

## OPTIMASI FORMULA PEREKAT TANIN FENOL FORMALDEHIDA DENGAN METODE XRD DAN DTA

*(Formulation Optimization on Tannin Phenol Formaldehyde Adhesive  
by XRD and DTA methods)*

Adi Santoso<sup>1</sup>, Latifah<sup>2</sup> & Heny Hindriani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Puslitbang Hasil Hutan, Bogor

<sup>2</sup> PT. Monforti Nusantara, Bogor

<sup>3</sup> Dinas Lingkungan Hidup, Serang

E-mail: [asanto10@yahoo.com](mailto:asanto10@yahoo.com)

### ABSTRAK

Tanin merupakan salah satu jenis senyawa polifenol yang dapat diperoleh dari ekstrak kulit kayu mangium (*Acacia mangium*). Senyawa ini dapat dikopolimerisasi dengan fenol dan formaldehida dalam kondisi basa membentuk tanin fenol formaldehida (TFF) untuk aplikasi perekat kayu. Penelitian ini bertujuan mengidentifikasi formula optimum dari perekat TFF dengan metode difraksi sinar-X (XRD) dan *differential thermal analysis* (DTA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa formula optimum TFF sebagai perekat kayu dapat diidentifikasi dengan metode XRD dan DTA. Formula optimum perekat TFF adalah yang dibuat dengan nisbah bobot tanin : fenol : formaldehida = 1 : 0,5 : 27.

**Kata kunci:** DTA, formulasi, perekat, TFF, XRD.

### ABSTRACT

*Tannin is the natural polyphenol compound and exists from mangium (Acacia mangium). Tannin can be used as wood adhesives material by copolymerization of tannin, phenol, and formaldehyde forming tannin phenol formaldehyde (TPF). The aims of the research were to find out the optimum formula of TPF as wood adhesive by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) methods. Result of the research showed that optimum formula of TPF as wood adhesive can identified by XRD and DTA methods. The optimum composition of TPF adhesive in weight ratio were tannin : phenol : formaldehyde = 100 : 15 : 27.*

**Keywords:** DTA, formulation, adhesive, TPF, XRD.

## 1. PENDAHULUAN

Tanin merupakan salah satu bahan kimia yang berasal dari bagian tanaman, terutama yang paling banyak pada bagian kulit pohonnya. Selama ini tanin banyak digunakan sebagai penyamak (*tanning*), bahan pewarna, pengawet, obat tradisional, dan bahan perekat (Achmadi dan Choong, 1992). Menurut Bate-Smith dan Haslam dalam Hagerman (2002), tanin adalah senyawa fenolik kompleks yang memiliki bobot molekul antara 500-3000, kristalnya berbentuk amorf, dapat larut dalam air dengan membentuk cairan berwarna, dan akan membentuk endapan bila direaksikan dengan besi atau logam-logam lain, dengan protein dapat membentuk suatu zat yang tak larut, namun dapat diendapkan dengan albumin, gelatin dan alkaloid tertentu. Tanin dapat diperoleh dengan cara mengekstraksi kayu, buah (biji), daun, akar dan kulit tumbuhan tertentu. Ekstrak tanin merupakan campuran senyawa polifenol yang sangat kompleks dan biasanya bergabung dengan karbohidrat.

Cairan ekstrak tanin pada kondisi pH reaksi  $> 7$  (basa) dapat bereaksi dengan formaldehida membentuk tanin formaldehida (TF) (Hindriani *et al.*, 2005), Hendrik *et al.*, 2016). Bahan baku yang sama ternyata dapat pula dibentuk kopolimer dengan resorsinol sehingga terbentuk resin tanin resorsinol formaldehida (TRF) yang dapat digunakan sebagai perekat kayu (Santoso *et al.*, 2012), Zhou *et al.* (2015), Djadjat dan Santoso (2017), Rachmawati (2017).

Tulisan ini mengemukakan identifikasi formula perekat tanin fenol formaldehida (TFF) untuk perekat kayu. Karakterisasi formula optimum masing-masing dipelajari dengan pendekatan derajat kristalinitas dan sifat thermalnya dengan menggunakan alat difraksi sinar-X dan *differential thermal analysis*. Karakteristik TFF sebagai perekat dibandingkan dengan perekat komersial fenol formaldehida.

