

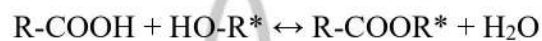
# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Ilmu pengetahuan dan teknologi yang berkembang terutama pada bidang perindustrian di Indonesia, menuntut berbagai industri untuk selalu melakukan inovasi dan perkembangan salah satunya pada sektor industri kimia. Perkembangan tersebut meningkatkan kebutuhan produksi industri kimia, baik kebutuhan akan bahan baku maupun bahan penunjang lainnya. Bahan baku maupun bahan penunjang di industri kimia sangatlah beragam. Salah satu bahan yang digunakan adalah etil asetat yang merupakan salah satu jenis pelarut dengan rumus molekul  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol. Produk reaksi berupa ester dan air. Persamaan umum reaksi ini dapat ditentukan sebagai berikut:



Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversibel, eksotermis, dan berjalan sangat lambat tetapi bila menggunakan katalis asam mineral seperti asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) atau asam klorida ( $\text{HCl}$ ) kesetimbangan akan tercapai dalam waktu yang cepat (Susanti, 2019). Maka, perlu dipelajari faktor-faktor yang mempengaruhi serta melakukan berbagai percobaan guna mengetahui berbagai variabel proses yang berpengaruh terhadap proses esterifikasi.

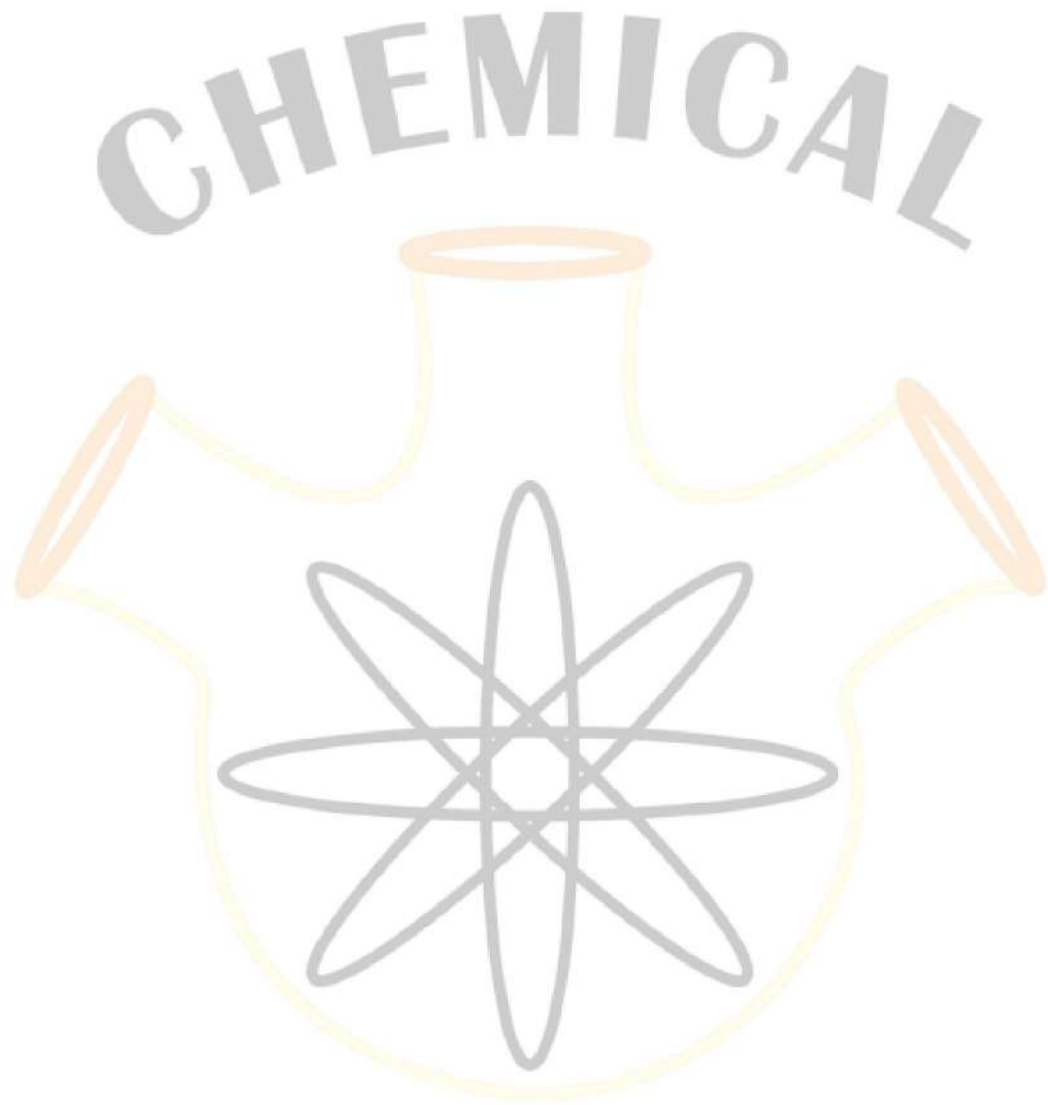
### 1.2. Tujuan Praktikum

1. Mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap konversi reaksi esterifikasi.
2. Mengetahui pengaruh perbedaan jenis katalis terhadap konversi pada proses esterifikasi.
3. Mengetahui pengaruh perbedaan jenis katalis terhadap konstanta laju reaksi (k) pada proses esterifikasi.
4. Mengetahui pengaruh perbedaan jenis katalis terhadap arah kesetimbangan (K) pada proses esterifikasi.

### 1.3. Manfaat Praktikum

1. Mahasiswa dapat memahami tentang bagaimana pengaruh waktu reaksi terhadap konversi pada proses esterifikasi.
2. Mahasiswa dapat mengetahui pengaruh perbedaan jenis katalis terhadap konversi ester yang terbentuk.

3. Mahasiswa dapat mengetahui cara mengamati p perbedaan jenis katalis terhadap arah kesetimbangan (K) dan konstanta laju reaksi (k).
