

KAJIAN LITERATUR PENINGKATAN KUALITAS GONDORUKEM TERMODIFIKASI

Faarisa Nurjihaan Bratastuti, Profiyanti Hermien Suharti, Rucita Ramadhana

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang, Jl. Soekarno Hatta No. 9, Malang 65141, Indonesia

frsjhn19@gmail.com; [profiyanti@polinema.ac.id]

ABSTRAK

Gondorukem merupakan komoditi unggulan hutan non-kayu, hasil olahan distilasi getah pohon pinus. Gondorukem memiliki berbagai keunggulan yaitu bersumber dari alam, dapat diperbaharui dan ramah lingkungan, berharga murah, cadangan melimpah, aman untuk makhluk hidup, gondorukem modifikasinya diklaim tidak beracun meskipun bersifat alergenitas, serta dapat digunakan untuk berbagai keperluan industri. Namun demikian, dalam pemanfaatannya memerlukan modifikasi untuk mencapai kualitas yang diharapkan. Kajian literatur ini dilakukan untuk mengetahui modifikasi-modifikasi yang telah dilakukan oleh para peneliti terdahulu dalam upaya pemanfaatan gondorukem pada berbagai industri. Berbagai metode proses modifikasi gondorukem yang telah berkembang hingga saat ini meliputi proses modifikasi secara disproporsionasi, esterifikasi, fortifikasi, hidrogenasi, dehidrogenasi, polimerisasi dan kombinasi dari proses-proses tersebut. Kualitas gondorukem dapat ditentukan atau dinilai dengan mengacu pada Standar Nasional Indonesia (SNI) 7636:2020. Pada umumnya, kualitas gondorukem dibagi menjadi lima kelas mutu yaitu super, utama, pertama, kedua dan ketiga. Oleh karena itu, kajian literatur ini bertujuan untuk membandingkan dan menganalisis berbagai proses modifikasi gondorukem yang telah dilakukan oleh peneliti. Berdasarkan kajian literatur ini, dapat disampaikan bahwa berbagai modifikasi gondorukem telah menghasilkan rendemen berkisar 52,1% – 91,22%, konversi reaksi berkisar 70% – 86%, titik lunak antara 78°C-121°C, dan bilangan asam berkisar antara 159–211,7 mg.KOH/g.

Kata Kunci: fortifikasi, hidrogenasi, saponifikasi, disproporsionasi, esterifikasi

ABSTRACT

Gondorukem is non-timber forest commodity, the result of the distillation of pine tree sap. Gondorukem has various advantages, that it comes from nature, is renewable and environmentally friendly, is cheap, has abundant reserves, is safe for living creatures, the modified gondorukem is considered non-toxic even though it is allergenic, and can be used for various industrial purposes. However, its use requires modification to achieve the expected quality. This literature review was carried out to determine the modifications that have been carried out by previous researchers to utilize gondorukem in various industries. Various methods of gondorukem modification processes that have been developed to date include modification processes by disproportionation, esterification, fortification, hydrogenation, dehydrogenation, polymerization and a combination of these processes. The quality of gondorukem determined or measured referring to the Indonesian National Standard (SNI) 7636:2020. The five quality classes of gondorukem are super, main, first, second and third. Therefore, in this literature review several assessment criteria are used, to compare and analyze the various gondorukem modification processes that have been carried out by researchers, which method is the most effective and efficient. Based review, it can be said that various modifications of gondorukem have rendement produced ranging 52.1% – 91.22%, reaction conversions 70% – 86%, soft points between 78°C-121°C, and acid numbers ranging 159–211.7 mg.KOH/g.

Keywords: fortification, hydrogenation, saponification, disproportionation, esterification

