

Pengaruh Variabel Proses Pada Pembuatan Melamin Asetat

Dicky Dermawan
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Nasional
Jl. PKH. Mustapha No. 23, Bandung 40124
dicky@itenas.ac.id

Abstrak

Melamin umum digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik dan water resistance dari resin urea – formaldehida (UF), tetapi hal ini diikuti dengan kesulitan teknis karena menuntut modifikasi proses pembuatan resin. Selain berpotensi menurunkan biaya produksi karena dapat menghemat penggunaan melamin yang harganya relatif mahal, aplikasi melamin asetat memungkinkan diproduksinya beragam grade resin hanya dengan membuat resin UF dan garam melamin yang masing-masing dapat diproduksi secara terpisah. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh waktu reaksi, rasio molar reaktan, dan suhu pengeringan terhadap perolehan dan sifat produk yang dihasilkan pada proses pembuatan melamin asetat. Hasil-hasil percobaan menunjukkan bahwa reaksi antara melamin dan asam asetat berlangsung seketika setelah melamin larut dalam air. Pembuatan melamin asetat dengan rasio molar asam asetat/melamin berkisar antara 1,0 hingga 2,0 menunjukkan bahwa tingginya kelarutan melamin asetat mengakibatkan perolehan kristal melamin asetat hanya berkisar antara 25% hingga 35% dari total massa melamin dan asam asetat umpan. Kenaikan rasio molar asam asetat/melamin diikuti dengan kenaikan sifat higroskopis sehingga a) kelembaban kristal yang diperoleh makin tinggi b) kelarutan melamin asetat makin tinggi sehingga perolehan melamin asetat makin rendah. Perolehan dapat ditingkatkan dengan cara menurunkan suhu kristalisasi. Pengeringan pada suhu 75°C sudah mulai mengakibatkan dekomposisi produk, terutama pada rasio molar asam asetat/melamin yang tinggi.

Kata kunci : UF resin, melamine acetate, plywood, internal bonding strength, formaldehyde emission

1. Pendahuluan

Kelemahan resin urea – formaldehida sebagai perekat komposit kayu berupa rendahnya ketahanan terhadap air dan kelembaban udara umumnya ditangani dengan kopolimerisasi dengan melamin. Akan tetapi hal ini diikuti dengan persoalan teknis pada proses produksinya, setidaknya disebabkan 2 hal: 1) perbedaan reaktivitas antara urea dan melamin dan 2) sifat melamin yang sukar larut dalam air. Persoalan ini umumnya diatasi dengan cara memproduksi resin UF dan resin MF sendiri-sendiri, kemudian mencampurkannya. Akan tetapi metode ini dinilai tidak optimum karena tidak mengakomodasikan terjadinya kokondensasi antara resin UF dan MF. *Block copolymer* yang terbentuk memberikan perbaikan kekuatan mekanik yang tidak efektif. Proses curing pada resin UMF secara eksklusif merupakan aktivitas dari melamin sehingga dalam satu untai polimer UF sebenarnya hanya diperlukan satu molekul melamin untuk cross-linking. Diperkirakan 2/3 dari total melamin dalam resin MUF sama sekali tidak berkontribusi pada sifat akhir (Pizzi, 2003).

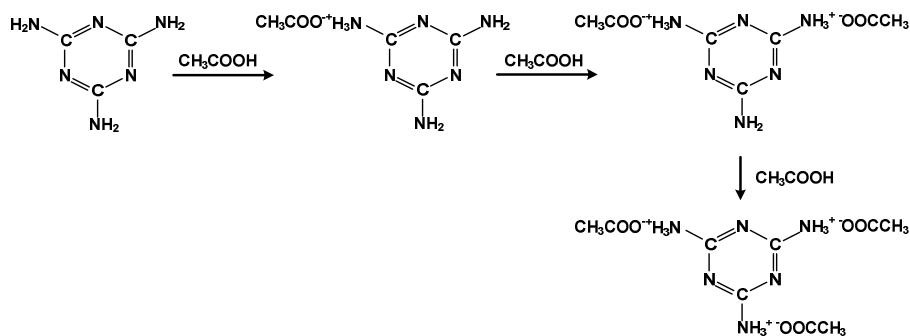
Upaya peningkatan kelarutan melamin dapat dilakukan dengan mengubah melamin menjadi garamnya. Kristal melamin asetat digunakan dengan cara mencampurkannya dalam *glue mix* dengan resin UF bersama-sama dengan *hardener* dan *filler*, sehingga dapat dipandang sebagai metode alternatif bagi teknologi ko-reaksi antara melamin, urea, dan formaldehida. Selain menjanjikan efektivitas pemakaian melamin sehingga berpotensi menurunkan biaya produksi, aplikasi gagasan ini berpotensi memberikan beberapa keuntungan tambahan: beragam *grade* resin bisa dijual hanya dengan membuat resin UF dan garam melamin yang dibuat secara terpisah.

