

## SINTESIS PENTAERITRITOL ROSIN ESTER DARI GONDORUKEM DAN PENTAERITRITOL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM HIPOFOSFOR

Zen Adi Laksana<sup>1</sup>, Rochmadi<sup>1\*</sup> dan Hary Sulisty<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No. 2, Yogyakarta 55281, Indonesia.

\*Email: rochmadi@ugm.ac.id

### Abstrak

Gondorukem yang diperoleh dari sadapan pohon pinus disebut gondorukem non-modifikasi yang memiliki kelemahan mudah teroksidasi oleh oksigen di udara terbuka. Oleh karena itu gondorukem perlu dimodifikasi untuk meningkatkan stabilitas oksidatifnya, salah satunya dengan metode esterifikasi. Pentaeritritol rosin ester merupakan produk turunan gondorukem yang dapat disintesis melalui esterifikasi gondorukem dengan pentaeritritol. Pentaeritritol Rosin Ester memiliki ketahanan air, ketahanan alkali, dan ketahanan oksidasi yang lebih baik daripada gliserol rosin ester. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh suhu terhadap sintesis pentaeritritol rosin ester dari gondorukem dan pentaeritritol menggunakan katalis asam hipofosfor. Esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan gondorukem dan pentaeritritol dengan rasio 100 : 12,5 dan asam hipofosfor sebanyak 0,2% dari massa gondorukem. Suhu reaksi divariasikan sebesar 260 – 290 °C dengan kecepatan agitasi sebesar 600 rpm. Pengambilan sampel dilakukan selama reaksi berlangsung, kemudian dianalisis angka asamnya menggunakan metode titrasi asam basa untuk menentukan konversi reaksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, semakin tinggi pula konversi yang dicapai dan angka asam produk semakin rendah. Reaksi pada suhu 290 menghasilkan produk dengan konversi tertinggi yaitu sebesar 90,35 % dan angka asam terendah yaitu 17,38 mg KOH g<sup>-1</sup>. Namun tingginya suhu reaksi menyebabkan warna produk yang semakin gelap yang diindikasikan karena meningkatnya laju reaksi dekarboksilasi.

**Kata kunci:** Esterifikasi, Gondorukem, Pentaeritritol, Pentaeritritol Rosin Ester

### 1. PENDAHULUAN

Indonesia memiliki sumberdaya alam yang melimpah, salah satunya di sektor kehutanan. Sektor kehutanan menghasilkan sumberdaya alam yang beragam berupa hasil hutan kayu dan hasil hutan bukan kayu. Namun saat ini, pemerintah Indonesia sedang mengurangi produk hasil hutan kayu karena adanya *global climate change*, dengan demikian pemanfaatan hasil hutan bukan kayu sedang dimaksimalkan (Daryono, 2015). Salah satu sumberdaya kehutanan yang melimpah di Indonesia adalah hutan pinus yang banyak dibudidayakan di Pulau Jawa dan digunakan sebagai penghijauan (Dewajani dkk., 2019). Di Jawa Timur terdapat hutan pinus seluas 64.630 ha, meliputi Jombang, Lawu, Kediri, Blitar, Pasuruan, Probolinggo, Trenggalek, Bondowoso, dan Banyuwangi. Sedangkan di Jawa Tengah terdapat sekitar 108.000 ha dan di Jawa Barat terdapat sekitar 63.000 ha hutan pinus (Wiyono dkk., 2006).

Getah pinus merupakan salah satu hasil hutan non kayu yang diperoleh dari penyadapan pohon pinus. Getah pinus dapat diolah dengan proses distilasi yang menghasilkan gondorukem sebagai *bottom product*. Gondorukem merupakan fraksi non-volatil dari resin pinus, karena terdiri dari 90% asam abitat dan pimarat, dengan gugus karboksil yang terikat pada struktur *multi-cyclic* yang sangat non-polar (Ladero dkk., 2012). Sedangkan 10% sisanya terdiri dari bahan netral yang berupa hidrokarbon atau ester. Gondorukem yang diperoleh dari hasil sadapan pohon pinus disebut sebagai gondorukem non modifikasi yang mana memiliki kelemahan, yaitu mudah teroksidasi oleh oksigen di udara terbuka

karena ketidak jenuhannya (Class, 2000). Oleh karena itu gondorukem perlu dimodifikasi untuk meningkatkan stabilitas oksidatifnya.

