

PENGHASILAN STOK ASAS BIOLUBRIKAN BERASASKAN ASID LEMAK TAK TEPU DARIPADA ASID LEMAK SAWIT TERSULING

Najihah Abdul Bar¹, Darfizzi Derawi^{2*}

¹Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

*Pengarang utama: darfizzi@ukm.edu.my

Abstrak

Ester TMP berasaskan asid lemak tak tepu PFAD dan trimetilolpropana (TMP) sebagai stok asas biolubrikan telah disintesis melalui pengesteran *Fischer* menggunakan asid sulfurik sebagai mangkin. Bahan pelinciran sintetik dihasilkan secara optimum (79%) pada suhu tindak balas 150 °C selama 6 jam menggunakan 3% (w/w) pemangkin asid sulfurik dan 1: 3 mol (TMP: asid). Pembentukan ester TMP telah disahkan menggunakan kromatografi gas (GC-FID), Spektrum transformasi Fourier inframerah (FTIR) dan Resonans Magnetik Nuklear (¹H NMR dan ¹³C NMR). Ujian sifat pelinciran telah dijalankan ke atas ester TMP. Produk biolubrikan telah mencatatkan kelikatan kinematik pada 40°C dan 100 °C iaitu masing-masing pada 19.53 cSt dan 4.80 cSt, indeks kelikatan pada 169, takat tuang pada -30°C, takat kilat dan api pada suhu melebihi 350°C. Biolubrikan yang dihasilkan juga menunjukkan kestabilan oksidatif yang baik di mana suhu permulaan adalah 173 °C. Gred lubrikan yang dihasilkan diklasifikasikan sebagai ISO VG 22.

Kata Kunci: biolubrikan; asid lemak sawit tersuling; asid lemak tak tepu; ester TMP; trimetilolpropana

Abstract

TMP esters based biolubricant basestock was synthesised from unsaturated fatty acids of palm fatty acid distillate (PFAD) by Fischer esterification using a sulfuric acid catalyst. Synthetic lubricants were optimized (79%) at a reaction temperature of 150°C for 6 hours using 3% (w/w) sulfuric acid catalyst and 1: 3 mol (TMP: acid). TMP ester formation was confirmed using gas chromatography (GC-FID), infrared spectroscopy (FTIR), and nuclear magnetic resonance (¹H NMR and ¹³C NMR). Lubrication properties have been analyzed. Biolubricant product recorded kinematic viscosity at of 19.53 cSt (40°C) and 4.80 cSt (100 °C), viscosity index of 169, pouring temperature of -30°C, flash point and flame at temperatures more than 350°C. The resulting biolubricant showed moderate oxidative stability at 173 °C. It has been classified as ISO VG 22 grade lubricant.

Keywords: biolubricant; palm fatty acid distillate; unsaturated fatty acid; TMP esters; trimethylolpropane

Pengenalan

Lubrikan adalah bahan yang digunakan untuk mengurangkan geseran dan kehausan dengan memberikan lapisan perlindungan di antara dua permukaan yang bergerak. Kebanyakan bahan lubrikan dihasilkan daripada minyak berasaskan petroleum. Penggunaan bahan lubrikan berasaskan petroleum ini telah menyebabkan pencemaran udara dan boleh merosakkan alam sekitar jika berlakunya pertumpahan minyak disebabkan sifatnya yang bertoksik (Feipeng et al 2019). Sumber daripada petroleum juga merupakan sumber alam yang tidak boleh diperbaharui. Maka, penggunaan minyak petroleum secara berterusan dikhuatiri akan menyebabkan kehabisan sumber ini pada masa akan datang (Gomma et al. 2019). Namun, kesedaran mengenai pencemaran alam sekitar akibat daripada penggunaan minyak berasaskan petroleum dalam industri pelinciran telah menyebabkan pertukaran kepada sumber daripada minyak tumbuhan yang lebih mesra alam. Malah, sumber daripada minyak tumbuhan juga boleh diperbaharui dari masa ke semasa (Stephen et al. 2017).

Penggunaan minyak sayuran mendapat perhatian yang tinggi kerana potensi trigliserida yang semula jadi dimana ianya bersifat biodegradasi dan mempunyai potensi pelinciran yang unggul dimana ianya setanding dengan minyak pelincir berasaskan mineral (Hamizah, Nadia & Jumat 2015). Dalam kajian

ini, asid lemak sawit tersuling (PFAD) digunakan sebagai bahan asas dalam penghasilan biolubrikan. Memandangkan PFAD adalah hasil sampingan daripada penyulingan minyak sawit mentah (Ibrahim et al. 2018) yang berkos rendah dan berpotensi untuk pelbagai aplikasi ia telah dipilih sebagai sumber bahan mentah untuk kajian ini. Kebanyakan biolubrikan adalah mesra alam dan kurang mengandungi toksik. Oleh itu, risiko terhadap alam sekitar dan operator akan berkurang. Biolubrikan juga mempunyai beberapa manfaat, termasuk pelinciran yang lebih baik, takat kilat yang lebih tinggi, kemuruapan yang lebih rendah, indeks kelikatan yang lebih tinggi, kestabilan ricih yang lebih tinggi dan lebih rendah kebolehmampatan (Rani, Joy & Nair 2015). Walaupun biolubrikan dilihat sebagai pilihan yang baik sebagai lubrikan, namun ia tetap mempunyai kelemahan. Kehadiran ikatan kembar dalam asid lemak menyebabkan kestabilan oksidatifnya rendah di mana ianya penting untuk jangka hayat yang lebih lama bagi lubrikan. Ini boleh dipertambahbaik dengan beberapa pengubahsuaian kimia seperti pengepoksidaan dan pembukaan gelang oxirane (Hong et al. 2019). Minyak tumbuhan juga mempunyai kestabilan terma yang rendah. Ini adalah disebabkan oleh β -hidrogen kumpulan hidroksil yang hadir di gliserol, tulang belakang dalam triasilgliserol. Ini boleh diatasi dengan menggantikan gliserol dengan poliol yang tidak mengandungi atom β -hidrogen (Gul et al. 2019). Oleh itu, di dalam kajian ini, TMP telah digunakan sebagai poliol. Poliol adalah alkohol yang mengandungi pelbagai kumpulan hidroksil. Asid lemak tak tepu telah dipilih dalam kajian ini berbanding asid lemak tepu. Hal ini adalah disebabkan apa-apa minyak tumbuhan dengan kepekatan yang tinggi asid lemak tepu linear tidak wajar untuk pengeluaran pelincir kerana mereka biasanya muncul bentuk yang pepejal pada suhu bilik. Asid oleik yang terdapat dalam asid lemak tak tepu telah dibuktikan oleh banyak kajian sebagai mono-tepu asid lemak yang paling ideal untuk dijadikan biolubrikan. Banyak kajian juga telah mengesahkan bahawa minyak tumbuhan diekstrak daripada tanaman dengan kepekatan yang tinggi asid oleik, seperti kanola/ sesawi dan kastor, adalah pemilihan yang wajar untuk pengeluaran biolubrikan (Ocholi et al. 2017).

Harga minyak mentah semakin meningkat disebabkan oleh eksploitasi terhadap sumber yang tidak boleh diperbaharui iaitu petroleum. Oleh disebabkan bahan mentah ini yang tidak boleh diperbaharui, keseimbangan terhadap kepupusan dan penyusutan sumber ini semakin meningkat. Di samping itu, penggunaan minyak berasaskan petroleum telah menyebabkan pencemaran alam sekitar. Hal ini adalah disebabkan pelepasan bahan seperti minyak lubrikan ke persekitaran (Zainal et al. 2018). Malah, lubrikan yang berasaskan petroleum ini bersifat toksik terhadap alam sekitar dan sukar untuk dilupuskan. Permasalahan ini telah membuka mata banyak pihak bagi mencari solusi bagi mencari jalan alternatif bagi menggantikan lubrikan berasaskan petroleum kepada biolubrikan yang mesra alam.