Melamin asetat terlarut akan mudah tersebar merata dalam matriks polimer UF sehingga penyebarannya berlangsung secara merata dan memberikan tambahan kekuatan mekanik secara optimum. Gugus $-NH_2$ yang relatif banyak pada melamin dapat berperan efektif sebagai *catcher* yang akan menangkap formaldehida dalam resin maupun formaldehida yang dibebaskan pada proses curing

sehingga dapat memberikan emisi formaldehida yang rendah. Pada kondisi hot press, melamin asetat akan terurai kembali menjadi senyawa-senyawa pembentuknya. Asam asetat yang teruapkan akan berperan sebagai *hardener* tambahan yang akan memberi tambahan kekuatan ikatan tanpa penurunan pH secara berlebihan (pK_a asam asetat = 4,74) yang mungkin akan mengakibatkan hidrolisis yang bisa berdampak pada rendahnya durabilitas produk.

Hasil penelitian yang kami publikasikan terdahulu (Dermawan dkk, 2018) menunjukkan bahwa melamin asetat yang dibuat berdasarkan resep terakhir dari Zanetti & Pizzi (2003) mengkonfirmasi potensi besar melamin asetat sebagai aditif yang berfungsi sebagai *scavenger* yang secara efektif berhasil menurunkan emisi formaldehida; akan tetapi, tidak memberikan perbaikan berarti terhadap *IB strength*. Sebagaimana mereka nyatakan dalam publikasinya.

Pizzi (2003) mengemukakan bahwa bergantung pada rasio molar yang digunakan, reaksi yang mungkin terjadi adalah:



Gambar 1 Reaksi kimia

Perpetuo dan Janczak (2002) menunjukkan bahwa reaksi antara melamin dan asam asetat selalu menghasilkan kation melaminium yang terprotonasi tunggal (bermuatan +1). Asam asetat berlebih akan mengakibatkan terbentuknya kristal *melaminium acetate acetic acid solvate* monohidrat: $(C_3N_6H_7)^+(CH_3COO)^- \cdot CH_3COOH \cdot H_2O$. Marchewka (2004) mereaksikan melamin dengan asam asetat pada rasio mol 1 : 3 dan melalui pembahasan spectra infra merah dan spektra Raman memberikan kesimpulan yang sama dengan Perpetuo dan Janczak (2002). Dari sisi fundamental reaksi asam – basa, sebenarnya jelas bahwa reaksi antara asam asetat dengan melamin hanya mungkin menghasilkan melaminium (+1) mengingat pK_a asam asetat = 4,76; sedang pK_a melamin berturut-turut: $pK_{a1} = 5,10 > pK_a$ asam asetat, $pK_{a2} = 0,20 < pK_a$ asam asetat, dan $pK_{a3} = -2,10$ (Weinstabl dkk, 2001). Perbedaan struktur molekul yang diakibatkan oleh perbedaan rasio molar reaktan tentu saja akan berpengaruh pada sifat produknya.