## 2. BAHAN DAN METODE

### **Bahan dan Alat**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanin, formaldehida, fenol, NaOH, dan bahan kimia lainnya. Alat yang diperlukan dalam percobaan ini antara lain seperangkat alat gelas (labu erlenmeyer, gelas kimia (100, 500) mL, gelas ukur

(10, 25, 500) mL, cawan petri), batang pengaduk, pipet tetes, penangas air, alat kempa, difraksi sinar-X *Rigaku Geigerflex*, dan *differential thermal analysis* (DTA) *Shimadzu DT-30*.

## Sintesis dan karakterisasi perekat tanin fenol formaldehida

### a. Pembuatan Kopolimer TPF

Ekstrak cair tanin dicampur dengan NaOH 50% dalam gelas piala, diaduk pada suhu ruangan sampai homogen. Larutan tersebut kemudian dibubuhi dengan fenol sedikit demi sedikit kemudian diaduk sampai homogen, lalu dikondisikan dengan menambahkan lagi NaOH 50% sampai pH mencapai 11. Kemudian ditambahkan larutan formaldehida 37% sambil diaduk lagi sampai pH larutan mencapai pH 11. Reaksi ini dilakukan pada suhu 80 °C. Komposisi kopolimer yang dibuat tercantum pada tabel berikut:

**Tabel 1. Komposisi kopolimer Tanin Fenol Formaldehida (TFF)**

Kode	Tanin (gram)	Fenol (gram)	Formaldehida (gram)
<b>TFF 0</b>	100	0	27
<b>TFF 02</b>	100	6	27
<b>TFF 05</b>	100	15	27
<b>TFF 07</b>	100	21	27
<b>TFF 09</b>	100	27	27

Catatan: penetapan bobot ekstrak tanin ini mengacu Santoso (2002).

### b. Karakterisasi Kopolimer Tanin Fenol Formaldehida

Penentuan formula optimum reaksi kondensasi antara tanin, fenol dan formaldehida dipelajari dengan mengacu kepada penelitian Santoso *et al.* (2004), Djadjat dan Santoso (2017), yaitu menggunakan metoda difraksi sinar-X (XRD) dan *differential thermal analysis* (DTA).

Dalam metode DTA, sejumlah contoh dimasukkan ke dalam suatu wadah aluminium. Selanjutnya ditempatkan sedemikian rupa pada alat. Kemudian alat dinyalakan sampai mencapai suhu ketika contoh pertamakali meleleh. Nilai transisi pelelehan akan tertera secara digital. Dalam metode difraksi sinar-X, sejumlah contoh

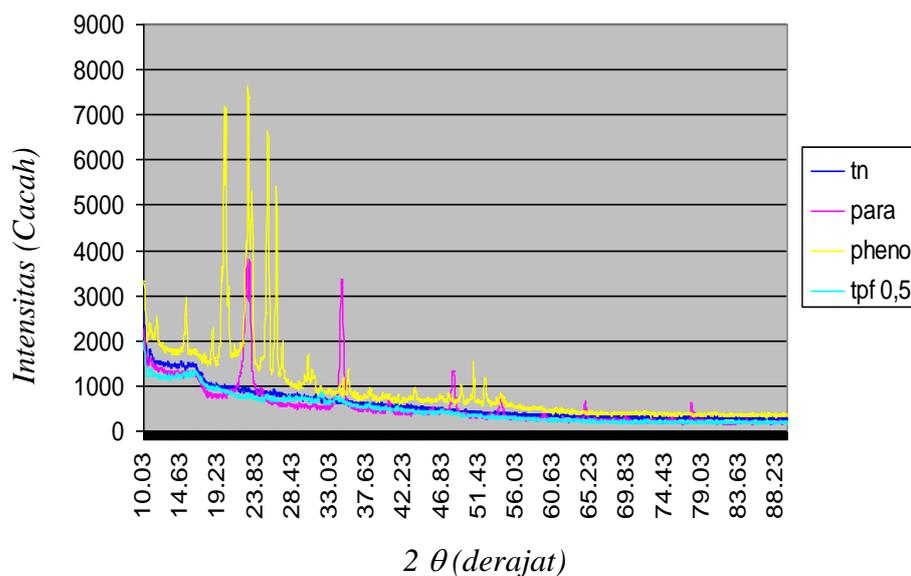
ditempatkan dalam wadah yang tersedia dalam alat difraksi, kurva hasil identifikasi selanjutnya diperoleh dalam bentuk difraktogram.

