



PENGATURAN VISKOSITAS PRODUK ESTERIFIKASI POLIGLISEROL DENGAN CAMPURAN ESTOLIDA - ASAM OLEAT

Dicky Dermawan¹, A. Zainal Abidin², Dyah Setyo Pertiwi¹

¹Jurusan Teknik Kimia FTI ITENAS

²Jurusan Teknik Kimia FTI ITB

Jl. PHH Mustafa 23 Bandung 40124

Email: 2d@itenas.ac.id

ABSTRAK

Dalam upaya pencarian bahan dasar alternatif untuk pelumas mesin otomotif, digagaskan penggunaan bahan terbaharukan berupa gliserol dan asam oleat sebagai bahan baku. Skema ini memuat 3 reaksi, yaitu polimerisasi gliserol, konversi asam oleat menjadi estolidanya, dan esterifikasi antara produk kedua reaksi sebelumnya. Viskositas ester yang berbeda dapat diperoleh melalui pengaturan derajat polimerisasi gliserol dan rasio relatif antara asam oleat dengan estolidanya.

Percobaan-percobaan laboratorium untuk mempelajari sifat viskometrik dari hasil esterifikasi antara poligliserol dengan asam oleat dan estolidanya telah dilakukan. Pada kasus yang ditinjau, digunakan poligliserol yang diperoleh dari polimerisasi selama 1 hingga 4 jam dengan katalis NaOH. Campuran asam oleat dan estolida divariasikan hingga setara dengan kadar monoestolida antara 7½% dan 12½%(b/b). Rasio reaktan awal yang digunakan adalah 1½ mol asam oleat permol gliserol. Esterifikasi dilakukan secara batch pada tekanan atmosferik dengan atmosfer inert nitrogen.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pengaturan waktu polimerisasi gliserol dan kadar estolida yang telah dilakukan memungkinkan diperolehnya ester yang memenuhi spesifikasi pelumas SAE 30 hingga SAE 60 untuk pelumas mesin otomotif. Sifat-sifat fisik lain seperti densitas, indeks bias, dan titik tuang juga diukur.

Kata kunci: poligliserol, asam oleat, estolida, ester, pelumas, viskositas

Pendahuluan

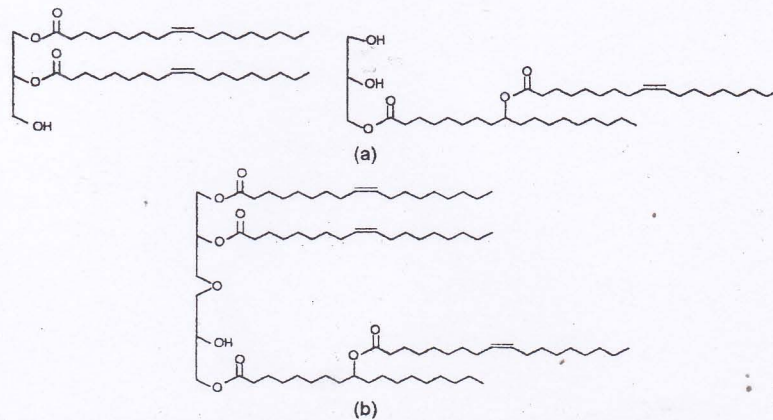
Kajian-kajian literatur secara ekstensif untuk mempelajari kemungkinan penggunaan minyak nabati sebagai sumber alam terbaharukan bagi pembuatan pelumas sintetik (Dermawan, 1998) menunjukkan bahwa senyawa-senyawa turunan minyak sawit, khususnya gliserol dan asam oleat, memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku pembuatan pelumas sintetik.

Konsep yang dikembangkan pada penelitian ini melibatkan serangkaian reaksi kimia untuk menghasilkan bahan dasar pelumas yang viskositasnya dapat diatur sesuai dengan keperluan. Reaksi yang terlibat meliputi polimerisasi gliserol (Dermawan, 2001), konversi asam oleat menjadi estolida (Dermawan, 2002a,b), dan esterifikasi antara kedua hasil reaksi di atas.