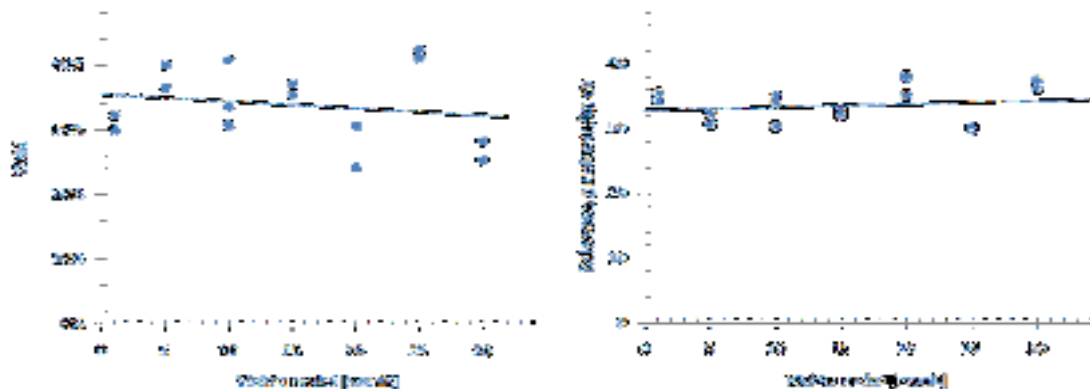
2. Metodologi Penelitian

Pada penelitian terdahulu, baik rasio molar maupun variabel proses pembuatan melamin asetat dilakukan persis seperti resep yang diberikan Zanetti dan Pizzi (2003). Pada paper ini dilaporkan variasi kondisi reaksi untuk mempelajari pengaruhnya terhadap melamin asetat yang dihasilkan. Proses pembuatan melamin asetat merupakan rangkaian proses reaksi, kristalisasi, filtrasi, dan pengeringan, sehingga kinerja proses secara keseluruhan tidak hanya ditentukan oleh proses reaksinya, tetapi juga dipengaruhi oleh kinerja dan interaksi dengan sub-subproses yang mengikutinya. Pada penelitian ini, percobaan pembuatan melamin asetat berikut analisis dan tatacara perhitungannya dilakukan sebagaimana kami laporkan sebelumnya (Dermawan, 2018), tetapi variabel-variablenya, berupa (1) waktu reaksi (2) rasio molar asam asetat terhadap melamin, (3) suhu kristalisasi, dan (4) suhu pengeringan divariasikan. Waktu reaksi divariasikan antara 1 – 30 menit dari nilai 10 menit pada resep awal; rasio molar asam asetat terhadap melamin divariasikan antara 1,0 hingga 2,0. Suhu kristalisasi divariasikan dari 10°C hingga suhu ruang. Waktu pengeringan divariasikan antara 24 jam hingga 72 jam.

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Waktu Reaksi

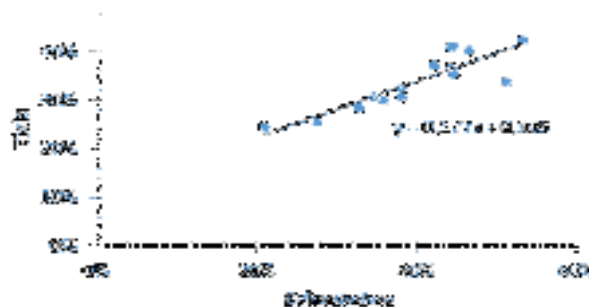
Percobaan yang dibahas pada pasal ini seluruhnya dilakukan pada kondisi yang direkomendasikan, tetapi waktu reaksi yang direkomendasikan selama 10 menit divariasikan antara 1 menit hingga 30 menit. Rasio stoikiometrik juga sedikit dinaikkan menjadi $R = 1,02$ untuk mengkompensasi kemungkinan terjadinya dekomposisi dan/atau penguapan asam asetat pada proses pengeringan yang teramati secara fisik pada percobaan terdahulu. Hasil-hasil percobaan yang dilakukan ditunjukkan pada Gambar 1. Nilai perolehan yang agak lebih rendah dan kelarutan yang sedikit lebih tinggi dibandingkan hasil yang dilaporkan sebelumnya (Dermawan dkk, 2018) diakibatkan oleh pemberian eksese asam asetat sebanyak 2%. Despite scatternya data yang diperoleh, Gambar 1 tidak menunjukkan adanya kaitan yang nyata antara variasi waktu reaksi dengan perolehan kristal kering maupun pada nilai kelarutan. Perolehan produk cenderung konstan sekitar 34% kristal kering pertotal massa kristal (teoritik) dengan standar deviasi 6%. Kelarutan melamin rata-rata 34 gram melamin per kg air pada suhu ruang dengan standar deviasi 3 gram/kg. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa faktor penentu laju reaksi antara melamin dengan asam asetat terletak pada rendahnya kelarutan melamin; reaksi berlangsung seketika setelah melamin terlarut dalam air.



Gambar 2 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Kelarutan dan Perolehan Melamin Asetat

Kinerja Proses Filtrasi

Dibandingkan dengan kelompok percobaan sebelumnya yang hasilnya dilaporkan terdahulu (Dermawan dkk, 2018), kelembaban magma yang diperoleh relatif lebih tinggi dan lebih bervariasi. Hal ini diakibatkan oleh skala percobaan yang lebih tinggi (1 L vs 200 mL). Magma merupakan campuran antara kristal yang terbentuk pada proses pendinginan dengan larutan jenuh yang membasahi kristal ini sehingga tidak dapat dipisahkan secara filtrasi. Makin halus ukuran kristal, makin banyak larutan jenuh yang terikut, sehingga kelembaban magma juga meningkat. Makin lembab magma, makin banyak padatan melamin asetat terlarut yang terikut; padatan terlarut ini akan memberi kontribusi pada peningkatan perolehan produk kering setelah proses pengeringan, sehingga teramati adanya korelasi positif antara kelembaban magma dengan perolehan kristal kering seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.