Corresponding author: Profiyanti Hermien Suharti

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Malang

Jl. Soekarno-Hatta No. 9, Malang 65141, Indonesia

E-mail: profiyanti@polinema.ac.id

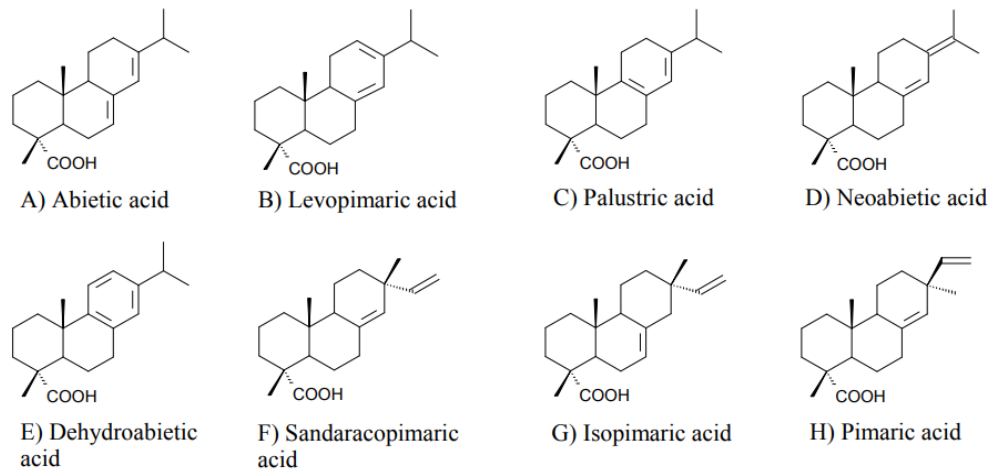


1. PENDAHULUAN

Salah satu produk/komoditas unggulan hasil hutan non kayu adalah gondorukem. Gondorukem merupakan produk hasil olahan distilasi dari getah pinus (*Pinus merkusii*) yang terpenting, di samping minyak terpentin [1]. Produk gondorukem berbentuk padatan berwarna kuning kecoklatan, sedangkan minyak terpentin berwujud cairan putih bening [2]. Secara umum, gondorukem dapat digunakan sebagai bahan tambahan pada berbagai industri, seperti industri kertas, batik, kulit, cat, pernis, kosmetik, dan sabun cuci. Sedangkan terpentin dapat digunakan pada industri pelarut bahan organik, cat, pernis, semir sepatu, bahan pembuat kamper sintetik dan lain-lain [3]. Indonesia merupakan negara penghasil gondorukem terbesar ketiga di dunia setelah China dan Brazil, dengan jumlah produksi mencapai 10% gondorukem dunia dengan nilai rata-rata sebesar 80 ribu ton per tahun. Volume produksi pengolahan getah pinus di Indonesia pada tahun 2021 mencapai 81.788 ton, dengan volume produk gondorukem mencapai 59.451 ton dan produk terpentin mencapai 12.628 ton. Sekitar 90% dari volume tersebut digunakan untuk kebutuhan ekspor antara lain ke India, Tiongkok, Jerman, Belgium, Pakistan, Jepang, Uni Emirat Arab, Turki dan Jepang, sedangkan 10% dari jumlah produksi tersebut untuk memenuhi kebutuhan industri di dalam negeri [4]. Bahkan menurut Bintang dan Silfa [5], Indonesia telah berkontribusi lebih dari 10% produksi gondorukem dunia pada tahun 2019 serta menduduki urutan kedua setelah Brazil sebagai negara pengekspor produk gondorukem terbesar di dunia.

Gondorukem memiliki senyawa kompleks yang larut pada pelarut organik, yang terdiri dari sekitar 95% asam-asam resin dan sebagian kecil komponen netral, dengan rumus umum $C_{19}H_{29}COOH$ [6]. Secara umum, asam resin tersebut digolongkan menjadi dua bagian, yaitu tipe abietat dan tipe pimarit. Jenis asam resin tipe abietat meliputi asam abietat (abietic acid), asam levopimarit (levopimaric acid), asam palustrat (palustric acid), asam neoabietat (neoabietic acid) dan asam dehidroabietat (dehydroabietic acid), sedangkan tipe asam pimarit meliputi asam pimarit sandarako (sandaracopimaric acid), asam pimarit iso (isopimaric acid) dan asam pimarit itu sendiri (pimaric acid). Struktur masing-masing jenis asam ditunjukkan pada Gambar 1 [7] [8]. Jenis asam abietat mudah teroksidasi oleh oksigen yang ada di atmosfer dan juga mudah terisomerisasi oleh panas, sedangkan sejumlah kecil asam levopimarit lebih reaktif dan mudah terbentuk menjadi asam lain melalui panas. Untuk jenis asam pimarit justru lebih stabil dibandingkan jenis asam lain yang terkandung dalam gondorukem.

Gondorukem non modifikasi bersifat cenderung mengkristal, mudah teroksidasi dengan oksigen pada udara terbuka, serta lebih mudah bereaksi dengan garam-garam logam berat [8]. Selain itu, asam resin yang mengandung gugus karboksil bebas dan ikatan rangkap karbon-karbon ini akan mudah bereaksi dengan reagen lain untuk mencapai berbagai zat perantara, sehingga sangat memungkinkan untuk dilakukan modifikasi menjadi berbagai senyawa yang dapat digunakan untuk berbagai keperluan dalam aplikasi industri dan biomedis [9]. Gondorukem di Eropa paling banyak digunakan untuk bahan adesif mencapai 31%, tinta pinter 31%, *paper sizing* 8%, pelapis 8%, campuran karet 4%, campuran sabun 3%, serta untuk bahan lainnya 6%.



Gambar 1. Struktur kimia asam resin (A-E), asam abietat (F-H), asam pimarat [10]

Dalam penerapan di industri kemasan makanan, gondorukem dapat dimanfaatkan sebagai bio-material untuk penguat pada pembuatan wadah atau tutup kemasan makanan panas sekali pakai [11] [12]. Dalam industri cat, gondorukem dapat berfungsi sebagai pengikat pada cat marka jalan yang dapat meningkatkan stabilitas ikatan cat dan meningkatkan titik lunaknya [13]. Pada industri percetakan dan tinta, gondorukem bermanfaat sebagai perekat warna. Pada industri sabun cuci, korek api, lem, perban gigi dan industri lainnya, gondorukem berfungsi sebagai pencampur dan perekat [3]. Industri kertas, isolator dan pernis memanfaatkan gondorukem sebagai bahan aditif (*sizing agent*) dalam pembuatan pelapis kertas [13] [14].

Pemanfaatan gondorukem sebagai campuran pada berbagai industri hanya dapat dilakukan bila gondorukem tersebut telah dimodifikasi agar mencapai kualitas yang diharapkan. Standar Nasional Indonesia (SNI) 7636:2020 menyatakan bahwa kualitas gondorukem dikelompokkan menjadi dua, yaitu klasifikasi khusus dan klasifikasi umum. Klasifikasi khusus gondorukem meliputi penilaian warna, titik lunak, kadar bahan tak larut toluena, kadar abu, dan bagian yang menguap. Selain itu, kualitas gondorukem juga dapat dinilai dengan mengacu pada standar warna Wagner. Selanjutnya, kualitas gondorukem dibagi menjadi lima kelas mutu yaitu super, utama, pertama, kedua dan ketiga pada Tabel 1.