Asid lemak sawit tersuling (PFAD) adalah antara produk yang dilihat berpotensi untuk dijadikan stok asas dalam penghasilan biolubrikan kerana ia bersifat mesra alam dan berkos rendah. PFAD merupakan sisa sampingan daripada proses penapisan minyak sawit mentah (CPO). Kertas kajian ini memfokuskan kepada modifikasi PFAD dengan alkohol bercabang, trimetilolpropana (TMP) untuk menghasilkan stok asas biolubrikan. Beberapa parameter kajian dikaji dan dibincangkan seperti nisbah mol bahan tindak balas, masa tindak balas dan kepekatan mangkin asid yang digunakan.

Bahan dan Kaedah

Dalam kajian ini penggunaan asid lemak tak tepu daripada asid lemak sawit tersuling (PFAD) sebagai sampel diperoleh dari Sime Darby di Selangor. Dalam pemisahan sampel, asid lemak tak tepu daripada asid lemak sawit tersuling (PFAD) akan melalui kaedah pemisahan menggunakan pelarut metanol (Japir et al., 2018). Ester TMP dihasilkan dengan melakukan tindak balas antara asid lemak tak tepu PFAD dengan TMP bersama asid sulfurik sebagai pemangkin. Proses pengesteran dalam kajian ini dilakukan dengan menimbang sampel asid lemak tak tepu PFAD dan trimetilolpropana (TMP) ke dalam kelalang bulat tiga leher 500 mL. Asid sulfurik dan toluena yang bertindak sebagai mangkin dan agen azeotropik ditambahkan ke dalam campuran. Pengacau bermagnet turut dimasukkan bagi membantu mengacau campuran sepanjang proses dilakukan. Kemudian, kelalang bulat tiga leher tersebut disambungkan kepada termometer dan Dean-Stark. Campuran kemudiannya dipanaskan dan proses pengoptimum dijalankan. Pengoptimuman dalam proses pengesteran dilakukan bagi mendapatkan keadaan optimum penghasilan triester (TE) tertinggi. Proses pengoptimum dijalankan pada suhu 150 °C pada nisbah mol yang berbeza. Untuk TMP dengan nisbah mol asid lemak tak tepu, ia diuji pada 1:3, 1:5 dan 1:7. Proses ini kemudian diulangi pada masa tindak balas yang berlainan (2 jam, 4 jam, 6 jam dan 8 jam) dengan menggunakan

nisbah mol yang berjaya menghasilkan ester kandungan TE tertinggi. Kepekatan asid sulfurik yang bersesuaian dengan proses pengesteran ini turut diuji iaitu pada 1%, 3%, 5% dan 7% (w/w).

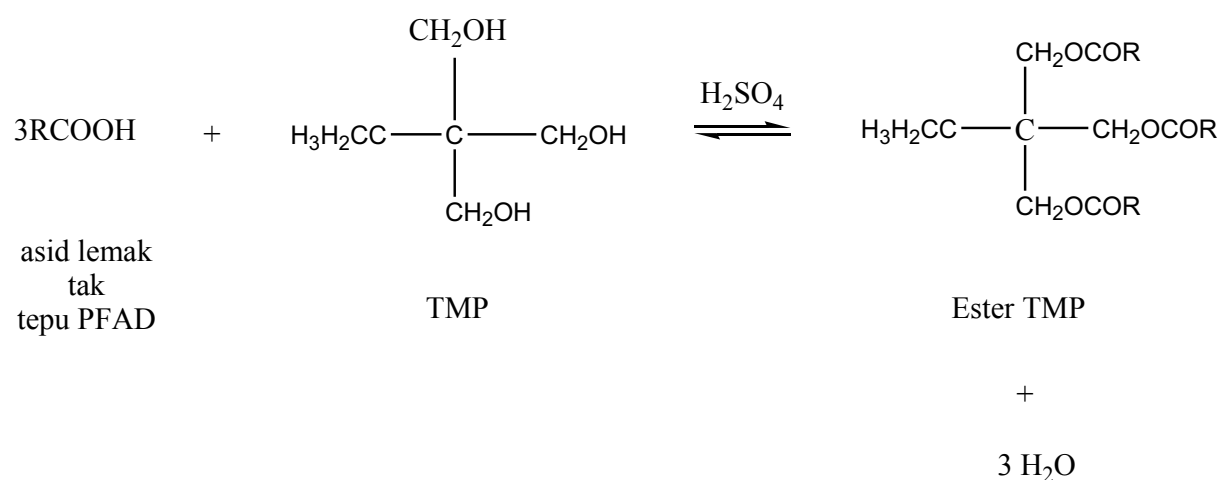
Hasil tindak balas pengesteran dibiarkan sejuk dan dipindahkan ke dalam kelalang pemisah 1000 mL. Kemudian, hasil akan dibasuh dengan menggunakan 25 mL 5% natrium bikarbonat (NaHCO_3). Semasa pembasuhan dengan NaHCO_3 , gas karbon dioksida (CO_2) daripada asid akan dibebaskan. Ester TMP berasaskan asid lemak tak tepu PFAD terbentuk daripada hasil pengesteran. Sampel kemudian diestrak dengan menggunakan pelarut etil asetat. Campuran kemudian digoncang dan dibiarkan sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah dibuang manakala lapisan yg diatasnya melalui proses pembasuhan semula dengan larutan natrium bikarbonat (NaHCO_3), natrium klorida (5% NaCl) dan etil asetat sebanyak tiga kali. Selepas itu, hasil pembasuhan dibasuh dengan air suling sebanyak tiga kali sehingga pH neutral. Kemudiannya, hasil pembasuhan direndam dengan natrium sulfat kontang selama semalaman bertujuan untuk menyerap air. Kemudian hasil akan dituras dan hasil turasan disejat menggunakan penyejat berputar bagi memisahkan pelarut etil asetat daripada hasil iaitu ester TMP berasaskan asid lemak tak tepu PFAD (EUATMP) Setelah proses pembasuhan selesai, hasil tindak balas melalui ujian pengecaman menggunakan instrumen FTIR dan GC-MS dan NMR. Ujian analisis dilakukan untuk menentukan sama ada produk berjaya dihasilkan. Antara analisis yang dijalankan dalam kajian ini adalah penentuan takat tuang, takat kilat dan api, kestabilan oksidatif, kelikatan kinematik pada 40 °C dan 100 °C, penentuan indeks kelikatan dan penentuan gred lubrikan bagi biolubrikan yang terhasil. Analisis ini penting bagi memastikan biolubrikan yang terhasil memenuhi piawaian lubrikan yang dikehendaki.

Hasil dan Perbincangan

Pengesteran asid lemak tak tepu PFAD dengan trimetilolpropana (TMP)

Dalam kajian ini, proses pengesteran di antara asid lemak tak tepu PFAD dengan trimetilolpropana (TMP) dengan kehadiran mangkin iaitu asid sulfurik telah berjaya menghasilkan ester TMP berasaskan asid lemak tak tepu PFAD (EUATMP). Ester yang terhasil terdiri daripada campuran triester (TE), diester (DE) dan monoester (ME). Ini adalah disebabkan oleh penggunaan TMP sebagai alkohol polihidrik yang mempunyai tiga kumpulan OH. Jika dibandingkan antara tiga jenis ester tersebut, TE adalah ester yang lebih baik berbanding dengan ME dan DE kerana ia mempunyai kestabilan yang lebih baik pada suhu tinggi. Proses pengoptimuman telah dijalankan dalam proses pengesteran dalam kajian ini bagi mendapatkan keadaan optimum untuk penghasilan ester TMP dengan kandungan TE yang tertinggi. EUATMP yang terbentuk terdiri daripada campuran monoester (ME), diester (DE) dan triester (TE).