Penelitian ini menggunakan rancangan acak lengkap (RAL) dengan ulangan sebanyak 3 kali. Untuk melihat pengaruh faktor perlakuan berupa formula terhadap variabel yang diukur (derajat kristalinitas dan suhu transisi pelelehan), maka dilakukan analisis keragaman dari data hasil pengamatan, menggunakan uji F, pada tingkat kepercayaan 95% atau 99% dengan membandingkan F-tabel dan F hitung. Bila F hitung > F tabel, berarti pengaruh perlakuan terhadap setiap respon yang diuji memberikan pengaruh nyata, maka selanjutnya dilakukan uji beda, yaitu dengan cara Duncan (Sudjana 2006). Kualitas perekat tanin fenol formaldehida dengan formula yang optimum dibandingkan dengan perekat komersial fenol formaldehida.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Penentuan formula optimum kopolimer tanin fenol formaldehida

Hasil pengamatan karakterisasi kopolimer TFF dalam berbagai formula dengan menggunakan difraksi sinar-X yang dilakukan pada reaktan-reaktan penyusun kopolimer TFF, yang terdiri atas tanin, fenol, paraformaldehida dan perekat Fenol Formaldehida dapat dilihat pada Gambar 1 berikut ini:

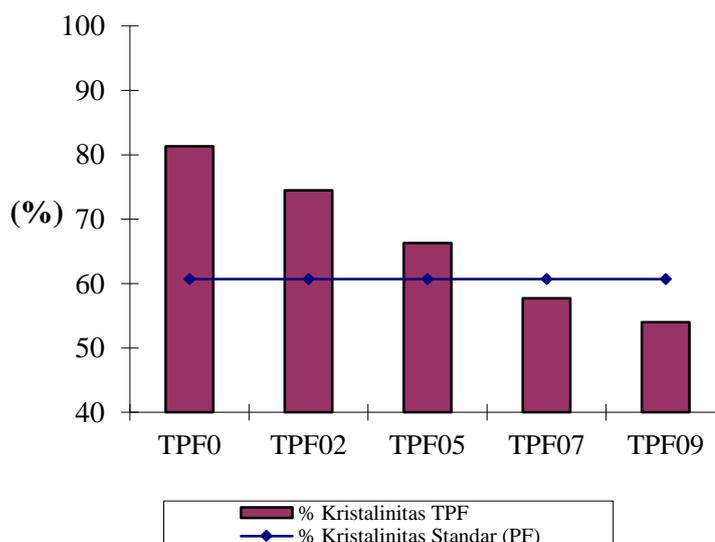


**Gambar 1. Derajat kristalinitas kopolimer TFF dan komponen kimia penyusunnya**

Pada Gambar 1 nampak bahwa letak sudut puncak fenol di daerah  $2\theta$  sekitar  $10,06^\circ - 26,44^\circ$ , dan paraformaldehida di daerah  $2\theta$  sekitar  $22,67^\circ - 34,55^\circ$  yang masing-masing mencirikan bentuk kristalin dari kedua reaktan itu, sementara tanin hanya menunjukkan satu puncak di daerah  $10,71^\circ$ , yang mengindikasikan bahwa tanin lebih didominasi oleh struktur amorf dibandingkan dengan fenol dan paraformaldehida.

Munculnya pita-pita puncak di daerah  $2\theta$  sekitar  $10,44^\circ$  dan  $10,88^\circ$  pada diagram pita kopolimer TFF mengindikasikan terjadinya reaksi kimia antara paraformaldehida (yang semula muncul di daerah  $2\theta$  sekitar  $22,67^\circ - 34,55^\circ$  dengan derajat kekristalan 69,18%), dan fenol (yang semula muncul di daerah  $2\theta$  sekitar  $10,06^\circ - 26,44^\circ$  dengan derajat kekristalan 84,87%) dengan tanin (derajat kekristalan 42,89%). Pita-pita puncak tersebut juga mencirikan bahwa kopolimer TFF memiliki bentuk kristalin parsial dengan derajat kekristalan 66,31% dan jarak ikatan yang beraturan, pada daerah  $2\theta$  sekitar  $10,44^\circ$  dan  $10,88^\circ$ .