4. Mahasiswa dapat melakukan kajian numerik berdasarkan percobaan yang dilakukan.



Process

Laboratory

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

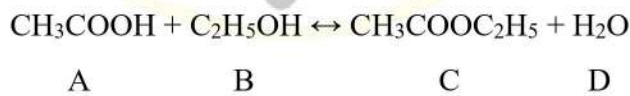
#### 2.1. Ester

Ester umumnya digunakan dalam industri kimia, farmasi, kosmetik, dan makanan. Esterifikasi adalah reaksi kondensasi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester dan air dengan bantuan katalis. Katalis yang digunakan dapat berupa katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen yang paling banyak digunakan dalam sintesis ester adalah asam klorat, sulfat, fosfat, dan p-toluena sulfonat. Keuntungan dari penggunaan katalis homogen adalah biaya rendah dan konversi tinggi. Namun, penggunaan dari katalis homogen memiliki beberapa kelemahan, antara lain tidak dapat digunakan kembali, dapat meningkatkan korosi peralatan yang digunakan, dan membutuhkan lebih banyak tahap pemurnian (Leite *et al.*, 2023).

Katalis heterogen yang dapat digunakan dalam sintesis ester adalah zeolit dan silika. Penggunaan dari katalis heterogen dalam sintesis ester memiliki beberapa keuntungan dan kelemahan. Keuntungan dari penggunaan katalis heterogen adalah mudah dipisahkan dari media reaksi dan dapat didaur ulang. Namun, katalis heterogen menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih rendah daripada katalis homogen (Leite *et al.*, 2023).

#### 2.2. Kinetika Reaksi

Esterifikasi atau pembuatan ester merupakan reaksi antara asam karboksilat dan alkohol dengan hasil reaksi ester dan air. Contohnya yaitu reaksi antara asam asetat dengan etanol. Reaksi esterifikasi antara lain sebagai berikut:



Persamaan kecepatan reaksi kimia:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C][D]$$

Keterangan :

- $-r_A$  = kecepatan reaksi pembentukan ester
- $[A]$  = konsentrasi asam asetat  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$
- $[B]$  = konsentrasi etanol  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$
- $[C]$  = konsentrasi metil asetat  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$
- $[D]$  = konsentrasi air  $[\text{H}_2\text{O}]$
- $k_1$  = konstanta kecepatan reaksi ke kanan (arah produk)