EUATMP tersebut terbentuk melalui tindak balas pengesteran antara asid lemak tak tepu PFAD dengan TMP yang dirujukkan pada Rajah 1 di bawah.



Rajah 1 Tindak balas pengesteran asid lemak tak tepu PFAD dengan trimetilolpropana

Pengoptimuman Proses Pengesteran

Kesan Nisbah Mol

Dalam proses pengoptimuman ini, nisbah mol yang digunakan adalah mengikut nisbah TMP: asid lemak tak tepu PFAD pada nisbah 1:3, 1:5 dan 1:7. Proses ini dijalankan pada suhu 150 °C selama 6 jam menggunakan 3% (w/w) mangkin asid sulfurik. Hasil ester TMP yang diperolehi dianalisis menggunakan GC-FID bagi menentukan komposisi ester yang terhasil. Jadual 1 menunjukkan kesan perubahan nisbah mol terhadap komposisi TE, DE dan ME yang terdapat dalam ester TMP.

Hasil proses pengoptimuman ini menunjukkan komposisi TE, DE dan ME dalam pembentukan ester TMP dipengaruhi oleh nisbah yang berbeza. Peratus komposisi TE dalam ester TMP berkurang dengan peningkatan nisbah mol (Jadual 1). Berdasarkan Jadual 1, didapati penghasilan TE tertinggi adalah pada nisbah mol 1:3 dimana sebanyak 100% TE berjaya dihasilkan. Proses pengoptimuman yang dilakukan adalah bertujuan untuk menghasilkan ester TMP dengan kandungan TE yang tinggi serta DE dan ME yang rendah. Nisbah mol 1:5 merekodkan kandungan ME yang tertinggi iaitu sebanyak 95.5% manakala nisbah mol 1:7 pula merekodkan kandungan ME tinggi sebanyak 93.1%. Walau bagaimanapun, kedua-dua nisbah mol tersebut merekodkan kandungan TE yang rendah apabila dibandingkan dengan kandungan TE pada nisbah mol 1:3. Peratus komposisi TE pada nisbah mol 1:5 adalah sebanyak 1.5% manakala pada nisbah mol 1:7 kandungan TE adalah sebanyak 6.9%. Oleh itu, nisbah mol 1:3 merupakan nisbah mol pilihan bagi proses pengesteran antara asid lemak tak tepu dengan TMP.

Jadual 1 Kesan nisbah mol ke atas peratus komposisi ester TMP (Proses pengesteran menggunakan 3% (w/w) asid sulfurik selama 6 jam)

Nisbah Mol	Peratus Penukaran (%)			
	Peratus hasil	ME	DE	TE
1:3	79	-	-	100
1:5	75	95.5	3.0	1.5
1:7	73	93.1	-	6.9

Oleh kerana proses pengesteran adalah tindak balas berbalik, peningkatan/penurunan jumlah salah satu bahan asal/reaktan akan menghasilkan hasil ester yang berbeza. Keputusan dalam proses pengoptimuman ini adalah seperti yang dijangka. Dalam proses pengesteran ini, air akan terbentuk sebagai hasil sampingan yang boleh membawa kepada tindak balas berbalik. Nisbah mol tindak balas yang tinggi gagal membawa air yang terbentuk keluar daripada bahan tindak balas dengan bantuan pelarut toluena melalui Dean Stark. Keadaan ini menyebabkan TE mudah terhidrolisis membentuk DE serta ME dan merendahkan kandungan TE dalam ester TMP. Ini menerangkan mengapa nisbah mol 1:7 mempunyai kandungan TE yang terendah berbanding dengan nisbah mol 1:3.

Kesan Masa

Julat masa yang digunakan dalam pengoptimuman masa proses pengesteran adalah 2, 4, 6 dan 8 jam. Proses dijalankan pada nisbah mol 1:3 (TMP: asid lemak tak tepu PFAD) yang diperolehi daripada pengoptimuman nisbah mol tindak balas. Proses ini menggunakan 3% (w/w) asid sulfurik pada suhu 150 °C. Hasil tindak balas masa dalam proses pengoptimuman ini menunjukkan ia turut memberi kesan ke atas komposisi ester TMP. Jadual 2 menunjukkan kesan masa tindak balas terhadap peratus komposisi TE, DE dan ME dalam ester TMP. Terdapat peningkatan dalam pembentukan TE daripada 3.3% pada 2 jam proses pengesteran kepada 30.8% pada 4 jam proses pengesteran. Namun, apabila masa tindak balas adalah pada 6 jam dan 8 jam, peratus komposisi TE meningkat kepada 100% seperti yang dapat dilihat pada Jadual 2. Jika

dibandingkan peratusan hasil diantara 6 jam dan 8 jam, masa 6 jam menghasilkan peratusan hasil ester TMP yang lebih tinggi.

Daripada Jadual 2, didapati tiada kehadiran ME dan TE direkodkan pada 6 jam dan 8 jam masa tindak balas. Walaupun kehadiran TE pada masa tindak balas 6 jam dan 8 jam adalah 100%, namun, jika dibandingkan peratusan hasil diantara 6 jam dan 8 jam, masa 6 jam menghasilkan peratusan hasil ester TMP yang lebih tinggi. Hal ini berkemungkinan kerana tindak balas yang terlalu lama menyebabkan adanya TE yang musnah semasa proses pengesteran disebabkan oleh terdegradasi

Jadual 2 Kesan masa ke atas peratus komposisi ester TMP (Proses pengesteran dilakukan pada suhu 150 °C menggunakan 3% (w/w) asid sulfurik)

Masa (jam)	Peratus Penukaran (%)			
	Peratus hasil	ME	DE	TE
2	53	3.8	92.9	3.3
4	56	9.2	60.0	30.8
6	79	-	-	100
8	76	-	-	100

Pada 2 jam masa tindak balas menghasilkan TE yang rendah di mana peratus komposisinya adalah 3.3% manakala 30.8% oleh 4 jam. Masa tindak balas yang kurang menyebabkan proses pengesteran antara asid lemak tak tepu PFAD dengan TMP untuk menghasilkan TE tidak dapat dijalankan sepenuhnya. Hasil pengoptimuman masa tindak balas mendapati pengesteran yang dijalankan selama 6 jam merupakan masa yang optimum kerana menghasilkan 100% kandungan TE, tiada kehadiran ME dan DE disamping peratusan hasil yang paling tinggi. Masa yang dipilih juga adalah tidak terlalu lama untuk dihasilkan dalam industri jika dibandingkan dengan masa tindak balas selama 8 jam.

Kesan Peratus Pemangkin

Dalam proses pengesteran antara asid lemak tak tepu PFAD dengan TMP, asid sulfurik (H_2SO_4) telah digunakan sebagai mangkin. Kepekatan asid sulfurik yang digunakan dalam pengoptimuman ini adalah 1%, 3%, 5% dan 7%. Proses ini dijalankan pada suhu 150 °C selama 6 jam dengan kepekatan asid sulfurik yang berbeza. Komposisi ester TMP yang dipengaruhi oleh peratus kepekatan asid sulfurik ditunjukkan pada Jadual 3. Berdasarkan Jadual 4.4, penghasilan TE pada 1% (w/w) asid sulfurik menunjukkan penghasilan TE yang paling rendah iaitu pada 14.1%. Manakala TE yang terhasil pada penggunaan asid sulfurik pada 3% (w/w), 5% (w/w) dan 7% (w/w) pula berjaya merekodkan 100% TE yang berjaya dihasilkan. Namun, peratusan hasil penggunaan asid sulfurik 3% (w/w) adalah lebih tinggi daripada penggunaan asid mangkin pada 5% (w/w) dan 7% (w/w). Semakin tinggi peratus mangkin yang digunakan, semakin gelap warna produk yang terhasil (Ramadhas, Jayaraj & Muraleedharan 2005).