Identifikasi derajat kekristalan lebih lanjut terhadap berbagai formula TFF disajikan pada Gambar 2, yang memperlihatkan bahwa derajat kristalinitas semakin turun dengan semakin bertambahnya konsentrasi fenol dalam komposisi kopolimer. Hal ini mengindikasikan bahwa fenol yang ditambahkan bereaksi dalam kopolimerisasi.



**Gambar 2. Histogram kristalinitas kopolimer TFF**

Derajat kekristalan kopolimer TFF yang tertinggi terjadi pada formula TFF (100:0:27) gram sebagai kontrol, yaitu 81,30%, sedangkan yang terendah pada formula TFF (100:27:27) gram sebesar 53,98%. Untuk mengetahui pengaruh formula terhadap derajat kristalinitas kopolimer TFF, maka dilakukan analisis ragam (Tabel 1), yang hasilnya menunjukkan bahwa perlakuan formula sangat berpengaruh nyata terhadap derajat kristalinitas kopolimer TFF.

**Tabel 2. Analisis ragam derajat kristalinitas kopolimer TFF**

Sumber keragaman	db	Jumlah kuadrat	Kuadrat tengah	F <sub>hitung</sub>	F <sub>tabel</sub>	
					0,05	0,01
Formula	4	1.549,04	387,26	99.999,99 **	3,48	5,99
Galat	10	0,00126	0,000			
Total	14	1.549,04				

Keterangan: \* \* = berpengaruh sangat nyata

Hal ini diperkuat lagi dengan perhitungan uji beda (Tabel 3). Berdasarkan tabel tersebut terlihat bahwa derajat kekristalan masing-masing formula dari kopolimer TFF satu dengan yang lain berbeda nyata.

**Tabel 3. Uji beda kristalinitas kopolimer TFF pada berbagai formula**

Perlakuan	Nilai rata-rata yang dibandingkan (%)				
	TFF0	TFF01	TFF05	TFF07	TFF09
Formula	81.31	74.47	66.31	57,72	53.98

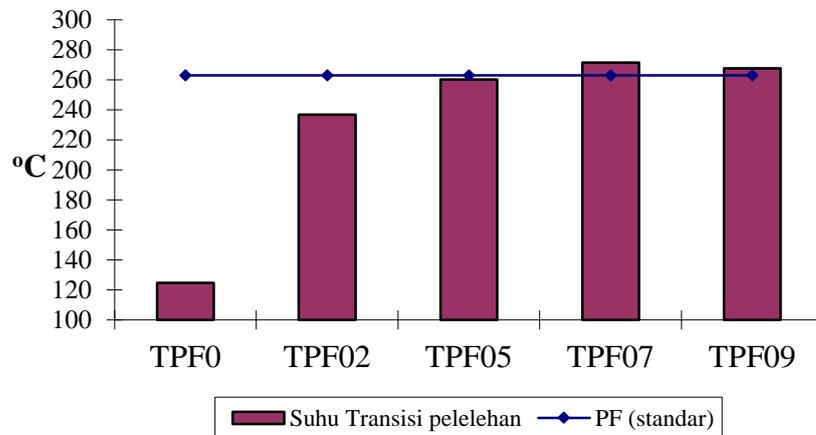
Cowd (1991) mengemukakan bahwa polimer yang memiliki derajat kekristalan tinggi memiliki kekuatan dan kekakuan yang lebih tinggi daripada polimer yang memiliki derajat kekristalan rendah. Derajat kekristalan tinggi mengindikasikan bahwa struktur polimer tersebut didominasi oleh rantai-rantai dengan keteraturan yang tinggi, dan memiliki gaya antar rantai yang cukup kuat, sehingga rantai atau bagian rantai dapat saling mendekati secara sejajar membentuk daerah berkristal. Tarikan antar rantai ini terjadi salah satunya diakibatkan oleh ikatan hidrogen.