$k_2$  = konstanta kecepatan reaksi ke kiri (arah reaktan)

$t$  = waktu reaksi

Ditinjau dari kinetika reaksi, kecepatan reaksi pembentukan ester akan makin besar dengan kenaikan suhu, adanya pengadukan, dan ditambahkan katalis. Hal ini dapat dijelaskan oleh persamaan Arrhenius, yaitu :

$$k = Ae^{-E_A/RT}$$

Dengan :

$k$  = konstanta laju reaksi (L/mol.waktu)

$A$  = faktor frekuensi tumbukan

$E_A$  = energi aktivasi (J/mol)

$R$  = konstanta gas universal (8,314 J/mol.K)

$T$  = temperatur atau suhu (K)

Berdasarkan persamaan Arrhenius dapat dilihat bahwa konstanta laju reaksi dipengaruhi oleh nilai  $A$ ,  $E_A$ , dan  $T$ , semakin besar faktor tumbukan ( $A$ ) maka konstanta laju reaksinya semakin besar. Nilai energi aktivasi ( $E_A$ ) dipengaruhi oleh penggunaan katalis, adanya katalis akan menurunkan energi aktivasi sehingga nilai  $k$  semakin besar. Semakin tinggi suhu ( $T$ ) maka nilai  $k$  juga semakin besar.

### 2.3. Tinjauan Termodinamika

Berdasarkan tinjauan termodinamika, kita dapat mengetahui apakah reaksi tersebut searah atau bolak-balik dengan meninjau melalui perubahan energi Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Reaksi esterifikasi antara asam asetat dan etanol terjadi menurut reaksi berikut :



$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_f \text{ produk} - \Delta H^\circ_f \text{ reaktan}$$

Diketahui data  $\Delta H^\circ_f$  standar (Smith *et al.*, 2001) :

$$\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ CH}_3\text{COOH} = -484500 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = -277690 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = -480000 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ H}_2\text{O} = -285830 \text{ J/mol}$$

Maka :

$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ H}_2\text{O}) - (\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ CH}_3\text{COOH} + \Delta H^\circ_{f\ 298} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$= (-480000 \text{ J/mol} - 285830 \text{ J/mol}) - (-484500 \text{ J/mol} - 277690 \text{ J/mol})$$

$$= -3640 \text{ J/mol}$$

Berdasarkan tinjauan termodinamika juga dapat diketahui bahwa reaksi tersebut endotermis atau eksotermis dengan meninjau perubahan enthalpi. Dari perhitungan, perubahan enthalpi ( $\Delta H$ ) bernilai negatif yang menandakan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan etanol bersifat eksotermis.

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_f \text{ produk} - \Delta G^\circ_f \text{ reaktan}$$

Diketahui data  $\Delta G^\circ_f$  standar (Smith *et al.*, 2001):

$$\Delta G^\circ_{f298} \text{ CH}_3\text{COOH} = -389900 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f298} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = -174780 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f298} \text{ CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = -332200 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f298} \text{ H}_2\text{O} = -237129 \text{ J/mol}$$

Maka :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298} &= (\Delta G^\circ_{f298} \text{ CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \Delta G^\circ_{f298} \text{ H}_2\text{O}) - (\Delta G^\circ_{f298} \text{ CH}_3\text{COOH} + \Delta G^\circ_{f298} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= (-332200 \text{ J/mol} - 237129 \text{ J/mol}) - (-389900 \text{ J/mol} - 174780 \text{ J/mol}) \\ &= -4649 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Dari persamaan Van't Hoff :

$$\Delta G^\circ_{298} = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ_{298}}{R \cdot T}$$

$$\ln K = - \frac{(-4649) \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol.K} \cdot (298 \text{ K})}$$

$$K = 6,5240$$

Jika dalam praktikum ini digunakan suhu operasi sebesar 54°C, maka harga K pada suhu 54°C dapat dihitung :

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{298}} \right)$$

$$\ln \frac{K_{327}}{6,5240} = - \frac{(-3640) \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol.K}} \left( \frac{1}{327} - \frac{1}{298} \right) K$$

$$K_{327} = 5,7277$$

Dari perhitungan energi Gibbs, di dapat nilai K pada suhu operasi 54°C dan didapat nilai sebesar 5,7277. Maka dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan etanol merupakan reaksi reversibel.