Hasil proses pengoptimuman menunjukkan 3% (w/w) merupakan kepekatan asid sulfurik yang optimum untuk digunakan di dalam proses pengesteran antara asid lemak tak tepu dengan TMP. Pada penggunaan 3% (w/w) asid sulfurik, ester TMP yang terhasil mengandungi kandungan TE sebanyak 100% dan tanpa kehadiran ME dan DE. Di samping itu, peratusan hasil EUATMP yang terhasil adalah yang paling tinggi berbanding peratusan hasil pada penggunaan mangkin yang lain.

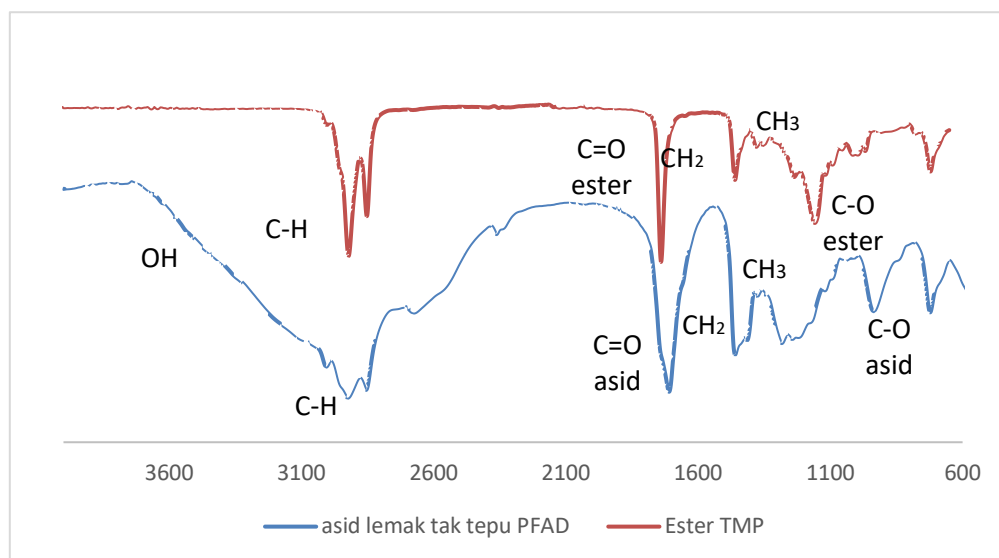
Menurut kajian yang dijalankan oleh Hamizah, Nadia dan Jumat (2015), kepekatan asid sulfurik yang digunakan adalah 1%-2% dimana ia menghasilkan 89.10 % TE dan 9.6% ME. Ini menunjukkan #% kepekatan asid adalah lebih baik digunakan untuk menghasilkan 100% TE.

Jadual 3 Kesan peratus mangkin asid sulfurik ke atas peratus komposisi ester (Proses dijalankan pada suhu 150 °C selama 6 jam)

Mangkin (%)	Peratus Penukaran (%)			
	Peratus hasil	ME	DE	TE
1	76	3.7	82.2	14.1
3	79	-	-	100
5	76	-	-	100
7	73	-	-	100

Analisis ester TMP

Kehadiran kumpulan ester TMP ditentukan oleh Spektrum Transformasi Inframerah (FTIR) seperti digambarkan dalam Rajah 2. Asid lemak tak tepu bertindak balas dengan TMP menggunakan asid sulfurik sebagai mangkin dalam penghasilan ester TMP dan air sebagai produk sampingan. 79% produk telah berjaya disintesis dalam kajian ini. Perbandingan antara spektrum FTIR asid lemak tak tepu PFAD selepas hidrolisis dengan spektrum ester TMP selepas esterifikasi ditunjukkan dalam rajah 1.



Rajah 2 Spektrum perbandingan asid lemak tak tepu PFAD dengan ester TMP

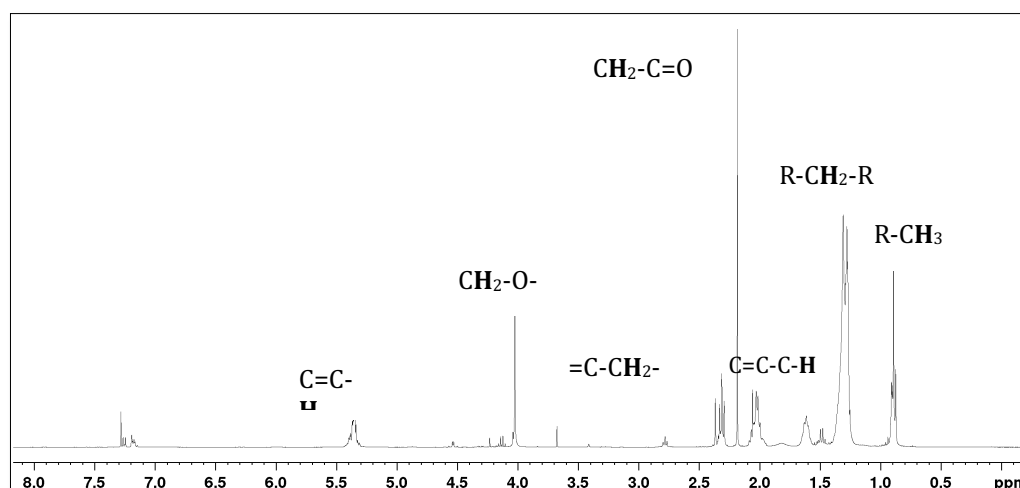
Rajah 2 menunjukkan perbandingan di antara spektrum FTIR bagi ester TMP dan asid lemak tak tepu PFAD di mana didapati wujudnya kumpulan ester pada 1740 cm^{-1} dan kumpulan asid karboksilik pada serapan 1710 cm^{-1} tidak lagi wujud. Hal ini menunjukkan apabila asid lemak tak tepu PFAD tersebut bertindak balas dengan TMP, ia telah membentuk ester. Jika dilihat pada perbandingan pada rajah di atas, puncak regangan kumpulan berfungsi O-H alkohol yang lebar pada julat frekuensi 3300-3100 cm^{-1} tidak kelihatan secara langsung pada spektrum ester TMP. Ini menunjukkan bahawa ikatan OH yang terdapat di dalam TMP telah bertindak balas sepenuhnya dengan asid lemak tak tepu untuk membentuk triester TMP.

Tambahan pula, terdapat puncak regangan =C-H pada spektrum sampel ester TMP iaitu pada serapan 3012 cm^{-1} di mana mengikut frekuensi rujukan iaitu pada 3100-3010 cm^{-1} . Ia membuktikan kehadiran =C-H alkena. Di samping itu, terdapat perubahan pada puncak 1710 cm^{-1} untuk spektrum asid lemak kepada puncak 1740 cm^{-1} untuk spektrum ester TMP. Serapan pada 1710 cm^{-1} adalah kumpulan berfungsi asid karboksilik dan selepas proses esterifikasi berlaku, pembentukan ester dihasilkan pada serapan 1740 cm^{-1} . Berdasarkan spektrum yang diperolehi, kumpulan ester dapat dikenalpasti melalui

kumpulan berfungsi ikatan C=O yang terdapat pada 1740 cm^{-1} dengan keamatan serapan yang kuat. Hal ini dibuktikan daripada frekuensi rujukan oleh Pavia et al. (2009) di mana, kumpulan berfungsi ikatan C=O pada getaran rengangan terdapat pada serapan $1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Ikatan C-H (regangan) terdapat pada frekuensi rujukan iaitu $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan terdapatnya serapan pada spektrum FTIR sampel ester TMP pada 2922 cm^{-1} dan 2853 cm^{-1} . Sampel ester TMP juga mempunyai serapan pada 1460 cm^{-1} dan 1380 cm^{-1} di mana jika merujuk kepada frekuensi rujukan, ikatan C-H (bengkok) terdapat pada serapan $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Ikatan C-H (ayunan) terdapat pada frekuensi rujukan pada $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan wujudnya serapan pada spektrum FTIR bagi sampel ester TMP pada 779 cm^{-1} dan 722 cm^{-1} .

