

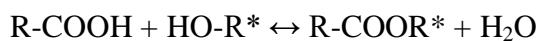
BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring dengan berkembangnya kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi pada bidang perindustrian Indonesia, beragam industri terus melakukan inovasi dan perkembangan salah satunya adalah industri kimia. Perkembangan tersebut meningkatkan kebutuhan produksi industri kimia, baik itu 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 *reversible*, eksotermis, dan berjalan sangat lambat tetapi bila menggunakan katalis asam mineral seperti asam sulfat (H_2SO_4) atau asam klorida (HCl) kesetimbangan akan tercapai dalam waktu yang cepat (Susanti dkk., 2019). Maka, perlu dipelajari faktor-faktor yang mempengaruhi serta melakukan berbagai percobaan guna mengetahui berbagai variabel proses yang berpengaruh terhadap proses esterifikasi.

1.2 Rumusan Masalah

Esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol. Umumnya esterifikasi digunakan dalam pembuatan biodiesel. Berdasarkan penelitian Kusumawati dan Cahyono (2015) produk utama esterifikasi butanol dengan asam asetat adalah butil etanoat dengan konversi sebesar 53% selama 24 jam. Dalam reaksi esterifikasi terdapat faktor-faktor yang dapat memengaruhi jalannya reaksi, seperti suhu operasi, waktu reaksi, perbandingan zat pereaksi, pengadukan dan katalis. Dalam praktikum ini, akan dipelajari bagaimana cara melakukan proses esterifikasi dan mengetahui pengaruh suhu terhadap konversi, konstanta kecepatan reaksi, serta arah kesetimbangan reaksi pada proses esterifikasi.

1.3 Tujuan Percobaan

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

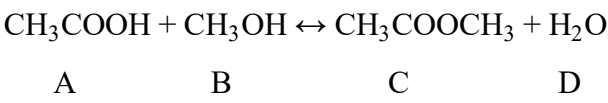
1.4 Manfaat Percobaan

1. Mahasiswa dapat memahami tentang bagaimana pengaruh waktu reaksi terhadap konversi pada proses esterifikasi.
2. Mahasiswa dapat mengetahui pengaruh suatu variabel tertentu terhadap konversi ester yang terbentuk.
3. Mahasiswa dapat mengetahui cara mengamati pengaruh suatu variabel tertentu terhadap arah kesetimbangan (K) dan konstanta laju reaksi (k).
4. Mahasiswa dapat melakukan kajian numerik berdasarkan percobaan yang dilakukan.

BAB II
LANDASAN TEORI

2.1 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 metanol. 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 [CH₃COOH]
- [B] = konsentrasi metanol [CH₃OH]
- [C] = konsentrasi metil asetat [CH₃COOCH₃]
- [D] = konsentrasi air [H₂O]
- k₁ = konstanta kecepatan reaksi ke kanan (arah produk)
- k₂ = 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 :

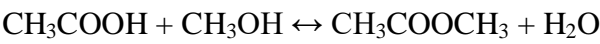
- k = konstanta laju reaksi (L/mol.waktu)
- A = faktor frekuensi tumbukan
- E_A = energi aktivasi (J/mol)
- R = konstanta gas universal (8,314 J/mol.K)
- T = temperatur atau suhu (K)

Berdasarkan persamaaan 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. Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Kirbaskar dkk. (2001) untuk reaksi esterifikasi asam asetat dengan metanol menggunakan katalis asam dengan *ion exchange resin* diperoleh bahwa untuk reaksi ke arah pembentukan produk (k1) memiliki nilai $E_A = 104129 \text{ kJ/kmol}$ dan $A = 2,6 \times 10^{14} (\text{m}^3)^2 \text{ kmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.2 Tinjauan Thermodinamika

Berdasarkan tinjauan thermodinamika kita dapat mengetahui apakah reaksi tersebut searah atau bolak-balik dengan meninjau melalui perubahan energi Gibbs (ΔG°). Reaksi esterifikasi antara asam asetat dan metanol terjadi menurut reaksi berikut :



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

1. Diketahui data ΔH°_f standar (Smith *et al.*, 2001)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{f\,298} \text{ CH}_3\text{COOH} &= -484500 \text{ J/mol} \\ \Delta H^\circ_{f\,298} \text{ CH}_3\text{OH} &= -238600 \text{ J/mol} \\ \Delta H^\circ_{f\,298} \text{ CH}_3\text{COOCH}_3 &= -445890 \text{ J/mol} \\ \Delta H^\circ_{f\,298} \text{ H}_2\text{O} &= -285830 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Maka :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= (\Delta H^\circ_{f\,298} \text{ C} + \Delta H^\circ_{f\,298} \text{ D}) - (\Delta H^\circ_{f\,298} \text{ A} + \Delta H^\circ_{f\,298} \text{ B}) \\ &= (-445890 \text{ J/mol} - 285830 \text{ J/mol}) - (-484500 \text{ J/mol} - 238600 \text{ J/mol}) \\ &= -8620 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Berdasarkan tinjauan thermodinamika juga dapat diketahui bahwa reaksi tersebut endotermis atau eksotermis dengan meninjau perubahan enthalpi. Dari perhitungan, perubahan enthalpi (ΔH) bernilai negatif yang menandakan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan metanol bersifat eksotermis.

