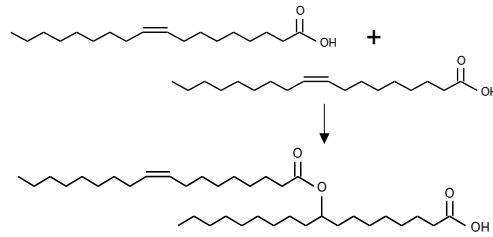
Salah satu kelemahan mendasar minyak nabati adalah keberadaan ikatan rangkap dalam strukturnya yang relatif lebih rentan terhadap oksidasi bila dibandingkan dengan bahan dasar pelumas konvensional. Untuk mengatasi persoalan ini, Landis (1993) menawarkan reaksi antarikatan rangkap yang terdapat dalam minyak nabati sebagai alternatif solusi. Dahlke (1995) mengkonversi minyak nabati menjadi trigliserida polihidroksi melalui reaksi epoksidasi. Proses-proses di atas secara umum tidak memberikan hasil yang memuaskan karena umumnya diikuti dengan meningkatnya fraksi padatan, atau setidaknya-tidaknya, kenaikan titik beku. Ester antara poligliserol dengan minyak nabati, asam lemak, maupun metil esternya dilaporkan Flinder (1995). Reaksi yang melibatkan konsumsi ikatan rangkap yang disertai dengan penurunan titik beku dilaporkan Isbell (1997) melalui pembentukan estolida dari asam oleat.

Potensi ester poligliserol dari asam oleat komersial yang ditingkatkan kestabilan oksidasinya melalui stabilisasi menggunakan katalis padatan *zeolit* dan *bleaching earth* telah dilaporkan pada publikasi terdahulu (Dermawan, 2008a).

Alur reaksi pembentukan bahan pelumas yang dikembangkan ditunjukkan pada Gambar 1. Dehidrasi gliserol lebih dikenal sebagai polimerisasi gliserol dan dapat disebut esterifikasi karena melibatkan pembentukan gugus eter:

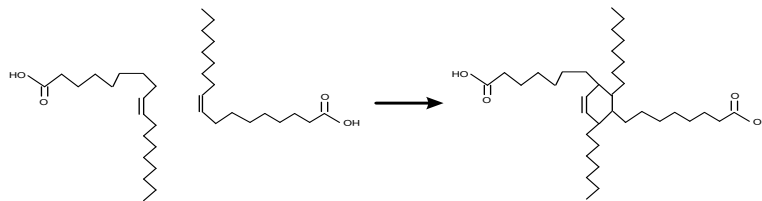


Stabilisasi asam oleat, sebagaimana dilaporkan (Selim, 1995) dapat melibatkan reaksi pembentukan estolida:



(2)

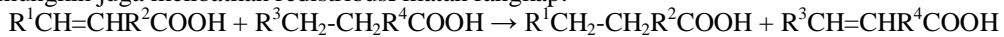
dan *dimeric acid*:



(3)

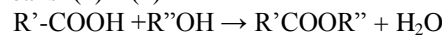
yang esternya telah diaplikasikan sebagai pelumas pada mesin 2 langkah (Randles, 1993).

Stabilisasi mungkin juga melibatkan redistribusi ikatan rangkap:

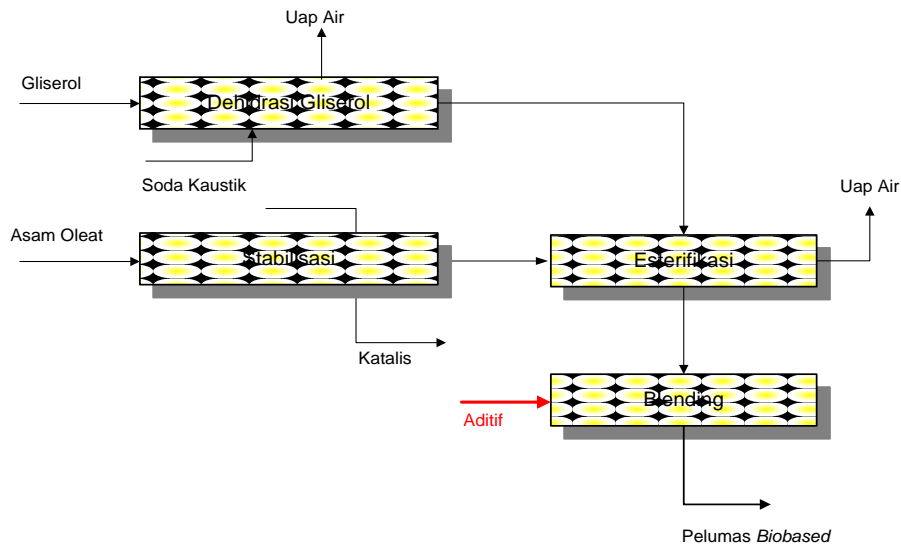


(4)

Bahan dasar pelumas yang dikembangkan merupakan produk esterifikasi dari sisa gugus hidroksil pada reaksi (1) dengan gugus asam karboksilat pada reaksi (2) – (4)



(5)



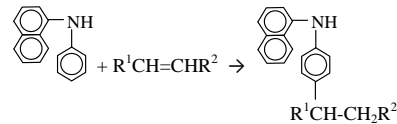
Gambar 1 Proses Pembuatan Pelumas *Bio-based*

Peningkatan ketahanan oksidasi lebih lanjut dilakukan melalui formulasi dengan aditif, yang umumnya *diblending* dengan bahan dasar. Peningkatan stabilitas melalui pemakaian aditif menjadi subjek klaim dalam banyak paten, seperti (Garmier,1998; Floyd,1997; Chasan,1996). Peningkatan ketahanan oksidasi pelumas *bio-based* ini menggunakan berbagai aditif seperti *2,6-ditert-butyl-4-hidroksi toluena*, *4,4'-methylene-bis(2,6-ditbutyl) phenol*, *metil paraben*, *propil paraben*, *diphenylamine*, *phenyl- α -naphtylamine*, *zinc diethyldithiocarbamate* dan *tembaga(I) oleat* serta modifikasi melalui proses *sulfurisasi* menunjukkan bahwa kinerja terbaik ditunjukkan oleh *phenyl- α -naphtylamine*, selanjutnya disingkat PNA (Dermawan, 2008b). PNA dikemukakan sebagai salah satu aditif yang disetujui FDA (Lawate, 1995)

Hasil penelusuran literatur mengindikasikan bahwa kinerja amina aromatik, termasuk PNA, sebagai antioksidan dapat ditingkatkan melalui proses alkilasi (Speight, 2002). Berger (1983) menunjukkan bahwa

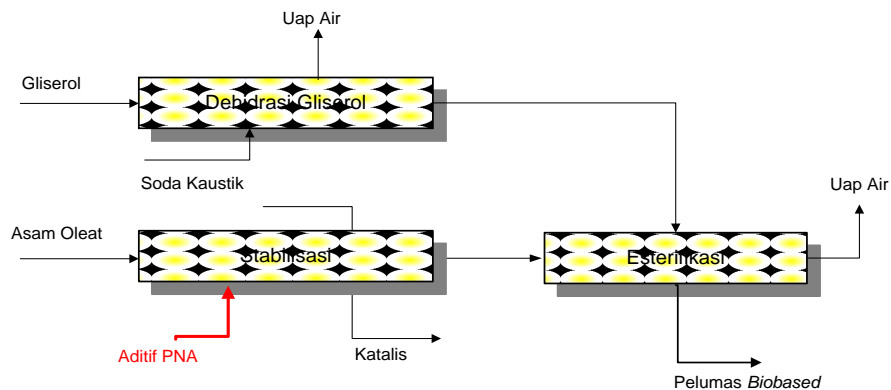
kemampuan difenilamin sebagai antioksidan dapat ditingkatkan melalui alkilasi pada posisi para. Secara umum, reaksi alkilasi memerlukan elektrofil yang kuat, biasanya yang bersifat kationik. Pada alkilasi terdapat beberapa prekursor alternatif berupa alkena, alkohol, atau alkilhalida.