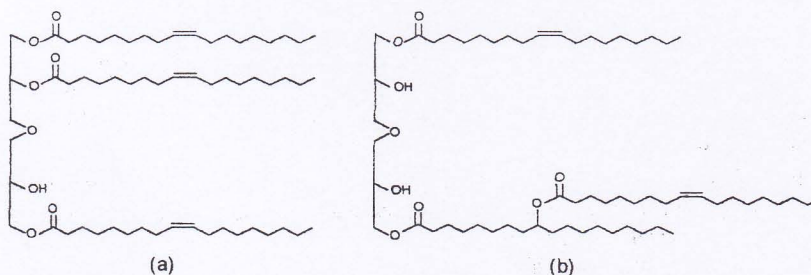
Beragam struktur molekul dapat diperoleh melalui ketiga reaksi di atas. Gambar 1 menunjukkan pengaruh polimerisasi gliserol terhadap struktur molekul ester yang dihasilkan. Pada Gambar 2 dan Gambar 3 berturut-turut ditunjukkan pengaruh keberadaan estolida dan pengaruh rasio reaktan terhadap struktur molekul ester yang dihasilkan. Tampak bahwa pengubahan salah satu atau beberapa variabel proses dapat membawa perubahan pada satu atau beberapa aspek dalam struktur molekul ester yang terbentuk. Keberagaman ini akan berpengaruh langsung terhadap sifat fisik produknya, dalam hal ini viskositasnya. Di luar aspek yang telah digambarkan, komposisi nyata dari campuran ester, misalnya perubahan posisi gugus fungsional, indeks polidispersitas poligliserol dan campuran estolida - asam oleat yang digunakan sebagai bahan baku juga berpengaruh.

Struktur molekul ester yang disintesis dapat diatur sedemikian hingga masih mengandung sebagian gugus hidroksil tak terkonversi. Pengaturan dilakukan dengan dua cara. Pertama, waktu reaksi polimerisasi divariasikan agar diperoleh poligliserol dengan derajat polimerisasi berbeda. Kedua, rasio relatif antara asam oleat dengan estolidanya divariasikan dengan cara mengatur bilangan asamnya.

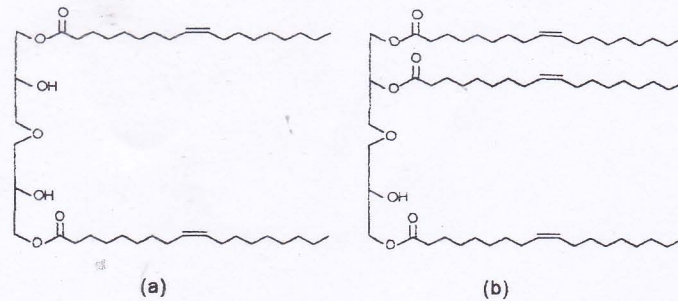
Keuntungan yang diperoleh dari pengaturan ini dapat ditinjau dari beberapa segi: senyawa ester yang mengandung gugus hidroksil tak terkonversi diklaim memiliki ketahanan oksidasi yang lebih baik dibandingkan dengan senyawa ester yang seluruh gugus hidroksilnya terkonversi (Pafford, 1997). Dari sisi lain, penggunaan gugus hidroksil berlebih meningkatkan kemungkinan tidak diperlukannya pemisahan reaktan sisa yang mengandung gugus karboksilat. Sebagaimana diketahui, pemisahan produk-produk oleokimia merupakan proses yang mahal karena memerlukan temperatur tinggi dan tekanan yang sangat vakum. Potensi ester sebagai bahan pelumas sintetik banyak dikemukakan dalam literatur (Shubkin, 1993; Booser, 1994) dan menjadi subjek klaim banyak paten. (Morrison, 1995; Pafford, 1997; Scholsberg, 1997; Duncan, 1998; Isbell, 2000; Cermak, 2001).



Gambar 1 Pengaruh polimerisasi gliserol terhadap struktur molekul ester yang diperoleh: 2 mol gliserol direaksikan dengan dua mol asam oleat dan satu mol estolida. (a) Gliserol tidak dipolimerisasikan akan menghasilkan campuran ekimolar dari ester-ester yang strukturnya digambarkan. (b) Polimerisasi gliserol membentuk digliserol terlebih dahulu akan menghasilkan ester yang memiliki gugus eter dengan massa molekul relatif rata-rata yang jauh lebih besar dan kandungan gugus hidroksil yang relatif lebih sedikit.



Gambar 2 Pengaruh konversi asam oleat menjadi estolida terhadap struktur molekul ester yang diperoleh: Digliserol direaksikan dengan 3 mol asam oleat (a) Seluruh asam oleat langsung diesterifikasikan (b) Dua dari 3 molekul asam oleat dikonversi terlebih dahulu membentuk monoestolida. Ester yang dihasilkan akan memiliki kadar ikatan rangkap lebih rendah, massa molekul relatif rata-rata yang agak lebih besar dengan kandungan gugus hidroksil yang lebih banyak.



