

Kesan Mangkin ke Atas Resin Fenolik Biopolimer dengan Menggunakan Kaedah Pengecairan Lignin Soda

(Effect of Catalysts on Biopolymer Phenolic Resin by Liquefaction Process of Soda Lignin)

SHARIFAH NABIHAH SYED JAAFAR, SARANI ZAKARIA*, ROZAIDI RASID,
NURUL AIN ZULKIFLI & ALI AHMADZADEH

ABSTRAK

Proses pengecairan lignin soda telah dilakukan dengan menggunakan fenol dengan nisbah 1:3. Proses dilakukan selama 90 minit pada suhu 130°C dalam keadaan refluks. Hasil pengecairan iaitu pemfenolan lignin (PL) telah dianalisis dengan Spektrometer Inframerah Transformasi Fourier (FTIR), reometer dan analisis termogravimetri (TGA). Sampel yang disintesis dengan menggunakan asid hidroklorik sebagai mangkin memberikan keputusan yang terbaik. Analisis FTIR menunjukkan kehadiran kumpulan berfungsi yang signifikan seperti gelang aromatik, alkohol dan karbonil. Kesemua sampel PL mematuhi persamaan Arrhenius dan bersifat pseudo-plastik. Peratus kehilangan berat sampel dan kadar penguraian sampel PL dipengaruhi oleh jenis mangkin yang digunakan. Sampel PL yang disintesis dikelaskan sebagai biopolimer resin fenolik.

Kata kunci: Fenol; lignin soda; pengecairan; resin fenolik

ABSTRACT

Liquefaction of soda lignin was carried using phenol with 1:3 ratio. The reaction time was 90 minutes at 130°C in the reflux system. The main product of liquefaction, phenolated lignin (PL), was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), rheometer and thermalgravimetri analyzer (TGA). The sample synthesized from hydrochloric acid as catalyst gave excellent characteristics. FTIR spectrum consists of essential functional groups such as aromatic ring, alcohol and carbonyl. All samples obeyed the Arrhenius equation and showed pseudo-plastic properties. The percentage weight loss and degradation of PL samples were affected by the type of catalysts used. The synthesized PL was classified as biopolymer resin phenolic.

Keywords: Liquefaction; phenol; phenolic resin; soda lignin

PENGANTARAN

Dalam industri pulpa dan kertas di Malaysia, penghasilan lignin soda adalah tinggi. Walau bagaimanapun, tiada usaha dan kajian yang dilakukan terhadap lignin soda. Kajian ini telah dilakukan bagi mendapatkan alternatif bagi memanfaatkannya. Lignin adalah bahan lignoselulosa (LS) yang diperolehi daripada sumber berkayu. Lignin adalah polimer organik kedua terbanyak di dunia (Ciobanu et al. 2004). Ia mempunyai struktur tiga dimensi yang bertaut silang dan mempunyai unit molekul yang besar (Pucciariello et al. 2004). Antara struktur dominan yang wujud di dalam lignin ialah polifenolik fenilpropana (Kadla & Kubo 2004). Struktur tersebut mempunyai pelbagai kumpulan berfungsi dan membenarkan modifikasi terhadapnya dilakukan sama ada secara kimia mahupun biologi.

Terdapat banyak jenis proses yang melibatkan kaedah rawatan secara kimia seperti solvolisis, pemplastikan dan pengecairan. Walau bagaimanapun, proses pengecairan merupakan kaedah yang terbaik bagi menukarkan bahan

LS seperti lignin soda kepada resin fenolik (Zhong et al. 2004). Terdapat banyak kajian pengecairan yang telah dilakukan terhadap LS seperti bagas (Shiraishi 2000), jagung (Yu et al. 2006), EFB (Ahmadzadeh et al. 2008) dan kertas terpakai (Lee et al. 2002). Resin fenolik terbentuk melalui pempolimeran berpindah langkah dengan kehadiran mangkin asid kuat ataupun lemah. Resin fenolik yang terhasil dikelaskan dalam kumpulan novolak.

Penambahan mangkin asid kuat didapati memberikan keputusan pengecairan yang lebih baik berbanding asid lemah (Lee et al. 2002). Penggunaan mangkin yang berlainan dapat memberikan kesan kepada orientasi rantaian metilena yang akan terbentuk. Penggunaan mangkin yang tidak sesuai dengan lignin soda, akan menyebabkan penguraian lignin tidak lengkap dan pempolimeran yang berlaku di antara lignin dengan fenol didapati tidak berkesan sama sekali (Alma 1996). Dalam kajian ini, jenis mangkin yang sesuai untuk pengecairan lignin soda dikenal pasti.

