

LAPORAN PENELITIAN

“Pengembangan Melamin Asetat sebagai Aditif Resin Adhesive untuk Wood Based”

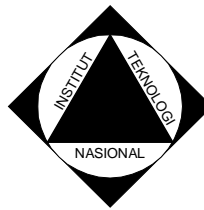
Dicky Dermawan, S.T., M.T.
Dyah Setyo Pertiwi, S.T., M.T., Ph.D.



**INSTITUT TEKNOLOGI NASIONAL
BANDUNG - 2018**

BIDANG ILMU: TEKNIK KIMIA

**LAPORAN KEMAJUAN
PENELITIAN UNGGULAN STRATEGIS ITENAS (PUSI)**



**PENGEMBANGAN MELAMIN ASETAT SEBAGAI ADITIF
RESIN *ADHESIVE* UNTUK *WOOD BASED PANELS***

TIM PENELITIAN:

Dicky Dermawan ST MT (0403127001)

Dyah Setyo Pertiwi ST MT Ph. D (0417057301)

**PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI NASIONAL
JULI 2018**

HALAMAN PENGESAHAN

Judul Usulan: : Pengembangan Melamin Asetat sebagai Aditif
Resin *Adhesive* untuk *Wood Based Panels*

Bidang Ilmu : Teknik Kimia

Ketua Peneliti

a. Nama lengkap dengan gelar : Dicky Dermawan, ST. MT.

b. NIP : 119960603

c. NIDN : 0403127001

d. Pangkat/Golongan : IVb

e. Jabatan Fungsional : Lektor Kepala

f. Fakultas/Jurusan : FTI/Teknik Kimia

g. Pusat Penelitian :

h. Alamat Institusi : Jl. PHH Mustafa 23 Bandung 40124

i. Telepon/Email : [087822317979/dickydermawan@gmail.com](mailto:087822317979@dickydermawan@gmail.com)

Biaya yang disetujui : Rp 22.000.000,-

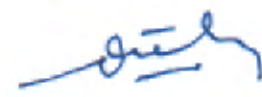
Bandung, 31 Juli 2018

Mengetahui,


Ketua Program Studi Teknik Kimia


(Ir. Maya Ramadianti Musadi, MT, Ph.D.)
0412026704

Ketua Peneliti,


(Dicky Dermawan ST MT)
04031270001

Menyetujui,
Dekan Fakultas Teknologi Industri


(Dani Rusirawan, ST MT Ph.D.)
0405056902

ABSTRAK

Wood Based Panel (WBP) adalah bahan komposit *bio-based* yang direkomendasikan penggunaannya di Amerika Serikat oleh *National Green Building Standard*. Di Eropah, WBP dipandang sebagai bahan eko-efisien yang dapat *direcycle* dengan penggunaan energi minimal. Upaya peningkatan kualitas udara dalam ruangan mengakibatkan semakin ketatnya level emisi formaldehida yang diperkenankan dalam WBP. Hal ini mendesak industri perekat WBP untuk memproduksi resin urea – formaldehida (UF) dengan rasio molar formaldehida terhadap urea (rasio F/U) yang makin rendah. Langkah ini disertai dampak negatif berupa penurunan sifat mekanik panel yang dihasilkan. Melamin umum digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik dan *water resistance* dari resin 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 diproduksi beragam *grade* resin hanya dengan membuat resin UF dan garam melamin yang masing-masing dapat diproduksi secara terpisah.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji potensi aplikasi melamin asetat dalam industri resin, sehingga diperoleh gambaran mengenai hambatan-hambatan yang mungkin timbul (tetapi tidak pernah mengemuka dalam publikasi) berkaitan dengan proses pembuatan melamin asetat dan aplikasinya sebagai aditif pada pembuatan *plywood*. Hasil-hasil percobaan pembuatan melamin asetat dengan rasio molar asam asetat/melamin berkisar antara 1,0 hingga 2,0 menunjukkan bahwa perolehan kristal melamin asetat hanya berkisar antara 30% hingga 40% dari total massa melamin dan asam asetat umpan. Persoalan lain yang terungkap adalah rendahnya produktivitas akibat rendahnya kelarutan melamin dalam air: dari volume reaksi 1 L hanya dapat mereaksikan 50 gram melamin, menghasilkan hanya sekitar 15 – 20 gram kristal. Perolehan dapat ditingkatkan dengan cara menurunkan suhu kristalisasi.

Pekerjaan lanjutan yang masih harus diselesaikan adalah pembuatan resin urea – formaldehida, formulasinya dengan hardener dan melamin asetat, pembuatan glue mix, dan aplikasinya pada pembuatan *plywood*, serta uji bonding strength dan uji emisi formaldehida dari *plywood* yang dibuat.

DAFTAR ISI

	Halaman
Lembar Pengesahan	
Daftar Isi	
Daftar Gambar	
Daftar Tabel	
Abstrak	
Bab 1 Pendahuluan	1
1.1 Latar Belakang	
2.2 Tujuan Penelitian	
Bab 2 Tinjauan Pustaka	4
2.1 <i>Green Chemistry, Green Building, dan Wood Based Panel</i>	
2.2 Teknologi Formulasi Resin untuk <i>Wood Based Panel</i>	
2.3 Penelitian Proses Produksi Resin Bermelamin	
2.4 Garam Melamin	
Bab 3 Metode Penelitian	13
3.1 Gambaran Umum Kegiatan Penelitian	
3.2 Proses Pembuatan Melamin Asetat	
Bab 4 Hasil dan Pembahasan	21
4.1 Gambaran Fisik Proses Pembuatan Melamin Asetat	
4.2 Pengaruh Waktu Reaksi	
4.3 Pengaruh Waktu Pengeringan	
4.4 Pengaruh Rasio Molar Melamin/Asam Asetat	
4.5 Pengaruh Suhu terhadap Perolehan Kristal Melamin Asetat	
Bab 5 Kesimpulan Sementara dan Rencana Tindak Lanjut	31
5.1 Kesimpulan Sementara	
4.2 Rencana Tindak Lanjut	
Daftar Pustaka	

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Siklus Karbon dari <i>Wood Based Panel</i>	4
Gambar 2.2 Perkembangan Ambang Emisi Formaldehida dalam <i>Wood Based Panel</i>	5
Gambar 2.3 Beragam Kriteria yang harus Dipenuhi Formulator Resin	7
Gambar 2.4 Kelarutan Melamin dalam Air sebagai Fungsi Temperatur	8
Gambar 3.1 Tahapan Proses Pembautan Melamin	14
Gambar 3.2 Neraca Massa pada Reaksi Pembentukan Melamin Asetat	15
Gambar 3.3 Neraca Massa pada Kristalisasi Melamin Asetat	15
Gambar 3.4 Neraca Massa pada Filtrasi Melamin Asetat	16
Gambar 3.5 Neraca Massa pada Pengeringan Melamin Asetat	17
Gambar 3.6 Mesin <i>Press</i> untuk Pembuatan <i>Plywood</i> di Laboratorium	18
Gambar 3.7 Mesin Uji <i>Bonding Strength Plywood</i>	19
Gambar 3.8 Uji Emisi Formaldehida menurut Metode <i>Desiccator</i>	20
Gambar 4.1 Tipikal Kondisi Proses Pembuatan Melamin Asetat	22
Gambar 4.2 Kristal yang dihasilkan pada Pendinginan Hasil Reaksi	22
Gambar 4.3 Kristal Melamin Asetat Kering	23
Gambar 4.4 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Kelarutan dan Perolehan Melamin Asetat	26
Gambar 4.5 Korelasi antara Tingkat Kebasahan Filtrat dengan Perolehan Kristal	27
Gambar 4.6 Pengaruh Waktu Pengeringan terhadap Perolehan Kristal Kering	28
Gambar 4.7 Pengaruh Rasio Molar terhadap Kinerja Filtrasi	29
Gambar 4.8 Pengaruh Rasio Molar terhadap Kelarutan dan Perolehan	29
Gambar 4.9 Pengaruh Suhu Kristalisasi terhadap Perolehan Melamin monoasetat	30

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1 Hasil-hasil Percobaan Pembuatan Melamin Asetat pada $R = 1,0$	24
Tabel 4.2 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Hasil Melamin Asetat	26

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Wood Based Panel (WBP) adalah ungkapan umum untuk beragam produk kayu komposit buatan dari kayu (*plywood, particleboard, medium density fibreboard, dll*). Panel terdiri dari elemen kayu (*veneer, chip, atau serat*) yang dicampur lem, dipress, dan dipanaskan. Sebagai bahan bangunan, kayu merupakan bahan alami anisotropik yang memiliki sifat yang sangat bervariasi dalam densitas, kekuatan mekanik, dan daya tahannya. Keuntungan dari penggunaan papan komposit buatan ini adalah a) sifatnya yang dapat direkayasa sehingga lebih konsisten daripada kayu asalnya, permukaannya yang bisa dibuat lebih lebar daripada kayu alam, dan permukaannya yang dapat diperbaiki untuk meningkatkan sifat dekoratifnya b) memanfaatkan lebih banyak bagian kayu, termasuk sisa gergajian, dan c) dapat didaur ulang. Di Eropa direkomendasikan agar WBP dipandang sebagai *carbon sink* menurut Protokol Kyoto sehingga berkontribusi pada mitigasi perubahan iklim dan siklus karbon. Di Amerika Serikat, *National Green Building Standard* menekankan penggunaan bahan *bio-based*, termasuk *engineered wood* (Cribb & Hull, 2013).

Resin urea – formaldehida (UF) merupakan bahan yang paling umum digunakan untuk perekat WBP karena memberikan sifat mekanik yang baik dengan harga yang relatif murah. Di akhir tahun 1970an, bahan insulasi UF diketahui merupakan penyebab *sick building syndrome* karena mengemisikan formaldehida selama masa pakainya. Volume konsumsi dunia yang sangat besar, mencapai 11 juta ton *solid resin* pertahun, mengakibatkan UF tidak mudah digantikan bahan lain dalam waktu yang singkat (Pizzi, 2016).