Esterifikasi dengan alkohol merupakan salah satu cara modifikasi gondorukem yang cukup banyak diminati industri karena aplikasi dari produknya yang luas (Zhou dkk., 2020). Dengan menggunakan alkohol yang sesuai, produk rosin yang dihasilkan dapat bervariasi, dapat berupa cairan, resin balsam, hingga resin keras (Board, 2007). Salah satu produk turunan gondorukem hasil esterifikasi adalah pentaeritritol rosin ester yang dapat disintesis melalui esterifikasi gondorukem dengan pentaeritritol. Pentaeritritol Rosin Ester memiliki ketahanan air, ketahanan alkali, ketahanan oksidasi yang lebih baik dan softening point yang lebih tinggi daripada gliserol rosin ester (Ladero dkk., 2011). Oleh karena itu, PRE digunakan secara luas di industri perekat sebagai *tackifier* (Class, 2000). Selain itu, PRE juga banyak digunakan di industri cat, pernis, dan aditif untuk minyak pelumas (Xu dkk., 2019).

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh suhu terhadap sintesis pentaeritritol rosin ester dari gondorukem dan pentaeritritol menggunakan katalis asam hipofosfor. Asam hipofosfor memiliki potensi sebagai katalis yang menguntungkan pada proses ini dikarenakan, dalam jumlah yang kecil dapat mengakselerasi reaksi esterifikasi gondorukem dengan degradasi warna produk yang lebih minim (Duncan dkk., 1984). Sehingga, diharapkan menghasilkan produk pentaeritritol rosin ester yang dapat memenuhi spesifikasi pasar.

## 2. METODOLOGI PENELITIAN

### 2.1. Bahan

Pada penelitian ini, digunakan Gondorukem dengan kualitas WW, Pentaeritritol, dan Asam Hipofosfor yang disuplai dari Perhutani Pine Chemical Industry, Pemalang. Sedangkan bahan pendukung yang digunakan untuk analisis berupa Potasium Hidroksida, Metanol, Isopropil Alkohol, Toluene, dan Indikator Phenolphthalein.

### 2.2. Esterifikasi

Reaksi esterifikasi dijalankan dengan komposisi massa gondorukem : pentaeritritol sebesar 100 : 12,5 dan katalis asam hipofosfor sebesar 0,2% terhadap massa rosin. Proses ini dilakukan dengan sistem batch di dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan motor pengaduk dan sistem kondensor. Suhu reaksi divariasikan yaitu sebesar 260 °C, 270 °C, 280 °C, dan 290 °C dengan kecepatan agitasi sebesar 600 rpm. Nilai suhu tersebut umum digunakan dalam industri terkait, sedangkan pengadukan sebesar 600 rpm bertujuan meminimalisir efek transfer massa eksternal (Ladero dkk., 2012). Kemudian, sampling dilakukan setiap interval waktu 30 menit untuk dianalisis angka asamnya.

### 2.3. Analisis Sampel

Analisis angka asam dilakukan menggunakan metode titrasi asam basa. Sampel sebanyak 1 g dilarutkan dalam 10 ml pelarut dengan komposisi isopropil alkohol : toluene sebesar 3 : 1. Sampel yang sudah dilarutkan kemudian ditetesi dengan indikator phenolphthalein. Titrasi dilakukan menggunakan KOH 0,1 N. Penentuan angka asam mengikuti persamaan:

$$A_V = \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56.1}{W} \quad (1)$$

Dimana  $A_V$  adalah angka asam ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ ),  $V_{KOH}$  adalah volume KOH yang diperlukan sampai titik akhir titrasi (ml),  $N_{KOH}$  adalah normalitas KOH (N), dan  $W$  adalah massa sampel (g). Kemudian, dari angka asam dapat diperoleh nilai konversi reaksi menggunakan persamaan:

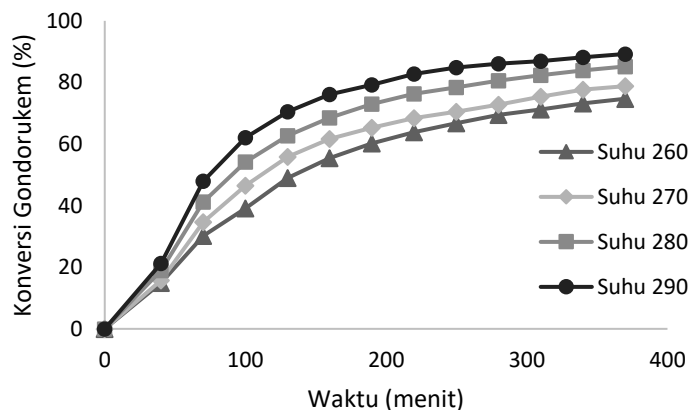
$$X_G = \frac{A_{V0} - A_{Vn}}{A_{V0}} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana  $X_G$  merupakan nilai konversi gondorukem (%),  $A_{V0}$  adalah angka asam mula-mula (mg KOH  $g^{-1}$ ), dan  $A_{Vn}$  angka asam pada waktu ke-n (mg KOH  $g^{-1}$ ).