BAHAN DAN KAEDAH KAJIAN

Fenol (90 g), 30 g serbuk soda lignin (dikeringkan selama 24 jam pada suhu 105°C) dan mangkin (5% daripada fenol) ditimbang dan dimasukkan ke dalam kelalang kaca 500 ml berpenutup leher tiga. Dalam kajian ini, mangkin yang digunakan ialah asid hidroklorik (HCl), asid sulfurik (H₂SO₄), asid nitrik (HNO₃) dan asid fosforik (H₃PO₄). Penutup kelalang kaca dilengkapi dengan termometer, kondenser dan pengacau mekanikal. Campuran dipanaskan dengan alat pemanas dan dikacau pada kelajuan putaran 400 rpm selama 90 minit pada suhu 130°C supaya campuran menjadi homogen.

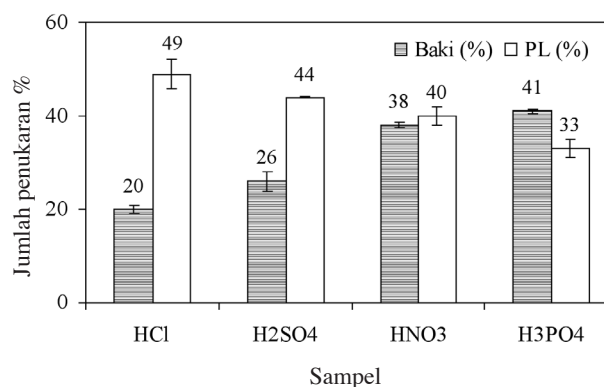
Campuran kemudiannya ditambahkan dengan 500 ml metanol, bagi tujuan pencairan. Kemudian, ia dituras dengan bantuan vakum pam bagi mengasingkan bahan tercecair (hasil pencecairan) dan tidak tercecair (baki). Baki dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu 105°C selama 8 jam. Hasil pencecairan dilakukan pemeruapan berpusing selama 2 jam pada suhu 70° dan 180°C setelah sampel dineutralkan dengan penambahan magnesium oksida (MgO). Sampel akhir yang tinggal selepas tamat peruwapan dinamakan pemfenolan lignin (PL). Pemeruapan dilakukan bagi mengekstrak fenol berlebihan yang tidak bertindak balas dengan lignin soda.

Bagi mengetahui kumpulan berfungsi yang hadir di dalam sampel, analisis FTIR telah dilakukan pada nombor gelombang 4000 – 700 cm⁻¹. Sampel PL ditambahkan dengan KBr bagi mendapatkan bentuk pelet. Selepas itu, sampel PL akan dianalisis dengan menggunakan Perkin-Elmer spektrum GX spektrometer. Bagi mendapatkan tenaga pengaktifan ketika pengaliran resin, kapilari reometer Shimadzu CFT 500D telah digunakan. Persamaan Arrhenius, $\eta = A \exp(E/RT)$ telah digunakan untuk mendapatkan nilai tersebut dengan η ialah kelikatan sebenar, A ialah pemalar resin, E ialah tenaga pengaktifan yang ingin dicari, R ialah pemalar gas dan T ialah suhu yang digunakan semasa ujian dilakukan. Ujian perlu diulangi dengan menggunakan dai yang panjangnya 10 mm dan diameter yang berbeza iaitu 0.5 mm, 1 mm dan 2 mm pada suhu 45–150°C. Analisis termalgravimetri (TGA) dilakukan pada suhu 27–500°C untuk mengetahui peratus kehilangan berat dan kadar penguraian sampel.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PERATUS PENUKARAN

Rajah 1 menunjukkan peratus penukaran bagi sampel pencecairan dengan kehadiran jenis mangkin yang berbeza. Penggunaan mangkin dapat meningkatkan atau menurunkan nilai penukaran. Dalam kajian ini, didapati penggunaan asid hidroklorik telah memberikan nilai PL yang paling tinggi. Penggunaan H₂SO₄, HNO₃ dan H₃PO₄ telah menurunkan nilai PL kepada 6%, 15% dan 30%. Penambahan mangkin H₂SO₄, HNO₃ dan H₃PO₄ semasa proses pencecairan menyebabkan berlakunya kondensasi



RAJAH 1. Peratus pertukaran bagi sampel PL dengan menggunakan jenis mangkin yang berbeza