Upaya peningkatan kualitas udara dalam ruangan mengakibatkan semakin ketatnya level emisi formaldehida yang diperkenankan dalam panel kayu. *California Air Resources Board* memperketat standar emisi formaldehida dari WBP dari CARB Phase 1 menjadi CARB Phase 2 efektif sejak tahun 2012. Hal ini mendesak industri resin untuk memproduksi resin UF dengan rasio molar formaldehida terhadap urea (rasio F/U) yang makin rendah. Langkah ini disertai efek negatif berupa penurunan sifat

mekanik produk yang dihasilkan. Untuk mengatasi persoalan ini, digunakan melamin sebagai bahan aditif. Hal ini mengarah pada perkembangan resin UF yang mengandung melamin (UMF/MUF). Panel kayu yang direkatkan dengan resin ini, selain menunjukkan daya rekat (*bonding strength*) dan sifat ketahanan terhadap air dan kelembaban (*water resistance*) yang baik, juga menunjukkan tingkat emisi formaldehida yang relatif lebih rendah. Harga melamin yang relatif mahal mengharuskan penggunaan melamin seefektif mungkin. Kadar melamin yang terlalu tinggi juga mengakibatkan menurunnya reaktivitas resin, ditunjukkan dengan *gel time* yang semakin panjang.

Persoalan teknis pada proses produksi resin UMF terjadi setidaknya disebabkan 2 hal: 1) perbedaan reaktivitas antara urea dan melamin dan 2) sifat melamin yang sukar larut dalam air. Persoalan ini 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).

Kebanyakan peneliti hingga kini berupaya untuk melakukan sintesis resin UMF/MUF dengan cara mereaksikan ketiga reaktan secara bersama-sama dengan tujuan untuk lebih mengakomodasikan terjadinya kokondensasi yang memberikan kekuatan mekanik lebih baik. Kendalanya adalah bagaimana proses untuk mendapatkan resin yang stabil serta sukarnya mengendalikan proses pada pH rendah. Sifat melamin yang sukar larut mengakibatkan sebagian melamin tak bereaksi. Melamin tak bereaksi, selain tidak berperan dalam peningkatan kekuatan, juga menginduksi ketidakstabilan penyimpanan (*shelf life*).

Berbeda dengan kebanyakan peneliti, Pizzi lebih cenderung untuk melakukan perbaikan efektivitas melamin dengan cara meningkatkan kelarutan melamin. Hal ini dapat dilakukan melalui penggunaan pelarut atau mengkonversi melamin menjadi garamnya yang lebih mudah larut. Cremonini dan Pizzi (1999) menunjukkan lewat uji selama 2 tahun bahwa *plywood* yang dibuat dengan *glue mix* berupa campuran resin UF

(rasio F/U = 1.5) dengan melamin monoasetat memberikan daya tahan *plywood* yang lebih baik daripada *plywood* yang dibuat dengan resin PMUF tradisional pada kadar melamin lebih tinggi. Weinstabl et al (2001) membuat garam dari melamin dengan beragam asam organik yang kebanyakan lebih mudah larut dan menunjukkan bahwa penggunaan melamin formiat menggantikan melamin pada panel *plywood* memberikan sifat mekanik yang baik pada level konsentrasi melamin yang lebih rendah daripada resin MUF tradisional. Zanetti dan Pizzi (2003) menunjukkan bahwa penggunaan melamin asetat dalam jumlah kecil dapat memberikan perbaikan pada sifat *water resistance* dari resin UF. Resin UF yang mengandung 10% melamin dalam bentuk melamin asetat menunjukkan *bonding strength* yang sama dengan resin MUF tradisional yang mengandung 30% - 40% melamin (Pizzi, 2003).

1.2 Tujuan Penelitian

Sungguhpun potensi besar garam melamin ini sudah dipublikasikan selama belasan tahun, hingga kini belum ada informasi mengenai aplikasinya dalam industri. Semua industri resin nasional praktis menggunakan proses *alkaline – acid* tradisional. Sementara itu, publikasi penelitian mengenai proses pembuatan resin bermelamin hingga saat ini masih terus didominasi oleh pembahasan mengenai pengaruh variabel-variabel proses serta upaya-upaya rekayasa pada proses pembuatan resin UMF/MUF secara tradisional.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji potensi aplikasi melamin asetat dalam industri resin, sehingga diperoleh gambaran mengenai hambatan-hambatan yang mungkin timbul (tetapi tidak pernah mengemuka dalam publikasi) berkaitan dengan 1) proses pembuatan melamin asetat 2) aplikasinya pada pembuatan *plywood*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Green Chemistry, Green Building, dan Wood Based Panel*

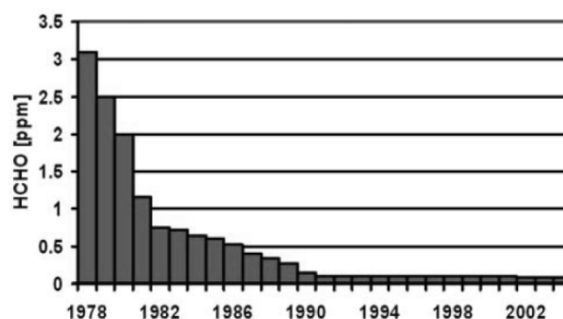
Green chemistry adalah bidang kajian yang sangat luas dalam sains dan teknologi kimia mengenai perancangan proses dan produk yang meminimumkan penggunaan dan pembentukan bahan berbahaya serta sumber-sumber tak terbarukan. *Green building* mengacu pada perencanaan, desain, konstruksi, operasi, pemeliharaan, dan renovasi yang bersahabat dengan lingkungan dan efisien dalam penggunaan sumberdaya. Gambar 2.1 menunjukkan siklus karbon dari *Wood Based Panel*: hutan mengkonversi CO₂ dari udara membentuk kayu. Karbon tetap tersimpan dalam kayu selama kayu tidak terurai atau dibakar; produk kayu menyimpan karbon ketika masih digunakan. Bila sisa kayu sudah tidak lagi bisa *direcycle*, kayu digunakan sebagai sumber energi, disertai dengan dilepaskan CO₂ ke udara. Proses pembuatan produk kayu mengkonsumsi energi lebih rendah daripada bahan baku lain, sehingga penting kontribusinya pada penurunan konsumsi bahan bakar fosil. Penggunaan potensi kayu secara penuh dalam bangunan memungkinkan Eropa untuk menurunkan emisi CO₂ hingga 300 juta ton. Pada tahun 2003, komisi Eropa merekomendasikan WBP sebagai *carbon sink* menurut protocol Kyoto yang berkontribusi pada mitigasi perubahan iklim dan siklus karbon serta memandang WBP sebagai bahan eko-efisien serta sifatnya yang dapat *direcycle* dengan penggunaan energi minimal (Ferra, 2010). Di Amerika Serikat, *National Green Building Standard* menekankan penggunaan bahan *bio-based*, termasuk *engineered wood* (Cribb & Hull, 2013).



Gambar 2.1 Siklus Karbon dari WBP

WBP merupakan pengguna *adhesive* terbesar, meliputi 65% volume dari penggunaan *adhesive* dunia. Panel kayu direkatkan dengan resin yang dibuat menggunakan bahan baku urea dan formaldehida. Formaldehida merupakan bahan berbahaya yang diklasifikasikan sebagai bahan karsinogenik oleh IARC pada tahun 2006. Formaldehida diemisikan dari (1) formaldehida bebas yang terkandung dalam resin (2) formaldehida yang dibebaskan dari reaksi *curing* pada *hot press* selama pembuatan panel, dan (3) formaldehida yang dihasilkan pada degradasi hidrolitik akibat reversibilitas reaksi antara urea dengan formaldehida.

Meningkatnya kesadaran akan pentingnya kesehatan masyarakat yang ditunjukkan dengan semakin ketatnya ambang batas emisi formaldehida dalam panel kayu (Gambar 2.2) mendesak industri resin untuk memproduksi resin UF dengan rasio molar formaldehida terhadap urea (rasio F/U) yang makin rendah. Langkah ini disertai efek negatif berupa penurunan sifat mekanik produk kayu yang dihasilkan. Untuk mengatasi persoalan ini, umumnya digunakan melamin sebagai bahan aditif. Hal ini mengarah pada perkembangan resin UF yang mengandung melamin (UMF/MUF), bahkan resin melamin formaldehida (MF) tanpa urea. Panel kayu yang dibuat dengan resin baru ini, selain menunjukkan daya rekat (*bonding strength*) dan sifat ketahanan terhadap air dan kelembaban (*water resistance*) yang baik, juga menunjukkan emisi formaldehida yang relatif lebih rendah. Asesmen dampak lingkungan yang dilakukan di Brasil menunjukkan bahwa substitusi resin UF oleh MUF akan menurunkan kontribusi pada oksidasi fotokimia, ekotoksitas, dan toksitas pada manusia (DAL Silva et al., 2015).



Gambar 2.2 Perkembangan Ambang Emisi Formaldehida dalam WBP

2.2 Teknologi Formulasi Resin untuk *Wood Based Panel*

Formulasi resin untuk WBP merupakan kegiatan ‘menjahitkan’ resin yang sesuai dengan keperluan spesifik penggunaannya. Sebagai material *service*, resin harus diformulasikan sesuai dengan tujuan penggunaannya (*plywood*, *particleboard*, atau

medium density fibreboard, dll.) Masing-masing jenis WBP memiliki tujuan aplikasi sendiri: untuk pemakaian interior atau eksterior, untuk kebutuhan struktural atau non-struktural. Demikian pula, WBP dengan ketebalan atau jumlah lapisan yang berbeda mungkin memerlukan resin yang berbeda pula. Menggunakan resin yang berbeda untuk merekatkan lapisan dalam dan lapisan luar *plywood* merupakan praktek yang biasa dilakukan. Spesifikasi teknis WBP relatif banyak dan beragam, tetapi kekuatan mekanik (*internal bonding strength*, *modulus of rupture*, dan/atau modulus elastisitas) dan level emisi formaldehida yang dispesifikasikan pembuat WBP umumnya merupakan target utama dalam formulasi resin. Perlu dicatat bahwa spesifikasi ini adalah spesifikasi dari produk akhir (WBP), bukan spesifikasi dari resinnya sendiri.

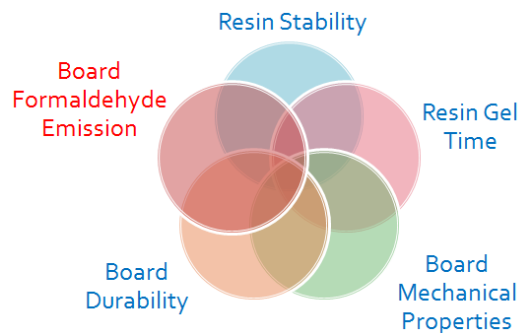
Kualitas resin bukan satu-satunya penentu kualitas WBP. Jenis kayu, kelembaban kayu, pada temperatur berapa kayu dikeringkan, kondisi (suhu dan kelembaban) lokal di pabrik, jenis mesin yang digunakan serta parameter yang diset pada mesin ini merupakan beberapa variabel penting yang juga sangat menentukan. Tidak jarang, untuk memproduksi WBP dengan spesifikasi sama pada *line production* yang berbeda, harus digunakan formulasi resin yang berbeda.