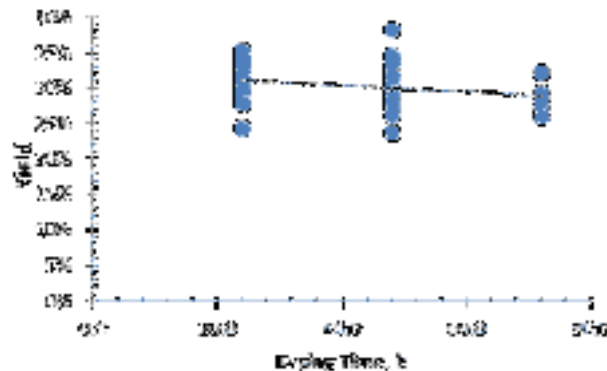
Gambar 3 Korelasi antara Tingkat Kebasahan Filtrat dengan Perolehan Kristal

Patut dicatat bahwa Gambar 2 tidak dapat diekstrapolasikan. Misalnya, kelembaban minimum, yaitu kinerja filtrasi terbaik yang dicapai pada seri percobaan ini adalah 21%; tidak bisa lebih rendah. Kelembaban tertinggi, 54%, diperoleh karena ukuran butiran kristal yang sangat halus sehingga magma menahan banyak cairan. Demikian pula, tidak dapat disimpulkan bahwa cara untuk meningkatkan perolehan adalah dengan meningkatkan kelembaban. Makin lembab magma, makin tinggi beban penguapan pada proses pengeringan.

Pengaruh Waktu Pengeringan

Zanetti & Pizzi (2003) menyatakan tanpa penjelasan lebih lanjut bahwa pada proses pengeringan terjadi 'rearrangement tertentu' disertai dengan penguapan pelarut air dan kelebihan asam asetat. Direkomendasikan agar pengeringan dilakukan pada suhu 75°C selama 72 jam. Kemungkinan *rearrangement* yang dimaksud adalah terikutnya padatan terlarut ke dalam struktur padatan kristal kering bersama-sama dengan kristal yang sudah terbentuk pada proses kristalisasi. Tidak ada keterangan mengenai efek negatif apabila kristal yang diperoleh tidak dikeringkan atau waktu/suhu pengeringan diubah.

Dilihat dari sudut pandang praktis industrial, pengeringan selama 72 jam dipandang tidak efisien, sehingga sangat dikehendaki untuk memperpendek durasi ini. Pengeringan sebetulnya lebih diperlukan dengan alasan agar 1) diperoleh melamin asetat dengan kadar air yang konsisten 2) penambahan garam melamin pada formulasi *glue mix* tidak disertai dengan penurunan *solid content*. Pada studi ini, pengaruh waktu pengeringan tidak dipelajari secara khusus, tetapi dipelajari berdasarkan 51 tempuhan percobaan pada beragam rasio molar yang melibatkan berturut-turut meliputi 25, 20, dan 6 titik percobaan dengan waktu pengeringan 24, 48, dan 72 jam. Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3, nampak adanya kecenderungan sedikit penurunan *yield* yang diduga diakibatkan oleh terdekomposisinya melamin asetat akibat proses pengeringan yang terlalu lama.



Gambar 4 Pengaruh Waktu Pengeringan terhadap Perolehan Kristal Kering

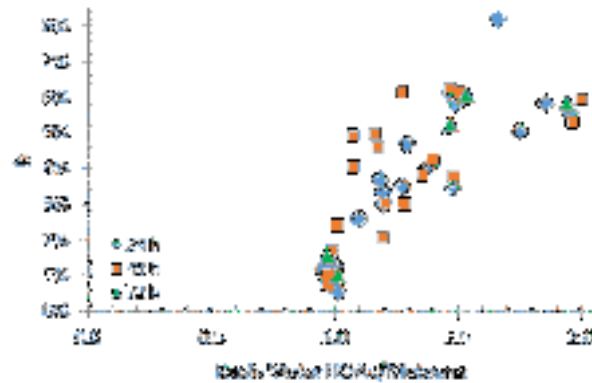
Hasil pengamatan secara fisik pada produk-produk hasil pengeringan menunjukkan bahwa pengurangan waktu pengeringan menjadi hanya 24 jam sudah memberikan kristal atau serbuk yang sama sekali tidak menunjukkan kelembaban, sehingga waktu pengeringan selama 24 jam nampaknya sudah sangat memadai untuk memberikan kristal kering yang diinginkan.