Menghitung nilai konversi teoritis

Pada suhu operasi 54°C, didapatkan nilai K = 5,7277.

Pada saat kesetimbangan :

$$K = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$

$$K = \frac{(C_{A0} X_A)(C_{A0} X_A)}{C_{A0}(1-X_A)(C_{B0} - (C_{A0} X_A))}$$

$$K = \frac{(X_{Ae})^2}{(1-X_{Ae})(1,5-X_{Ae})}$$

$$5,7277 = \frac{(X_{Ae})^2}{(1-X_{Ae})(1,5-X_{Ae})}$$

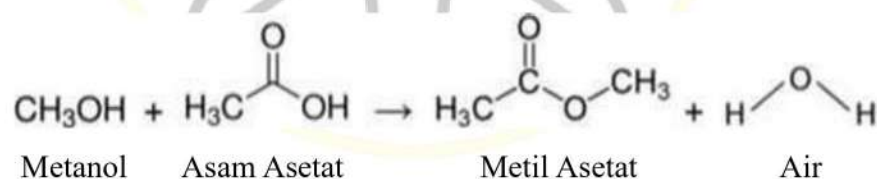
$$X_{Ae} = 0,8273$$

Sehingga pada saat kesetimbangan dengan suhu operasi 54°C secara teoritis didapatkan nilai konversi sebesar 82,73% (Perhitungan di atas hanya contoh, praktikan wajib menyesuaikan suhu reaksi dan perbandingan mol reaktan sesuai variabel suhu yang didapatkan dalam praktikum).

## 2.4. Mekanisme Reaksi

Reaksi esterifikasi ditandai dengan pembentukan ester dari reaksi asam karboksilat dan alkohol (metanol atau etanol). Reaksi ini berlangsung lambat pada suhu kamar sehingga diperlukan adanya pemanasan dan penggunaan katalis guna mempercepat laju reaksinya. Reaksi esterifikasi umumnya digunakan untuk mengolah bahan baku produksi biodiesel untuk mengurangi konsentrasi asam lemak bebas (Almeida *et al.*, 2018).

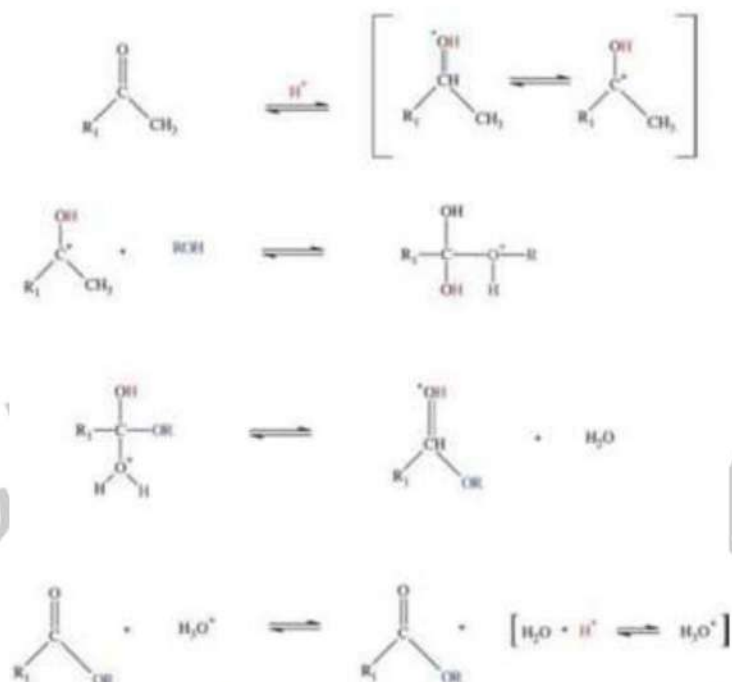
Katalis yang digunakan dalam esterifikasi dapat berupa katalis asam atau katalis basa. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi *reversible* (Jyoti dan Soni, 2023). Pada percobaan ini, menggunakan asam karboksilat berupa asam asetat yang direaksikan dengan sebuah alkohol berupa etanol menggunakan katalis asam. Untuk pembuatan etil asetat, reaksi esterifikasi yang terjadi dalam percobaan ini dan mekanisme katalis asam pada hidrolisa ester adalah sebagai berikut :