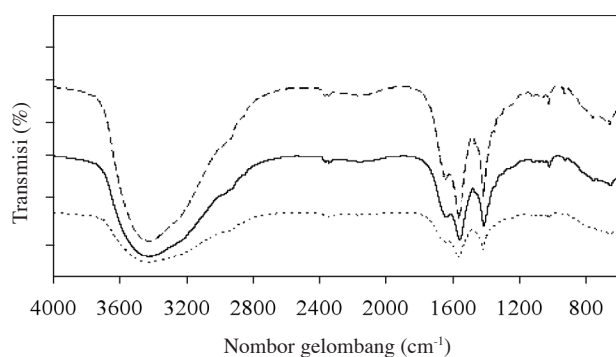
dan pempolimeran semula lignin. Lignin didapati mengalami pengumpulan sesama sendiri dan tindak terurai (Perez et al. 2007). Nilai baki menjadi tinggi dan nilai PL menjadi rendah.

Kajian yang telah dilakukan oleh Zhong dan Wei (2004) mendapati penambahan mangkin yang sesuai dapat membantu mengurangkan tindak balas kondensasi atau pempolimeran semula bagi hasil pencecairan. Walau bagaimanapun, penambahan mangkin dengan kuantiti tertentu adalah penting supaya peratusan baki yang diperolehi adalah rendah dan PL adalah tinggi. Hal ini kerana kuantiti mangkin dapat mempengaruhi kadar penguraian lignin semasa proses pencecairan. Penambahan mangkin yang terlalu banyak dapat membengkakkan struktur lignin dan seterusnya mengakibatkan lignin mengalami aglomerasi.

ANALISIS KUMPULAN BERFUNGSI

Rajah 2 menunjukkan spektrum IR bagi PL jenis mangkin. Sampel PL HCl dan PL H₃PO₄ mempunyai nombor gelombang yang sama bagi kumpulan hidroksil iaitu 3429 cm⁻¹ manakala PL HNO₃ dan PL H₂SO₄ mempunyai nombor gelombang yang sama iaitu pada 3435 cm⁻¹. Kesemua sampel menunjukkan puncak yang tajam dan nyata. Didapati sampel PL jenis mangkin menunjukkan kehadiran kumpulan karbonil. Kesemua sampel memberikan nombor gelombang pada 1640 cm⁻¹. Regangan aromatik lignin, C=C pada kesemua sampel berlaku pada nombor gelombang 1561 dan 1413 cm⁻¹ kecuali sampel PL HNO₃ yang berlaku pada 1554 dan 1412 cm⁻¹. Nombor gelombang 1300-1000 cm⁻¹ yang mewakili regangan C-O pada alkil aromatik lignin didapati hilang pada sampel PL HNO₃.

Ini menyebabkan lengkung sampel PL HNO₃ berganjak ke kanan berbanding sampel PL yang lain bagi regangan aromatik lignin dan alifatik C=C. Kesemua sampel menunjukkan getaran pada nombor gelombang 1561 dan 1413 cm⁻¹ manakala sampel PL HNO₃ berlaku pada 1554 dan 1412 cm⁻¹. Nombor gelombang 1300-1000 cm⁻¹ yang mewakili regangan C-O pada alkil aromatik lignin didapati tiada pada sampel PL HNO₃. Mangkin HNO₃ didapati tidak dapat memutuskan ikatan dubel pada kumpulan karbonil



RAJAH 2. Spektrum IR bagi sampel PL jenis mangkin

JADUAL 1. Kumpulan berfungsi yang hadir di dalam sampel PL jenis mangkin

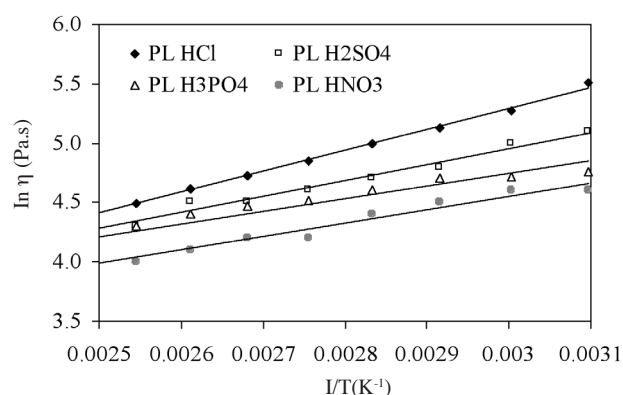
Nombor Gelombang (cm^{-1})	Kumpulan Berfungsi
3400 - 3300	Regangan OH (lignin)
2970 - 2860	Regangan C-H (keton/metoksil)
1640	Regangan C=O karbonil
1680-1600	Regangan aromatik C=C
1475	Regangan alifatik C=C
1241 - 1218	Regangan aromatik alkil C-O (lignin)
1040-1010	Regangan C-O (alifatik)

pada soda lignin. Perkara ini yang menyebabkan keamatan puncak pada 1640 cm^{-1} yang jelas dan nyata. Jadual 1 menunjukkan ringkasan bagi kumpulan berfungsi yang hadir di dalam sampel PL.