Selain itu, mengikut rujukan frekuensi, puncak bagi serapan ikatan C-O (regangan) adalah pada $1300\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$. Jika dilihat pada spektrum FTIR, puncak bagi ester TMP bagi ikatan C-O (regangan) wujud pada serapan 1237 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} dan 1091 cm^{-1} . Manakala ikatan -OH (bengkok) yang terdapat pada $1450\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ wujud serapan pada spektrum iaitu pada serapan 1355 cm^{-1} dan 1237 cm^{-1} .

Analisis menggunakan NMR proton ^1H dan karbon ^{13}C dalam kajian ini turut memainkan peranan yang penting bagi menentukan struktur molekul sesuatu komponen secara keseluruhan. Analisis spektrum ^1H NMR dan ^{13}C NMR telah dilakukan bagi menentukan jenis proton dan karbon yang terdapat dalam ester TMP.

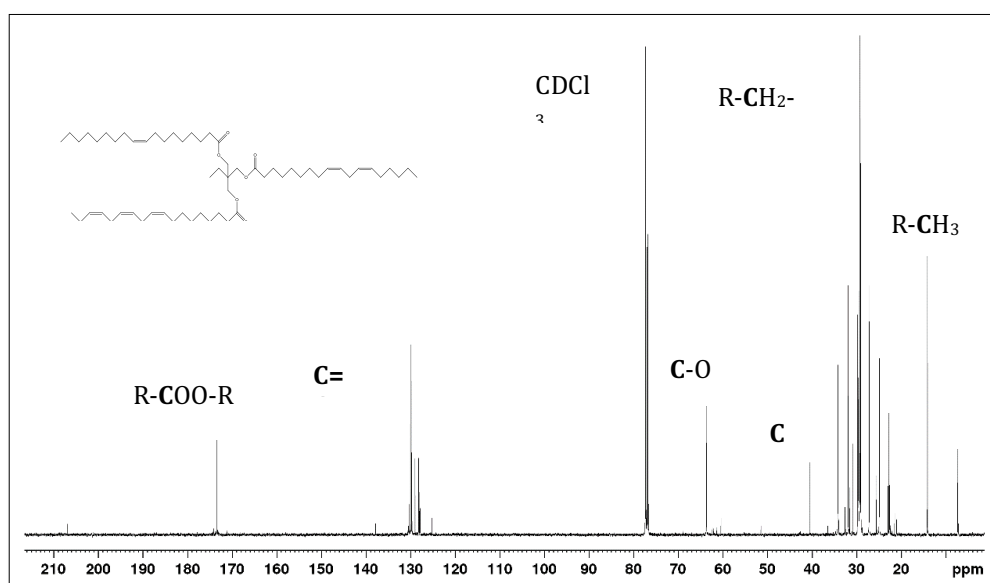


Rajah 3 Spektrum ^1H NMR ester TMP asid lemak tak tepu PFAD

Terdapat dua jenis proton iaitu proton pada bahagian alkohol ester dan proton pada bahagian asid ester untuk penentuan struktur ester. Proton bahagian alkohol terletak pada atom karbon yang terikat dengan atom oksigen ($-\text{CH}_2\text{-O-}$). Proton bahagian asid terletak pada α karbon yang terikat kepada kumpulan karbonil ($-\text{CH}_2\text{-C=O}$) (Pavia et al. 2009). Menurut Pavia et al. (2009), anjakan kimia bagi proton pada alkohol adalah pada julat $3.5\text{--}4.8\text{ ppm}$ manakala proton pada asid mempunyai anjakan kimia pada julat $2.1\text{--}2.5\text{ ppm}$. Berdasarkan Rajah 3, hasil analisis mendapati proton pada bahagian alkohol ($-\text{CH}_2\text{-O-}$) bagi ester TMP hadir pada anjakan kimia 4.03 ppm diikuti oleh proton bahagian asid ($-\text{CH}_2\text{-C=O}$) pada julat $2.12\text{--}2.37\text{ ppm}$. Kajian penghasilan ester TMP berasaskan asid oleik yang dilakukan oleh Hamizah dan Jumat (2014) memperolehi anjakan kimia pada 3.99 ppm sebagai proton bahagian alkohol ester.

Puncak bagi proton kumpulan metil (R-CH_3) dikenalpasti pada anjakan kimia berjalut $0.7\text{--}1.3\text{ ppm}$ di mana ia mempunyai puncak yang tinggi sama ada singlet, dublet atau triplet (Pavia et al. 2009). Jika dilihat pada spektrum ^1H NMR ester TMP, hadirnya kumpulan metil (R-CH_3) pada julat anjakan kimia $0.87\text{--}0.92\text{ ppm}$. Menurut Pavia et al. (2009), kumpulan metilena ($\text{R-CH}_2\text{-R}$) mempunyai anjakan kimia pada julat $1.2\text{--}1.4\text{ ppm}$. Kumpulan metilana ($\text{R-CH}_2\text{-R}$) bagi ester TMP pula mempunyai anjakan kimia pada julat $1.28\text{--}1.31\text{ ppm}$. Dalam kajian ini, anjakan kimia kumpulan metil dan metilena yang diperolehi berada dalam julat anjakan kimia yang dinyatakan oleh Pavia et al. (2009).

Ester TMP yang dihasilkan adalah terdiri daripada campuran asid lemak tak tepu PFAD seperti asid miristik, asid palmitik, asid stearik, asid oleik, asid linoleik dan asid lenolenik. Asid lemak tak tepu yang hadir dikenalpasti melalui pengecaman kumpulan alkena. Terdapat dua jenis proton yang harus dikenalpasti dalam kumpulan alkena. Proton yang pertama adalah proton pada ikatan ganda dua (-C=C-H) yang mempunyai anjakan kimia pada julat 4.5 – 6.5 ppm. Proton yang kedua adalah proton kumpulan metilena yang terikat kepada ikatan ganda dua (C=C-C-H) di mana ia mempunyai anjakan kimia pada julat 1.6 – 2.6 ppm (Pavia et al. 2009). Berdasarkan spektrum pada Rajah 3, kedua-dua proton tersebut hadir pada anjakan kimia 5.34 – 5.39 ppm (-C=C-H) dan 2.01 – 2.06 ppm (C=C-C-H). Ini dapat membuktikan kehadiran asid lemak tak tepu PFAD. Di samping itu, hadirnya puncak pada julat 2.29 – 2.37 ppm di mana mewakili proton kumpulan metilena yang terletak di antara dua ikatan ganda dua ($\text{=C-CH}_2\text{-C=}$). Ini menunjukkan bahawa dalam pembentukan ester TMP, terdapatnya asid lemak politaktepu seperti asid linolenik dan asid lenoleik. Rajah 3 menunjukkan spektrum ^1H NMR bagi ester TMP berserta dengan struktur jangkaan triester.