Gambar 3 Pengaruh rasio reaktan terhadap struktur molekul ester yang diperoleh: (a) Digliserol direaksikan dengan 2 mol asam oleat (b) Digliserol direaksikan dengan 3 mol asam oleat menghasilkan ester yang memiliki ikatan rangkap lebih banyak dengan massa molekul relatif rata-rata yang lebih besar, dan kandungan gugus hidroksil yang lebih rendah

Metodologi Penelitian

a. Polimerisasi Gliserol

Polimerisasi dilangsungkan pada suhu 250°C menggunakan susunan peralatan yang terdiri dari reaktor *batch* berupa erlenmeyer 1000 mL di atas *hotplate* berpengaduk magnetik yang dilengkapi dengan termometer, kondenser, serta penampung kondensat. Pada proses ini, digunakan NaOH 1 %/b sebagai katalis. Kelangsungan reaksi diikuti dengan cara mengamati secara fisik terbentuknya uap air yang memisahkan diri dari massa reaksi, terkondensasi dalam kondenser, dan terkumpul dalam penampung kondensat. Waktu reaksi divariasikan selama 1 hingga 4 jam, masing-masing dengan 4 kali ulangan.

b. Konversi Asam Oleat Menjadi Estolida

Dilakukan secara diabatik pada tekanan atmosferik dalam reaktor *batch* berpengaduk dengan katalis asam sulfat sebanyak 3 - 5 %v/v. Prosedur detail telah dibahas pada laporan terdahulu (Dermawan, 2002a,b). Variasi rasio relatif antara estolida dengan asam oleat dilakukan melalui pencampuran antara estolida hasil reaksi dengan asam oleat segar.

c. Esterifikasi

Dilangsungkan pada rentang suhu 160°C hingga 240°C. dalam reaktor polimerisasi. Campuran estolida dan asam oleat ditambahkan ke dalam hasil polimerisasi. Tidak digunakan tambahan katalis selain yang dipakai untuk polimerisasi gliserol. Rasio reaktan ditetapkan sebesar 1½ mol asam oleat permol gliserol.

d. Pengukuran Sifat Viskometrik

Dilakukan dengan viskometer Canon-Fenske terkalibrasi sesuai dengan ASTM D-445. Indeks viskositas dihitung berdasarkan ASTM D-2270.

Hasil-Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan klasifikasi viskositas pelumas mesin dari SAE (SAE J300, 1991), ester yang dihasilkan pada percobaan-percobaan ini berada dalam kisaran SAE 30 hingga SAE 60. Untuk aplikasi industrial, ester yang dihasilkan memenuhi klasifikasi ISO VG 100 hingga ISO VG 150 (ASTM D-2422). Mudah dipahami bahwa apabila percobaan dilakukan lebih lanjut pada variasi waktu polimerisasi dan kadar estolida yang berada di luar rentang percobaan ini, akan diperoleh ester yang lebih encer atau yang lebih *viscous*. Kecenderungan umum yang tampak dalam Tabel 1 dan Tabel 2 adalah makin tinggi derajat polimerisasi gliserol, viskositas makin tinggi. Demikian pula, viskositas meningkat dengan makin tingginya kadar estolida. Beberapa penyimpangan yang tampak dapat diakibatkan oleh perbedaan komposisi nyata dari ester yang dihasilkan.

Tabel 1 Viskositas Kinematik Ester pada Suhu 40°C [η] cSt

| | Polimerisasi Gliserol, jam | | | | | | % Estolida |
|------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | |
| 7.5 | 89.1 | 97.6 | 101.0 | 101.7 | 105.4 | 111.2 | |
| 10.0 | 115.3 | 113.6 | 104.1 | 118.9 | 132.9 | 117.3 | |
| 12.5 | 131.5 | 119.8 | 124.5 | 142.9 | 130.2 | 186.2 | |
| 15.0 | 138.3 | 139.9 | 136.3 | 170.0 | 164.1 | 191.8 | |



Tabel 2 Viskositas Kinematik Ester pada Suhu 100°C [=] cSt dan kelas SAE-nya

| | Polimerisasi Gliserol, jam | | | | | | % Estolida |
|------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | |
| 7.5 | 11.75 | 12.45 | 14.78 | 14.29 | 15.02 | 16.07 | |
| | SAE 30 | SAE 30 | SAE 40 | SAE 40 | SAE 40 | SAE 50 | |
| 10.0 | 14.41 | 14.34 | 13.86 | 15.62 | 16.00 | 16.53 | |
| | SAE 40 | SAE 40 | SAE 40 | SAE 40 | SAE 40 | SAE 50 | |
| 12.5 | 14.86 | 15.09 | 16.00 | 19.84 | 17.16 | 25.57 | |
| | SAE 40 | SAE 40 | SAE 40 | SAE 50 | SAE 50 | SAE 60 | |
| 15.0 | 15.72 | 16.30 | 18.37 | 18.60 | 20.07 | 25.26 | |
| | SAE 40 | SAE 50 | SAE 50 | SAE 50 | SAE 50 | SAE 60 | |