UJIAN PENGALIRAN

Rajah 3 menunjukkan perubahan kelikatan bagi sampel PL jenis mangkin apabila dikenakan perubahan suhu. Kelikatan bagi kesemua sampel PL kelihatan menurun dengan peningkatan suhu semasa ujian pengaliran dilakukan. Dapat dirumuskan bahawa penggunaan mangkin HCl dan H_2SO_4 dapat meningkatkan kelikatan sampel PL manakala penggunaan mangkin H_3PO_4 dan HNO_3 dapat menurunkan kelikatan sampel PL. Penggunaan mangkin yang sesuai dengan lignin soda mengurangkan pembentukan radikal bebas fenoksil lalu merendahkan kandungan baki pencecairan. Maka, struktur lignin yang telah terurai boleh bertindak balas sepenuhnya dengan fenol. Tindak balas berkesan ini akan menyebabkan sampel PL mempunyai berat molekul dan seterusnya kelikatan yang lebih tinggi (Lee & Ohkita 2004).

Berdasarkan Jadual 2, sampel PL HCl mempunyai T_{fb} yang paling rendah iaitu 340.7 K manakala sampel PL H_2SO_4 menunjukkan T_{fb} yang paling tinggi dengan suhu 438.3 K. Sampel yang mempunyai suhu pengaliran yang tinggi adalah sukar untuk pemprosesan seterusnya.



RAJAH 3. Kesan kelikatan sampel PL jenis mangkin di bawah pengaruh suhu

Tenaga dan suhu yang tinggi diperlukan ketika penghasilan tersebut. Alma et al. (1996) juga telah menambahkan sedikit HCl semasa melakukan proses pencecairan terhadap kayu *birch* dengan menggunakan asid oksalik sebagai mangkin utama. Sampel PL yang mempunyai kelikatan yang tinggi akan memberikan nilai tenaga pengaktifan pengaliran yang tinggi dan sebaliknya.

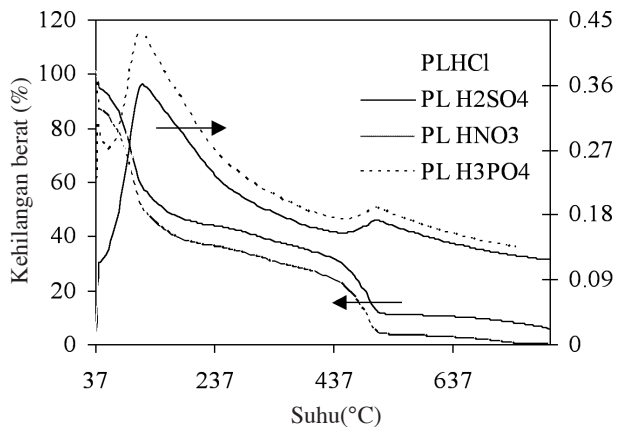
JADUAL 2. Nilai tenaga pengaktifan dan suhu pengatipan bagi pengaliran sampel PL jenis mangkin

Nama Sampel	T_{fb} (K)	E (kJ/mol)
PL HCl	340.65	14.6
PL H_2SO_4	438.25	11.1
PL HNO_3	343.95	9.39
PL H_3PO_4	396.05	8.96

ANALISIS TERMA

Rajah 4 menunjukkan keputusan bagi analisis terma yang dilakukan terhadap sampel PL. Didapati kesemua sampel memberikan dua peringkat penguraian (Rohella et al. 1996). Tahap pertama berlaku pada suhu ambien hingga $140^\circ C$, tahap kedua berlaku pada suhu $140^\circ C$ hingga $500^\circ C$. Jadual 3 adalah ringkasan bagi baki yang diperolehi bagi setiap peringkat.

