

Pembuatan Resin Fenol Formaldehid sebagai Prekursor untuk Preparasi Karbon Berpori

Pengaruh Turunan *Phenol* dan pH terhadap Karakteristik Resin dan Karbon

Mamik Mardyaningsih¹, dan Rochmadi²

¹Politeknik Negeri Kupang, Nusa Tenggara Timur, Kupang NTT

²Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Abstract

Phenol formaldehyde resin can be modified by adding phenol derivatives, such as tertiary butylphenol (TBP), hydroquinone (HQ), and p-amino phenol (AP). This research aimed at studying the effect of phenol derivatives and pH on the resin characteristic and porous carbon.

Polymerization was carried out in a three-neck flask, equipped with a magnetic stirrer, heating jacket and thermometer in a base condition, at 90°C and 1 to 3 hours reaction time. The resin was then cooled and neutralized. The curing process was carried out where resin was added by pTSA and then stirred to reach homogeneous condition. The resin was then heated at 150°C for ± 10 minutes. The carbonization process was conducted by pyrolyzing the phenolic resin at 800°C for 1 hour. The result showed that the optimum condition of phenol formaldehyde reaction was at pH 8. Resin product that had optimum physical properties was PFTBP resin. It had a density of 1.18 g/cm³ and hardness value of 17.2 g/mm². Among the phenolic resin materials produced, the PF carbon showed the highest product quality, indicated by high BET surface area of 836.7 m²/g and high iodine number of 862.3 mg/g.

Keywords: phenol formaldehyde, resin, precursor, porous carbon

Abstrak

Phenol formaldehyde resin dapat dimodifikasi dengan menambahkan reaktan turunan *phenol* yaitu *p-tert-butylphenol*, hidrokinon, dan *p-amino phenol* untuk prekursor karbon berpori. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh turunan *phenol* dan pH terhadap karakteristik resin dan karbon berpori.

Polimerisasi dijalankan dalam labu leher tiga, yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, jaket pemanas, termometer pada suasana basa, suhu 90°C selama 1-3 jam. Hasil resin didinginkan dan dinetralkan. Untuk proses curing, resin ditambah pTSA 5% berat serta diaduk sampai homogen. Resin yang dihasilkan kemudian dipanaskan pada suhu 150°C selama ± 10 menit. Proses karbonisasi dilakukan dengan pirolisis *phenolic resin* pada suhu 800°C selama 1 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum reaksi polimerisasi adalah pada pH 8. Produk resin dengan sifat fisis terbaik dimiliki oleh resin PFTBP yang mempunyai nilai rapat massa sebesar 1,18 g/cm³ dan nilai kekerasan sebesar 17,2 g/mm². Karbon hasil pirolisis resin PF mempunyai *surface area* internal BET tinggi yaitu 836,7 m²/g dan bilangan iodin tinggi sebesar 862,3 mg/g.

Kata kunci: *Phenol* formaldehyde, resin, prekursor, karbon berpori.

Pendahuluan

Resin berbasis *phenol* telah lama digunakan secara komersial, karena mempunyai banyak keunggulan antara lain tahan terhadap suhu dan bahan kimia, stabil, mudah diwarnai serta mudah dibentuk dan dicetak. Produk yang dihasilkan dari resin ini mempunyai sifat lebih keras, tidak mudah terbakar, dan daya serap air yang lebih rendah (Rosarica, 2003). Pembuatan *resin phenol formaldehyde* mengarah pada pengembangan material yang memiliki sifat tahan terhadap asam, basa, tidak larut dan tidak dapat meleleh (Bajja dkk., 2007). Reaksi polimerisasi antara *phenol*

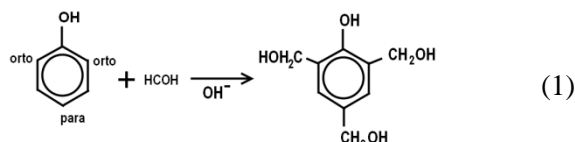
dan *formaldehyde* membentuk rantai *crosslinking* yang membentuk jaringan tiga dimensi (Hesse, 1991). Pembuatan *resin phenolic* menggunakan pereaksi para alkil *phenol* dan dimetil *phenol* diteliti oleh Lenghaus, dkk. (2001). Poljansek dan Krajnc (2005) membuat *resin phenolic* menggunakan katalisator NaOH. Ibrahim, dkk (2007) melakukan modifikasi terhadap resin *phenol formaldehyde* dengan penambahan lignin. Novakov, dkk (2006) membuat resin *phenol formaldehyde* dengan pelarut hexamethylene-tetramine. Sedangkan Chang dan Stella (1996) menggunakan *polyvinylidene chloride* sebagai bahan untuk membuat karbon berpori.