Tabel 1. Klasifikasi khusus kualitas gondorukem [15]

No.	Uraian	Satuan	Persyaratan				
			Super	Utama	Pertama	Kedua	Ketiga
1	Warna: Metode Gardner Angka Kolorimeter	-	XB ≤ 5	X 5,1 – 6	WW 6,1 – 7	WG 7,1 – 8	N 8,1 – 9
2	Titik lunak	°C	≥ 78	≥ 78	≥ 78	≥ 76	≥ 74
3	Kadar bahan tak larut toluena	%	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,07	≤ 0,1
4	Kadar abu	%	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,05	≤ 0,08
5	Bagian yang Menguap	%	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2,5	≤ 3

Mengingat gondorukem memiliki berbagai keunggulan seperti bersumber dari alam, ramah lingkungan, harga murah, cadangan melimpah dapat diperbaharui, dan aman untuk makhluk hidup, modifikasi gondorukem diklaim tidak beracun meskipun bersifat alergenitas. Gondorukem memungkinkan menjadi bahan mentah yang sangat berharga dalam berbagai aplikasi industri, maka kajian literatur ini dilakukan untuk mengetahui efisiensi dan efektivitas pada berbagai modifikasi gondorukem yang telah dikembangkan oleh para peneliti sebelumnya yang telah dituliskan dalam karya ilmiah [7]. Setelah membandingkan dari berbagai metode modifikasi gondorukem tersebut, selanjutnya dipilih metode modifikasi yang paling baik atau paling optimal sebagai acuan dalam pengembangan penelitian yang akan dilakukan di masa mendatang.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Kajian literatur ini dilakukan dengan beberapa tahapan yaitu: (1) pengumpulan referensi terkait modifikasi gondorukem dari berbagai karya ilmiah baik berupa jurnal, prosiding maupun skripsi; (2) pengelompokan berbagai metode modifikasi gondorukem; (3) kajian parameter dan pengaruhnya terhadap sifat produk modifikasi gondorukem yang dihasilkan; (4) proses perbandingan dan analisis dari berbagai metode dengan menggunakan tabel-tabel hingga diperoleh data kuantitatif mengenai metode modifikasi yang paling optimal atau metode modifikasi terbaik; dan (5) pengambilan kesimpulan.

Dalam melakukan proses perbandingan dan menganalisis data terkait kualitas gondorukem hasil modifikasi dari berbagai metode proses modifikasi gondorukem yang telah dilakukan oleh para peneliti terdahulu tersebut, minimal mempertimbangkan berbagai variabel yang meliputi:

- a. Pengaruh persentasi volume/massa material reaktan yang digunakan,
- b. Pengaruh persentasi volume dan konsentrasi jenis katalis yang digunakan,
- c. Pengaruh suhu dan waktu proses modifikasi yang diterapkan,
- d. Pengaruh lama pengadukan dan waktu tunggu pengendapan/penyulingan.

Selanjutnya dilakukan berbagai proses pengujian dan karakterisasi untuk mengetahui perubahan sifat fisika dan kimia yang berperan dalam mempengaruhi kualitas hasil modifikasi gondorukem. Pengujian dan karakterisasi yang dilakukan umumnya meliputi uji perubahan warna, uji titik lunak, uji bilangan asam, uji bilangan penyabunan, uji kadar abu, uji bagian yang menguap, rendemen, besaran konversi reaksi, dan lain-lain.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Rachmawati (2011) menyatakan bahwa proses modifikasi gondorukem yang telah dikembangkan hingga saat ini meliputi metode fortifikasi, saponifikasi, esterifikasi, disproporsionasi, serta kombinasi dari proses-proses tersebut [8].

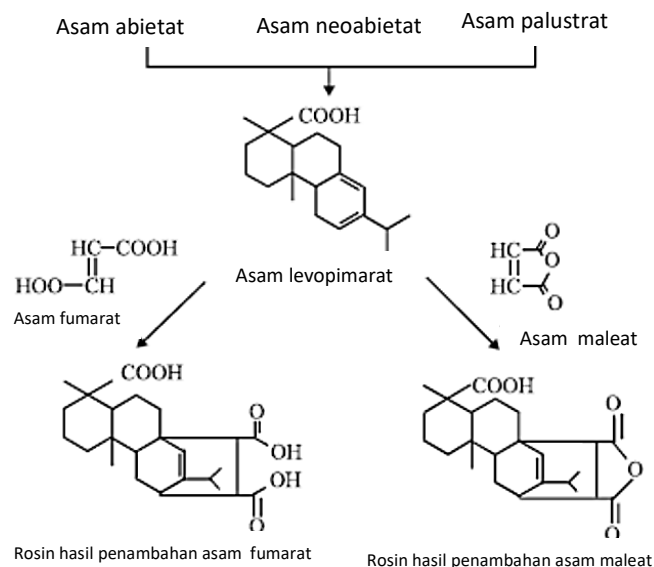
3.1. Fortifikasi

Fortifikasi adalah proses modifikasi gondorukem dengan cara penambahan senyawa asam yang mengandung gugus karboksil ke dalam gondorukem dengan menggunakan suhu reaksi yang tinggi yaitu berkisar antara 150 °C sampai dengan 210 °C. Gondorukem yang nantinya dihasilkan dari proses modifikasi fortifikasi ini disebut dengan gondorukem fortifikasi [16] [8]. Senyawa asam bergugus karboksil yang digunakan biasanya berkisar antara 1% sampai 12% dari berat gondorukem yang akan dimodifikasi.

Jenis senyawa asam yang sering digunakan dalam proses fortifikasi adalah asam maleat atau asam toksilat, yaitu asam karboksilat tak jenuh dengan rumus kimia $C_4H_4O_4$ [8]. Asam maleat juga dikenal sebagai asam cis-butenat, yaitu isomer cis dari asam butenedioat. Asam maleat ini berbentuk kristal berwarna putih, dapat larut dalam air, aseton dan alkohol [17].

Pada prinsipnya, reaksi fortifikasi dalam gondorukem dilakukan untuk membuat ikatan rangkap jenuh pada asam levopimarat dengan menggunakan asam maleat anhidrat atau asam fumarat. Proses pemanasan yang diterapkan hingga titik cair gondorukem, dimaksudkan untuk merubah senyawa asam abietat, asam neoabietat dan asam palustrat dengan ikatan rangkap s-trans menjadi asam levopimarat dengan ikatan rangkap penguat s-cis. Setelah diubah menjadi asam levopimarat, senyawa tersebut selanjutnya bereaksi dengan asam maleat pada reaksi Diels-Alder ($160-170\text{ }^\circ\text{C}$), seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Penelitian modifikasi gondorukem fortifikasi, dengan cara menambahkan anhidrida asam maleat 3,28 gr (3,8%) dan 1,12 (1,3%) aseton telah dilakukan oleh Silitonga [18]. Sedangkan Wiyono [19] melakukan penelitian modifikasi fortifikasi dengan material 100 gram getah pinus ditambah asam maleat dengan variasi 0, 4, 6, 8, 10, 12% dan minyak terpentin secukupnya. Selanjutnya, Kusumadiya [20] juga telah melakukan penelitian modifikasi terhadap getah pinus asls (mengandung 65% rosin; 34,4% terpentin dan 1,8% air) dengan cara yang sama seperti Wiyono [19]. Adapun detail parameter dan hasil penelitian dari ketiga peneliti tersebut seperti ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 2. Proses reaksi fortifikasi untuk asam abietat, asam palustrat dan asam neoabietat menggunakan asam maleat atau asam fumarat [21]