Gambar 2.1 Reaksi esterifikasi

Mekanisme reaksi esterifikasi merupakan reaksi substitusi antara asil nukleofil dengan katalisator asam (biasanya HCl atau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Gugus karbonil dari asam karboksilat tidak cukup kuat sebagai elektrofil untuk diserang oleh alkohol. Katalisator asam akan memprotonasi gugus karbonil dan mengaktifkannya ke arah penyerangan nukleofil. Pelepasan proton akan menghasilkan hidrat dari ester, kemudian terjadi transfer proton.





Gambar 2.2 Mekanisme reaksi esterifikasi

Mekanisme esterifikasi dengan katalis asam, meliputi:

1. Pada tahap pertama, gugus karbonil akan terprotonasi oleh asam. Transfer proton dari katalis asam menuju ke atom oksigen karbonil, sehingga terjadi peningkatan elektrofisilitas pada atom karbon karbonil.
2. Tahap kedua, melibatkan adisi nukleofil yakni gugus OH pada alkohol menyerang karbon karbonil yang telah terprotonasi. Sehingga ikatan C-O yang baru (ikatan ester) terbentuk.
3. Tahap ketiga adalah tahap kesetimbangan dimana terjadi penghilangan gugus  $H^+$  pada ikatan ester yang baru. Deprotonasi dilakukan untuk membentuk ikatan C-O yang stabil.
4. Pada tahap ke empat, salah satu gugus hidroksil harus terprotonasi, karena kedua gugus hidroksilnya identik.
5. Tahap ke lima, melibatkan pemutusan ikatan C-O dan lepasnya air. Agar peristiwa ini dapat terjadi, gugus hidroksil harus diprotonasi agar kemampuannya sebagai gugus bebas/lepas lebih baik.
6. Tahap terakhir, ester yang berproton melepaskan protonnya.

## 2.5. Variabel yang Berpengaruh

Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa variabel. Variabel- variabel yang dimaksud antara lain :

### 1. Waktu reaksi

Semakin lama waktu percobaan proses maka konversi yang akan dihasilkan juga semakin meningkat. Hal tersebut disebabkan karena adanya

kontak antar zat (saling bertumbukan) semakin besar (Lestari *et al.*, 2021). Tetapi, ketika sudah mencapai kesetimbangan, maka lama waktu reaksi tidak akan berpengaruh lagi pada hasil yang diperoleh (Nurhayati *et al.*, 2017).

## 2. Perbandingan zat pereaksi

Rasio mol asam dan alkohol berdampak langsung pada tingkat konversi esterifikasi (Kastratovic dan Bigovic, 2018). Hal ini dikarenakan sifat reaksi yang reversibel, maka salah satu reaktan harus dibuat supaya reaksi cenderung bergerak ke arah produk sehingga dihasilkan ester yang lebih banyak.

## 3. Pengadukan

Pengadukan dalam proses reaksi memberikan dampak positif terhadap peningkatan kecepatan reaksi. Dimana dengan dilakukannya pengadukan, maka kecenderungan kontak antar reaktan akan semakin tinggi, sehingga kecepatan reaksi meningkat (Nuryoto *et al.*, 2020). Kecepatan pengadukan optimum untuk berbagai bahan baku perlu disesuaikan berdasarkan sifat fisiknya yang berbeda (Panchal *et al.*, 2020).

## 4. Suhu

Nilai konversi akan semakin meningkat seiring dengan kenaikan suhu (Fakhry dan Rahayu, 2016). Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius yang mana bila suhu naik, maka harga konstanta laju reaksi akan semakin besar, sehingga reaksi berjalan lebih cepat. Namun, dikarenakan reaksi esterifikasi bersifat eksotermis maka dengan semakin tingginya suhu, maka konversi akhir yang didapatkan akan semakin menurun. Selain itu, suhu reaksi yang tinggi juga dihindari karena adanya kemungkinan kehilangan methanol akibat penguapan (Wendi *et al.*, 2014).