Idealnya, industri pembuatan resin menjadi satu kesatuan dengan industri WBP. Akan tetapi persoalan teknis yang sangat berbeda menjadikan keduanya sebagai industri terpisah. Stabilitas resin menjadi penting: resin harus cukup stabil sehingga sifatnya belum banyak berubah sejak diproduksi, ditransportasikan, sebelum dipakai oleh industri pengguna.

Interaksi resin dengan *hardener* merupakan masalah lain yang juga menentukan. Resin akan ‘matang’ sehingga memberikan kekuatan akhir serta level emisi tertentu setelah diinteraksikan dengan *hardener*. Jenis dan dosing *hardener* yang tepat akan memberikan sifat WBP yang optimum. Dosing yang tidak tepat dapat mengakibatkan kekuatan mekanik rendah, emisi tinggi, atau durabilitas yang rendah.

Industri WBP selalu menghendaki tercapainya spesifikasi yang diinginkan dengan konsumsi resin minimum dan laju produksi tinggi, tetapi dengan harga resin minimum. *Gel time*, yaitu waktu yang diperlukan resin untuk bereaksi dengan *hardener* pada keadaan tertentu yang distandarkan, merupakan sinyal bagi laju produksi WBP. Resin dengan *gel time* lebih singkat lebih berpeluang untuk memberikan laju produksi yang tinggi, sehingga lebih disukai. Industri resin senantiasa berlomba untuk mendapatkan formulasi yang memenuhi persyaratan *customer* dengan *gel time* singkat

dan biaya produksi seminimal mungkin. Akan tetapi, gel time yang terlalu singkat juga meningkatkan resiko *pre cure*, yaitu mengerasnya resin sebelum *mat dihot-press*. Formulasi dalam prakteknya merupakan upaya untuk mengkompromikan beragam kriteria yang seringkali bertentangan (Gambar 2.3). Misalnya, stabilitas resin yang tinggi sering identik dengan *gel time* yang panjang. Atau, pengubahan variabel proses mengakibatkan perbaikan sifat mekanik tetapi memberikan dampak negatif berupa peningkatan level emisi formaldehida.

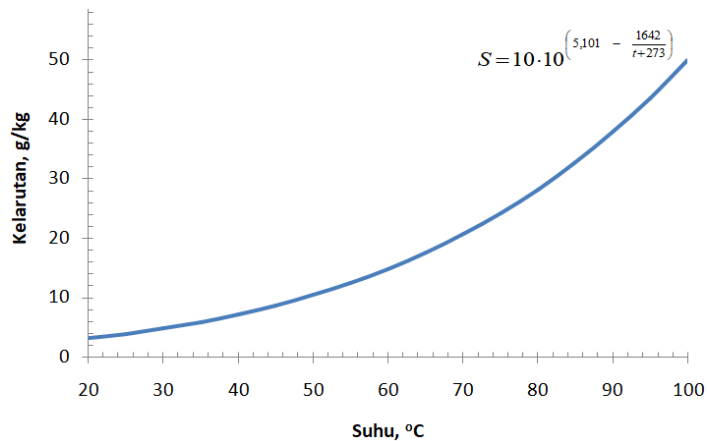


Gambar 2.3 Beragam Kriteria yang harus Dipenuhi Formulator Resin

2.3 Penelitian Proses Produksi Resin Bermelamin

Persoalan teknis pada proses produksi resin UMF ditimbulkan oleh: 1) perbedaan reaktivitas antara urea dengan melamin. Kondensasi urea – formaldehida berlangsung pada suasana asam, sedang kondensasi melamin – formaldehida justru dapat dikendalikan dengan baik pada suasana basa. Pada kondisi asam lemah ($\text{pH} = 6,0 - 6,3$) reaksi kokondensasi urea – melamin mulai kompetitif dengan reaksi kondensasi sejenis: urea – urea atau melamin-melamin. (Ming Cao et al., 2017) 2) Kelarutan melamin yang rendah (Gambar 2.4) juga mengakibatkan proses pembuatan resin UMF lebih sulit daripada proses pembuatan resin UF.

Persoalan ini 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 (Pizzi, 2003).



Gambar 2.4 Kelarutan Melamin dalam Air (Crews et al., 2002)

Beragam teknik pembuatan resin UMF/MUF disarankan dalam literatur. Seperti umumnya pembuatan resin UF, kebanyakan peneliti menggunakan proses *alkaline – acid*. Zhang et al. (2013) menyarankan agar melamin diumpankan pada awal proses (metilolasi pada suasana basa) agar diperoleh resin yang memberikan *gel time* lebih singkat, *bonding strength* lebih tinggi dan emisi formaldehida lebih rendah. Luo et al. (2015) menunjukkan adanya *trade-off*. Kekuatan mekanik maksimum diberikan resin UMF bila melamin diumpankan di awal proses, tetapi untuk meminimumkan emisi formaldehida disarankan agar melamin lebih banyak diumpankan pada suasana asam bersama porsi urea kedua, setelah *end point* pertama tercapai. Paiva et al. (2012a) menekankan pentingnya pengumpanan urea secara bertahap, baik pada tahap metilolasi (pH = 7,5 – 9) maupun pada awal tahap kondensasi (pH = 4,8 – 5,3). Bila pada tahap kondensasi porsi urea yang diumpankan lebih banyak, akan diperoleh resin UMF dengan *bonding strength* lebih tinggi dan emisi formaldehida yang paling rendah, sekalipun semua resin disintesis pada rasio molar akhir F/(NH₂)₂ yang sama pada nilai 0,85. Lei & Frazier (2015) menunjukkan bahwa resin MUF yang dibuat secara sekuensial, yaitu dengan mengumpankan melamin (pH diset 9,5) pada prapolimer UF lebih mudah mengalami *curing*. *Curing* merupakan proses akhir yang mengubah polimer resin yang semula masih larut menjadi jaringan tiga dimensi melalui pembentukan ikatan *cross-linking* antarpolimer yang membentuk *bonding strength* pada produk akhir.

Proses ko-reaksi pembentukan resin UMF berdasarkan proses asam kuat dipelajari oleh Hse (2009). Seperti yang dilakukan Lei & Frazier, pemrosesan dilakukan secara sekuensial: kerangka prapolimer UF mula-mula dibuat pada keadaan sangat asam (pH = 1,2 – 1,6) kemudian ko-reaksi dengan melamin dilakukan setelah pH diatur

hingga berada pada suasana asam lemah ($\text{pH} = 4,5 \text{ \& } 6$). Sedikit urea kemudian ditambahkan agar rasio akhir F/U/M mencapai 1,38/1/0,035. Ditemukan bahwa pH awal yang lebih tinggi memberikan *bonding strength* yang lebih tinggi, tetapi emisi formaldehidanya juga lebih tinggi. Perbaikan *bonding strength* dan perbaikan emisi diperoleh sekaligus dengan cara meningkatkan kadar melamin. Reaksi melamin pada pH 4,5 memberikan *bonding strength* dan emisi yang lebih baik. Hal ini sesuai dengan studi kinetik yang dilakukan Nastke et al (1986) yang menyimpulkan bahwa laju pembentukan ikatan metilen maksimum dicapai pada $\text{pH} = 4$. Reaksi antara melamin dengan formaldehida pada pH tinggi didominasi oleh pembentukan ikatan metilen eter yang relatif lemah. Kesimpulan serupa diperoleh Paiva et al (2012b) yang memulai reaksi dengan metilolasi melamin (pH antara 3 dan 3,5) diikuti dengan reaksi dengan metilolurea dan urea.

Antonio Pizzi, berbeda dengan kebanyakan peneliti lain, lebih cenderung untuk melakukan perbaikan melalui peningkatan kelarutan melamin.

2.4 Garam Melamin

Garam melamin mula-mula digunakan sebagai salah satu komponen polimer pelapis permukaan solderan untuk melindungi permukaan tembaga pada *printed circuit board* (PCB) dari kerusakan akibat oksidasi. (Suzuki, 1997)

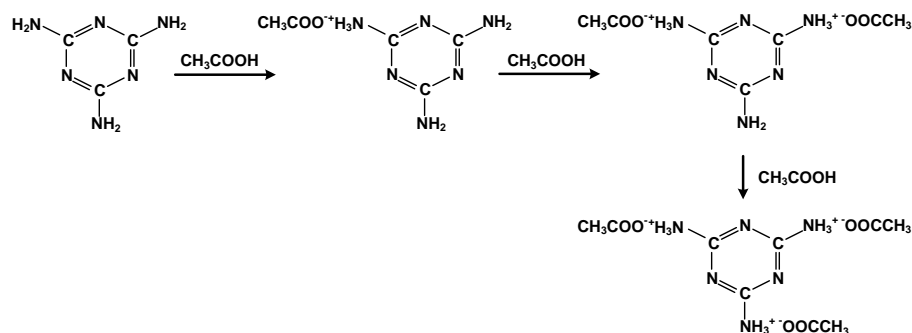
Garam melamin diperoleh melalui reaksi netralisasi melamin yang dilarutkan dalam air mendidih dengan asam organik yang memiliki gugus karboksil, ester asam fosfat, atau asam sulfonat. Ikatan ionik terbentuk antara kation melaminium yang bermuatan +1 dengan anion yang berasal dari asam organik, sehingga reaksi cukup dilangsungkan pada rasio mol yang ekuimolar. Asam organik dapat digunakan dengan sedikit berlebih. Pendinginan setelah reaksi akan menginduksi presipitasi garam melamin yang kemudian dapat dipisahkan dengan cara filtrasi.

Analisis termal (DSC) dapat digunakan untuk mengetahui perbedaan antara melamin asalnya dengan garamnya berdasarkan perbedaan titik lelehnya. Selain itu, dapat pula diketahui apakah produknya membentuk garam hidrat atau tidak. Analisis spektroskopi inframerah dapat digunakan untuk membedakan antara melamin asalnya dengan garamnya berdasarkan pergeseran spektra absorpsi yang dihasilkannya. Titrasi dengan KOH dapat digunakan untuk mengkonfirmasi bahwa produk terbentuk antara melamin dengan asam organik pada rasio molar 1 : 1. Garam melamin terdekomposisi

menjadi melamin dan asam organik penyusunnya pada rentang suhu sekitar 120°C – 150°C (Suzuki, 1997), yaitu rentang suhu yang umum dipakai pada *hot press* untuk proses pembuatan WBP.