Ketiga penelitian modifikasi fortifikasi tersebut menunjukkan bahwa hasil peningkatan kualitas terbaik adalah milik penelitian Kusumadiya (2009), karena menghasilkan rendemen terbanyak 91,22% dibandingkan penelitian Wiyono (2007) yang hanya 85,68% meskipun persentasi asam maleat yang digunakan sama besarnya yaitu

12%. Demikian juga peningkatan persentasi gondorukem jumlah yang lebih tinggi 11,42% dibandingkan penelitian silitonga yang hanya mencapai 2,2%.

Tabel 2. Perbandingan reaktan, katalis dan hasilnya pada modifikasi fortikasi

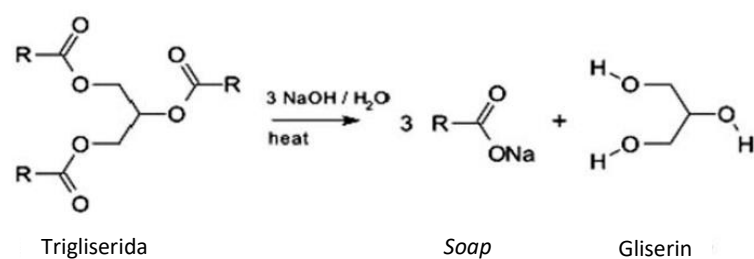
Reaktan dan katalis	Hasil Pengujian dan Peningkatan Kualitas [%]*										Sumber
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
- Gondorukem - Asam Maleat (3,8%)	-	8-9 (N)	0,28	2,2	6,46	-4,31	78	187,79	193,75	Umum	[19]
- Gondorukem - Asam Maleat (12%)	85,6 8	6-7 (WW)	-	-	-	-	99 °C	217,70	245,04	Umum (Ekspor)	[18]
-Gondorukem -Asam Maleat (12%), -HCl, NaOH, KOH-Alkohol, -Aseton, asam Na-oksalat, H ₂ O, dan tetraboraks.	91,2 2	-	-1,86	11,4 2	11,4 2	-0,34	-	-	-	Sizing Agent	[20]

*keterangan :

1=Rendemen; 2=Warna; 3=Kadar air [%]; 4=Gondorukem total [%]; 5=Gondorukem terikat [%]; 6=Gondorukem bebas [%]; 7=Titik lunak [°C]; 8=Bilangan asam [%]; 9=Bilangan penyabunan [%]; 10=Aplikasi = umum: berbagai industri adesif, tinta pinter, cat, *paper sizing*, pelapis, campuran karet, campuran sabun dan bahan industri lainnya.

3.2. Saponifikasi

Saponifikasi merupakan proses penguraian ester menjadi asam karboksilat dan alkohol. Saponifikasi juga dapat diartikan sebagai proses perubahan lemak, minyak, dan lipid menjadi sabun dengan menggunakan larutan alkali [22]. Larutan alkali yang sering digunakan adalah natrium hidroksida (NaOH) dan kalium hidroksida (KOH). Pada proses saponifikasi, ikatan ester diputus oleh alkali berair kemudian membentuk alkohol dan garam logam alkali dari asam karboksilat rantai panjang [23]. Contoh reaksi saponifikasi antara trigliserida dengan natrium hidroksida yang menghasilkan senyawa karboksilat dan gliserin seperti ditunjukkan pada Gambar 3 [24]. Proses saponifikasi pada gondorukem sering dilakukan dengan tujuan tertentu, mengingat senyawa berupa alkohol dan garam logam alkali dari asam karboksilat yang dihasilkan bermanfaat untuk berbagai kebutuhan perekat (adhesive) seperti sebagai *sizing agent* pada kertas, bahan pembuatan selulosa, tinta cetak, dan-lain-lain [25]. Selain itu, gondorukem sering kali mengandung terpentin yang merupakan salah satu fraksi senyawa tak tersabunkan, di mana terpentin akan terbakar pada suhu 160-170 °C ketika reaksi gondorukem dengan anhidrida asam maleat terjadi. Oleh karena itu proses modifikasi fortifikasi gondorukem biasanya diikuti proses saponifikasi gondorukem, yang dilakukan pada suhu 85-90 °C bersamaan dengan proses pengadukan secara kontinyu [26].

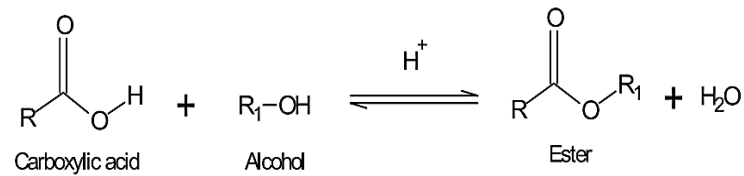


Gambar 3. Reaksi Saponifikasi antara Trigliserida dengan Natrium Hidroksida [18]