Fakta bahwa alkena dapat digunakan sebagai pengalkilasi dan keberadaan ikatan rangkap pada struktur pelumas *bio-based* yang sedang dikembangkan ini melahirkan gagasan dilakukannya proses alkilasi *phenyl- α -naphthylamine* oleh pelumas *bio-based* yang memang memiliki ikatan rangkap dalam struktur molekulnya:



(6)

Proses ini juga dikatalisis oleh asam, serupa dengan stabilisasi asam oleat. Diharapkan, reaksi alkilasi ini dapat dilakukan bersama-sama dengan proses stabilisasi yang ditunjukkan pada Gambar 1. Jadi, secara fisik, tidak ada tambahan proses. Dibandingkan dengan penggunaan PNA sebagai aditif, perbedaannya adalah lokasi penambahan PNA. Pada proses semula, PNA ditambahkan setelah esterifikasi sedangkan pada modifikannya, PNA ditambahkan lebih awal, yaitu pada tahap stabilisasi, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2 Proses yang dimodifikasi

Bahan dan Metode Penelitian

Gliserol dan asam oleat yang digunakan adalah bahan-bahan dengan *grade* teknis yang diperoleh dari Brataco Chemica, Bandung. Phenyl- α -naphthylamine 98% dan 4,4'-methylene-bis(2,6-di-tert-butyl) phenol 98% diperoleh dari Aldrich. Semua bahan digunakan tanpa perlakuan awal.

Proses pembuatan pelumas *bio-based* dilakukan sebagaimana ditunjukkan Gambar 1 dan Gambar 2. Pada tahap esterifikasi juga diumpangkan inhibitor korosi benzotriazol sebanyak 0,01% berat yang dilarutkan dalam n-butanol (1 gram benzotriazole per 100 mL larutan). Setelah esterifikasi berakhir, ditambahkan pula 0,01% berat *antifoaming agent* silikon (Tidak ditunjukkan pada gambar). Untuk bahan perbandingan, dilakukan proses dasar (Gambar 1) dan proses modifikasi (Gambar 2). Kadar PNA pada kedua proses divariasikan 0 (tanpa aditif), 1/2%, 1%, dan seterusnya hingga 2 1/2% berat. Produk-produk dari kedua proses diuji dan dibandingkan ketahanan oksidasinya.

Uji Ketahanan Oksidasi. Oksidasi pelumas secara umum merupakan proses yang tidak dikehendaki karena dampak-dampak negatif yang ditimbulkannya: oksidasi dapat menghasilkan produk ringan yang akan teruapkan bersama gas buang; meninggalkan sisa cairan yang viskositasnya lebih tinggi. Oksipolimerisasi yang terjadi juga memberikan akibat yang sama, yaitu peningkatan viskositas. Dengan kata lain, pada kondisi dan waktu oksidasi yang sama, bahan yang lebih mudah teroksidasi akan mengalami kenaikan viskositas lebih tinggi. Pada penelitian ini kenaikan viskositas akibat oksidasi digunakan sebagai ukuran bagi ketahanan oksidasi. Pengujian dilakukan dengan *catalytic oxidation test*: Sampel sebanyak 350 gram ditempatkan pada gelas *beaker* 1 L yang suhunya dijaga tetap pada 150°C. Pengadukan dan pengontakan dengan oksigen dilakukan dengan cara mengalirkan udara ke dalam sampel. Lempengan tembaga dan besi dengan luas permukaan berturut-turut 8 in² dan 16 in² digunakan sebagai katalis. Secara periodik diambil sampel dan diukur viskositas kinematikanya sehingga profil peningkatan viskositas akibat proses oksidasi dapat diikuti.