## 5. Katalis

Menurut Nuryoto *et al.*, (2020) jika proses esterifikasi dilakukan tanpa katalis, maka reaksi tidak akan efektif dan efisien. Sehingga adanya katalisator dapat mempercepat laju reaksi dan dapat memaksimalkan hasil konversi asam asetat. Peningkatan jumlah katalis mengakibatkan peningkatan hasil selama waktu reaksi.



## BAB III

### METODE PRAKTIKUM

#### 3.1. Rancangan Percobaan

##### 3.1.1. Rancangan Praktikum

##### 3.1.2. Penetapan Variabel

###### A. Variabel tetap

1. Jenis asam karboksilat :
2. Volume total :
3. Volume sampel titrasi :
4. Waktu pengambilan sampel :

###### B. Variabel berubah

#### 3.2. Bahan dan Alat yang Digunakan

##### 3.2.1. Bahan

1. Asam asetat
2. Alkohol
3. Katalis
4. NaOH
5. Indikator PP

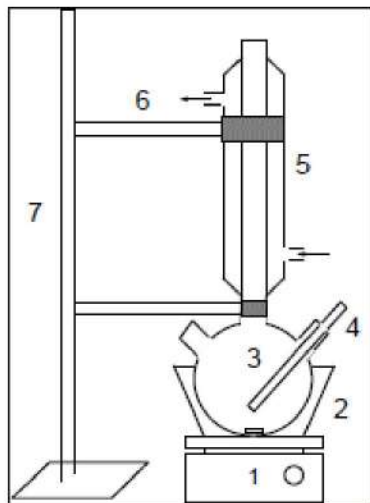
##### 3.2.2. Alat

1. Timbangan
2. Labu leher tiga
3. Pendingin balik
4. Kompor listrik
5. Termometer
6. Buret 50 mL
7. Pipet ukur
8. Pipet tetes
9. Statif
10. Klem
11. Erlenmeyer
12. *Beaker glass*
13. Labu takar
14. Aspirator

Process

Laboratory

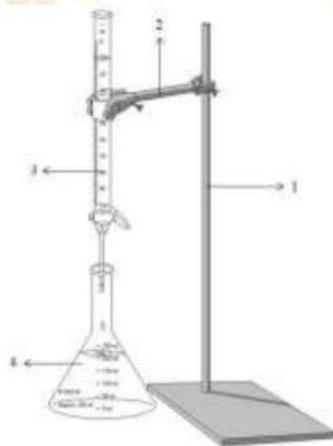
### 3.3. Gambar Rangkaian Alat



Keterangan :

1. *Magnetic stirrer + Heater*
2. *Waterbath*
3. Labu leher tiga
4. Termometer
5. Pendingin balik
6. Klem
7. Statif

Gambar 3.2 Rangkaian alat hidrolisa



Keterangan :

1. Statif
2. Klem
3. Buret
4. Erlenmeyer

Gambar 3.3 Rangkaian alat titrasi

### 3.4. Cara Kerja

#### A. Tahap Preparasi

1. Melakukan kalibrasi piknometer dengan menimbang piknometer kosong dan catat massanya, kemudian diisi dengan aquadest, timbang dan catat massanya.
2. Mengukur densitas asam asetat, katalis, dan alkohol menggunakan piknometer. Piknometer diisi dengan reagen yang ingin dihitung densitasnya kemudian ditimbang dan catat massanya.
3. Menghitung densitas dengan persamaan berikut :

$$\rho = \frac{(\text{massa pikno} + \text{reagen}) - (\text{massa pikno kosong})}{\text{volume piknometer}}$$

4. Menimbang NaOH sebesar ... gram, larutkan ke dalam 250 mL aquadest. Setelah larut, masukkan ke dalam buret untuk digunakan sebagai titran.