Penelitian modifikasi gondorukem dengan metode saponifikasi berjudul pembuatan *rosin soap sizing agent* cair dan pasta, telah menghasilkan produk yang berbeda, yaitu penggunaan gondorukem padat menghasilkan rosin soap cairan kental dan gondorukem cair menghasilkan *rosin soap* berupa pasta [27]. Proses untuk *liquid rosin soap* adalah gondorukem 30 gram dimasukkan perlahan-lahan pada campuran 30 mL air dan NaOH sesuai formula (variasi: 13,33; 13,36; 14,00; 14,33) yang telah dilarutkan dan telah dipanaskan hingga suhu 80°C. Sedangkan untuk proses pembuatan *paste rosin soap* adalah 30 gram gondorukem dipanaskan dalam gelas 250 mL hingga gondorukem cair sempurna, kemudian ditambahkan larutan NaOH sesuai formula (variasi: 13,38; 13,67; 13,95; 14,24) dan diaduk dengan *stirrer* hingga bereaksi secara sempurna. Selanjutnya didiamkan sesaat hingga terdapat endapan pada bagian pastanya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *solid content rosin soap* cairan rata-rata adalah 49,50%, sedangkan pada pasta justru lebih tinggi yaitu 55,75%. Selain itu, kedua metode menghasilkan bilangan asam di bawah 10 mg.KOH/g di mana hal ini seperti spesifikasi *rosin soap* konvensional yang diperdagangkan. Hasil penelitian ini secara khusus dapat diaplikasikan pada pembuatan *sizing agent* material pengisi atau pelapis kertas agar mampu mencetak tulisan lebih halus, dan secara umum dapat diaplikasikan untuk berbagai kebutuhan industri adhesive, pelapisan, tinta, cat, dan lain-lain.

3.3. Esterifikasi

Esterifikasi merupakan salah satu reaksi paling signifikan dalam sintesis organik. Esterifikasi merupakan kebalikan dari saponifikasi, dimana bila saponifikasi adalah reaksi penguraian ester menjadi asam karboksilat dan alkohol, sedangkan esterifikasi adalah reaksi pembentukan antara ester dengan alkohol. Selain itu, jika esterifikasi memerlukan katalis asam dan membutuhkan energi panas, maka saponifikasi memerlukan katalis basa dan tidak membutuhkan energi eksternal [26]. Reaksi esterifikasi yang paling umum dan banyak diaplikasikan secara luas adalah reaksi esterifikasi Fischer, atau reaksi pembentukan ester dengan cara merefluks sebuah campuran asam karboksilat dan sejumlah alkohol yang melibatkan pemanasan dengan menggunakan katalis untuk mengurangi energi aktivasi [28]. Contoh reaksi esterifikasi seperti ditunjukkan pada Gambar 4 yaitu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol menghasilkan ester [28]. Modifikasi gondorukem jalur esterifikasi biasanya menggunakan senyawa asam maleat sebagai bahan tambahannya maka produk yang dihasilkan dikenal sebagai maleat gondorukem atau ester gliserol maleat.



Gambar 4. Reaksi Asam Karboksilat dengan Alkohol Membentuk Ester [28]

Hardianti dkk., meneliti pengaruh suhu dan perbandingan molar pentaeritritol terhadap titik lunak gondorukem yang dihasilkan, di mana selanjutnya hasil modifikasi ini dikenal dengan *pentaerythritol ester* atau RPE (ester pentaeritritol) [29]. Sedangkan Dewajani dkk. telah melakukan penelitian modifikasi gondorukem dengan metode esterifikasi yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi dan rasio gliserol terhadap konversi reaksi, dengan menggunakan katalis zeolit berbasis nikel [30]. Selanjutnya Prakoso dkk. juga telah melakukan penelitian modifikasi gondorukem dengan esterifikasi yang diikuti dengan reaksi Diels-Alder, dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh suhu, waktu, dan kondisi tekanan reaksi terhadap konversi reaksi ester [31]. Parameter dan hasil-hasil penelitian dari ketiga peneliti yang menggunakan metode esterifikasi tersebut seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan penggunaan bahan, kondisi operasi, dan hasil modifikasi gondorukem metode esterifikasi

Bahan	Kondisi operasi (variabel dan proses)	Konversi reaksi dan hasilnya	Sumber
✓ Gondorukem (grade super dari PT. Perhutani Anugerah Kimia (PAK) – Trenggalek – Jatim) dan Pentaeritritol (RPE).	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Rasio gondorukem molar : Pentaeritritol 0,8; 1; dan 1,2 ✓ KOH, etanol 96% dan HCL 37% ✓ Suhu 260 °C – 290 °C ✓ Pengadukan 600 rpm 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 86,59% (molar rasio 1,2) ✓ 76,67% (molar rasio 1) 	[21]
✓ Gondorukem, kadar asam abietat 30-40% (PT. Perhutani Anugerah Kimia (PAK) – Trenggalek – Jatim).	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Gliserol kemurnian 99,9% dengan variasi 7, 9, 11, 13 dan 15% dari gondorukemnya. ✓ Suhu 200, 220, dan 240°C 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 82,86% (11% dan 240°C) ✓ Tampak berwarna kuning bening pada variasi 15% gliserol dan suhu 240°C 	[32]
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Gondorukem grade-X (Perhutani Pine Chemical Industry - (PPCI) Pemalang - Jateng). ✓ Gliserol dan anhidrida maleat. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Reaksi esterifikasi, perbandingan gliserol dan gondorukem = 1:3, variasi suhu 150;200;250°C, variasi waktu 6; 6,5; 7; 7,5; 8 jam ✓ Reaksi Diels-Alder, perbandingan anhidrida maleat dan gondorukem: 1:0,5; 1:1; dan 1:2, suhu 150°C selama 1 jam, variasi tekanan ruang dan vakum. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 65% (reaksi esterifikasi, 8 jam dan 250°C) ✓ 85,65% (reaksi Diels-Alder, rasio anhidrida maleat: gondorukem 1:2) ✓ 89% pada kondisi vakum 	[18]

Berdasarkan kajian di atas dapat disimpulkan bahwa efektivitas penelitian modifikasi gondorukem dari ketiga penelitian yang berhasil mencapai konversi reaksi tertinggi adalah pada penelitian Prakoso dkk., seperti ditunjukkan Tabel 3. Sedangkan aplikasi

hasil penelitian dari ketiga metode modifikasi dengan esterifikasi ini masih bersifat umum, atau dengan kata lain lebih bersifat pada perbaikan kualitas gondorukem agar lebih aplikatif dalam penggunaannya pada berbagai industri seperti pada industri adhesif, tinta, cat, pelapis, industri perekat dan lain-lain.