Karbon berpori adalah tipe karbon yang mempunyai *surface area* internal yang tinggi

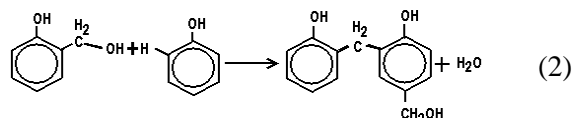
* Alamat korespondensi: email: rochmadi@chemeng.ugm.ac.id

yang dapat digunakan sebagai material penjerap, medium penyimpan gas, ayakan molekuler dan penyangga katalisator (Chang dan Stella, 1996). Karbon berpori banyak digunakan untuk membran dan proses katalitik (Mieville dan Robinson, 2003). Pembuatan karbon berpori mengarah pada pengembangan material yang mempunyai *surface area* internal besar dan distribusi ukuran pori yang relatif seragam (Zhang, dkk 2006). Pembuatan karbon berpori dari turunan *phenol* dapat menghasilkan struktur molekul resin yang lebih teratur, sehingga terbentuk karbon dengan ukuran pori seragam (Lenghaus, dkk. 2001). Pemakaian turunan *phenol* diharapkan mampu mensubstitusi gugus *phenol* guna mengurangi penggunaan sumber daya alam tak terbarukan (Linggawati, dkk. 2008).

Resin *phenol formaldehid* (PF) merupakan hasil reaksi dua langkah, yaitu reaksi adisi dan reaksi kondensasi. Reaksi adisi terjadi sebagai berikut:



Pada kondisi basa reaksi adisi makin cepat dengan kenaikan pH (Pizzi, 1983). Reaksi kondensasi merupakan kelanjutan dari reaksi adisi, yaitu:



Reaksi kondensasi ini dipengaruhi oleh tingkat keasaman larutan. Pada kondisi asam, kecepatan reaksi sebanding dengan konsentrasi ion hidrogen, tetapi pada kondisi basa, reaksi kondensasi berjalan lambat.

Metode Penelitian

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan yaitu *phenol* (96%), *formaldehid* (37%), *p*-tert-butylphenol, hidroquinon, *p*-amino *phenol*, KOH, HCl dan *pTSA* serta gas N_2 .

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian terdiri dari satu unit rangkaian alat untuk polimerisasi yang berupa labu leher tiga, *magnetic stirrer*, termometer, pendingin balik, jaket pemanas, satu unit alat dehidrasi resin yang

digunakan untuk mengurangi kandungan air, dan satu unit alat pirolisis yang terdiri dari reaktor pirolisis, preheater, manometer, dan tabung gas N_2 .

Cara penelitian

Resin *phenol formaldehid* dibuat dengan perbandingan mol *phenol* : senyawa turunan *phenol* : *formaldehid* = 0,8 : 0,2 : 2,8. Reaksi dalam labu leher tiga berlangsung pada suhu 90°C . Larutan KOH 2% digunakan untuk mengatur pH larutan menjadi sekitar 8. Reaksi dijalankan selama 75 menit. Hasil larutan *phenol formaldehid* harus dengan cepat mendapat perlakuan proses *curing*. Larutan *phenol formaldehid* hasil polimerisasi dinetralkan menggunakan HCl, kemudian didistilasi vakum untuk menghilangkan air yang terbentuk. Larutan *phenol formaldehid* yang telah dinetralkan dimasukkan ke dalam labu distilasi. Pemanas diatur pada suhu 60°C dan pompa vakum dinyalakan. Distilasi dihentikan ketika larutan *phenol formaldehid* sudah terlihat kental dan berwarna agak kekuningan. Setelah dingin larutan *phenol formaldehid* dicampur dengan *p-toluene sulfonic acid* (*pTSA*) sebanyak 5 %. Campuran dipanaskan pada suhu $\pm 150^\circ\text{C}$ selama ± 10 menit, sehingga terbentuk padatan yang keras.