#### **B. Percobaan Utama**

1. Merangkai alat seperti pada gambar.
2. Mencampurkan asam asetat ... mL, katalis ... mL, dan alkohol ... mL pada *beaker glass*. Sampel diambil 5 mL sebagai  $t_0$ . Sampel kemudian ditambahkan 3 tetes indikator PP dan dititrasi menggunakan NaOH ... N. Perlu diingat, total volume pada percobaan  $t_0$  hanya 1/10 dari volume total pada percobaan  $t_1$   $t_2$   $t_3$ , dan  $t_4$ .
3. Mencampurkan asam asetat ... mL, dan katalis ... mL. Lalu, panaskan sampai suhu ...°C pada labu leher tiga.
4. Pada tempat yang berbeda, panaskan alkohol sampai suhu ... °C pada *beaker glass*.
5. Setelah suhu kedua reaktan sama campurkan kedua reaktan tersebut kedalam labu leher tiga.
6. Amati suhu campuran. Setelah tercapai suhu sesuai variabel, sampel diambil 5 mL mulai dari  $t_1$  dengan waktu pengambilan setiap ... menit hingga waktu mencapai ... menit.

#### **C. Tahap Analisa**

1. Metode analisis mengambil 5 mL sampel lalu ditambahkan 3 tetes indikator PP, kemudian sampel dititrasi dengan NaOH ... N.
2. Amati perubahan warna yang terjadi yaitu dari tidak berwarna menjadi warna merah muda hampir hilang. Catat kebutuhan titran. Menghentikan pengambilan sampel setelah mencapai waktu ... menit.
3. Ulangi langkah-langkah di atas mulai dari tahap preparasi sampai tahap analisa untuk variabel kedua.