3.4. Disproporsionasi

Disproporsionasi merupakan salah satu dari lima jenis reaksi utama redoks (reduksi dan oksidasi). Proses disproporsionasi melibatkan reaksi reduksi serta reaksi oksidasi, sehingga menghasilkan produk berupa dua zat yang berbeda. Reaksi disproporsionasi dapat juga dikatakan sebagai suatu reaksi redoks dimana oksidator dan reduktornya sama dengan hasil oksidasi dan hasil reduksi yang berbeda. Oleh karena itu, reaksi disproporsionasi biasanya terjadi untuk unsur yang bersifat tidak terlalu stabil serta memiliki minimal tiga bilangan oksidasi. Reaksi disproporsionasi ini juga bisa terjadi pada dua zat yang memiliki tingkat oksidasi yang berbeda, meskipun cenderung jarang terjadi [33]. Proses pembuatan gondorukem disproporsionasi dapat dilakukan dengan menambahkan katalis pada suhu tinggi [33] dan dapat juga dilakukan tanpa katalis pada suhu ruang [34].

Modifikasi gondorukem dengan disproporsionasi dapat dilakukan dengan melibatkan reaksi dehidrogenasi, isomerisasi, dan hidrogenisasi asam abietik untuk menghasilkan paduan yang lebih stabil. Suhu reaksi 280°C dengan variasi waktu selama 2, 3, 5, 6 jam [35].

Jenis senyawa Pd-NP-AC atau palladium yang diaktivasi karbon berukuran nanometer digunakan sebagai katalis dalam proses disproporsionasi gondorukem ini. Untuk parameter lain dan hasil penelitian seperti ditunjukkan pada Tabel 4. Selanjutnya modifikasi gondorukem grade X dengan metode disproporsionasi yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi NaOH yang digunakan dan pengaruh waktu tinggal terhadap peningkatan kualitas produk gondorukem disproporsionasi atau *Disproportionated Rosin* (DPR) telah dilakukan oleh Dini dan Chumaidi, dengan parameter dan hasil penelitian seperti ditunjukkan pada Tabel 4 [36]. Sedangkan Khadijah dan Chumaidi melakukan penelitian dengan cara menambahkan HCl pada disproporsionasi gondorukem grade WG bertujuan untuk mengetahui bagaimana pengaruh volume HCl terhadap pH dan warna [36]. Mahendra, dkk., juga telah melakukan penelitian *Disproportionated Rosin* (DPR) dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh massa gondorukem dan pengaruh konsentrasi NaOH dalam proses suhu ruang (tanpa pemanasan) dan tanpa katalis. Penelitian dilakukan dua tahapan dengan parameter dan hasil penelitian seperti ditunjukkan pada tabel 4 [28].

Berdasarkan uraian dari empat peneliti yang menggunakan metode disproporsionasi di atas, tampak sulit untuk menyimpulkan metode yang mana yang paling efektif dan efisien, dikarenakan perbedaan metode penyampaian parameter kualitas DPR yang dilaporkan. Namun dapat disampaikan bahwa aplikasi dari keempat peneliti tersebut secara prinsip masih bersifat umum, yaitu dalam upaya meningkatkan kualitas gondorukem agar dapat digunakan pada berbagai industri yang berbasis menggunakan produk gondorukem dengan kualitas tertentu (perekat, tinta, pelapis, dan lain-lain).

Tabel 4. Perbandingan proses *disproportionated rosin* (DPR) dari beberapa sumber

Bahan	Kondisi operasi (variabel dan proses)	Hasil-hasil penelitian	Sumber
✓ Gondorukem grade X	✓ NaOH : 0,25; 0,5; 0,75 dan 1 N.	✓ Bilangan penyabunan: 1,087 mg KOH/100gr,	[33]
✓ NaOH dan etanol 96%, 40 ml	✓ Waktu 20, 30, 40, dan 50 menit.	✓ Bilangan asam 1,59 mg KOH/ gr	
	✓ Variasi NaOH 0,25 N dan 50 menit, menghasilkan kualitas optimal	✓ Densitas 1,078 gr/cm ³	
✓ Gondorukem grade WG	✓ HCl : 3, 4 dan 5 ml	✓ Hasil optimal pada rasio gondorukem:HCL 1:1 = 5 gram : 5 ml menghasilkan 83 ml DPR dengan warna kuning (kristal).	[34]
✓ HCl	✓ NaOH : 21, 23 dan 24 Nm (sebagai pH terkontrol = 2,5; 1,5; dan 1)		
✓ NaOH			
✓ Gondorukem (variasi massa)	✓ (1) Variasi gondorukem 5;8;13;20 gram dan 50 mL etanol 96%	✓ Hasil optimal pada 8 gram gondorukem = 28,5 mL berwarna kuning jernih	[35]
✓ NaOH			
✓ Etanol 50 mL	✓ (2) Variasi NaOH (0,1; 0,25; 0,5; dan 1M)	✓ Proses terbaik pada NaOH 0,1 M diperoleh DPR 41,5 mL dengan endapan Na-abietik 3,5 gram	
✓ Gondorukem (komersial)	✓ Beberapa variasi katalis: Katalis Nano Pd-NP-AC, dan jenis katalis FeCl ₃ ; FeCl ₃ -I ₂ ; S-I ₂ ; S; KI; FE-Lil dan Fe-I ₃ .	✓ Reaksi paling optimal pada Katalis Nano Pd-NP-AC 0,05% (w/w), waktu 3 jam, suhu 280°C, lingkungan nitrogen dengan hasil konversi reaksi 70%	[36]
✓ Katalis Pd-NP-AC (palladium diaktivasi karbon).	✓ Variasi waktu reaksi 2, 3, 5, dan 6 jam	✓ Katalis jenis Pd-NP-AC dapat digunakan ulang hingga 3 kali hanya sedikit kehilangan volumenya.	