Padatan resin yang sudah terbentuk dipirolisis pada suhu 800°C untuk membentuk karbon berpori. Untuk mencegah terjadinya *burn off* oleh oksigen maka ke dalam reaktor dialiri oleh gas N_2 selama proses pirolisis.

Hasil dan Pembahasan

Resin yang dibuat adalah jenis resol. Penambahan turunan *phenol* tersebut akan mempengaruhi struktur dari resin. Sebagai pembanding, dilakukan pembuatan resin *phenol formaldehid* tanpa penambahan turunan *phenol*.

Rapat massa dan kekerasan resin menunjukkan keteraturan dan kerapatan struktur molekul pada resin. Kerapatan resin dilihat dari posisi ikatan rantai pada struktur molekul dan ukuran gugus. Tabel 1 menunjukkan hasil analisis resin. Semakin besar ukuran gugus pada struktur jaring *phenol formaldehid*, maka rapat massa resin semakin kecil. Ukuran gugus yang semakin besar menyebabkan jarak antar molekul *phenol* semakin renggang. Kekerasan tertinggi ditunjukkan oleh resin PFTBP dan PFAP yaitu sebesar $17,20 \text{ g/mm}^2$ dan $17,55 \text{ g/mm}^2$. Sedangkan yang terendah resin PFHQ yaitu

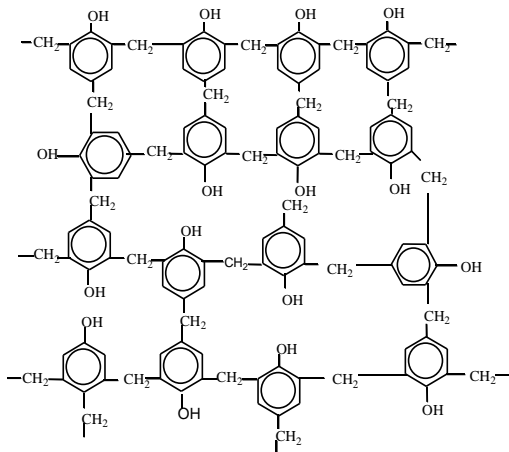
14,36 g/mm². Nilai kekerasan resin sangat dipengaruhi oleh proses pembentukannya. Pada pemanasan resin dengan suhu terlalu tinggi menyebabkan air terperangkap membentuk rongga-rongga. Proses dehidrasi resin yang kurang sempurna sangat mempengaruhi sifat resin yang terbentuk.

Tabel 1. Analisis hasil karbon yang terbentuk

Jenis resin	Ukuran gugus, (Å)	Rapat masa, g/cc	Kekerasan
PF	0,00	1,18	14,57
PFHQ	0,48	1,13	14,36
PFAP	1,008	1,08	17,55
PFTBP	4,84	1,18	17,20

PF = phenol formaldehyde
 PFHQ = phenol formaldehyde hidroquinon
 PFAP = phenol formaldehyde amino phenol
 PFTBP = phenol formaldehyde tersier butyl phenol

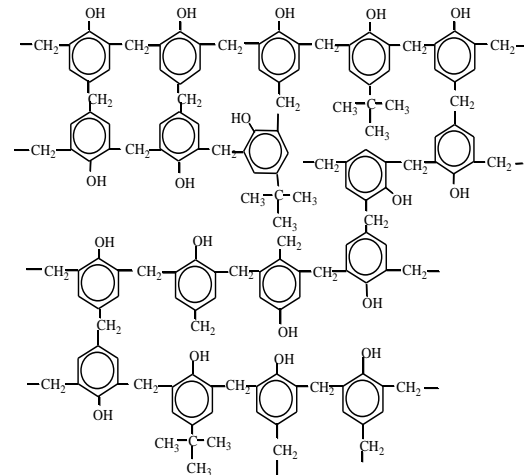
Resin PF mempunyai struktur jaring yang sangat rapat, disebabkan pada posisi orto-orto dan para semua membentuk ikatan rantai (jembatan *methylene*) sebagai penghubung antar molekul *phenol*. Pada struktur jaring resin PF mempunyai ukuran gugus *methylene* yang sama, sehingga membentuk ikatan rantai yang saling *crosslink*. Struktur jaring resin PF dapat dilihat pada Gambar 1.