Weinstabl et al (2001) membuat garam dari melamin dengan beragam asam organik yang kebanyakan lebih mudah larut dan menunjukkan bahwa penggunaan melamin formiat menggantikan melamin pada panel *plywood* memberikan sifat mekanik yang baik pada level konsentrasi melamin yang lebih rendah daripada resin MUF tradisional. Cremonini dan Pizzi (1999) menunjukkan lewat uji selama 2 tahun bahwa *plywood* yang dibuat dengan *glue mix* berupa campuran resin UF (rasio F/U = 1,5) dengan melamin monoasetat memberikan daya tahan *plywood* yang lebih baik daripada *plywood* yang dibuat dengan resin PMUF tradisional pada kadar melamin lebih tinggi. Zanetti dan Pizzi (2003) menunjukkan bahwa penggunaan melamin asetat dalam jumlah kecil dapat memberikan perbaikan pada sifat *water resistance* dari resin UF. Resin UF yang mengandung 10% melamin dalam bentuk melamin asetat menunjukkan *bonding strength* yang sama dengan resin MUF tradisional yang mengandung 30% - 40% melamin.

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



Akan tetapi 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*: $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. 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 $pK_{a3} = -2,10$.

Zanetti (2003) mengemukakan resep terakhir untuk proses pembuatan melamin asetat: 5% melamin dicampur dengan air hingga larut pada titik didihnya. Ke dalam didihan larutan itu ditambahkan asam asetat sehingga reaksi berlangsung seketika. Larutan dibiarkan mendingin sehingga kristal garam terbentuk. Setelah dipisahkan dari larutannya, kristal ini kemudian dikeringkan dalam oven selama 3 hari pada suhu 75°C sehingga terjadi *rearrangement* tertentu dan siap digunakan. Weinstabl et al. (2001) mengeringkan kristal yang diperoleh dalam vakum pada suhu $40 - 50^{\circ}\text{C}$.

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 $-\text{NH}_2$ 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.

Sungguhpun potensi besar garam melamin ini sudah dipublikasikan selama belasan tahun, hingga kini belum ada informasi mengenai aplikasinya dalam industri. Semua industri resin nasional praktis menggunakan proses *alkaline - acid* tradisional. Sementara itu, publikasi penelitian mengenai proses pembuatan resin bermelamin, sebagaimana *direview* pada awal pasal ini, hingga saat ini terus didominasi oleh pembahasan mengenai pengaruh variabel-variabel proses serta upaya-upaya rekayasa

pada proses pembuatan resin UMF/MUF secara tradisional. Paten yang mengklaim aplikasi garam melamin ini untuk formulasi resin bermelamin juga belum penulis dapatkan informasinya. Hal ini tentu saja menimbulkan dugaan tentang adanya persoalan teknis yang tidak dikemukakan dalam literatur, tetapi menjadi penghambat bagi penerapannya pada skala industri.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji potensi aplikasi melamin asetat dalam industri resin, sehingga diperoleh gambaran mengenai hambatan-hambatan yang mungkin timbul (tetapi tidak pernah mengemuka dalam publikasi) berkaitan dengan 1) proses pembuatan melamin asetat 2) aplikasinya pada pembuatan *plywood*. Terungkapnya hambatan-hambatan ini akan menjadi jalan bagi lahirnya gagasan perbaikan menuju aplikasinya dalam skala industri.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Gambaran Umum Kegiatan Penelitian

Secara ringkas dapat dikemukakan bahwa penelitian dimulai dengan 1) proses pembuatan resin UF dan 2) proses pembuatan melamin asetat. Resin dan melamin asetat, bersama-sama dengan *hardener* dan *filler*, dicampur membentuk 3) *glue mix* untuk diaplikasikan pada proses pembuatan papan uji *plywood*. Papan uji yang dibuat selanjutnya dikondisikan untuk 4) diuji *bonding strength* dan emisi formaldehidanya. Kadar melamin asetat divariasikan pada nilai 0%, 1% dan 2% dari total berat resin. Pembandingan kinerja dengan resin UMF komersial pada kadar melamin yang sama juga akan dilakukan.

Pembuatan melamin asetat dilaksanakan di Laboratorium Teknik Kimia Itenas, sedangkan kegiatan lain, karena keterbatasan sarana dan prasarana laboratorium, dilaksanakan di PT Dover Chemical, Merak Banten.

3.2 Rincian Tahapan Kegiatan

3.2.1 Pembuatan resin

Resin dibuat berdasarkan pada proses *strong acid* dengan rasio molar akhir F/U 1,2/1. Proses dilakukan dalam reaktor gelas berpengaduk mekanik di dalam penangas air. Larutan formalin dipanaskan hingga suhu 60°C, kemudian ditambahkan larutan H₂SO₄ 25% hingga pH = 1 - 2. Urea pertama lalu ditambahkan secara periodik. Penambahan urea mengakibatkan kenaikan suhu karena sifat reaksinya yang eksotermik. Mula-mula suhu dibiarkan naik, tetapi dijaga agar tidak lebih dari 90°C dengan air penangas. Pada akhir penambahan urea pertama, F/U = 3,25. Larutan NaOH 25% digunakan untuk menaikkan pH hingga 7,8 - 8,0. Urea kedua lalu ditambahkan hingga F/U = 2,15. Larutan NaOH 25% kemudian ditambahkan lagi hingga pH = 7,5 - 8,0. Metilolasi lanjutan ini dibiarkan berlangsung selama 15 menit, dan diakhiri dengan penambahan HCOOH hingga pH = 5,2 - 5,5. Urea ketiga ditambahkan hingga F/U = 1,80. Kondensasi tahap-2 ini dilangsungkan selama 20 - 45 menit hingga tercapai *end point* kedua, yang ditandai dengan pembentukan kabut saat resin diteteskan pada air bersuhu 70°C. Kondensasi dihentikan dengan cara menambahkan larutan NaOH 25%

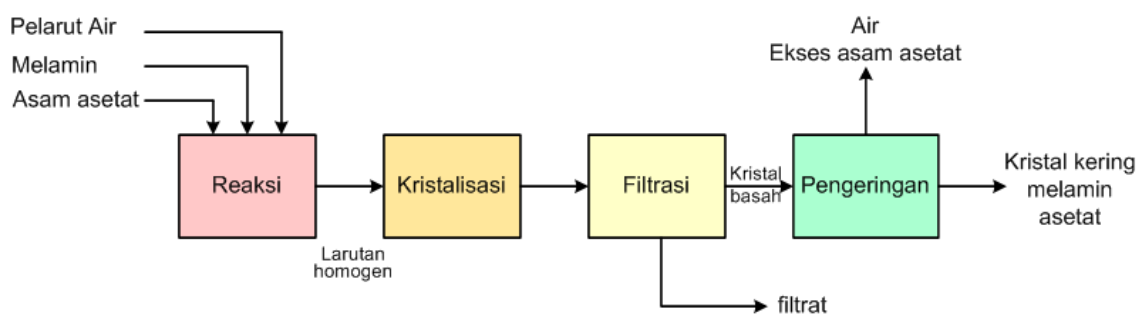
hingga pH = 7,2 – 7,8. Larutan borax ditambahkan sebanyak 0,1% dari massa reaksi untuk menjaga stabilitas. Larutan kemudian didinginkan. Saat suhu mencapai 50°C, urea keempat ditambahkan hingga diperoleh F/U = 1,20. Resin lalu didinginkan hingga suhu 30°C.

Karakteristik resin yang dibuat akan diamati: *solid content* (105°C, 3 jam), pH, *shelf life* (melalui pengukuran viskositas), dan *gel time* pada suhu 100°C melalui pencampuran dengan *hardener* standar NH₄Cl pada dosis 1,5% *solid to solid* resin.

3.2.2 Pembuatan melamin asetat

Proses pembuatan melamin asetat yang dikemukakan dalam literatur (Zanetti & Pizzi, 2003) akan diadopsi sebagaimana adanya. Reaksi dilakukan dalam reaktor gelas yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer, di atas pemanas berpengaduk magnetik. Rasio stoikiometrik antara asam asetat dan melamin divariasikan hanya antara 1/1 hingga 2/1 dengan pertimbangan bahwa a) semua penelitian terkait aplikasi hanya membahas melamin monoasetat b) informasi sah yang penulis peroleh masih terbatas pada rasio mol 2/1 dan c) melamin triasetat akan melepas terlalu banyak asam asetat sehingga dianggap berlebihan. Rasio asam asetat / melamin divariasikan antara R = 1,0 (1/1) dan R = 2,0 (2/1).

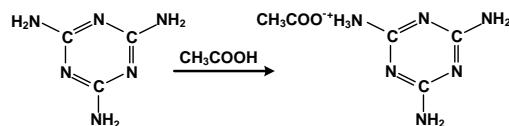
Proses pembuatan melamin asetat dapat dipandang sebagai rangkaian proses: (a) reaksi menghasilkan larutan jernih, (b) kristalisasi dengan cara pendinginan di suhu ruang menghasilkan campuran kristal basah dengan larutan jernihnya, diikuti dengan (c) filtrasi untuk memisahkan kristal padat dari larutan jernihnya, dan diakhiri dengan (d) pengeringan kristal basah menghasilkan produk akhir berupa kristal kering melamin asetat (Gambar 3.1). Jadi, kinerja proses secara keseluruhan tidak hanya ditentukan oleh proses reaksinya, tetapi juga dipengaruhi oleh kinerja dan interaksi dengan sub-subproses yang mengikutinya.



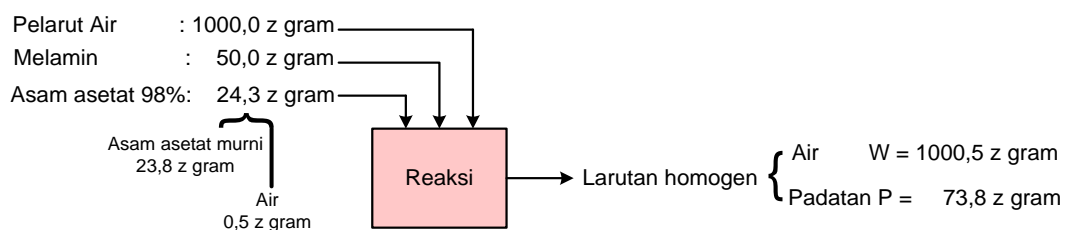
Gambar 3.1 Tahapan Proses Pembuatan Melamin Asetat

Reaksi

Gambar 3.2 menunjukkan hasil analisis kuantitatif pada massa reaksi yang dilakukan menggunakan 5% melamin dan asam asetat 98% pada rasio mol asam asetat/melamin $R = 1,0$. Dengan asumsi bahwa tidak ada air yang teruapkan selama reaksi, maka kuantitas air besarnya 1000,5z; sedikit tambahan senilai 0,5z gram diperoleh dari air yang terkandung dalam asam asetat glasial yang digunakan. Reaksi yang terjadi dapat dipandang sebagai reaksi penggabungan yang diasumsikan terjadi dengan konversi sempurna:



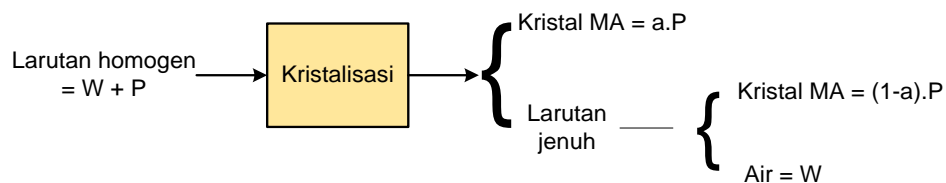
sehingga massa total padatan garam melamin asetat merupakan jumlah dari massa melamin dan asam asetat murni yang diumpangkan.