Hasil dan Pembahasan

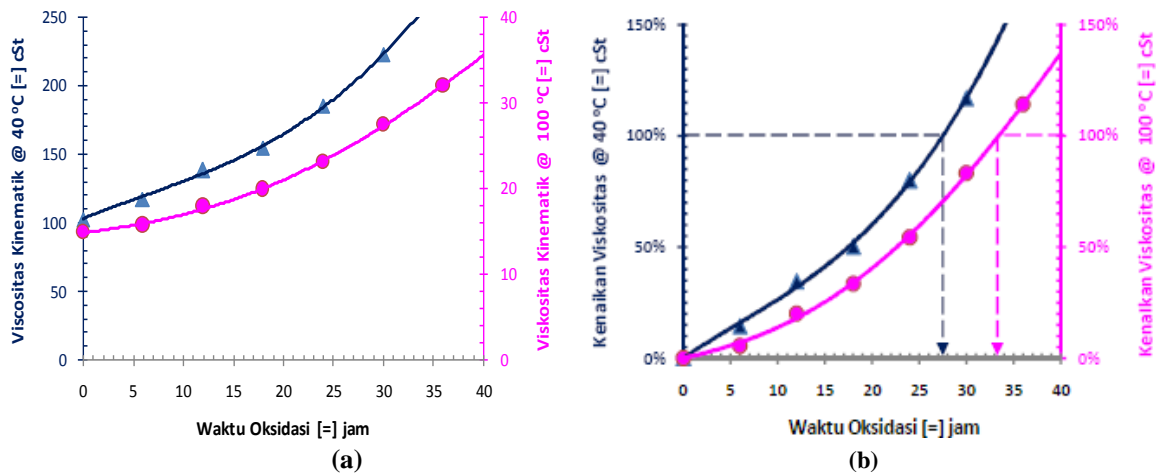
Ukuran bagi Ketahanan Oksidasi

Gambar 3(a) menunjukkan tipikal hasil pengamatan viskositas kinematik, KV , dari pelumas *bio-based* yang dibuat dengan skema pada Gambar 1, diukur pada suhu 40°C dan 100°C , selama dilangsungkannya uji ketahanan oksidasi pada suhu 150°C . Tampak bahwa secara berangsur-angsur oksidasi meningkatkan viskositas pelumas: mula-mula peningkatan berlangsung lambat, tetapi makin lama peningkatan viskositas berlangsung semakin cepat. Pada Gambar 3(b) ditunjukkan kenaikan viskositas kinematik, KVI , dihitung berdasarkan pengukuran pada suhu 40°C dan 100°C selama waktu oksidasi t dilangsungkan, menurut persamaan:

$$KVI(t) = [KV(t) - KV(0)] / KV(0) \quad (7)$$

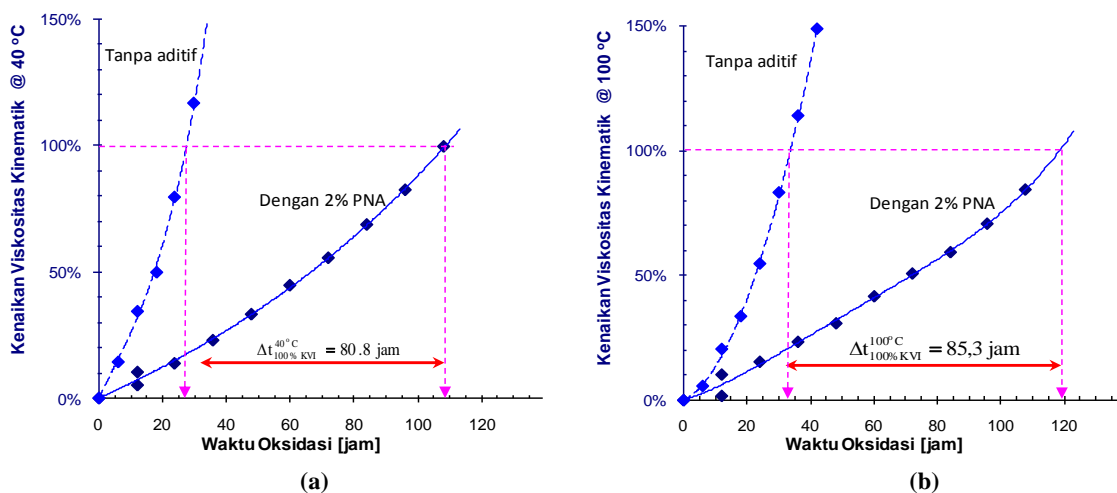
Pada penelitian ini ketahanan oksidasi secara *a priori* dinyatakan sebagai waktu yang diperlukan sehingga kenaikan viskositas akibat oksidasi sudah mencapai 100%, didasarkan pada hasil pengukuran pada suhu 40°C dan 100°C , berturut-turut dilambangkan sebagai $t_{100\% KVI}^{40^{\circ}\text{C}}$ dan $t_{100\% KVI}^{100^{\circ}\text{C}}$. Tampak bahwa untuk sampel yang ditunjukkan

Gambar 4: $t_{100\% KVI}^{40^{\circ}\text{C}} = 27,5$ jam dan $t_{100\% KVI}^{100^{\circ}\text{C}} = 33,4$ jam.