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Esterifikasi gondorukem dengan pentaeritritol menghasilkan pentaeritritol rosin ester, dimana produk tersebut memiliki ketahanan air, ketahanan alkali, dan ketahanan oksidasi yang lebih baik, serta *softening point* yang lebih tinggi daripada gliserol rosin ester. Produk yang dihasilkan dari esterifikasi tersebut merupakan campuran kompleks yang terdiri dari mono-, di-, tri-, tetra-ester, dan asam resin bebas (Comyn, 1995). Dalam proses ini, suhu sangat berperan dalam mempengaruhi reaksi maupun sifat produk yang dihasilkan. Proses esterifikasi gondorukem dengan pentaeritritol, umumnya dilakukan pada suhu yang cukup tinggi yaitu berkisar dari 260 – 300 °C. Gugus karboksil rosin terletak pada atom karbon tersier, sehingga menyebabkan besarnya hambatan sterik dan tingginya energi aktivasi yang perlu diatasi untuk reaksinya (Yu & Zhang, 2020).

Dari hasil analisis menggunakan metode titrasi yang telah dilakukan, menunjukkan bahwa angka asam gondorukem yang digunakan sebesar 161,56. Nilai angka asam tersebut kemudian digunakan untuk menghitung konversi gondorukem yang bereaksi dengan membandingkan angka asam gondorukem dan angka asam sampel sesuai persamaan (2). Pada percobaan ini, reaksi dijalankan pada suhu 260 °C, 270 °C, 280 °C, dan 290 °C selama 370 menit. Hasil perhitungan konversi untuk masing-masing suhu tersaji yang pada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik konversi rosin untuk masing-masing suhu

Gambar 1 menunjukkan bahwa konversi akhir gondorukem yang dapat dicapai semakin tinggi, seiring dengan meningkatnya suhu reaksi. Nilai konversi yang diperoleh untuk suhu 260 °C, 270 °C, 280 °C, dan 290 °C masing-masing sebesar 76,14%; 79,91%; 85,97%; dan 90,35%. Terjadinya peningkatan nilai konversi tersebut dikarenakan reaksi esterifikasi bersifat endotermis, sehingga semakin tinggi suhu semakin tinggi pula laju reaksinya, yang berimplikasi untuk menghasilkan konversi lebih besar

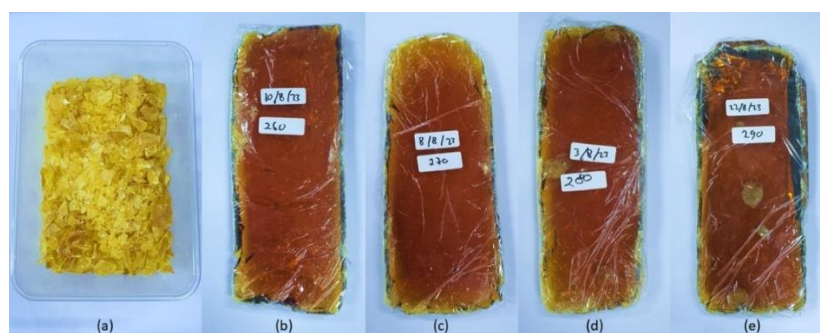
(Dewajani dkk., 2019). Sedangkan hasil angka asam produk akhir yang dapat dicapai untuk masing-masing suhu tersaji pada Tabel 1.

**Tabel 1. Hasil analisis angka asam produk pentaeritritol rosin ester.**

Suhu (°C)	Angka Asam Produk (mg KOH g <sup>-1</sup> )	Angka Asam Komersil (mg KOH g <sup>-1</sup> )
260	40,86	
270	34,26	
280	23,91	<20
290	17,38	

Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, semakin rendah angka asam yang diperoleh. Aktivitas reaksi yang semakin meningkat seiring meningkatnya suhu, mengakibatkan semakin banyak pula asam bebas yang bereaksi. Hal tersebut menyebabkan angka asam produk yang lebih rendah. Umumnya, rosin ester komersil memiliki angka asam kurang dari 20 mg KOH g<sup>-1</sup> (Pernecker dkk., 2018), sedangkan dalam proses di industri diharapkan angka asam yang diperoleh pada rentang 5 – 15 mg KOH g<sup>-1</sup> (Whalen, 1998). Hasil menunjukkan bahwa reaksi pada suhu 290 selama 370 menit menghasilkan angka asam yang sesuai dengan spesifikasi komersil yaitu sebesar 17,38 KOH g<sup>-1</sup>.