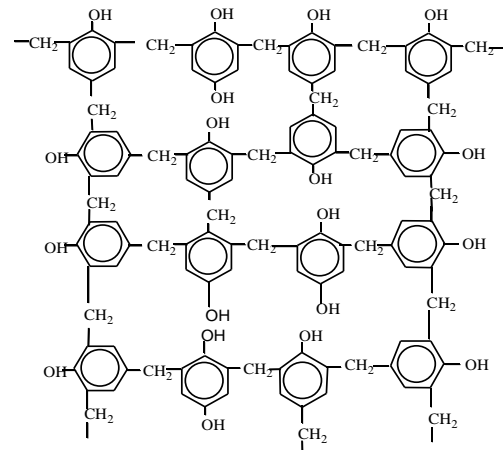
Gambar 1. Struktur jaring resin PF

Resin PFTBP mempunyai rapat massa yang besarnya sama dengan resin PF. Resin PFTBP mempunyai gugus C₄H₉ pada molekul *tertiary butylphenol* yang mensubstitusi pada posisi para. Ikatan rantai antar monomer hanya terjadi pada orto-orto. Gugus C₄H₉ pada molekul *tertiary butylphenol* bukan merupakan rantai panjang sehingga tidak memerlukan ruang yang besar untuk membentuk struktur jaring, seperti terlihat pada Gambar 2.

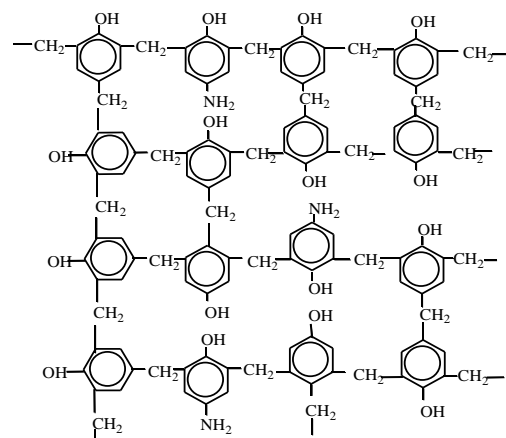
Pada resin PFHQ dan PFAP gugus OH dan gugus amina (-NH₂) menempati posisi para, sehingga ikatan rantai yang terjadi hanya pada orto-orto. Kedua resin ini mempunyai ukuran gugus yang relatif kecil, sehingga struktur jaring yang terbentuk mempunyai keteraturan dan rapat. Struktur jaring resin PFHQ dan PFAP dapat dilihat pada Gambar 3 dan Gambar 4.