Gambar 3.2 Neraca Massa pada Reaksi Pembentukan Melamin Asetat

Kristalisasi

Gambar 3.3 menunjukkan neraca massa pada proses kristalisasi. Setelah kristalisasi, larutan yang semula homogen terpisah menjadi 2 bagian, yaitu kristal padat melamin asetat dan larutan yang jenuh dengan melamin asetat. Jadi, hanya sebagian dari melamin asetat yang memisahkan diri dari larutannya membentuk kristal padat. Pada Gambar 3.3, fraksi massa dari melamin asetat yang membentuk kristal dilambangkan dengan a ($0 < a < 1$).



Gambar 3.3 Neraca Massa pada Kristalisasi Melamin Asetat

Berdasarkan Gambar 3.3, dapat dirumuskan bahwa kelarutan melamin asetat, yaitu konsentrasinya dalam larutan jenuh:

$$S = \frac{\text{gram kristal terlarut dalam larutan jenuh}}{\text{gram pelarut}} = \frac{(1-a) \cdot P}{W} \quad (3.1)$$

Substitusi nilai-nilai numerik P dan W sebagaimana diberikan dalam Gambar 3.2 menghasilkan hubungan antara kelarutan dengan fraksi garam yang mengkristal:

$$S = \frac{(1-a) \cdot P}{W} = 0,0738 \cdot (1 - a) \quad (3.2)$$

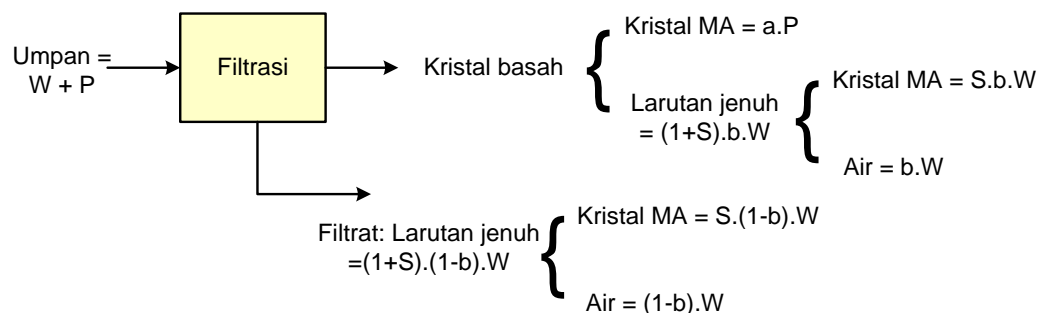
Untuk keperluan perbandingan langsung dengan kelarutan melamin, kelarutan dapat dinyatakan dalam *kelarutan melamin sebagai melamin asetat*:

$$S' = S \cdot \frac{Mr_M}{Mr_{MAc}} \quad (3.3)$$

Filtrasi

Filtrasi memisahkan padatan kristal dari larutan jenuhnya, tetapi pemisahan tidak dapat dilangsungkan hingga sempurna. Sebagian larutan jenuh akan terikut bersama padatan, membasahi padatan. Larutan yang terpisah dari kristal dinamakan filtrat, merupakan *sebagian* dari total larutan yang terdapat dalam campuran umpan. Baik larutan yang terikut dengan kristal maupun filtrat merupakan larutan jenuh dengan konsentrasi melamin asetat sama, sebagaimana dirumuskan pada Persamaan (3.1). Pada Gambar 3.4, fraksi massa dari larutan yang terikut bersama kristal padat diberi notasi b . Massa kristal dalam larutan jenuh pada magma diquantifikasikan sebagai $S \cdot b \cdot W$. Kedua pernyataan ini adalah ekivalen, mengingat penerapan Persamaan (3.1) pada magma dalam gambar ini juga menghasilkan:

$$S = \frac{\text{gram kristal terlarut dalam larutan jenuh}}{\text{gram pelarut}} = \frac{S \cdot b \cdot W}{b \cdot W}$$



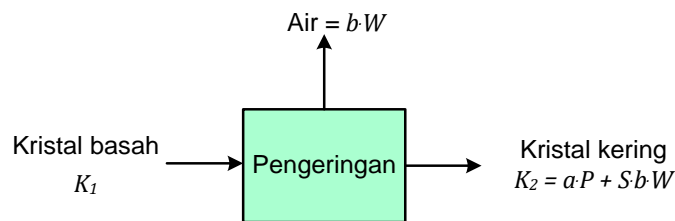
Gambar 3.4 Neraca Massa pada Filtrasi Melamin Asetat

Jadi, besaran b menunjukkan kinerja proses filtrasi. Makin sempurna filtrasi, makin *sedikit* larutan yang terikut bersama padatan kristal, sehingga nilai b juga makin

rendah. Ukuran lain yang serupa tetapi *lebih terasa* secara fisik adalah kadar air dari kristal basah (magma): makin baik kinerja filtrasi, makin banyak larutan yang terpisah sehingga kristal makin kering. Dengan kata lain, makin sempurna filtrasi, makin rendah nilai b , dan makin rendah kadar air dalam magma.

Pengeringan

Gambar 3.5 menunjukkan neraca massa pada proses pengeringan melamin asetat, dengan asumsi bahwa tidak terjadi dekomposisi selama proses pengeringan.



Gambar 3.5 Neraca Massa pada Pengeringan Melamin Asetat

Fraksi massa larutan yang terikut dalam retentat dengan mudah dihitung berdasarkan Gambar 3.5:

$$b = \frac{\text{massa air teruapkan}}{\text{massa total air}} = \frac{b \cdot W}{W} = \frac{K_1 - K_2}{W} \quad (3.4)$$

Pada persamaan terakhir, K_1 dan K_2 berturut-turut menyatakan massa kristal basah hasil filtrasi dan massa kristal kering hasil pengeringan.

Hasil pengukuran massa kristal basah hasil filtrasi K_1 dan kristal kering K_2 hasil pengeringan dapat digunakan untuk menentukan nilai kelarutan S , melalui rumusan sbb.:

Berdasarkan Gambar 3.5:

$$K_2 = a \cdot P + S \cdot b W \quad (3.5)$$

Penataulangan Persamaan (3.1) memberikan $a \cdot P = P - S \cdot W$. Eliminasi term $a \cdot P$ pada Persamaan (3.5) diikuti penataulangan menghasilkan:

$$S = \frac{\text{massa kristal terlarut dalam filtrat}}{\text{massa air dalam filtrat}} = \frac{P - K_2}{W \cdot (1 - b)} \quad (3.6)$$

Terakhir, a dihitung dengan Persamaan (3.1):

$$a = \frac{P - S \cdot W}{P} = 1 - \frac{S \cdot W}{P} \quad (3.7)$$

3.2.3 Pembuatan *Glue Mix* dan Papan Uji

Pada aplikasi resin untuk pembuatan *plywood*, resin dicampurkan dengan 0,1 – 0,2% *hardener* dan 12% - 16% *filler* berupa tepung anggrek membentuk *glue mix* dengan viskositas 18 – 20 Poise dengan pH sekitar 5. Diamati *pot life* dari *glue mix* melalui pengukuran viskositas. *Glue mix* dianggap layak pakai bila dalam waktu 2 jam kenaikan viskositasnya tidak lebih dari 100%.

Ply yang digunakan adalah kayu sengon berukuran 1 ft x 1 ft, dengan ketebalan berturut-turut 3,1 mm untuk lapisan *core* dan 0,45 mm untuk lapisan *face/back*. Kadar air kayu diatur antara 12% - 14% untuk lapisan *core*, dan 8% - 10% untuk lapisan *face/back*. Bila kadarnya terlalu rendah, kayu disemprot dengan air lalu dibiarkan semalaman. Bila kadarnya terlalu tinggi, kayu dipanaskan dalam *oven* pada suhu 70°C hingga diperoleh kadar air yang sesuai. *Plywood* yang dibuat memiliki 3 lapisan *core* dan sepasang lapisan *face/back*. Dosis *glue mix* yang digunakan antar *core* adalah $2 \times 14 = 28$ gram untuk sedangkan antara *core* dan *face/back* dosisnya $2 \times 11 = 22$ gram/ft².

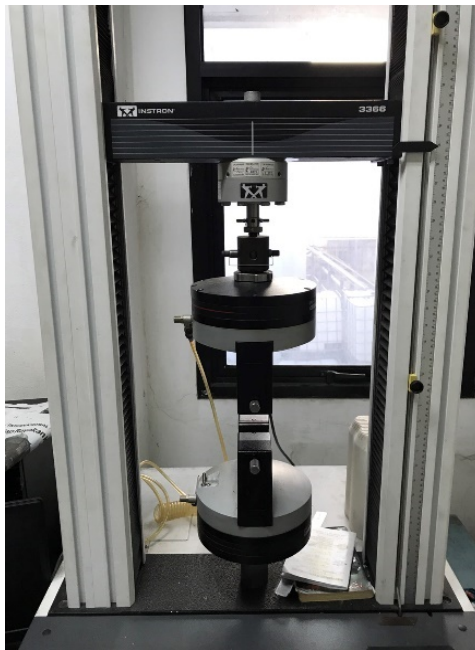
Pembuatan *plywood*: kedua permukaan *core* dilapisi dengan *glue mix* dengan dosis yang sesuai kemudian *dipress* pada tekanan 9 kg_f/cm² selama 30 menit pada suhu ruang. Tekanan lalu dihentikan; 1 jam kemudian kedua lapisan *face/back* ditempelkan. *Plywood* kembali *dipress* pada tekanan 8 kg_f/cm² selama 30 menit pada suhu ruang. Setelah tekanan dihentikan selama 1 jam, *plywood* *dipress* lagi pada tekanan 8 kg_f/cm² selama 255 detik pada suhu 95-100°C. *Plywood* kemudian diuji kekuatan mekaniknya serta diuji emisinya.