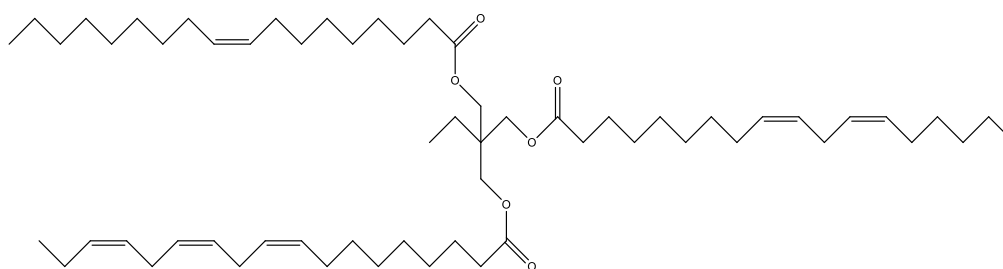
Rajah 4 Spektrum ^{13}C NMR ester TMP asid lemak tak tepu PFAD (EUATMP)

Menurut Pavia et al. (2009), karbon karbonil ester (C=O) dalam ^{13}C NMR mempunyai anjakan kimia pada medan yang rendah iaitu pada julat 155 – 185 ppm. Ini adalah disebabkan daripada sifat elektronegativiti atom oksigen yang bercantum secara terus kepada karbon tersebut. Daripada spektrum, hadirnya karbon karbonil ester (C=O) dalam ester TMP pada julat anjakan kimia 173.51 ppm. Hamizah dan Jumat (2014) dalam kajiannya iaitu penghasilan ester TMP daripada asid oleik turut memperolehi 173.54 ppm sebagai anjakan kimia bagi karbon karbonil ester. Bagi karbon C-O yang mengikatkan asid lemak tak tepu kepada TMP, ia mempunyai anjakan kimia pada 63.68 ppm. Kehadiran kedua-dua karbon tersebut membuktikan terdapatnya ikatan ester antara asid lemak tak tepu PFAD dan TMP dalam pembentukan ester TMP.

Bagi pengecaman kumpulan alkana, karbon pada kumpulan metil (CH_3) hadir pada puncak beranjakan kimia 14.12 – 14.14 ppm. Ia berada dalam julat anjakan kimia yang dinyatakan oleh Pavia et al. (2009) iaitu pada julat 8 – 30 ppm. Kumpulan metil (CH_3) yang hadir adalah merujuk kepada penghujung rantai alifatik asid lemak tak tepu dalam pembentukan ester TMP. Menurut Pavia et al. (2009), karbon metilena (CH_2) mempunyai julat anjakan kimia pada 15 – 55 ppm. Rajah 4.7 menunjukkan karbon metilena (CH_2) bagi ester TMP pada puncak yang mempunyai anjakan kimia pada julat 29.28 – 29.77 ppm. Pembentukan EUATMP yang terdiri daripada asid lemak tak tepu PFAD dapat ditentukan melalui kehadiran kumpulan alkena (C=C). Rujukan daripada Pavia et al. (2009) menyatakan karbon alkena (C=C) mempunyai serapan pada julat anjakan kimia 100 – 150 ppm. Spektrum ^{13}C NMR ester TMP menunjukkan terdapat

kumpulan alkena pada puncak yang mempunyai anjakan kimia pada 125.29 – 130.57 ppm. Di samping itu, hadirnya karbon metilena yang terletak di antara dua ikatan ganda dua ($=C-CH_2-C=$) pada 24.92 ppm dan karbon metilena pada sebelah ikatan ganda dua ($=C-CH_2$) pada anjakan kimia 27.18 – 27.22 ppm. Ini menunjukkan bahawa terdapatnya asid lemak tak tepu dan politak tepu yang membentuk ester TMP.

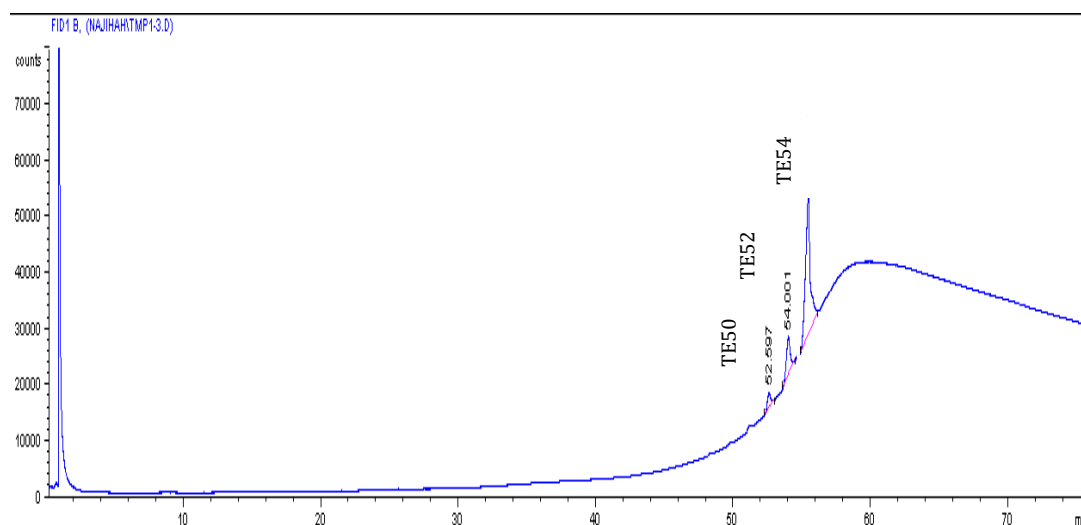
Daripada analisis GC-FID, ester TMP yang dihasilkan adalah triester (TE). Penentuan struktur TE dalam ester TMP dikesan pada anjakan kimia 40.57 ppm yang merujuk kepada karbon TMP yang memiliki struktur TE ($C_2H_5C(CH_2OCOR)_3$). Kajian penghasilan EUATMP oleh Hamizah dan Jumat (2014) mendapati karbon triester hadir pada anjakan kimia 40.64 ppm. Struktur molekul ester TMP dapat diramal berdasarkan maklumat yang diperolehi daripada spektrum 1H NMR dan ^{13}C NMR ester TMP. Melalui analisis spektrum tersebut, kumpulan penting seperti ester, rantai alifatik, ikatan ganda dua dan karbon TE telah dapat dikesan. Rajah 5 menunjukkan gambaran struktur TE ester TMP asid lemak tak tepu.



Rajah 5 Gambaran struktur TE ester TMP asid lemak tak tepu

Analisis GC-FID ke atas ester yang terhasil menunjukkan ester TMP terdiri daripada 100% TE. Rajah 6 menunjukkan kromatogram GC-FID oleh ester TMP yang terhasil. Struktur molekul lubrikan akan mempengaruhi sifat pelinciran lubrikan tersebut. ME dan asid lemak mempunyai tahap kestabilan yang rendah pada suhu tinggi manakala TE dan DE bersifat stabil pada suhu (Gul et al. 2019). Maka, penyingkiran asid lemak yang terdapat dalam ester TMP dilakukan melalui proses penulenan dengan menggunakan metanol. Ester TMP yang dicampurkan bersama metanol akan melarutkan asid lemak tak tepu PFAD dan membentuk dua lapisan di mana campuran metanol dan asid lemak tak tepu berada pada lapisan atas manakala lapisan bawah adalah ester TMP. Dengan itu, asid lemak tak tepu PFAD dapat dipisahkan daripada ester TMP.

Setiap puncak dalam kromatogram GC-FID merupakan bilangan atom karbon yang terdapat pada rantai alkil yang terikat kepada molekul TMP (Hamid et al. 2016). Ester ME, DE dan TE akan menghasilkan puncak mereka yang tersendiri. Daripada analisis GC-FID, didapati ester TMP yang terhasil dalam kajian ini terdiri daripada tiga jenis triester iaitu TE50, TE52 dan TE54. TE54 mempunyai rantai alkil yang terdiri daripada tiga jenis asid lemak yang mempunyai 18 atom karbon sama ada C18:0, C18:1, C18:2 atau C18:3 yang membawa jumlah kepada 54. TE52 juga terdiri daripada tiga jenis lemak dimana dua daripadanya mempunyai 18 karbon dan satu daripadanya mempunyai 16 karbon yang membawa jumlah kepada 52.