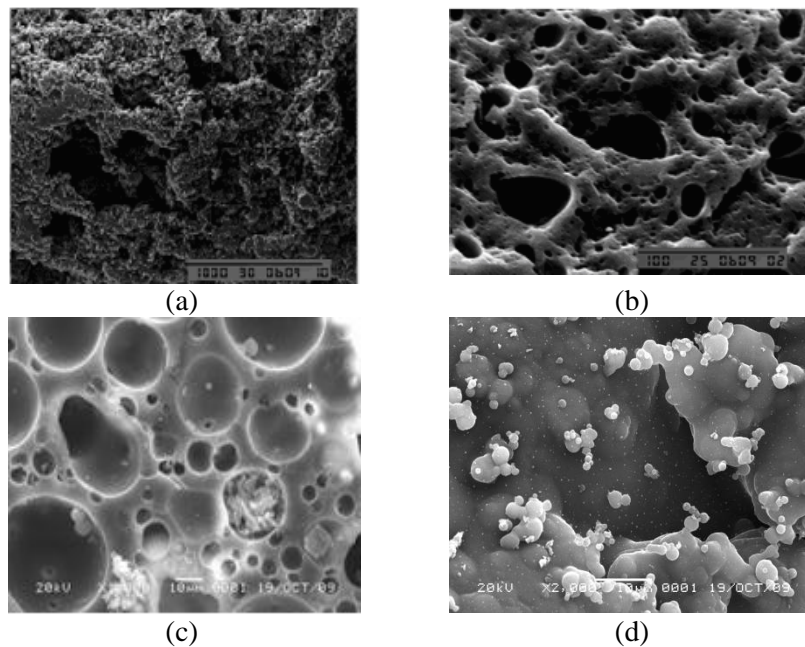
Gambar 2. Struktur jaring resin PFTBP



Gambar 3. Struktur jaring resin PFHQ



Gambar 4. Struktur jaring resin PFAP



Gambar 5. Hasil foto SEM karbon hasil pirolisis *phenolic resin* (a) karbon PF, (b) karbon PFTBP, (c) karbon PFHQ dan (d) karbon PFAP

Hasil analisis bilangan iodin dari karbon hasil pirolisis resin disajikan pada Tabel 2. Semakin tinggi rapat massa resin, semakin besar bilangan iodin. Hal ini mengindikasikan hubungan keteraturan struktur molekul jaring suatu resin dengan rapat massa, pori yang teratur dan seragam. Ukuran gugus pada struktur molekul jaring resin juga akan mempengaruhi pori karbon yang dihasilkan.

Tabel 2. Data analisis *surface area* karbon hasil pirolisis *phenolic resin* (Suhu pirolisis = 800°C; Waktu pirolisis = 1 jam)

Jenis Karbon	Rapat massa g/cm ³	Bilangan iodin (mg/g)	Surface area (m ² /g)
Karbon PF	1,18	862,32	836,7
Karbon PFTBP	1,18	794,16	702,7
Karbon PFHQ	1,13	651,70	631,4
Karbon PFAP	1,08	575,88	456,0

Karbon PF mempunyai bilangan iodin paling tinggi, karena ukuran gugus *methylene* (-CH₂-) pada posisi orto-orto maupun para memiliki ukuran yang sama, sehingga struktur resin teratur dan memiliki rapat massa yang tinggi karena semua jembatan *methylene* pada posisi orto-orto maupun para dan saling silang (*crosslink*). Karbon PFHQ, PFAP dan PFTBP mempunyai bilangan iodin yang tinggi. Ketiga karbon merupakan hasil pirolisis dari resin yang mempunyai struktur jaring dengan letak gugus pada posisi para, sehingga struktur jaringnya mempunyai keteraturan dan kerapatan yang

tinggi. Pori yang terbentuk sangat seragam, sehingga mampu menyerap iodin dalam jumlah banyak.

Dari Tabel 2 nampak ada kesesuaian antara rapat massa, bilangan iodin dan *surface area*. Karbon dengan kemampuan menyerap iodin tinggi memiliki *surface area* yang besar dan memiliki struktur *micropore* dan *mesopore* yang besar. Fenomena ini dijumpai pada pembuatan dan karakterisasi karbon aktif dari sekam padi (Suzuki, 2007). Keteraturan struktur jaring pada resin dikarenakan oleh posisi gugus pada senyawa turunan *phenol* yang mensubstitusi molekul *phenol* pada struktur *phenol formaldehyde*. Posisi dan besar kecilnya ukuran gugus pada senyawa turunan *phenol* sangat mempengaruhi struktur jaring resin. Struktur permukaan karbon dari resin yang berbeda dapat dilihat dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Hasil pencitraan yang menggambarkan morfologi struktur permukaan karbon disajikan pada Gambar 5.

Morfologi struktur permukaan karbon PF, PFTBP, PFHQ dan PFAP yang ditunjukkan dengan perbesaran antara 500-5000 kali mengindikasikan adanya perbedaan struktur pada permukaan karbon tersebut. Terjadi keterkaitan antara penambahan senyawa turunan *phenol* dengan morfologi struktur permukaan pada karbon yang dihasilkan. Gambar (5a) dan (5b) untuk morfologi struktur permukaan karbon PF dan PFTBP menunjukkan hasil yang berbeda dan lebih *porous* jika dibandingkan dengan Gambar

(5c) dan (5d) masing-masing untuk karbon PFHQ dan PFAP.