Fakta menunjukkan bahwa sangat sedikit polimer yang berkristal sempurna. Hal tersebut ditengarai disebabkan oleh panjang dan ketidakteraturan molekul setiap polimer berbeda. Ketidakteraturan dalam struktur rantai, misalnya percabangan, akan menghambat rantai untuk saling mendekat, sehingga proses pengkristalan menjadi terbatas (Cowd, 1991). Namun demikian, dalam hal kopolimer untuk aplikasi perekat kayu, yang lebih diperlukan adalah sifat kenyal (regang) daripada kekakuan atau kekuatannya (Santoso, 2003). Jadi dalam hal ini diperlukan rantai cabang yang berfungsi untuk menghambat atau membatasi gerakan antar rantai untuk saling mendekati, sehingga diharapkan setelah terjadi ‘‘pematangan’’, perekat tidak berubah sifat menjadi getas.

Berdasarkan kopolimer TFF yang dibuat dalam berbagai formula, maka TFF05 dan TFF07 adalah yang paling mendekati derajat kekrisatalan perekat PF (60,68%) yang digunakan sebagai pembanding (Gambar 2). Hal ini mengindikasikan bahwa kopolimer tersebut memiliki sifat yang paling mirip dengan PF bila dibandingkan dengan kopolimer TFF lainnya yang dibuat dalam penelitian ini.

Hasil pencirian lebih lanjut dengan penganalisis termal diferensial lebih mempertegas hasil pencirian, terjadinya perubahan suhu transisi fase pelelehan dari reaktan yang sama menjadi produk. Ekstrak tanin yang semula memiliki suhu transisi fase pelelehan 230,47 °C, setelah dikopolimerisasi dengan fenol (suhu transisi fase pelelehan 137,50 °C), dan formaldehida (suhu transisi fase pelelehan 128,59 °C) pada nisbah bobot tertentu menjadi kopolimer tanin fenol formaldehida memiliki suhu transisi fase pelelehan 263,01 °C. Perubahan tersebut mengindikasikan terjadinya reaksi antara reaktan-reaktan yang bersangkutan, sehingga dihasilkan suatu senyawa baru yang memiliki ciri yang berbeda dengan reaktan-reaktan penyusunnya.

Berdasarkan kopolimer TFF yang dibuat dalam berbagai formula, suhu transisi pelelehan terendah terjadi pada kontrol (TFF0), yaitu 124,65 °C sementara yang tertinggi pada TFF07 sebesar 271,51 °C. Bila berpedoman pada suhu transisi fase pelelehan PF sebagai standar (260,01 °C), maka komposisi yang paling mendekati standar adalah kopolimer TFF05 sebesar 260,12 °C dan TFF09 sebesar 267,62 °C (Gambar 3). Tabel 4 menyajikan pengaruh formula terhadap suhu transisi pelelehan, melalui analisis ragam.



**Gambar 3. Histogram suhu transisi fase pelelehan kopolimer TFF**

**Tabel 4. Analisis ragam suhu transisi pelelehan kopolimer TFF**

Sumber keragaman	db	Jumlah kuadrat	Kuadrat tengah	$F_{hitung}$	$F_{tabel}$	
					0,05	0,01
Formula	4	45.019,84	11.254,96	3460.10**	3,48	5,99
Galat	10	32,5278	3,2527			
Total	14	45.052,36				

Keterangan: \*\* = berpengaruh sangat nyata

Berdasarkan analisis tersebut diketahui bahwa perlakuan berupa formula sangat berpengaruh nyata terhadap suhu transisi pelelehan TFF. Dalam hal ini suhu transisi fase pelelehan kopolimer yang dibuat dalam berbagai formula semakin meningkat seiring dengan bertambahnya fenol, sebagaimana ditegaskan pada hasil perhitungan uji beda (Tabel 5).