Sifat Viskositas - Temperatur

Ditinjau dari indeks viskositasnya, ester yang dibuat pada percobaan-percobaan ini kualitasnya sebanding dengan pelumas mesin terformulasi yang beredar di pasaran, yang berkisar antara 128 - 131 untuk pelumas berbasis minyak bumi, dan 164 - 170 untuk pelumas semisintetik (Subiyanto, 1995) sehingga penambahan *viscosity index improver* tidak diperlukan bagi formulasinya. Indeks viskositas cenderung naik dengan meningkatnya derajat polimerisasi gliserol. Hal ini mudah diterangkan dari segi struktur molekul: meningkatkan derajat polimerisasi gliserol akan meningkatkan panjang molekul tanpa perubahan berarti pada luas permukaan bidangnya. Keberadaan estolida tidak menunjukkan pengaruh yang jelas pada indeks viskositas. Dari satu segi, peningkatan kadar estolida akan meningkatkan panjang molekul rata-rata yang lebih besar yang berpengaruh pada peningkatan indeks viskositas. Akan tetapi, dipihak lain, keberadaan estolida mengakibatkan percabangan rantai yang berdampak pada penurunan indeks viskositas. Di samping itu, menyudutnya molekul di sekitar ikatan rangkap ikut pula memberikan pengaruhnya. Angka-angka yang ditunjukkan dalam Tabel 3 merupakan resultan dari semua faktor yang berpengaruh.

Tabel 3 Indeks Viskositas Ester (ASTM D-2270)

| | Polimerisasi Gliserol, jam | | | | | | % Estolida |
|------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | |
| 7.5 | 123 | 121 | 152 | 144 | 149 | 155 | |
| 10.0 | 127 | 128 | 134 | 138 | 127 | 152 | |
| 12.5 | 114 | 130 | 136 | 160 | 145 | 171 | |
| 15.0 | 118 | 124 | 123 | 123 | 142 | 164 | |

Densitas

Densitas ester yang dibuat secara umum berada pada kisaran sempit antara 0,9539 gram/mL hingga 0,9631 gram/mL dengan kecenderungan meningkat seiring dengan peningkatan derajat polimerisasi gliserol dan peningkatan kadar estolida.

Tabel 4 Densitas Ester pada Suhu 20°C [g/mL]

| | Polimerisasi Gliserol, jam | | | | | | % Estolida |
|------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | |
| 7.5 | 0.9565 | 0.9571 | 0.9569 | 0.9570 | 0.9565 | 0.9569 | |
| 10.0 | 0.9573 | 0.9560 | 0.9539 | 0.9584 | 0.9588 | 0.9583 | |
| 12.5 | 0.9598 | 0.9610 | 0.9605 | 0.9595 | 0.9606 | 0.9581 | |
| 15.0 | 0.9615 | 0.9597 | 0.9621 | 0.9618 | 0.9612 | 0.9631 | |



Indeks Bias

Indeks bias ester yang dibuat berada dalam rentang sempit antara 1,4740 dan 1,4765 dengan kecenderungan meningkat dengan naiknya derajat polimerisasi gliserol dan naiknya kadar estolida.

Tabel 5 Indeks bias Ester pada Suhu 25°C

| | Polimerisasi Gliserol, jam | | | | | |
|------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 |
| 7.5 | 1.4745 | 1.4750 | 1.4750 | 1.4750 | 1.4755 | 1.4760 |
| 10.0 | 1.4740 | 1.4750 | 1.4745 | 1.4755 | 1.4755 | 1.4760 |
| 12.5 | 1.4750 | 1.4750 | 1.4755 | 1.4760 | 1.4755 | 1.4765 |
| 15.0 | 1.4750 | 1.4755 | 1.4755 | 1.4755 | 1.4765 | 1.4760 |

% Estolida

Titik tuang

Titik tuang ester yang dihasilkan berada dalam kisaran -6°C hingga -15°C dengan kecenderungan menurun dengan naiknya derajat polimerisasi gliserol dan berkurangnya kadar estolida. Tampaknya nilai titik tuang ester yang dihasilkan masih memadai untuk pengujian pada *cranking simulator* bagi klasifikasinya sebagai pelumas *winter grade*. Akan tetapi titik tuang ini masih relatif lebih tinggi apabila dibandingkan dengan pelumas mesin komersial yang umumnya mencapai -20°C atau lebih rendah.