Pengaruh Rasio Molar Asam Asetat/Melamin

Pada $1 < R < 2$ terbentuk campuran melamin monoasetat dengan melamin diasetat monohidrat solvate. Sifat fisik keduanya berbeda, tetapi sukar mendiferensiasikan. Jadi, diambil *overall* sebagai 'melamin asetat' dengan massa molekul relatif yang bervariasi disesuaikan dengan nilai R .

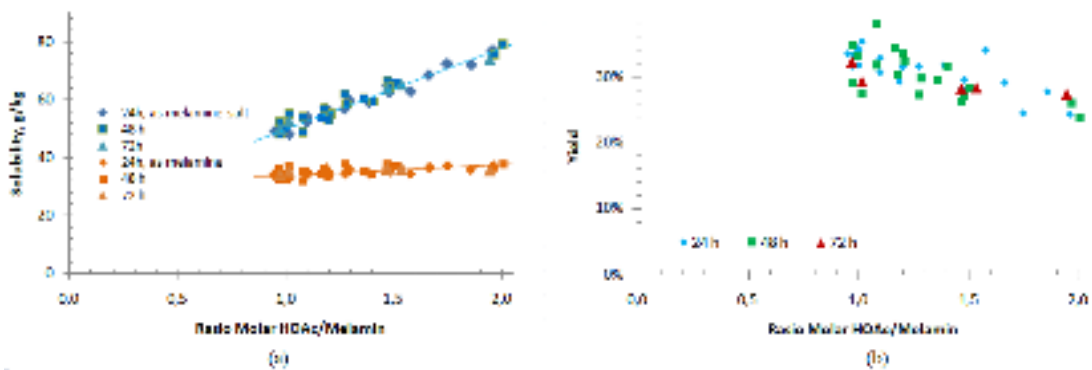
$$Mr(R) = 108,01 + 78,03 \cdot R$$

Melamin asetat merupakan gabungan antara melamin yang hidrofobik dan asam asetat yang sangat hidrofilik. Peningkatan R berarti peningkatan fraksi hidrofilik yang berakibat pada peningkatan hidrofilisitasnya, sehingga juga menaikkan kelembaban kristal hasil filtrasi. Akibatnya, fraksi cairan yang terikut dalam magma juga meningkat (Gambar 4).



Gambar 5 Pengaruh Rasio Molar terhadap Kinerja Filtrasi

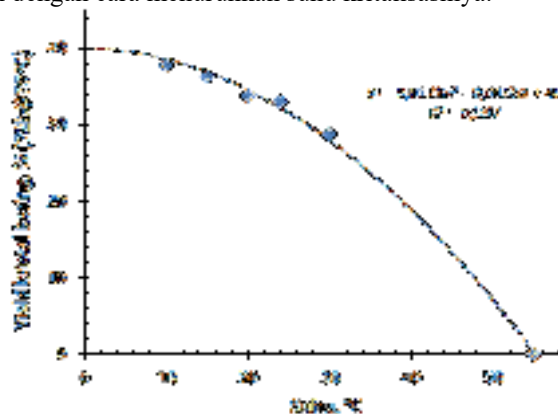
Peningkatan harga R meningkatkan secara signifikan kelarutan melamin asetat S [warna biru pada Gambar 5(a)] karena diasetat lebih larut daripada monoasetat. Kenaikan kelarutan ini mengakibatkan penurunan nilai a dan yield [Gambar 5(b)]. Akan tetapi bila dinyatakan dalam kelarutan sebagai melamin [warna jingga pada Gambar 5(a)], peningkatan ini ternyata tidak signifikan sehingga peningkatan harga R dinilai tidak memberikan banyak keuntungan.



Gambar 6 Pengaruh Rasio Molar terhadap Kelarutan dan Perolehan

Pengaruh Suhu Kristalisasi terhadap Perolehan Padatan Melamin Asetat

Karena kelarutan padatan dalam air merupakan fungsi dari suhu, maka demikian pula halnya dengan nilai a . Makin rendah suhu, makin kecil kelarutan garam dalam air, makin banyak fraksi garam yang memisahkan diri membentuk kristal padat. Dengan demikian, nilai a makin meningkat dengan penurunan suhu. Dengan kata lain, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6, perolehan melamin asetat dapat ditingkatkan dengan cara menurunkan suhu kristalisasinya.