Penambahan asid seperti HNO_3 dan H_3PO_4 semasa proses pencecairan meninggalkan peratus baki yang rendah semasa analisis terma tetapi mempunyai kadar penguraian yang tinggi. Selepas suhu $750^\circ C$, sampel PL H_3PO_4 telah mengalami terurai semuanya. Manakala penggunaan asid HCl dan H_2SO_4 akan menyebabkan peratus baki pada sampel PL tinggi kerana sampel mempunyai kadar penguraian yang rendah. Penggunaan mangkin yang tidak sesuai dengan lignin soda, akan menyebabkan penguraian lignin tidak lengkap dan pempolimeran yang berlaku di antara lignin dengan fenol didapati tidak berkesan sama sekali (Lin 1994). Hal ini disebabkan oleh kondensasi dan pempolimeran semula



RAJAH 4. Peratus kehilangan berat dan kadar penguraian sampel PL jenis mangkin

JADUAL 3. Peratus PL dan baki bagi sampel PL selepas mengalami dua peringkat penguraian

PL	Baki (%)	
	Tahap pertama	Tahap kedua
HCL	57.6	19.5
H ₂ SO ₄	53.1	15.0
HNO ₃	50.0	11.5
H ₃ PO ₄	45.1	7.0

lignin yang berlaku semasa proses pencecairan (Zhong & Wei 2004). Mangkin yang sesuai digunakan adalah asid yang digunakan semasa pengekstrakan lignin daripada likor pemasakan.

KESIMPULAN

Berdasarkan keputusan yang diperolehi, terbukti kehadiran mangkin yang berlainan jenis dapat mempengaruhi ciri-ciri sampel PL. Penggunaan mangkin HCl menggalakkan penguraian lignin soda semasa proses pencecairan dilakukan. Kandungan PL yang disintesis dengan HCl adalah tinggi iaitu 49% dan baki yang rendah dengan nilai 20%. Kesemua kumpulan berfungsi yang signifikan menunjukkan keamatan puncak yang nyata pada sampel PL HCl. Sampel PL HCl juga mempunyai tenaga pengaktifan pengaliran yang tinggi kerana kelikatan sampel yang agak tinggi. Walau bagaimanapun, sampel mempunyai purata kadar penguraian yang sederhana iaitu 0.2334 bt%/°C dengan baki 19.5% selepas dikenakan mengalami penguraian pada suhu 500°C enunjukkan sampel adalah stabil walaupun dikenakan suhu tinggi.

PENGHARGAAN

Penulis merakamkan ribuan terima kasih kepada penyelia projek dan juga geran 03-01-02-SF0030 yang digunakan dalam penyelidikan ini.

RUJUKAN

- Ahmadzadeh, A., Sarani, Z., Rozaidi, R & Sharifah, N. 2008. Effect of filler and thermal aging on the mechanical properties of phenolated Oil Palm Empty Fruit Bunch base composites. *Sains Malaysiana* 37: 383-387.
- Alma, M.H., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. 1996. Phenolation of wood using oxalic acid as a catalyst: effects of temperature and hydrochloric acid addition. *Applied Polymer Science* 61: 675-683.
- Ciobanu, C., Ungureanu, M., Ignat, L., Ungureanu, D. & Popa, V.I. 2004. Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. *Industrial Crops and Products* 20: 231-241.
- Kadla, J.F. & Kubo, S. 2004. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35: 395-400.
- Lee, S.-H. & Ohkita, T. 2004. Ring-opening polymerization of cyclic esters outo liquefied biomass. *Journal of Polymers and the Environment* 12(4): 203-210.
- Lee, S.H., Teramoto, Y. & Shiraoshi, N. 2002. Acid catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to novolak type phenolic resin. *Applied Polymer Science* 83: 1473-1481.
- Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. 1994. Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as catalyst and the flow properties of the liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science* 52: 1629-1636.
- Perez, J.M., Rodriguez, F. & Alonso, M.V. 2007. Characterization of a novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as filler or extender. *Bioresources* 2: 270-283.
- Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M. & Vetere, T. 2004. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer* 45: 4159-4169.
- Rohella, R.S., Sahoo, N., Paul, S.C., Choudhury, S. & Chakravorty, V. 1996. Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochimica Acta* 287: 131-138.
- Shiraishi, N.H., C.Y. 2000. Liquefaction of the used creosote treated wood in the presence of phenol and it's application to the phenolic resin. *Wood adhesives*. Session 3B: 259-266.
- Yu, L., Dean, K. & Li, L. 2006. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science* 31: 576-602.
- Zhong, C. & Wei, X. 2004. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy* 29: 1731-1741.

Pusat Pengajian Fizik Gunaan
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor D.E.
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: sarani@ukm.my

Diserahkan: 16 Februari 2009

Diterima: 13 Julai 2009