Tabel 6 Titik Tuang Ester [°C]

| | Polimerisasi Gliserol, jam | | | | | |
|------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 |
| 7.5 | -10 | -9 | -11 | -14 | -14 | -15 |
| 10.0 | -8 | -10 | -9 | -12 | -12 | -14 |
| 12.5 | -10 | -9 | -10 | -12 | -12 | -12 |
| 15.0 | -6 | -11 | -8 | -7 | -10 | -10 |

% Estolida

Kesimpulan dan Saran

Konversi gliserol dan asam oleat menjadi pelumas sintetik berupa campuran senyawa kompleks ester poligliserol - estolida asam oleat dengan sebagian gugus hidroksil tak terkonversi telah berhasil memperoleh semua kelas viskositas pelumas mesin otomotif. Pengembangan ester ini sebagai minyak lumas sangat potensial bila ditinjau dari indeks viskositasnya yang relatif tinggi.

Sifat reaksinya yang dapat diatur untuk menghasilkan viskositas sesuai dengan keperluan memberikan fleksibilitas dari proses pembuatan pelumas sesuai kebutuhan. Penelitian ini juga berhasil mengembangkan model-model empirik yang menghubungkan viskositas produk dengan struktur molekul rata-ratanya, yang diwakili oleh besaran-besaran X dan Y sebagaimana didefinisikan di muka. Persamaan-persamaan model yang dikembangkan sangat bermanfaat dalam memperkirakan waktu polimerisasi yang perlu dilakukan dan rasio estolida dengan asam oleat yang diperlukan untuk mendapatkan pelumas dengan kelas viskositas tertentu yang dikehendaki.

Penelitian lebih lanjut bagi pengembangan ester ini sebagai bahan dasar pelumas sintetik perlu dilakukan lebih lanjut, terutama dari segi pengembangan produknya. Karakterisasi sifat-sifat pelumasan lain perlu dilakukan. Formulasi dengan berbagai aditif dapat dilakukan setelah kelemahan-kelemahan ester ini sebagai pelumas diketahui. Formulasi dengan pelumas berbasis minyak bumi membentuk pelumas semisintetik merupakan studi yang juga penting dilakukan.



Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dapat dilaksanakan atas dukungan dana dari Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional melalui Hibah Bersaing XI.

Daftar Pustaka

- [1] Booser, 1994, *CRC Handbook of Lubrication & Technology III*, New York: Scotia
- [2] Cermak dkk., 2001, *Biodegradable Oleic Estolide Ester Having Saturated Fatty Acid End Group Useful as Lubricant Base Stock*, US Patent No. 6 316 649
- [3] Dermawan, 2002a, *Pengaruh Konsentrasi Katalis Pada Konversi Asam Oleat Menjadi Estolida dengan Katalis Asam Sulfat*, *Jurnal Itenas* No. 2 Vol. 6.
- [4] Dermawan, 2002b, *Pengaruh Temperatur Pada Konversi Asam Oleat Menjadi Estolida Dengan Katalis Asam Sulfat*, Prosiding Seminar Nasional "Kejuangan" Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta
- [5] Dermawan, 2001, *Polimerisasi Gliserol dengan Katalis NaOH*, Prosiding Seminar Nasional Fundamental & Aplikasi Teknik Kimia, ITS Surabaya
- [6] Dermawan, 1998, *Kajian Awal Konversi Minyak Sawit Menjadi Bahan Pelumas*, Laporan Penelitian, Jurusan Teknik Kimia ITENAS
- [7] Duncan & Exxon Chemical Pat. Inc., 1998, *High Viscosity Complex Alcohol Esters*, US Patent No. 5 750 750
- [8] Isbell dkk., 2000, *Biodegradable Oleic Estolide Ester Base Stocks and Lubricants*, US Patent No. 6 018 063
- [9] Morrison & Penzoiil Product Co., 1995, *Biodegradable Lubricant*, US Patent No. 5 378 249
- [10] Pafford & Exxon Chemical Pat. Inc., 1997, *Polyol Ester Composition with Unconverted Hydroxyl Group for Use as Lubricant Base Stocks*, US Patent No. 5 698 502
- [11] Schlosberg & Exxon Chemical Inc., 1997, *Synthetic Ester Base Stocks for Low Emission Lubricants*, US Patent No. 5 674 822
- [12] Shubkin, 1993, *Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids*, Marcel Dekker Inc.
- [13] Subiyanto, 1995, *Studi Minyak Lumas Semisintetik CGPS-EX dan EXTEO 2001G HPO Eks Pasaran*, Lembar Publikasi Lemigas, Vol. 29 No. 2

⌘