Gambar 3 (a) Profil Viskositas Kinematik (b) Profil Kenaikan Viskositas dari Suatu Sampel Pelumas *Bio-based* selama Uji Oksidasi pada 150°C Pengukuran Viskositas pada $\blacktriangle 40^{\circ}\text{C}$ $\bullet 100^{\circ}\text{C}$

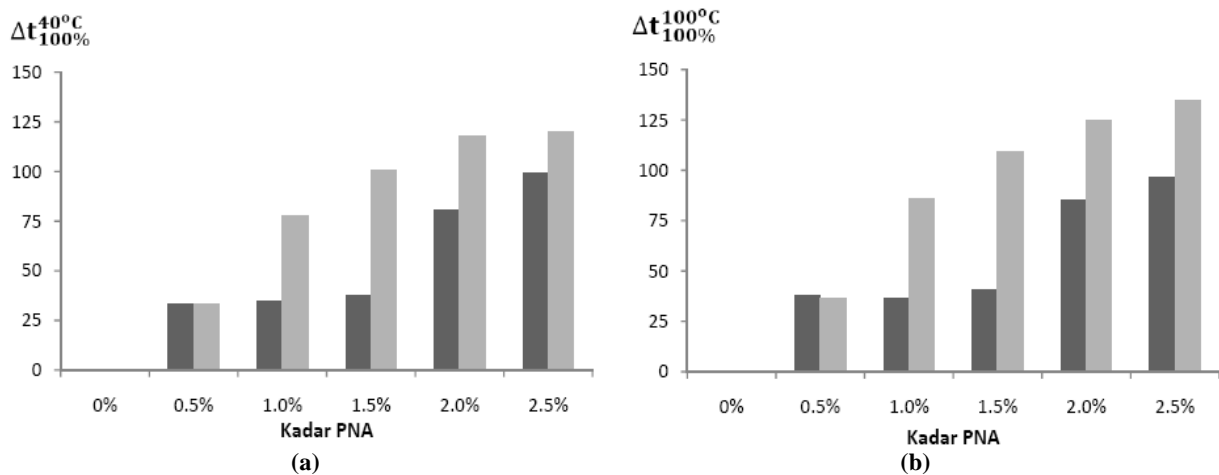
Penambahan aditif, dalam hal ini PNA, sebagaimana diharapkan, memberikan peningkatan ketahanan oksidasi. Sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 4, $t_{100\% KVI}^{40^{\circ}\text{C}}$ meningkat dari 27,5 jam menjadi 108,3 jam dan $t_{100\% KVI}^{100^{\circ}\text{C}}$ meningkat dari 33,4 jam menjadi 118,7 jam.



Gambar 4 Respons Suatu Sampel Pelumas *Bio-based* terhadap Antioksidan berdasarkan Peningkatan Viskositas yang diukur pada Suhu (a) 40°C (b) 100°C