Gambar 3.6 Mesin Press untuk Pembuatan *Plywood* di Laboratorium

3.2.2 Analisis *bonding strength* dan emisi formaldehida

Uji Kekuatan Mekanik *Plywood*: *Plywood* yang dibuat dipotong-potong hingga diperoleh 12 spesimen berukuran 7,5 cm x 2,5 cm. Semua specimen direndam dalam air bersuhu 60°C selama 3 jam, kemudian dibilas air dan ditiriskan, dibiarkan dingin dan mengering. Tiap specimen diberi beban yang besarnya terus dinaikkan hingga tercapai beban maksimum saat specimen patah. Tegangan maksimum yang dapat ditahan specimen sebelum patah dicatat sebagai *tensile stress*, yang nilainya dikoreksi dengan faktor koreksi sesuai dengan rasio ketebalan *core* dan *face/backnya*. *Plywood* dinyatakan lolos uji jika jumlah spesimen yang memiliki *corrected tensile stress* di atas 0,7 MPa mencapai 90% atau lebih.



Gambar 3.7 Mesin Uji *Bonding Strength Plywood*

Uji Emisi Formaldehida *Plywood* dilakukan menurut JIS A 1460: 2001, yaitu metode desikator. Lima buah specimen *plywood* berukuran 15 cm x 5 cm x 1 cm dijepit dengan penjepit logam dan ditempatkan dalam desikator kaca (diameter 240 mm, volume 9 – 11 L) yang didasarnya disimpan cawan petri (diameter 120 mm, tinggi 60 mm) berisi 150 mL air suling. Desikator ditempatkan dalam ruangan bersuhu ($20 \pm 0,5$)°C selama 24 jam. Formaldehida yang teremisi akan diserap air suling. Larutan formalin ini dianalisis secara spektrofotometri.



Gambar 3.8 Uji Emisi Formaldehida menurut Metode *Desiccator*

BAB IV

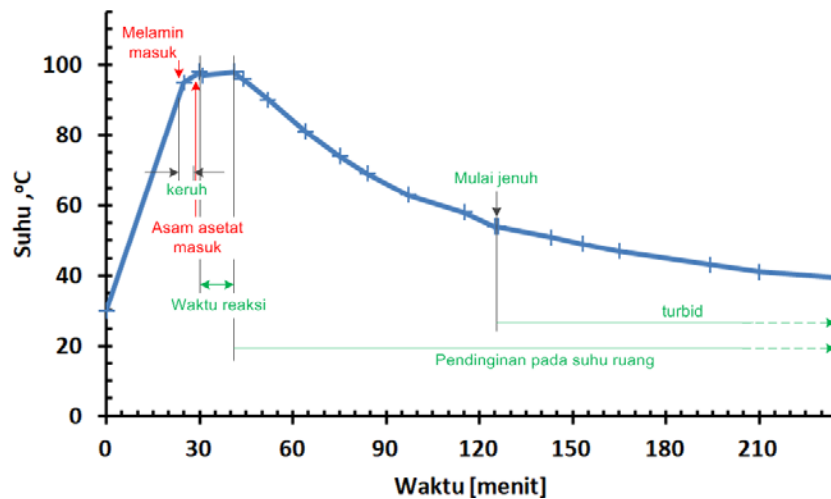
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Gambaran Fisik Proses Pembuatan Melamin Asetat

Reaksi dikerjakan secara *batch* dengan pemberian umpan secara bertahap. Mula-mula air diumpankan ke dalam reaktor, kemudian dipanaskan. Saat suhu mencapai 95°C, serbuk melamin diumpankan sambil diaduk sehingga terbentuk suspensi putih susu, menunjukkan rendahnya kelarutan melamin dalam air, sekalipun pada suhu yang cukup tinggi. Kenaikan suhu melambat setelah pengumpanan melamin, sekalipun pemanasan tidak dihentikan. Secara visual nampak jelas bahwa melamin baru melarut sempurna – ditandai dengan perubahan mendadak tampilan campuran menjadi jernih bening – tepat saat campuran mendidih pada suhu sekitar 98°C.

Asam asetat ditambahkan kemudian dengan cara dialirkan melalui buret dalam waktu sekitar 1 menit. Tidak nampak perubahan apa pun secara visual selain sedikit tambahan kecepatan didihan yang menandakan *sifat eksoterm* dari reaksi pembentukan garam ini. Laju pemanasan diatur agar campuran masih mendidih tetapi dengan laju penguapan sekecil mungkin; uap yang terbentuk dikondensasikan pada kondensor, membentuk tetesan kembali ke dalam reaktor. Pemanasan dihentikan setelah waktu reaksi menurut resep asal 10 menit tercapai.

Larutan hasil reaksi kemudian dibiarkan dingin pada suhu ruang sambil terus diaduk. Gambar 4.1 menunjukkan profil temperatur selama proses reaksi dan pendinginan pada proses pembuatan melamin asetat. Perubahan sangat nyata nampak saat campuran mulai mendingin: campuran tidak menjadi keruh, menandakan bahwa melamin sudah terkonversi menjadi garam dengan sifat fisik yang sangat berbeda. Baru setelah suhu turun mencapai 54 - 55°C, campuran mulai keruh, menandakan bahwa melamin asetat mulai jenuh pada suhu ini. Dengan kata lain, kelarutan melamin (dalam bentuk melamin monoasetat) mencapai nilai 5% (50 gram/kg air) pada suhu 54-55°C. Nilai ini jauh lebih tinggi daripada kelarutan melamin dalam bentuk asalnya yang hanya mencapai 12 gram/kg air pada suhu ini. Penurunan suhu lebih lanjut mengakibatkan bertambahnya kekeruhan yang menunjukkan makin banyaknya kristal garam yang memisahkan diri dari larutan.



Gambar 4.1 Tipikal Kondisi Proses Pembuatan Melamin Asetat

Mungkin pula campuran menjadi keruh lagi karena tidak semua melamin dapat dikonversi menjadi garam, misalnya karena reaksi ini merupakan reaksi kesetimbangan. Bila ini yang terjadi, maka harus disimpulkan bahwa reaksi ini menyisakan 12 gram dari 50 gram melamin yang diumpankan. Dengan kata lain, reaksi berlangsung hingga derajat konversi melamin 76%.

Bila proses pendinginan dilakukan dalam wadah tertutup tanpa diaduk, campuran tidak pernah keruh: kristal-kristal tunggal berupa padatan bening mulai terbentuk di dasar dan permukaan pada suhu 51°C. Bila proses kristalisasi ini dibiarkan berlanjut, maka inti kristal yang mula-mula terbentuk akan berkembang menjadi kristal jarum (Gambar 4.2).



Gambar 4.2 Kristal yang dihasilkan pada Pendinginan Hasil Reaksi

Bila pendinginan dilakukan dengan gangguan, misalnya dengan pengadukan, maka campuran menjadi keruh, membentuk suspensi yang sukar dibedakan dari suspensi serbuk melamin yang tidak bereaksi. Hal ini menunjukkan bahwa kekeruhan

sebenarnya merupakan tampilan fisik dari pembentukan kristal berukuran sangat kecil. Bila larutan panas disimpan dalam wadah terbuka, selaput padatan putih akan mulai nampak dari permukaan: air di permukaan menguap, mengakibatkan terjadinya kejenuhan lokal di permukaan, sehingga padatan garam mulai terbentuk di permukaan, sekalipun densitas garam ini lebih tinggi daripada densitas air.

Kinerja proses filtrasi sangat ditentukan oleh sifat fisik dari padatan yang diperoleh pada proses kristalisasi. Serbuk halus lebih sukar dipisahkan dari larutannya karena berupa suspensi yang sukar disaring. Ukuran partikel yang halus juga lebih cenderung memerangkap air di seluruh permukaannya yang relatif lebih luas daripada padatan kristal berbentuk butiran kasar. Akan tetapi kristal yang dibiarkan tumbuh cenderung keras dan menempel kuat pada permukaan sehingga agak sukar dikeluarkan dari reaktor, tetapi sangat mudah dipisahkan dari larutannya saat disaring dan magma yang dihasilkan memiliki kadar air relatif lebih rendah.

Ukuran kristal yang terbentuk pada proses kristalisasi berpengaruh pula pada kinerja proses pengeringan. Serbuk dan kristal yang terlalu kecil memiliki luas permukaan yang besar, sehingga kondisi pengeringan yang direkomendasikan (suhu pengeringan 75°C selama 72 jam) cukup keras untuk mengakibatkan dekomposisi serbuk garam melamin asetat menjadi senyawa-senyawa pembentuknya. Asam asetat akan teruapkan bersama-sama dengan pelarut air disertai dengan bau khas asam asetat, meninggalkan serbuk melamin yang sukar dilarutkan kembali. Pada kristal yang berukuran cukup besar, terbentuk butiran garam yang keras, sehingga lebih kecil kemungkinan bagi terjadinya dekomposisi kembali kristal melamin asetat yang sudah terbentuk.



Gambar 4.3 Kristal Melamin Asetat Kering

Bergantung pada proses kristalisasinya, hasil pengeringan dapat bervariasi. Bila pendinginan dilakukan dengan pengadukan, dihasilkan kristal halus yang sukar

dibedakan dengan serbuk melamin asalnya. Hasil pengeringan butiran yang diperoleh bila pendinginan dilakukan tanpa gangguan menghasilkan kristal kering dengan tampilan yang sangat berbeda dengan serbuk melamin; lebih mirip kristal garam dapur atau kristal gula, dengan kilauan yang khas (Gambar 4.3).