**Tabel 5. Uji beda suhu transisi pelelehan kopolimer TFF**

Perlakuan	Nilai rata-rata yang dibandingkan (°C)				
	TPF0	TPF02	TPF05	TPF07	TPF09
Formula	124,65	236,83	260,12	271,51	267,12

Menurut Cowd (1991), suhu transisi fase pelelehan berkaitan erat dengan daerah amorf polimer dan menyebabkan polimer berubah dari zat yang keras dan mudah

hancur seperti kaca menjadi zat yang lunak dan kenyal seperti karet, dengan naiknya suhu. Dalam polimer yang amorf, pada suhu di bawah fase transisi pelelehan, rantai yang amorf ini membeku pada kedudukan tertentu dan polimer bersifat seperti kaca atau rapuh. Dengan naiknya suhu hingga mendekati fase transisi pelelehan, maka bagian-bagian rantai dapat bergerak. Di atas suhu tersebut polimer menjadi lebih kenyal. Polimer yang amorf seperti kopolimer TFF ini mempunyai daerah berkristal dengan derajat kekristalan dan suhu transisi pelelehan tertentu.

Berdasarkan pada hasil identifikasi melalui kedua parameter yang diuji di atas dan dengan mempertimbangkan penggunaan reaktan secara ekonomis, dapat dikemukakan bahwa formula optimum kopolimer TFF adalah yang derajat kristalinitas dan suhu transisi pelelehannya paling mendekati standar PF, yaitu kopolimer TFF05.

#### **B. Karakterisasi Perakat TPF pada Formula Optimum**

Secara visual, kopolimer TFF05 merupakan cairan berwarna coklat kehitaman dan berbau khas seperti fenol. Hasil analisis lebih lanjut berupa pengujian sifat fisis-kimia terhadap kopolimer dengan formula optimum disajikan pada Tabel 6.

**Tabel. 6 Karakteristik kopolimer TFF05**

Pengujian	TFF	Standar (perakat PF)
Keadaan	( + )	( + )
Bahan Asing	( - )	( - )
Waktu tergelatin (menit)	119	30-60
Kadar resin padat (%)	38	41,0-43,0
Viskositas (25 ± 1°C), (poise)	1,9249 10,54	1,5-3,0 10,0-13,6
Keasaman (pH)	1,0555	1,18-1,20
Bobot jenis	0,0098	< 1,0
Formaldehida bebas (%)		

\*) Sumber: *SNI (1998)*; ( - ) Tidak ada; ( + ) Cairan berwarna coklat sampai hitam, berbau khas.

Dalam contoh kopolimer TFF05 tidak ditemukan adanya benda asing atau pengotor. Kadar resin padatnya sebesar 38%, mendekati kadar resin padat pada perekat standar (fenol formaldehida) yaitu 41,0 - 43,0%. Kadar resin padat yang tinggi menggambarkan peningkatan jumlah molekul dalam kopolimer, yang diduga akan berperan dalam reaksi antara perekat dengan adheren. Waktu tergelatin dari kopolimer ini adalah 119 menit, yang jauh lebih lama daripada waktu tergelatin perekat PF yaitu 30 - 60 menit, hal ini dapat menguntungkan karena umur pakai kopolimer dapat menjadi lebih lama (Santoso *et al.*, 2004).

Viskositas atau kekentalan perekat dapat juga mempengaruhi lamanya waktu pengerasan perekat. Perekat TFF05 ini memiliki viskositas 1,9 poise, nilai ini berada dalam rentang viskositas perekat standar PF yang berkisar antara 1,5 - 3,0 poise. Perekat yang terlalu kental akan cepat mengeras sehingga kurang menguntungkan karena lama waktu pengerasan ini diperlukan pada saat melaburkan perekat agar perekat dapat mengalir menyelimuti permukaan adheren dengan sempurna sehingga reaksi antara perekat dengan adheren dapat berjalan dengan baik dan ikatan yang terbentukpun menjadi lebih kuat (Sutigno, 1988).

Bobot jenis perekat yang dibuat adalah 1,05, sementara standar perekat PF adalah 1,18 - 1,20. Perekat TFF ini sengaja dibuat dalam kondisi basa (pH = 10,54) dengan harapan dapat memperlambat reaksi pematangan (kopolimerisasi) perekat sehingga perekat cair dapat stabil dalam waktu yang relatif lama sewaktu penyimpanan (Santoso, 2003).