Pengaruh Modifikasi pada Ketahanan Oksidasi

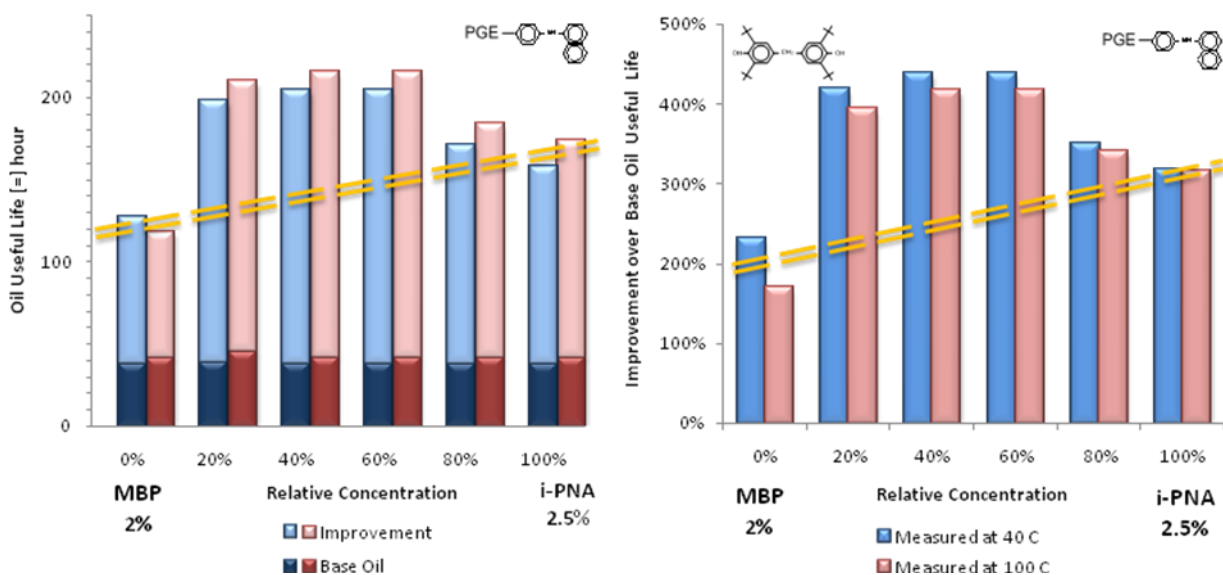
Gambar 5 menunjukkan perbandingan ketahanan oksidasi antara pelumas *bio-based* yang dibuat menurut Gambar 1 dengan produk yang dibuat melalui proses yang dimodifikasi (Gambar 2). Gambar 6 menunjukkan bahwa secara umum, tidak bergantung pada suhu pengukuran viskositas, pada kadar PNA yang sama, modifikasi pelumas *bio-based* dengan PNA memberikan peningkatan ketahanan oksidasi yang lebih baik daripada penggunaan PNA sebagaimana proses lama. Jadi, modifikasi proses, sebagaimana diharapkan, berhasil memberikan peningkatan pada kinerja PNA dalam memperbaiki ketahanan oksidasinya. Selain diakibatkan oleh tersubstitusinya gugus aromatik PNA, konsumsi ikatan rangkap serta penurunan tekanan uap PNA yang menyertai reaksi penggabungan ini, secara bersama-sama memberikan kontribusi pada peningkatan kinerjanya.



Gambar 5 Efektivitas PNA dalam Meningkatkan Ketahanan Oksidasi berdasarkan Kenaikan Viskositas pada Suhu(a) 40°C (b) 100°C Ketrangan: ■ Proses Lama ■ Hasil Modifikasi

Sinergi dengan Antioksidan Fenolik *4,4'-methylene-bis(2,6-ditbutyl) phenol*

Peningkatan ketahanan oksidasi lebih lanjut dapat dilakukan melalui kombinasi dengan aditif lain. Pada studi ini, produk hasil modifikasi dengan PNA (selanjutnya disebut i-PNA) diformulasikan dengan *4,4'-methylene-bis(2,6-ditbutyl) phenol*, selanjutnya disingkat MBP, suatu *radical scavenger* fenolik yang secara empirik teruji efektivitasnya (Dermawan, 2008b). Pada Gambar 6, konsentrasi relatif 0% dan 100% berturut-turut menunjukkan formulasi pada kadar optimum MBP dan i-PNA secara individual, yaitu 2% dan 2,5%. Konsentrasi relatif 20% berarti formulasi memiliki komposisi aditif 20% x 2,5% = 0,5% PNA dan 80% x 2% = 1,6% MBP. Tampak bahwa kedua aditif menunjukkan gejala sinergisme sehingga kinerja yang ditunjukkan campuran MBP dan i-PNA selalu lebih baik daripada formulasi dengan masing-masing aditif secara individual.