Percobaan dilakukan sebagaimana direkomendasikan Zanetti (2003) tetapi pada skala yang lebih kecil (200 g air dari 1000 gram air yang dicontohkan [$z = 0,20$]; 10 g melamin, rasio mol melamin/asam asetat 1/1), dilakukan dengan 8 kali ulangan. Tabel 4.1 menunjukkan ringkasan hasil-hasilnya. Nampak bahwa pada tiap percobaan hanya diperoleh produk kering kristal garam sebanyak 4,7 g – 5,3 g (rata-rata 5 g), yaitu sekitar 1/3 dari total 14,7 g padatan yang terkandung dalam larutan. Dengan kata lain, sekitar 2/3 dari total massa solid masih terlarut dalam filtrat. Di satu sisi hal ini merupakan keberhasilan karena menunjukkan bahwa produk yang diperoleh, sebagaimana yang diharapkan, memiliki kelarutan yang tinggi dalam air (bandingkan dengan kelarutan melamin pada keadaan yang sama yang nilainya hanya sekitar 2 gram/kg). Akan tetapi di sisi lain, produktivitas proses dinilai sangat rendah, karena skala percobaan sekitar 200 mL hanya menghasilkan produk sebanyak 5 gram. *Jadi, diperlukan upaya peningkatan produktivitas atau penelitian lanjutan untuk merecover garam yang masih terlarut dalam filtrat.*

Tabel 4.1 Hasil-hasil Percobaan Pembuatan Melamin Asetat Pada $R = 1,0$

Percobaan ke:	P gram	W gram	K_1 gram	K_2 gram	Kelembaban Retentat	b	S gram/kg	S' gram/kg	a	Yield
1	14,7	200,1	6,5	5,1	22%	0,7%	49	33	33,9%	34,3%
2	14,6	200,1	7,2	5,1	29%	1,0%	48	33	34,1%	34,8%
3	14,7	200,1	6,6	4,9	26%	0,8%	49	33	32,8%	33,3%
4	14,7	200,1	7,2	5,1	29%	1,0%	49	33	33,8%	34,5%
5	14,7	200,1	6,3	5,2	17%	0,5%	48	32	35,2%	35,6%
6	14,8	200,1	6,6	4,9	26%	0,8%	50	34	32,6%	33,1%
7	14,8	200,1	7,1	5,0	29%	1,0%	49	33	33,5%	34,2%
8	14,8	200,1	7,2	4,7	35%	1,3%	51	35	30,8%	31,6%
Rata-rata	14,7	200,1	6,8	5,0	27%	0,9%	49	33	33,3%	33,9%
St. dev.	0,06	0,00	0,4	0,2	5%	0,2%	1	1	1,3%	1,2%

Nilai b , yaitu fraksi massa cairan yang terikut bersama kristal membentuk magma, berkisar antara 0,5% - 1,3% (rata-rata 0,9%) menunjukkan bahwa kinerja proses filtrasi sudah sangat baik karena pada magma hanya terikut sekitar 1% dari larutan. Sisanya, 99% dari larutan, diperoleh sebagai filtrat. Akibatnya nilai perolehan kristal kering yang diperoleh sebagai produk praktis hampir sama dengan a , yaitu fraksi

massa dari padatan yang terkristalisasi pada saat didinginkan hingga suhu ruang. Sungguhpun demikian, rata-rata kadar air dalam magma masih bernilai bervariasi antara 17% - 35% (rata-rata 27%) sehingga proses pengeringan masih tetap diperlukan, setidaknya untuk meningkatkan konsistensi produk.

Bervariasinya kelembaban magma terutama diakibatkan oleh ketidak-konsistenan proses pembentukan kristal. Kristal halus lebih banyak menahan air karena menyediakan lebih luas permukaan untuk dibasahi sehingga memberikan nilai b yang relatif tinggi dan kelembaban magma yang lebih tinggi. Di satu sisi, banyaknya cairan terikut memberikan tambahan perolehan produk kering karena cairan yang terikut dalam magma mengandung kristal padat terlarut. Di sisi lain, kristal yang terlalu halus lebih memungkinkan terdekomposisinya garam saat proses pengeringan yang akan menguapkan asam asetat, menyisakan melamin tak larut, sekaligus menurunkan perolehan produk padat. Jadi, lebih diinginkan terbentuknya kristal berukuran relatif besar yang akan memberikan magma hasil filtrasi yang berkelembaban rendah dengan kristal yang tidak mudah terdekomposisi saat dikeringkan.

4.2 Pengaruh Waktu Reaksi

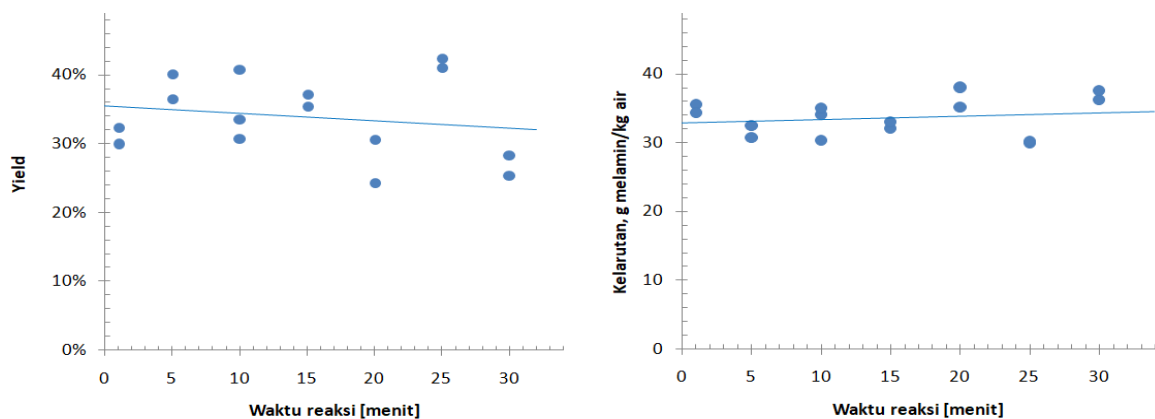
Percobaan yang dibahas pada pasal ini seluruhnya dilakukan pada kondisi yang direkomendasikan pada skala 1 kg air ($z = 1$), tetapi waktu reaksi yang direkomendasikan selama 10 menit divariasikan antara 1 menit hingga 30 menit. Rasio stoikiometrik juga sedikit dinaikkan menjadi $R = 1,02$ untuk mengkompensasi kemungkinan terjadinya dekomposisi dan/atau penguapan asam asetat pada proses pengeringan yang teramati secara fisik pada percobaan yang dibahas pada Pasal 4.1. Hasil-hasil percobaan yang dilakukan ditunjukkan pada Tabel 4.2. Dibandingkan dengan kelompok percobaan sebelumnya yang hasilnya dimuat dalam Tabel 4.1, kelembaban magma yang diperoleh relatif lebih tinggi dan lebih bervariasi. *Jadi, kinerja filtrasi menurun pada skala percobaan yang lebih besar.* Nilai perolehan yang agak lebih rendah dan kelarutan yang sedikit lebih tinggi diakibatkan oleh pemberian eksese asam asetat sebanyak 2%.

Despite scatternya data yang diperoleh, Gambar 4.4 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.*

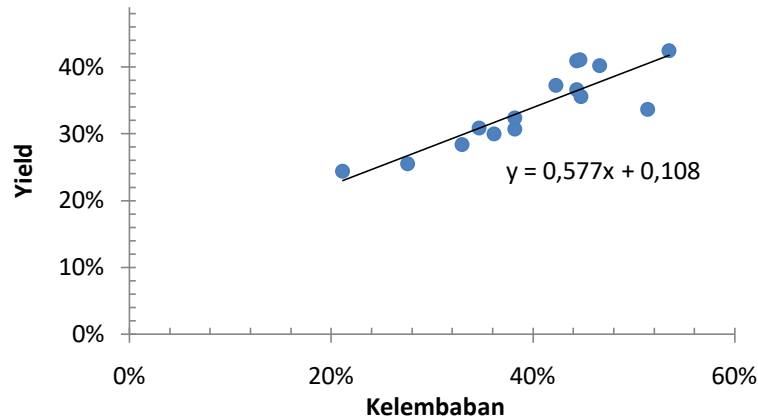
Tabel 4.2 Pengaruh Waktu Reaksi

Waktu reaksi menit	Massa kristal, gram		Perolehan	Kelembaban magma	Filtrat		Kelarutan, gram/ kg	
	Basah	Kering			Solid terlarut	Gram air	Garam	Melamin
1	35	22	30%	36%	52	988	53	35
1	39	24	32%	38%	50	986	51	34
5	49	27	37%	44%	47	979	48	32
5	56	30	40%	47%	45	974	46	31
10	55	30	41%	44%	44	976	45	30
10	52	25	34%	51%	49	974	51	34
10	35	23	31%	35%	52	988	52	35
15	48	28	37%	42%	47	980	48	32
15	48	26	36%	45%	48	979	49	33
20	37	23	31%	38%	52	986	52	35
20	23	18	24%	21%	56	996	57	38
25	68	32	42%	54%	43	964	44	30
25	55	31	41%	45%	44	976	45	30
30	32	21	28%	33%	53	990	54	36
30	26	19	25%	28%	56	993	56	38
Rata-rata	44	25	34%	40%	49	982	50	34
Standar deviasi	13	4	6%	9%	4	9	4	3



Gambar 4.4 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Kelarutan dan Perolehan Melamin Asetat

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 (Gambar 4.5).



Gambar 4.5 Korelasi antara Tingkat Kebasahan Filtrat dengan Perolehan Kristal

Patut dicatat bahwa Gambar 4.5 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.

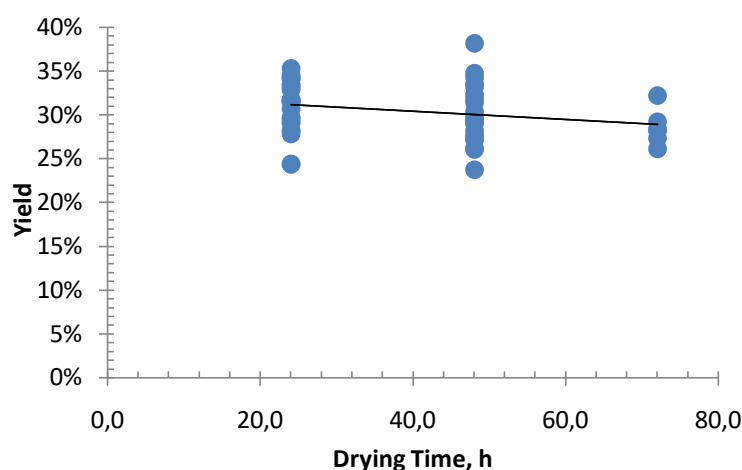
4.3 Pengaruh Waktu Pengeringan

Zanetti et al. (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 4.6, nampak adanya kecenderungan sedikit penurunan *yield* yang diduga diakibatkan oleh terdekomposisinya melamin asetat akibat proses pengeringan yang terlalu lama.

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.