Gambar 7 Pengaruh Suhu Kristalisasi terhadap Perolehan Melamin monoasetat

4. Kesimpulan

Dalam upaya mengkaji potensi aplikasi melamin asetat dalam industri resin formaldehida, telah dilakukan analisis terhadap tahapan-tahapan proses dan serangkaian percobaan pembuatan melamin asetat dengan memvariasikan waktu reaksi, rasio molar asam asetat / melamin antara 1,0 dan 2,0, serta suhu kristalisasi dan waktu pengeringan.

Reaksi pembentukan melamin asetat merupakan reaksi kesetimbangan eksoterm sehingga proses pendinginan diikuti oleh pergeseran reaksi ke arah pembentukan produk. Asam asetat berlebih akan mengarahkan pada pembentukan melamin asetat solvate monohidrat $[\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_7]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^- \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ yang memiliki kelarutan lebih tinggi. Hasil-hasil percobaan menunjukkan bahwa waktu reaksi praktis tidak mempengaruhi perolehan produk kristal melamin asetat. Faktor penentu laju reaksi terletak pada rendahnya kelarutan melamin; reaksi berlangsung seketika setelah melamin terlarut dalam air. Variasi rasio molar asam asetat/melamin memberikan perolehan kristal kering sekitar 25% - 35% dari total massa melamin dan asam asetat umpan; sisanya masih terlarut dalam filtrat. Perolehan cenderung menurun dengan peningkatan rasio molar akibat penguapan eksem asam asetat pada proses pengeringan. Proses pengeringan pada suhu 75°C selama 72 jam yang diklaim akan memberikan kondisi yang baik untuk proses penataulangan produk ternyata disertai dengan dekomposisi sebagian produk menjadi bahan baku awal, sehingga direkomendasikan untuk menurunkan suhu pengeringan dan/atau mempersingkat durasinya.

Notasi

a	fraksi massa dari melamin asetat yang terkristalkan saat produk reaksi dibiarkan mendingin pada suhu ruangan
b	fraksi massa dari air yang terikat bersama kristal padat membentuk kristal basah
P	massa total padatan (melamin + asam asetat murni) yang digunakan pada proses pembuatan melamin asetat, gram
R	rasio mol asam asetat/melamin pada proses pembuatan melamin asetat
S	kelarutan melamin asetat, gram melamin asetat/gram air
S'	kelarutan melamin asetat dinyatakan sebagai gram melamin/gram air

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini dilaksanakan atas kerjasama antara Jurusan Teknik Kimia Itenas dengan PT Dover Chemical sesuai dengan Nota Kesepahaman tanggal 30 Januari 2017 dan dengan dukungan dana Penelitian Unggulan Strategis Itenas sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian No. 248/B.05/ LP2M-Itenas/IV/2018 tanggal 2 April 2018.

Daftar Pustaka

- [1] Dermawan, D., Pertiwi, D.S., Afiff, S. (2018), Pembuatan dan Aplikasi Melamin Asetat sebagai Aditif Resin Urea-Formaldehida untuk Pembuatan Kayu Lapis, *Prosiding Seminar Lignoselulosa 2018*, Pusat Penelitian Biomaterial LIPI, Cibinong.
- [2] Marchewka MK., (2004), 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium Acetate Acetic Acid Solvate Monohydrate. Infrared and Raman Spectra, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25: 466-470.
- [3] Perpetuo GJ & Janczak J., (2002), Melaminium Acetate Acetic Acid Solvate Monohydrate, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, Vol. 58, o112-o114
- [4] Pizzi, A. (2003), Melamine-Formaldehyde Adhesives, Ch.32 of *Chemistry and Technology of Adhesive*, Marcel Dekker.
- [5] Zanetti, M. & Pizzi, A. (2003), Low Addition of Melamine Salts for Improved MUF Adhesive Water Resistance, *Journal of Applied Polymer Science* 88: 287-292, Wiley Periodicals, Inc. doi:10.1002/app. 11687.
- [6] Weinstabl A., Binder WH., Gruber H., Kantner W. (2001), Melamine Salts as Hardeners for Urea Formaldehyde Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, hal. 1654 -1661 John Wiley & Sons, Inc.