Gambar 6 Homosinergisme dengan Antioksidan i-PNA dengan MBP

Kesimpulan dan Saran

Salah satu persoalan terberat dalam upaya mengembangkan bahan yang berasal dari minyak nabati sebagai bahan dasar pelumas masa depan adalah sifatnya yang rentan terhadap oksidasi. Pada penelitian ini ditunjukkan bahwa metode penggunaan PNA berpengaruh terhadap kinerjanya sebagai antioksidan. Modifikasi yang dilakukan tidak mengakibatkan peningkatan kerumitan proses pembuatan karena sifat reaksi alkilasi dan stabilisasi asam oleat yang sama-sama dikatalis oleh asam sehingga kedua reaksi dapat dilangsungkan secara simultan.

Modifikasi proses pembuatan pelumas *bio-based* dengan cara mereaksikannya dengan PNA memberikan peningkatan ketahanan oksidasi yang lebih baik daripada mencampurkan PNA sebagai antioksidan pada tahap formulasi. Formulasi lebih lanjut dengan 4,4'-methylene-bis(2,6-ditertbutyl) phenol menunjukkan adanya efek homosinergistik sehingga kinerja yang ditunjukkan campuran antioksidan lebih baik daripada formulasi dengan masing-masing aditif secara individual.

Ketahanan oksidasi yang sudah relatif baik ini menyarankan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan sifat lain yang juga penting dimiliki pelumas, yaitu kemampuannya melindungi permukaan gesek dari keausan. Dikenalnya efek sinergistik antara antioksidan dengan *antiwear agent* mengisyaratkan kemungkinan diperolehnya perbaikan ketahanan oksidasi lebih lanjut. *Antiwear agent* sebaiknya dipilih sedapat mungkin diperoleh dari bahan yang efektif tetapi masih tergolong ramah lingkungan.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dapat dilaksanakan berkat dana dari Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional melalui Proyek Penelitian Hibah Bersaing.

Daftar Pustaka

- Berger, H., Bolsmann, TAB, & Brouwer, DM (1983) dalam *Developments in Polymer Stabilisation* – 6. Scott, G (ed), Elsevier Applied Science Publishers, London, hal. 1-27
- Canter, (2006), Additive Challenges in Meeting New Automotive Engine Specifications. *Tribology & Lubrication Technology*, 62, 9, 10-19
- Chasan & Ciba-Geigy Corp., (1996), Stabilized Lubricant Composition *US Patent 5580482*
- Dahlke, (1995), Polyhydroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 : 349-353
- Dermawan, D., (2008a), Peningkatan Ketahanan Oksidasi Ester Poligliserol - Estolida Asam Oleat: Modifikasi Proses Pembuatan, *Jurnal ITENAS*, No. 2 Vol. 12
- Dermawan, D., (2008b), Peningkatan Ketahanan Oksidasi Ester Poligliserol - Estolida Asam Oleat: Pengaruh Aditif Tunggal, Prosiding *Seminar Nasional "Kejuangan" Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta*
- Flinder & Calgene Chemical Inc., (1995), Polyglycerol Esters as Functional Fluids and Functional Fluid Modifiers. *US Patent 5380469*
- Floyd & Lubrizol Corp., (1997), Sulfurized Vegetable Oils Containing Anti-oxidants for Use as Base Fluids. *US Patent 5703022*
- Garmier & Renewable Lubricants Inc., (1998), Biodegradable Lubricant Composition from Triglycerides and Oil Soluble Copper. *US Patent 5736493*
- Isbell, T.A., (1997), Optimization of the Sulfuric Acid – Catalyzed Estolide Synthesis from Oleic Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 : 473-476
- Landis & International Lubricants Inc., (1993), Telomerized Triglyceride Vegetable Oil for Lubricant Additives. *US Patent 5229023*
- Lawate & Lubrizol Corp., (1995), Environmental Friendly Food Grade Lubricants from Edible Triglycerides Containing FDA Approved Additives. *US Patent 5538654*
- Randles, J.R., Esters, dalam *Synthetic Lubricants & High-Performance Functional Fluids*, Shubkin, R.L. (ed), (1993), Marcel Dekker, New York - Basel, hal. 41-65.
- Selim, (1995), Methods for Increasing Estolide Yield in a Batch Reactor, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72
- Speight JG (2002) Chemical and Process Design Handbook, *Mc Graw Hill Inc.* New York hal. 1.3-1.5
- Sturwold & Cincinnati-Vulkan Co., (1989), Metalworking Lubricants Derived from Natural Fats and Oils. *US Patent 4885104*