3.5. Modifikasi Gondorukem Gabungan

Modifikasi gondorukem dengan cara menggabungkan dua metode, yaitu metode fortifikasi dan esterifikasi telah dilakukan oleh Rachmawati [8]. Penelitian tersebut bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan gliserol pada proses esterifikasi dan penambahan asam maleat pada proses fortifikasi terhadap rendemen dan sifat fisiko-kimia serta kualitas produk gondorukem yang dihasilkan. Material gondorukem yang digunakan adalah grade WW dari PT. Perhutani Anugerah Kimia. Asam maleat yang diaplikasikan pada proses fortifikasi kisaran 8; 10; 12%. Sedangkan variasi gliserol yang ditambahkan pada proses esterifikasi yaitu 10; 12; 14%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai rendemen maksimum ester gliserol gondorukem maleat diperoleh pada penambahan gliserol 14% dan persentase asam maleat 12% yaitu sebesar 53,81%. Sedangkan nilai titik lunak tertinggi senilai 121,83°C diperoleh dari penambahan persentase gliserol 12% dan persentase asam maleat 10%.

Secara keseluruhan metode modifikasi gondorukem dalam kajian literatur ini ditampilkan dalam Tabel 5. Berdasarkan Tabel 5 dibawah ini, dapat dilihat berbagai material reaktan yang ditambahkan, katalis dan kondisi proses modifikasi yang diterapkan sehingga menghasilkan proses modifikasi paling optimal untuk

diperbandingkan, jika ditinjau dari parameter rendemen, konversi reaksi, dan titik lunak pada produk gondorukem hasil modifikasi.

Tabel 5. Berbagai proses modifikasi pada gondorukem dan hasil-hasilnya

No.	Proses Modifikasi	Variabel	Hasil-hasil penelitian modifikasi				Sumber
			Rendemen [%]	Konversi Reaksi [%]	Titik Lunak [°C]	Bilangan Asam	
1	Fortifikasi	Asam maleat 12%	85,68	-	98,5	211,7	[18]
2	Fortifikasi	Anhidrida maleat 4%	64,15*	-	78	187,79	[19]
3	Fortifikasi	Asam maleat 12%	91,22	-	-	-	[20]
4	Saponifikasi	NaOH 13,8%	55,75	-	-	-	[25]
5	Esterifikasi	Gliserol 11%, suhu 240°C	-	82,86	-	198	[29]
6	Esterifikasi	1:2 Asam maleat, suhu 250°C, 8 jam	-	85,65	-	-	[30]
7	Esterifikasi	Pentaeritritol 1,2 M, suhu 260-290°C	-	86,59	103	-	[28]
8	Disproporsionasi	Katalis Pd-NP-AC, suhu 280°C, 3 jam	-	70	-	-	[36]
9	Disproporsionasi	NaOH 0,2 M	52,10	-	-	-	[33]
10	Disproporsionasi	NaOH 0,5 N, 40 menit	-	-	-	159	[34]
11	Disproporsionasi	Rasio HCl 1:1	82,22	-	-	-	[35]
12	Hidrogenasi	Suhu 150°C, Gas H ₂ (99,9%), P = 6 bar	87,91	-	75,33	187,5	[37]
13	Fortifikasi dan Esterifikasi	Asam maleat 12%, gliserol 14%	53,81,	-	121	182,46	[8]

*keterangan = kadar resin total

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan pemaparan diatas, proses modifikasi gondorukem telah dilakukan menggunakan berbagai variabel yang meliputi rasio reaktan, suhu operasi, dengan atau tanpa katalis, konsentrasi katalis, waktu reaksi, waktu pengendapan, kondisi lingkungan, dan tekanan proses (gas H₂). Sebagian besar proses modifikasi dilakukan dengan cara menambahkan reaktan anhidrida asam maleat, gliserol, asam maleat, NaOH, HCl, dan pentaeritritol, dengan volume berkisar 0 – 14%. Seperti ditunjukkan Tabel 5, hasil penelitian modifikasi gondorukem berada pada hasil rendemen kisaran 52,1% – 91,22%, konversi reaksi kisaran 70 – 86%, titik lunak antara 78 – 121 °C, dan bilangan asam yang berkisar 159 – 211,7 mg.KOH/g. Penelitian terbaik dengan hasil bilangan asam tertinggi diperoleh sebesar 211,7 mg.KOH/g dengan menggunakan metode fortifikasi pada variabel 12% asam maleat oleh Wiyono [19]. Diperlukan adanya penelitian lebih lanjut untuk mengetahui apakah memang penambahan variabel konsentrasi asam maleat diatas 10 – 12% cenderung menyebabkan nilai bilangan asam menjadi turun.

REFERENSI

- [1] A. Primaningtyas and R. Widyorini, "Evaluasi proses produksi industri gondorukem dari tinjauan aliran massa dan energi (Studi kasus PGT Sapuran) [Evaluation of the