Namun, meski peningkatan suhu berdampak baik untuk konversi reaksi dan angka asam yang dicapai, semakin tinggi suhu juga berpengaruh pada warna produk yang cenderung semakin gelap, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Hal ini diindikasikan karena laju reaksi dekarboksilasi sebagai reaksi samping yang meningkat seiring meningkatnya suhu. Pada penelitian yang pernah dilakukan oleh Hind dkk., menunjukkan bahwa 0,03 – 0,05 mol karbon dioksida per mol gondorukem teramati pada esterifikasi gondorukem dengan gliserol pada suhu 285 – 290 °C (Hind dkk., 1954). Meningkatnya laju reaksi dekarboksilasi berdampak buruk pada warna produk (semakin gelap) dan softening point yang lebih rendah (Ladero dkk., 2012).



**Gambar 2. Gondorukem yang digunakan sebagai bahan baku dan produk akhir pentaeritritol rosin ester yang dihasilkan: (a) Gondorukem, (b) Suhu 260 °C, (c) Suhu 270 °C, (d) Suhu 280 °C, (e) Suhu 290 °C.**

#### 4. KESIMPULAN

Pada penelitian ini, semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan semakin tinggi pula konversi yang dicapai. Selain itu semakin tinggi suhu reaksi juga berdampak pada angka asam produk yang semakin

rendah. Reaksi pada suhu 290 menghasilkan produk dengan konversi tertinggi yaitu sebesar 90,35 % dan angka asam terendah yaitu 17,38 mg KOH g<sup>-1</sup>. Namun meskipun berdampak baik pada konversi reaksi dan angka asam, tingginya suhu reaksi menyebabkan warna produk yang semakin gelap yang diindikasikan karena meningkatnya laju reaksi dekarboksilasi sebagai reaksi samping.

## DAFTAR PUSTAKA

- Board, N. (2007). *Modern Technology Of Paints, Varnishes & Lacquers* (2nd ed.). Asia Pacific Business Press Inc..
- Class, J. B. (2000). Resins, Natural. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 1–11). John Wiley & Sons, Inc.
- Comyn, J. (1995). Surface characterization of pentaerythritol rosin ester. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15(1), 9–14.
- Dewajani, H., Chumaidi, A., Iswara, M. A. I., Khasanah, R., & Agustina, T. D. (2019). Synthesis ester gum through esterification reaction of rosin and gliserol using zeolite modified by nickel as catalyst. *AIP Conference Proceedings*.
- Duncan, D. P., Cameron, T. B., & Charleston. (1984). Rosin pentaerythritol ester preparation improvement, *U.S. Patent No. 4,548,746*
- Elvianto Dwi Daryono. (2015). Sintesis A-Pinene Menjadi A-Terpineol Menggunakan Katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Dengan Variasi Suhu Reaksi Dan Volume Etanol. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 4(2), 1–6.
- Hind, J. D., Kanno, T. T., & Miner, C. S. (1954). Ester Gum by Esterification of Rosin with Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(3), 441–452.
- Ladero, M., de Gracia, M., Tamayo, J. J., Ahumada, I. L. de, Trujillo, F., & Garcia-Ochoa, F. (2011). Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. *Chemical Engineering Journal*, 169(1–3), 319–328.
- Ladero, M., de Gracia, M., Trujillo, F., & Garcia-Ochoa, F. (2012). Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols. *Chemical Engineering Journal*, 197, 387–397.
- Pernecker, T., Holmes, C. J., & Quinlan, L. E. (2018). Rosin ester tackifiers for pressure-sensitive adhesives, *U.S. Patent No. 9,988,565 B2*
- Whalen, D. M. (1998). Light Color, Color Stable Rosin Esters and Methods for Preparing Same (Patent No. US5830992A), *U.S. Patent No. 5,830,992*
- Wiyono, B., Tachibana, S., & Tinambunan, D. (2006). Chemical Compositions of Pine Resin, Rosin and Turpentine Oil from West Java. *Indonesian Journal of Forestry Research*, 3(1), 7–17.
- Xu, Z., Lou, W., Zhao, G., Zhang, M., Hao, J., & Wang, X. (2019). Pentaerythritol rosin ester as an environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant. *Tribology International*, 135(February), 213–218.
- Yu, S., & Zhang, H. (2020). Preparation of Rosin Pentaerythritol Ester Over an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Supported ZnO Catalyst. *Catalysis Letters*, 150(11), 3359–3367.
- Zhou, D., Wang, L., Chen, X., Wei, X., Liang, J., Tang, R., & Xu, Y. (2020). Reaction mechanism investigation on the esterification of rosin with glycerol over annealed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MOF-5 via kinetics and TGA-FTIR analysis. *Chemical Engineering Journal*, 401(June), 126024.