Gambar 4.6 Pengaruh Waktu Pengeringan terhadap Perolehan Kristal Kering

4.4 Pengaruh Rasio Molar Melamin/Asam Asetat

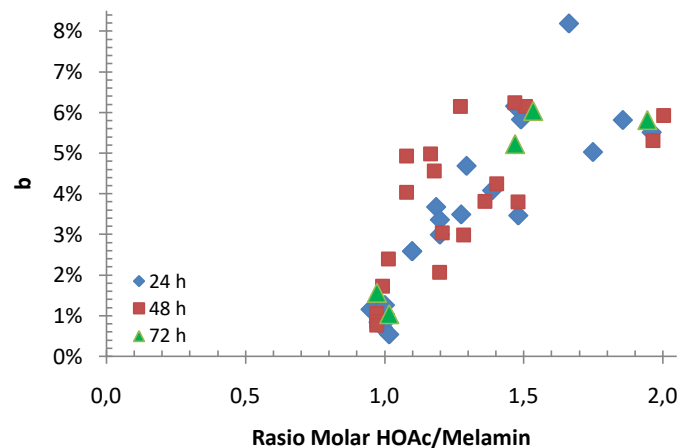
Ada perdebatan struktur yang terbentuk, rumus-rumus harus dikoreksi dan jadi tanda tanya. Asumsikan bahwa struktur yang benar adalah monohidrat solvate.

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

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

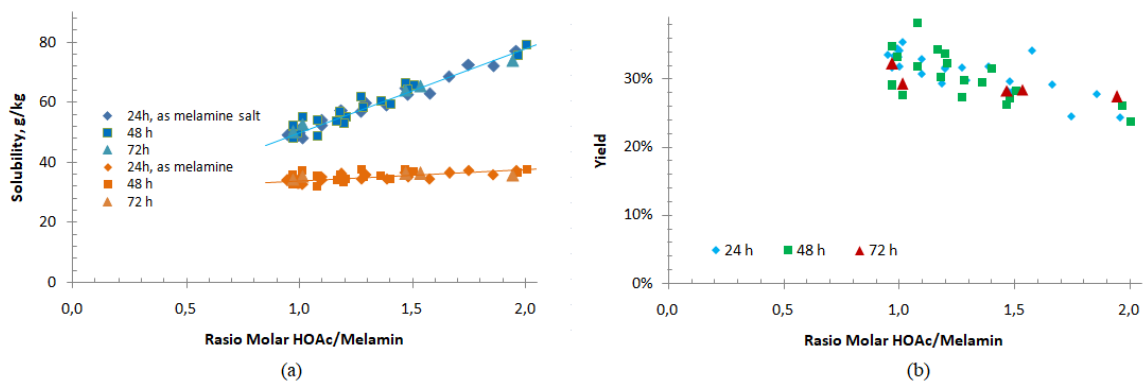
Melamin asetat merupakan gabungan antara melamin yang hidrofobik dan asam asetat yang sangat hidrofilik. Peningkatan R berarti peningkatan fraksi hidrofilik yang

berakibat pada peningkatan hidrofilisitasnya, sehingga juga menaikkan kelembaban kristal hasil filtrasi. Akibatnya, fraksi cairan yang terikut dalam magma juga meningkat (Gambar 4.7).



Gambar 4.7 Pengaruh Rasio Molar terhadap Kinerja Filtrasi

Peningkatan harga R meningkatkan secara signifikan kelarutan melamin asetat S [warna biru pada Gambar 4.8(a)] karena diasetat lebih larut daripada monoasetat. Kenaikan kelarutan ini mengakibatkan penurunan nilai a dan $yield$ [Gambar 4.8(b)]. Akan tetapi bila dinyatakan dalam kelarutan sebagai melamin [warna jingga pada Gambar 4.8(a)], peningkatan ini ternyata tidak signifikan sehingga peningkatan harga R dinilai tidak memberikan banyak keuntungan.

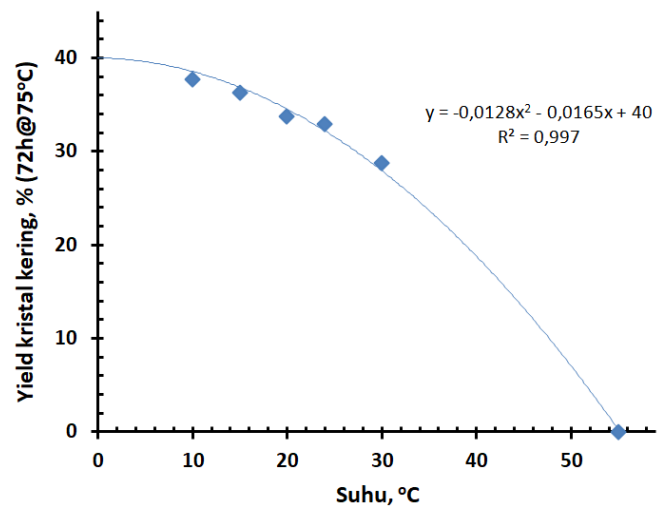


Gambar 4.8 Pengaruh Rasio Molar terhadap Kelarutan dan Perolehan

4.5 Pengaruh Suhu 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.



Gambar 4.9 Pengaruh Suhu Kristalisasi terhadap Perolehan Melamin monoasetat

BAB V

KESIMPULAN SEMENTARA DAN RENCANA TINDAK LANJUT

5.1 Kesimpulan Sementara

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 $R = 1,0$ (1/1) dan $R = 2,0$ (2/1), serta waktu pengeringan.

Proses pembuatan melamin asetat dapat dipandang sebagai rangkaian proses: (a) reaksi menghasilkan larutan jernih, (b) kristalisasi dengan cara pendinginan di suhu ruang menghasilkan campuran kristal basah dengan larutan jenuhnya, diikuti dengan (c) filtrasi untuk memisahkan kristal padat dari larutan jenuhnya, dan diakhiri dengan (d) pengeringan kristal basah menghasilkan produk akhir berupa kristal kering melamin asetat. Jadi, kinerja proses secara keseluruhan tidak hanya ditentukan oleh proses reaksinya, tetapi juga dipengaruhi oleh kinerja dan interaksi dengan sub-subproses yang mengikutinya.

Hasil-hasil percobaan menunjukkan bahwa di luar dugaan, 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. Pengeringan selama 72 jam sebagaimana direkomendasikan literatur nampaknya tidak diperlukan, 24 jam nampaknya sudah memadai. 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 eksek asam asetat pada proses pengeringan. Persoalan lain yang terungkap adalah rendahnya produktivitas akibat rendahnya kelarutan melamin dalam air: dari volume reaksi 1 L hanya dapat mereaksikan 50 gram melamin, menghasilkan hanya sekitar 15 – 20 gram kristal. Perolehan dapat ditingkatkan hingga mencapai 40% dengan cara menurunkan suhu kristalisasi. Diperlukan upaya peningkatan produktivitas serta penelitian lanjutan untuk merecover garam yang masih terlarut dalam filtrat.

5.2 Rencana Tindak Lanjut

Pekerjaan lanjutan yang masih harus diselesaikan adalah pembuatan resin urea – formaldehida, formulasinya dengan hardener dan melamin asetat, pembuatan glue mix, dan aplikasinya pada pembuatan plywood, serta uji bonding strength dan uji emisi formaldehida dari plywood yang dibuat.

DAFTAR PUSTAKA

- Cao M., Li T., Liang J. & Du G. (2017), The Influence of pH on the Melamine-Dimethylurea-Formaldehyde Co-Condensations: A Quantitative ^{13}C -NMR Study, *Polymers*, 9, 109; doi:10.3390/polym9030109
- Cremonini C. & Pizzi A. (1999), Field Weathering of Plywood Panels Bonded with UF Adhesives and Low Proportions of Melamine Salts, *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, hal. 318
- Crews GM, Ripperger W, Kersebohm DB, Seeholzer J & Guthner, T. (2002), Melamine & Guanamine, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Electronic Release, Wiley-VCH. Weinheim, Germany.
- Cribb A & Hull W. (2013), Impact of US Green Building Standards on Wood Adhesives – 2013 Update, International Wood Adhesive Conference, Toronto, Canada
- Ferra JMM. (2010), Optimization of UF Resins for the Manufacture of Wood-Based Panels, Ph.D Dissertation University of Porto, Portugal
- Hse CY., (2009), Development of Melamine modified UF Resins based on Strong Acidic pH Catalyzed Urea Formaldehyde Polymer, *Forest Products Journal* Vol. 59, No.5, hal. 19-24
- Lei H. & Frazier CE., (2015), Curing Behavior of MUF Resin Adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 62, hal. 40–44
- Luo J., Zhang J., Luo J., Li J., & Gao Q, (2015), Effect of Melamine Allocation Proportion on Chemical Structures and Properties of MUF Resins, *Bioresources* 10(2) DOI: 10.15376/biores.10.2.3265-3276
- 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.* Vol. 25, No. 4 hal. 466-470
- Nastke R., Dietrich K., Reinisch G., Rafler G. & Gajewski H., (1986), The Initial Stage of the Reaction of Melamine with Formaldehyde, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry*, 23:5, 579-596, DOI: 10.1080/00222338608058497

- Paiva NT., Pereira J., Ferra JM., Cruz P, Carvalho L & Magalhaes FD, (2012a), Study of Influence of Synthesis Conditions on Properties of MUF Resins, *International Wood Products Journal*, Vol. 3 No. 1 hal. 51-57 DOI 10.1179/2042645312Y.0000000009
- Paiva NT., Henriques A., Cruz P., Ferra JM., Carvalho LH. & Magalhaes FD, (2012b), Production of Melamine Fortified Urea-Formaldehyde Resins with Low Formaldehyde Emission, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, hal. 2311–2317 DOI:100.1002/app.35282
- Perpetuo GJ & Janczak J., (2002), Melaminium Acetate Acetic Acid Solvate Monohydrate, *Acta Chrystallographica Section C Crystal Structure Communications*, Vol. 58, o112-o114
- Pizzi A. (2003), Melamine–Formaldehyde Adhesives, Ch.32 of *Chemistry and Technology of Adhesive*, Marcell Dekker
- Pizzi A. (2016) Wood Products and Green Chemistry, *Annals of Forest Science* 73: hal. 185–203 DOI 10.1007/s13595-014-0448-3
- Silva DAL., Lahr FAR., Varanda LD, Christoforo AR & Ometto AR. (2015), Environmental Performance Assessment of the MUF Resin Manufacture: A Case Study in Brazil, *Journal of Cleaner Production* 96 hal. 299-307
- Suzuki N., Fukushima K., Ichikawa K. & Inagaki H., (1997), Organic Acid Salt of Melamine and Thermosetting or Photocurable, Thermosetting Coating Composition using the Same (US Patent No. 5604080)
- 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
- Zanetti M. & Pizzi A. (2003), Low Addition of Melamine Salts for Improved MUF Adhesive Water Resistance, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 88, hal. 287–292 Wiley Periodicals, Inc. DOI: 10.1002/app.11687
- Zhang J., Wang X., Zhang S., Gao Q & Li J., (2013), Effect of Melamine Addition Stage on the Performance and Curing Behavior of MUF Resin, *Bioresources* 8(4), hal. 5500-5514