Rajah 6 Kromatogram GC-FID ester TMP

Proses pengesteran dalam kajian ini, berjaya menghasilkan ester TMP dengan komposisi TE sebanyak 100%. Daripada 100% TE tersebut, 4.05% daripadanya adalah TE50, 18.95% adalah TE52 dan 77% adalah TE54. Pada penahanan 52.62 minit, puncak TE50 terhasil. Manakala puncak TE52 dan puncak TE54 masing-masing penahanan pada 54.02 minit dan 55.46 minit. Penghasilan ester TMP dengan kandungan TE yang tinggi adalah amat penting kerana TE mempunyai kestabilan yang baik pada suhu yang tinggi.

Perincian Sifat Pelinciran

Dalam kajian ini, ujian-ujian sifat pelinciran telah dilakukan ke atas asid lemak tak tepu PFAD dan ester TMP asid lemak tak tepu PFAD (EUATMP) yang berjaya dihasilkan. Takat tuang, takat kilat, kelikatan, indeks kelikatan dan kestabilan oksidatif adalah ujian sifat pelinciran yang dijalankan. Jadual 4 menunjukkan ringkasan keputusan setiap ujian yang diperolehi.

Jadual 4 Perbandingan hasil ujian sifat pelinciran

Pencirian	Asid Lemak Tak Tepu PFAD	Ester TMP
Takat tuang (°C)	-5	-30
Takat kilat (°C)	185	350
Takat Api (°C)	190	355
Kestabilan Oksidatif	164	172
Kelikatan pada 40 °C (cSt)	44.76	19.8
Kelikatan pada 100 °C (cSt)	10.75	4.9
Indeks Kelikatan	163	170

Takat tuang adalah suhu terendah bagi sesuatu sampel itu boleh mengalir. Menurut kajian oleh Taha-Tijerina, Avina dan Diabb (2019), minyak tumbuhan yang terdedah kepada persekitaran suhu yang

rendah akan menyebabkan berlakunya pembekuan minyak yang disebabkan oleh pembentukan hablur. Jadual 4 di atas menunjukkan asid lemak tak tepu PFAD mempunyai takat tuang pada suhu -5°C manakala ester TMP pula takat tuangnya adalah pada suhu -30°C . Hasil daripada proses pengesteran di antara asid lemak tak tepu dengan TMP berjaya menghasilkan ester TMP yang mempunyai suhu takat tuang yang lebih rendah daripada asid lemak tak tepu PFAD iaitu pada suhu -30°C . Hal ini adalah disebabkan oleh kehadiran TMP di mana ia telah menghasilkan struktur sedikit bercabang berbanding dengan struktur asid lemak tak tepu PFAD. Suhu takat tuang dipengaruhi oleh struktur bercabang sesuatu sampel itu kerana kehadiran struktur bercabang tersebut akan merendahkan suhu takat tuang sesuatu sampel tersebut dengan mengganggu dan melambatkan pembentukan hablur (Yelchuri, Azmeera & Karuna 2019).

Takat tuang poliester iaitu ester TMP yang mempunyai asid lemak tak tepu adalah rendah. Hasilnya adalah signifikan dengan kajian terdahulu oleh Hamizah, Nadia dan Jumat (2015) yang menyatakan bahawa pembentukan minyak yang mempunyai rantai kompleks dan bercabang mempunyai takat tuang yang lebih rendah. Rantai bercabang dapat meningkatkan sifat pelinciran suhu pada suhu rendah dan juga kestabilan hidrolitik. Pada suhu rendah, komposisi minyak cenderung membentuk rantai mikro kristal yang seragam. Poliester yang dihasilkan dalam kajian ini mempunyai rantai molekul yang besar dan bercabang. Oleh itu, poliester ini yang mempunyai rantai asid lemak tak tepu dapat menghalang proses pembentukan mikro kristal.

Dalam ujian ini mendapati takat kilat dan api bagi asid lemak tak tepu PFAD adalah $185^{\circ}\text{C} (\pm)$ manakala ester TMP berasaskan asid lemak tak tepu PFAD (EUATMP) adalah $350^{\circ}\text{C} (\pm)$. Berdasarkan kepada nilai takat kilat yang diperolehi, ester TMP mempunyai suhu takat kilat dan api yang lebih tinggi berbanding asid lemak tak tepu PFAD. Bilangan karbon dalam sesuatu kompoun memainkan peranan besar dalam mempengaruhi suhu takat kilat. Suhu takat kilat yang lebih tinggi menunjukkan bahawa EUATMP adalah bagus sebagai pelincir. Kebiasaannya, asid lemak tak tepu bersifat kurang tahan terhadap pengoksidaan pada suhu tinggi. Tindak balas rantai tak tepu (ikatan berganda) dengan oksigen akan membentuk radikal bebas yang membawa kepada pempolimeran dan fragmentasi ester menjadi asid olefin.

Selain itu, peningkatan nilai takat kilat daripada asid lemak tak tepu PFAD kepada ester TMP adalah disebabkan oleh ketidakhadiran hidrogen β pada ster TMP berbanding dengan asid lemak tak tepu PFAD yang mempunyai hidrogen β pada struktur triasilgliserolnya. Dalam kajian ini, takat kilat bagi ester TMP yang dihasilkan adalah tinggi. Takat kilat yang tinggi bermaksud biolubrikan bersifat tidak mudah terbakar pada suhu yang tinggi apabila berdekatan dengan sumber bahan api. Semakin tinggi takat kilat biolubrikan, semakin bagus sifat lubrikan sesuatu lubrikan tersebut. Penggunaan lubrikan yang mempunyai suhu takat kilat yang rendah pada suhu tinggi akan menyebabkan berlakunya kemeruapan yang tinggi. Pada suhu yang tinggi, ketahanan sesuatu lubrikan terhadap penguraian dan penyusunan semula molekul dikenali sebagai kestabilan oksidatif. Berdasarkan pada Jadual 4.10, kestabilan oksidatif yang diperolehi bagi asid lemak tak tepu adalah 164°C manakala bagi ester TMP pula, kestabilan oksidatifnya adalah 172°C .

Dalam analisis bagi kestabilan oksidatif, puncak eksotermik akan terhasil daripada proses penguraian dan pengoksidaan sampel. Tangen akan dilukis daripada puncak eksotermik tersebut pada cerun curam tindak balas eksotermik untuk mendapatkan suhu onset (T_o). T_o yang rendah menunjukkan kestabilan oksidatif yang rendah manakala T_o yang rendah adalah sebaliknya. Suhu onset menunjukkan daya tahan minyak terhadap kemerosotan terma. Suhu onset yang tinggi oleh ester TMP menunjukkan daya tahan kompaun ke arah penguraian. Ester TMP (172°C) mempunyai kestabilan terma yang baik dengan suhu onset yang tinggi. Pengesteran dengan TMP telah menghasilkan ester TMP yang mempunyai kestabilan oksidatif yang lebih tinggi daripada asid lemak tak tepu PFAD. Ini adalah disebabkan oleh pengesteran dengan TMP telah membentuk ester polioli yang tidak mempunyai β hidrogen pada strukturnya yang terdapat pada TAG minyak (Gul M et al 2019)). Menurut Yelchuri, Azmeera & Karuna (2019), suhu kestabilan oksidatif akan meningkat dengan penambahan rantai metilena.

Kelikatan adalah kerintangan minyak untuk mengalir. Kelikatan yang diperolehi pada suhu 40°C bagi asid lemak tak tepu PFAD adalah 44.76 cSt manakala ester TMP pula adalah 19.8 cSt. Pada suhu 100°C pula, kelikatan bagi asid lemak tak tepu PFAD dan ester TMP masing-masing adalah 10.75 cSt dan 4.9 cSt. Kelikatan yang diperolehi pada kedua-dua suhu tersebut (40°C dan 100°C) menunjukkan hasil yang telah

dimodifikasi iaitu ester TMP mempunyai kelikatan yang lebih tinggi daripada minyak asal iaitu asid lemak tak tepu PFAD. Peningkatan nilai kelikatan dari asid lemak tak tepu PFAD kepada ester TMP dipengaruhi oleh kepolaran bahan dan pertambahan berat molekul. Satu kajian mengenai penghasilan ester hidroksil daripada metil olate yang dijalankan oleh Borugadda dan Goud (2019) menyatakan kelikatan sesuatu biopelincir meningkat dengan peningkatan berat molekul dan kepolarannya.