Kadar formaldehida bebas mengindikasikan adanya kelebihan formaldehida yang tidak bereaksi dalam pembentukan suatu polimer (SNI, 1998). Penetapan ini dilakukan dengan tujuan mengetahui jumlah kelebihan formaldehida yang tidak bereaksi dalam pembentukan resin TFF, dan tingkat emisi yang mungkin terjadi sebagai akibat formaldehida yang dilepaskan. Hasil pengujian menunjukkan bahwa formaldehida bebas TFF05 berada dalam batas aman karena kurang dari 1% seperti yang disyaratkan bagi perekat fenolik yang mengandung formaldehida (SNI, 1999).

#### 4. KESIMPULAN

Formula optimum perekat tanin fenol formaldehida untuk aplikasi perekat kayu dapat diidentifikasi berdasarkan suhu transisi pelelehan dengan metode *differential thermal analysis* dan derajat kristalinitasnya dengan metode difraksi sinar-X. Formula optimum kopolimer TFF adalah yang derajat kristalinitas dan suhu transisi pelelehannya paling mendekati standar PF, yaitu kopolimer TFF05 dengan komposisi dalam satuan bobot tanin: fenol : formaldehida = (100: 15: 27).

#### DAFTAR PUSTAKA

- Cowd MA. 1991. Kimia Polimer. Bandung: Terjemahan. ITB.
- Djadjat, & Santoso A. 2017. Identifikasi Formula Optimum Perekat Tanin dengan Metode XRD dan DTA. *Jurnal ITEKIMA* 2(2): 1 – 14. LPPM-STAK Cilegon, Cilegon.
- Hagerman AE. 2002. Tannin Chemistry. Department of Chemistry and Biochemistry. Miami University. USA.
- Hendrik J, Hadi YS, Massijaya MY, Santoso A. 2016. Properties of Laminated Panels Made from Fast-Growing Species Glued with Mangium Tannin Adhesive. *BioResources* 11(3): 5949 – 5960. DOI: 10.15376/biores. 11.3.5949-5960.
- Hindriani H, Pradono DI, & Santoso A. 2005. Sintesis dan pencirian kopolimer tanin fenol formaldehida dari ekstrak kulit pohon mangium (*Acacia mangium*) untuk perekat papan partikel. *Prosiding Simposium Nasional Polimer (V)*. (hlm 56-64).
- Iguchi M. 1997. Practice of Polymer X-Ray Diffraction (Short-course textbook). Bandung: Bandung Institute of Technology.
- Rachmawaty O. 2017. Synthesis of tanin resorsinol formaldehida from mangium extract bark for improving the quality of palm oil. [Tesis]. Bogor: Program Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor.
- Santoso A. 2003. Sintesis dan Pencirian Resin Lignin Resorsinol Formaldehida Untuk Perekat Kayu Lamina [Disertasi]. Bogor: Program Pasca Sarjana IPB.

- Santoso A, Ruhendi S, Hadi YS, & Achmadi SS. 2004. Sintesis dan Karakterisasi Resin Lignin Resorsinol Formaldehida sebagai Perekat Kayu Lamina. *Majalah IPTEK. Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi* 15 (3) : 89-98. LPPM-ITS. Surabaya.
- Santoso A, Hadi YS, & Malik J. 2012. Tannin resorcinol formaldehyde as potential glue for the manufacture of ply bamboo. *J Forest Research*. 9(1):1-6.
- Standar Nasional Indonesia (SNI). 1998. Kumpulan SNI Perekat. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- Standar Nasional Indonesia (SNI). 1999. Emisi Formaldehida pada Panel Kayu. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- Sudjana. 2006. Desain dan eksperimen. Bandung: Tarsito.
- Sutigno P. 1988. Perekat dan Perekatan. Bogor: Pusat Penelitian dan Pengembangan Hasil Hutan dan Sosial Ekonomi Kehutanan.
- Zhou X, Segovia C, Abdullah UH, Pizzi A, & Du G. 2015. A Novel Fiber-Veneer Laminated Composite Based on Tannin Resin. *The Journal of Adhesion*. doi: 10.1080/00218464.2015.1084233.