- gum rosin industrial production process based on mass and energy balances (PGT Sapuran case study)," *Jurnal Riset Industri Hasil Hutan*, vol. 12, no. 1, hal. 39, 2020,
- [2] A. I. Dewantoro and S. H. Putri, "Evaluasi Kehilangan Bahan selama Proses Produksi Gondorukem Berdasarkan Analisis Neraca Massa," *Jurnal Metana*, vol. 18, no. 1, hal. 29–38, 2022.
- [3] D. Kharismawati, N. S. Indrasti, and S. Suprihatin, "Strategi Implementasi Produksi Bersih untuk Meningkatkan Kinerja Industri Gondorukem (Studi Kasus Nagreg Jawa Barat)," *Jurnal Aplikasi Manajemen*, vol. 14, no. 4, hal. 705–713, 2016.
- [4] Perhutani, "'RISE' (Redesign Optimal Forestry Resources Management, Implement)," 2021.
- [5] F. Halim and M. Y. Prasetya, "Ekspor Gondorukem Indonesia Tiongkok, India, Jepang Jerman.," 2020.
- [6] S. Meilani and B. Simangunsong, "Daya Saing Gondorukem Indonesia di Pasar Internasional pada Periode 2004-2020," 2021.
- [7] S. Kugler, P. Ossowicz, K. Malarczyk-Matusiak, and E. Wierzbicka, "Advances in rosin-based chemicals: The latest recipes, applications and future trends," *Molecules*, vol. 24, no. 9, 2019.
- [8] M. A. Rachmawati, "Esterifikasi Gondorukem Maleat dengan Gliserol," 2011.
- [9] V. Mahendra, "Rosin Product Review," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 890, hal. 77–91, 2019.
- [10] C. Pavon, M. Aldas, J. López-Martínez, J. Hernández-Fernández, and M. Patricia Arrieta, "Films based on thermoplastic starch blended with pine resin derivatives for food packaging," *Foods*, vol. 10, no. 6, 2021.
- [11] M. Aldas, C. Pavon, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, "Pine resin derivatives as sustainable additives to improve the mechanical and thermal properties of injected moulded thermoplastic starch," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 7, Apr. 2020.
- [12] A. Aqsha, H. P. Winoto, and T. P. Adhi, "Sequential Esterification—Diels-Alder Reactions for Improving Pine Rosin Durability within Road Marking Paint," 2023.
- [13] Z. S. Wang, W. L. Yu, and H. X. Dong, "Study on Solid Surface Sizing Agent for Paper," *Adv Mat Res*, vol. 884–885, hal. 233–236, Jan. 2014.
- [14] Standard Nasional Indonesia (SNI) 7636:2020, "Gondorukem," 2020.
- [15] E. Cahyono, R. T. Akbar, and L. Herlistyanti, "Gondorukem," 2018.
- [16] S. Wahyuni and A. Dhora, "Saponifikasi-Netralisasi Asam Oleat Minyak Sawit Menjadi Foaming Agent Ramah Lingkungan Saponification-Neutralization Of Oleic Acid Palm Oil Become A Friendly Enviromental Foaming Agent," *Anna Dhora Jurnal Teknologi Industri Pertanian*, vol. 29, no. 3, hal. 317–326, 2019.
- [17] Hughes and Wernecke, "Aqueous Fortified Rosin Dspersions," 1980.
- [18] T. Silitonga, "Pengaruh Anhidrida Asam Maleat Terhadap Sifat-Sifat Sabun Gondorukem," 1988.
- [19] B. Wiyono, "Pengaruh Konsentrasi Bahan Kimia Maleat Anhidrida terhadap Gondorukem Maleat dari Getah Pinus Merkusii," 2007.
- [20] P. Kusumadiya, "Pembuatan Darih Rosin Maleat Secara Langsung dari Getah Pinus dan Aplikasinya Pada Kertas," 2009.

- [21] Chemistry Learner, "Saponification." 2020
- [22] A. Deb, J. Ferdous, K. Ferdous, M. R. Uddin, M. R. Khan, and Md. W. Rahman, "Prospect of castor oil biodiesel in Bangladesh: Process development and optimization study," *Int J Green Energy*, vol. 14, no. 12, hal. 1063–1072, Sep. 2017.
- [23] D. Suryani, "Perbedaan Esterifikasi dan Saponifikasi dalam IPA.," 2020
- [24] E. Cahyono, R. T. Akbar, and L. Herlistyanti, "Esterifikasi," 2018, Accessed: Dec. 19, 2023. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/351368009>
- [25] Z. Khan *et al.*, "Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 103, hal. 80–101, Nov. 2021.
- [26] L. Wang, X. Chen, W. Sun, J. Liang, X. Xu, and Z. Tong, "Kinetic model for the catalytic disproportionation of pine oleoresin over Pd/C catalyst," *Ind Crops Prod*, vol. 49, hal. 1–9, Aug. 2013.
- [27] S. N. Utami, "Reaksi Disproporsionasi Pengertian, Syarat dan Contohnya.," 2020
- [28] D. R. Mahendra, E. K. Sari, R. A. Chabibah, S. Habiba, and A. Chumaidi, "Berbagai Proses Dalam Pembuatan Disproportionated Rosin Dari Gondorukem Dengan Presipitasi Naoh," *DISTILAT: Jurnal Teknologi Separasi*, vol. 7, no. 2, hal. 155–161, May 2023.
- [29] M. A. R. Lubis, "Pengaruh Suhu Dan Tekanan Terhadap Sifat Fisiko-Kimia Gondorukem Terhidrogenasi," 2011.
- [30] E. Cahyono, R. T. Akbar, and L. Herlistyanti, "Dehidrogenasi," 2018, Accessed: Dec. 19, 2023. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/351368009>
- [31] E. Cahyono, R. T. Akbar, and L. Herlistyanti, "Amonia Borane," 2018, Accessed: Dec. 19, 2023. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/351368009>
- [32] AHONEN, "Patent Method for the saponification of rosin acids," 2002.
- [33] D. H. A. Boom, A. R. Jupp, and J. C. Slootweg, "Dehydrogenation of Amine–Boranes Using p-Block Compounds," *Chemistry – A European Journal*, vol. 25, no. 39, hal. 9133–9152, Jul. 2019.
- [34] E. Cahyono, R. T. Akbar, and L. Herlistyanti, "Pembuatan Rosin Soap Sizing Agent Cair dan Pasta," 2018, Accessed: Dec. 19, 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/351368009_Pembuatan_Rosin_Soap_Sizing_Agent_Cair_dan_Pasta
- [35] A. I. Khadijah and A. Chumaidi, "Pengaruh Volume Asam Klorida Terhadap Karakteristik Fisik Disproportionated Rosin (DPR) Dari Bahan Baku Gum Rosin Tipe WG," 2022.
- [36] M. Wahyuni, "Sifat fisiko-kimia ester gliserol gondorukem hidrogenasi," 2011.