Pengaruh pH

Reaksi polimerisasi *phenol formaldehyde* pada kondisi basa divariasikan pada nilai pH 8, 10 dan 12. Rapat massa dan kekerasan semakin rendah dengan semakin tinggi pH. Resin PF dan PFTBP menunjukkan rapat massa yang sama yaitu pada pH 8 sebesar $1,18 \text{ g/cm}^3$, tetapi mempunyai kekerasan yang berbeda yaitu resin PF dan PFTBP mempunyai kekerasan berturut-turut $14,57 \text{ g/mm}^2$ dan $17,20 \text{ g/mm}^2$. Akan tetapi, rapat massa tidak berbanding lurus dengan kekerasan. Selama pengamatan, mulai waktu persiapan sampai proses reaksi sangat berpengaruh terhadap padatan resin yang terbentuk. Reaksi terlalu cepat menyebabkan air yang terperangkap semakin banyak, sehingga terjadi rongga-rongga pada padatan resin yang mempengaruhi kekerasan resin tersebut.

Karbon yang terbentuk mempunyai bilangan iodin semakin menurun dengan naiknya pH. Hal ini disebabkan reaksi adisi berjalan semakin cepat dan pembentukan *methylolphenol* semakin banyak, namun kecepatan reaksi kondensasi semakin lambat. Kondisi ini mengakibatkan ikatan rantai yang terbentuk bercabang (*network*) serta tidak terjadi struktur jaring (*crosslink*), sehingga resin belum membentuk polimer yang keras dan tidak terbentuk pori.

Perbandingan Hasil dengan Penelitian Lain

Hasil penelitian Yudhi (2008) menunjukkan bilangan iodin karbon tempurung kelapa sebesar $565,30 \text{ mg/g}$, sedangkan karbon akar *Vetiver* mempunyai bilangan iodin $690\text{-}860 \text{ mg/g}$ dan karbon biji bunga flamboyan bilangan iodinnya $560\text{-}628 \text{ mg/g}$ (Gaspard, 2009). Karbon aktif kulit singkong memberikan bilangan iodin $606,59 \text{ mg/g}$ (Suherman, dkk. 2009). Lenghaus, dkk., (2001) memodifikasi beberapa jenis *phenol*. Pada perbandingan mol 1 : 1,2 *phenol formaldehyde* dengan suhu pirolisis 1000°C dihasilkan karbon yang memiliki *surface area* $53 \text{ m}^2/\text{g}$, pada perbandingan mol 1 : 1,8 memiliki *surface area* $107 \text{ m}^2/\text{g}$. Jenis *phenol* lain yang digunakan adalah 3,5 dimetil *phenol*, 4-isopropil *phenol*, 4-isopropil-2,6 dihidroksimetil *phenol*. Karbon hasil pirolisis resin tersebut memiliki *surface area* masing-masing $635 \text{ m}^2/\text{g}$, $636 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Hasil ini tidak jauh berbeda dengan hasil penelitian ini yaitu karbon PF, PFTBP dan PFHQ masing-masing $836,7 \text{ m}^2/\text{g}$, $702,7 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $631,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Zhang, dkk (2006)

menunjukkan bahwa dengan penambahan *polyethylene glycol* disertai aktivasi steam, *surface area* yang dihasilkan $1027 \text{ m}^2/\text{g}$. Hayashi (2000) menggunakan resin *lignin phenol formaldehyde* (LPF) dengan suhu pirolisis 800°C dan bahan aktivasi K_2CO_3 diperoleh *surface area* $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. *Surface area* pada penelitian ini jauh lebih kecil dibandingkan dengan penelitian di atas karena pembuatan karbon dengan bahan baku *phenolic resin* dilakukan tanpa aktivasi.