Kadar perubahan kelikatan sesuatu bendalir terhadap perubahan suhu dipanggil indeks kelikatan. Indeks kelikatan tinggi menunjukkan perubahan terhadap tingkah laku perubahan suhu yang luas. Nilai indeks kelikatan ditentukan berdasarkan kepada nilai kelikatan pada suhu 40 °C dan 100 °C. Nilai kelikatan yang diperolehi bagi asid lemak tak tepu PFAD adalah 163 manakala ester TMP adalah 170. Terdapat sedikit peningkatan pada nilai indeks kelikatan ester TMP yang dihasilkan jika dibandingkan dengan minyak asal. Maka, indeks kelikatan akan lebih tinggi berbanding dengan minyak asalnya. Mengikut kepada ISO 3448:1992, untuk cecair lubrikan industri bagi mengelaskan ISO kelikatan, biolubrikan yang terhasil diklasifikasikan sebagai ISO VG 22.

Kesimpulan

Penghasilan ester TMP melalui proses pengesteran antara asid lemak tak tepu PFAD dengan trimetilolpropana (TMP) menggunakan mangkin asid sulfurik telah berjaya dihasilkan. Proses pengesteran optimum bagi penghasilan ester TMP berasaskan asid lemak tak tepu PFAD (EUATMP) adalah pada nisbah mol 1:3 (TMP: asid lemak) menggunakan 3% mangkin sulfurik asid selama 6 jam. Peratusan hasil ester TMP yang berjaya dihasilkan pada proses pengesteran optimum ini adalah sebanyak 79%. Pencirian sifat pelinciran ke atas ester TMP sebagai stok asas biolubrikan menunjukkan poliester yang terhasil menepati sifat-sifat yang baik seperti takat tuang, takat kilat, indeks kelikatan dan kestabilan oksidatif.

Penghargaan

Penulis merakamkan jutaan terima kasih kepada Jabatan Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi di atas keperluan penyelidikan dan instrumentasi.

Rujukan

- Amdebrhan, B. T., Damtew, L., Tesfay, D., Endris, H., Tekeste, G. 2015. Production of biolubricant from Castor (*Ricinus*) oil. *International Journal of Engineering Innovation & Research*, 4(5) : 737-741
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. 2019. Hydroxylation and hexanonylation of epoxidized waste cooking oil and epoxidized waste cooking oil methyl esters: Process optimization and physicochemical characterization. *Industrial Crops and Products* 133:151-159
- Cavalcante, I. M., Rocha, N. R., Maier, M. E., Lima, A. P., Neto, D. M., Brito, D. H., Ricardo, N. M. 2014. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. *Industrial Crops and Products*, 62: 453-459.
- Feipeng, W., Kaizheng W., Jian L., Qiuhuang, H., Qi Zhao., Kelin, H., 2019. Synthesis of Trimethylolpropane Esters as Potential Insulating Oil Base Stocks, 2019 IEEE 20th International Conference on Dielectrics Liquids (ICDL)
- Gomna, A., N'Tsoukpoe, K. E., Le Pierres N., & Coulibaly, Y., 2019. Review of Vegetables oils Behaviour at High Temperature for Solar Plants : Stability, Properties and Current Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200:109956
- Gul, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Zulkifli, N. W. M., & Mujtaba, M. A. 2019. A Review: Role of Fatty Acids Composition in Characterizing Potential Feedstock for Sustainable Green Lubricants by Advance Transesterification Process and its Global as Well as Pakistani Prospective. *BioEnergy Research*.
- Hamid, H. A., Yunus, R., Rashid, U., Choong, T. S. Y., Ali, S., & Syam, A. M. 2016. Synthesis of high oleic palm oil-based trimethylolpropane esters in a vacuum operated pulsed loop reactor. *Fuel* 166: 560-566
- Hamizah, A. M., Nadia, S., & Jumat, S. 2015. Oleic asid based polyesters of trimethylolpropane and pentaerythritol for biolubricant application. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 19 (1): 97-105
- Heikal, E. K., Elmelawy, M. S., Khalil, S. A., Elbasuny, N. M. 2016. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum* 26: 53-59
- Hong, S. S., Arniza, M. Z., Mariam, N. M. D. N. S., Armylisas, A. H. N., & Yeong, S. K. 2019. Synthesis and physicochemical properties of novel lauric acid capped estolide esters and amides made from oleic acid and their evaluations for biolubricant basestock. *Industrial Crops and Products*, 140,

111653

- Ibrahim, M. L., Umer, R., Bryan, R. M., Taufiq-Yap, Y. H., 2018, Appraisal of Biodiesel Prepared Via Acid Catalysis from Palm Fatty Acid Distillate, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 43(5):2205-2210
- Japir, A. A.-W., Salimon, J., Derawi, D., Yahaya, B.H., Bahadi, M., Al-Shuja'a, S., & Yusop, M.R. 2018. A highly efficient separation and physicochemical characteristics of saturated fatty acids from crude palm oil fatty acids mixture using methanol crystallization method. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*. 25(2): A203
- Mahmud, H. A., Salih, N., & Salimon, J. 2015. Oleic acid based polyesters of trimethylolpropane and pentaerythritol for biolubricant application. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(1), 97–105.
- McNutt, J & He, Q. S. 2016. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 36:1-12.
- Mobarak, H. M., Mohamad, E. N., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Al Mahmud, K.A.H., Habibullah, M & Ashraful, A. M. 2014. The prospects of biolubricants as alternative in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33: 34-43.
- Ocholi, O., Menkiti, M., Auta, M., & Ezemagu, I. 2017. Optimization of the operating parameters for the extractive synthesis of biolubricant from sesame seed oil via response surface methodology. *Egyptian Journal of Petroleum*.
- Panchal, M.T., Patel, A., Chauhan, D.D., Thomas, M & Patel, J.V. 2016. A methodological review on biolubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70: 65-70.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M. dan Kriz, G.S. 2009. Introduction to Spectroscopy. 4th ed., United States: Thomson Learning, Inc.
- Rani, S., Joy, M.L., Nair, P. 2015. Evaluation of physiochemical and tribological properties of rice bran oil – biodegradable and potential base stock for industrial lubricants, *Industrial Crops and Products*. 65: 328-333
- Salimon, J., Ahmed, W. A., Salih, N., Yarmo, M. A. & Derawi, D. 2015. Lubricity and tribological properties of dicarboxylic acid and oleyl alcohol based esters. *Sains Malaysiana* 44(3): 405-412.
- Stephen Sie K. K., Suzana Y., Choi V. S., Taufiq A., Syahrullail S., & Ruzaimah N. M. K., 2017. Tribological Investigation of Graphene as Lubricant Additive in Vegetable Oil. *Journal of Physical Science*, 28(1): 257-267
- Taha-Tijerina, J., Avina, K., Diabb, J. M., 2019. Tribological and Thermal Transport Performance of SiO₂-Based Natural Lubricants, *Lubricants* 7:71
- Yelchuri V., Azmeera, Thirupathi., Karuna, M. S. L., 2019. Metathesized castor oil acylated derivatives: lubricants base stocks with low pour points and superior anti-wear properties Springer Nature Applied Sciences 1:1214
- Zainal, N. A., Zulkifli, N. W. M., Gulzar, M., & Masjuki, H. H. 2018. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82:80-102