Process

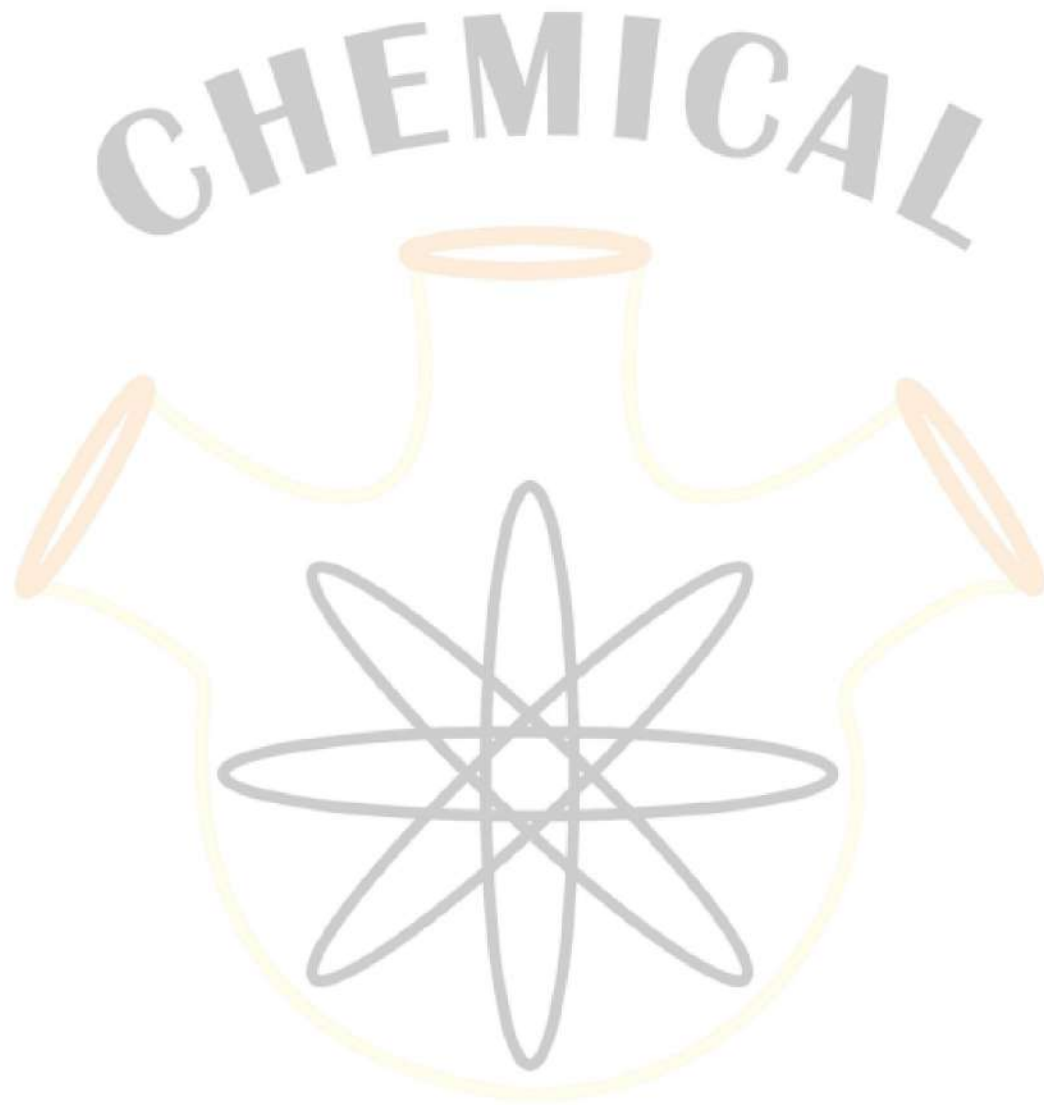
Laboratory



## DAFTAR PUSTAKA

- Almeida, E. L., Andrade, C. M. G., & dos Santos, O. A. (2018). Production of biodiesel via catalytic processes: A brief review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(5).
- Fakhry, M. N., & Rahayu, S. S. (2016). Pengaruh Suhu pada Esterifikasi Amil Alkohol dengan Asam Asetat Menggunakan Asam Sulfat sebagai Katalisator. *Jurnal Rekayasa Proses*, 10(2), 64-69.
- Jyoti, G., & Soni, R. (2023). Kinetics study of esterification reaction of acrylic acid with n-butanol. *Materials Today: Proceedings*, 72, 2720-2722.
- Kastratović, V., & Bigović, M. (2018). Esterification of stearic acid with lower monohydroxylic alcohols. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 24(3), 283-291.
- Leite, M. J. L., Marques, I. R., Proner, M. C., Araújo, P. H., Ambrosi, A., & Di Luccio, M. (2023). Catalytically active membranes for esterification: A review. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 53, 142-154.
- Lestari, L. P., Meriatna., Suryati., Jalaluddin., Sylvia, N. (2021). Pengaruh Suhu dan Waktu Reaksi Transesterifikasi Minyak Jarak Kepyar (*Castor Oil*) terhadap Metil Ester dengan Menggunakan Katalis Abu Tandan Kosong Kelapa Sawit. *Chemical Engineering Journal Storage*. 1(2), 64-80.
- Nurhayati, N., Anita, S., Amri, T. A., & Linggawati, A. (2017). Esterification of Crude Palm Oil Using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Transesterification Using CaO Catalyst Derived from *Anadara granosa*. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(2), 309- 315.
- Nuryoto, Amaliah A.R., Puspitasari A., & Ramadhan A. D. (2020). Study of Esterification Reaction between Ethanol and Acetic Acid Using Homogeneous and Heterogeneous Catalyst. *World Chemical Engineering Journal* Vol.4, No.2, (2020), pp. 51 – 55.
- Panchal, B., Chang, T., Kang, Y., Qin, S., Zhao, Q., Wang, J., ... & Sun, Y. (2020). Synthesis of polymer based catalyst: Optimization and kinetics modeling of the transesterification of *Pistacia chinensis* oil with diethyl carbonate using acidic ionic liquids. *Fuel*, 276, 118121.
- Smith, J. M., Ness, H. C. V., & Abbott, M. M. (2001). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. (6th ed.). Mc Graw Hill.
- Susanti, M. M. (2019). Sintesis Senyawa Etil Laurat Menggunakan Variasi Volume Katalis Asam Sulfat Pekat. *Jurnal Labora Medika*, 3(1), 1-9.

Wendi, W. (2014). Effect of Reaction Temperature and Catalyst Concentration. In *Sriwijaya International Seminar on Energy-Environmental Science and Technology* (Vol. 1, No. 1, pp. 32-37).



Process

Laboratory