Kesimpulan

Penambahan senyawa turunan *phenol* sebagai reaktan pada reaksi polimerisasi *phenol formaldehyde* menghasilkan resin yang mempunyai sifat fisik berbeda antara lain rapat massa dan kekerasan. Karbon hasil pirolisis resin juga mempunyai perbedaan baik *surface area* maupun morfologi struktur permukaan. Semakin tinggi pH, rapat massa dan kekerasan resin semakin rendah. Bilangan iodin karbon hasil pirolisis resin semakin rendah seiring naiknya pH. Sebaiknya reaksi adisi dilakukan pada pH dibawah 10. Karbon yang dihasilkan dari pirolisis resin yang mempunyai bilangan iodin tinggi dan sesuai standar Nasional untuk karbon sebagai adsorben adalah karbon PF dan PFTBP. Karbon tersebut mempunyai *surface area* tinggi yaitu karbon PF sebesar $836,7 \text{ m}^2/\text{g}$ dan karbon PFTBP sebesar $702,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Daftar Pustaka

- Bajia, S. C., Swarnkar, P., dan Kumar, S., 2007. Microwave Assisted Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resol, E-Journal of Chemistry, vol. 4, Departement of Pure and Applied Chemistry, Maharshi Dayanand Saraswati University, Ajmer-305009, hal. 458-460.
- Chang, C. H. dan Stella, A., 1996. Carbon Molecular Sieves Derived From Polymers for Natural Gas Storage, Allied Signal Inc. Des Plaines, IL 60017.
- Gaspard, S., 2009. Preparation of Activated Carbon from Vetiver Roots and Flamboyant Seeds, Covachim, EA 925, Universite des Antilles at de la Guyane.
- Hayashi, J., 2000. Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation, Department of Chemical Engineering, Kansai University, Yamate-cho, Suita, Osaka, Japan.
- Hesse, W., 1991. Phenolic Resin dalam Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, New York, hal: 175-181.
- Ibrahim, M. M. N., Ghani, A. Md. dan Nen, N., 2007. Formulation Of Lignin Phenol Formaldehyde Resins As A Wood Adhesive, The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 11, School of

- Chemical Sciences, University Sains Malaysia, 11800 Minden, Pulau Pinang, Malaysia, hal: 213-218.
- Lenghaus, K., Qiao G. G., Solomo D. H., Gomes C., dan Reinoso F. S., 2001. Controlling Carbon Microporosity: The Structure of Carbons Obtained from Different Phenolic Resin Precursors, Polymer Science Group, Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, Parkville, Victoria 3010, Australia Departamento de Quimica Inorganica, Universidad de Alicante, Alicante, Spain, hal. 743-749.
- Linggawati, A., Muhdarina, Erman, Azman, dan Midiarty, 2008. Pemanfaatan Tanin Limbah Kayu Industri Kayu Lapis Untuk Modifikasi Resin Phenol Formaldehyde, Jurnal Natur Nasional, Riau. hal. 84-95.
- Mieville, R. L. dan Robinson, K. K., 2003. Carbon Company, 105 N. 11th Avenue, Sulte 123, St. Charles, II 60174.
- Novakov, P., Iliev, I., Yordanova, H., dan Petrenko, P., 2006. Reaction of Phenol-Formaldehyde Novolac Resin and Hexamethylenetetramine in OH- Containing Solvents as Medium, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 41, 8 Kl. Ohridski, 1756 Sofia, Bulgaria, hal. 29-34.
- Pizzi, A., 1983. Wood Adhesive Chemistry and Technology, New York: Marcell Dekker, hal. 2157-2160.
- Poljansek, I. dan Krajnc, M., 2005. Characterization of Phenol-formaldehyde Prepolymer Resins by in Line FT-IR Spectroscopy, Scientific Paper, Ljubljana, Slovenia.
- Rosarica, B., 2003. Pembuatan Resin Phenol-Formaldehyde : Pengaruh Penambahan Hexamine, Laporan Penelitian, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Suherman, Ikawati dan Melati, 2009. Pembuatan Karbon Aktif Dari Limbah Kulit Singkong, Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia, Bandung.
- Suzuki, R. M., 2007. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Rice Bran, Departemen of Chemistry, Universidade Estadual de Maringo, Brazil.
- Yudhi, N., 2008. Penentuan Daya Serap Arang Aktif Teknis Terhadap Iodin Secara Potensiometri, Potentiometric.blogspot.com, hal. 1-5
- Zhang, X., Hu, H., Zhu, Y. dan Zhu, S., 2006. Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Phenol Formaldehyde Novolac Resin Blended with Polyethylene glycol, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, 59 Hudong Road, Maanshan 243002, PR China, hal. 88-90.