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

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{f\,298} \text{ CH}_3\text{COOH} &= -389900 \text{ J/mol} \\ \Delta G^\circ_{f\,298} \text{ CH}_3\text{OH} &= -166270 \text{ J/mol} \\ \Delta G^\circ_{f\,298} \text{ CH}_3\text{COOCH}_3 &= -324200 \text{ J/mol} \\ \Delta G^\circ_{f\,298} \text{ H}_2\text{O} &= -237129 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Maka :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298} &= (\Delta G^\circ_{f\,298} \text{ C} + \Delta G^\circ_{f\,298} \text{ D}) - (\Delta G^\circ_{f\,298} \text{ A} + \Delta G^\circ_{f\,298} \text{ B}) \\ &= (-324200 \text{ J/mol} - 237129 \text{ J/mol}) - (-389900 \text{ J/mol} - 166270 \text{ J/mol}) \\ &= -5159 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Dari persamaan van't Hoff :

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -R.T.\ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}_{298}}{R.T}$$

$$\ln K = -\frac{(-5159)\text{J/mol}}{8,314\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} (298\text{K})}$$

$$K = 8,022$$

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

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

$$\ln \frac{K_{327}}{8,022} = -\frac{(-8620)\frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}} \left(\frac{1}{327} - \frac{1}{298} \right) K$$

$$K_{313} = 5,892$$

Dari perhitungan energi Gibbs di dapat nilai K pada suhu operasi 54°C dan didapat nilai sebesar 5,892. Maka dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan metanol merupakan reaksi *reversible*.

Menghitung nilai konversi teoritis

Pada suhu operasi 54°C didapatkan nilai K = 5,892.

Pada saat kesetimbangan :

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

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

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

$$6,7987 = \frac{(X_{Ae})^2}{(1-X_{Ae})(1,5-X_{Ae})}$$

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

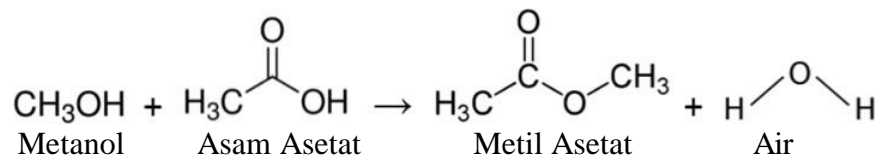
Sehingga pada saat kesetimbangan dengan suhu operasi 54°C secara teoritis didapatkan nilai konversi sebesar 82,73% (Perhitungan di atas hanya contoh, praktikan wajib menyesuaikan suhu reaksi dan perbandingan mol reaktan sesuai variabel suhu yang didapatkan dalam praktikum).

2.3 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

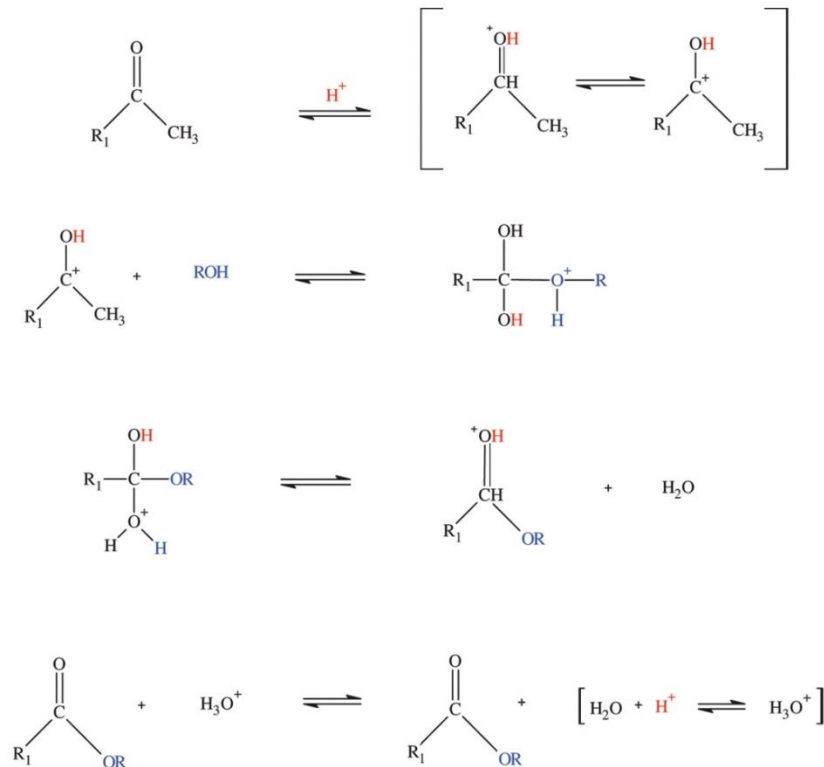
konsentrasi asam lemak bebas (Almeida dkk., 2018).

Katalis yang digunakan dalam esterifikasi dapat berupa katalis asam atau katalis basa dan berlangsung secara *reversible* (Supardjan, 2004). Pada percobaan ini, menggunakan asam karboksilat berupa asam asetat yang direaksikan dengan sebuah alkohol berupa metanol 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 H₂SO₄). 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.

2.4 Variabel yang Berpengaruh

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

1. Waktu reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka semakin lama kemungkinan terjadinya kontak antar zat sehingga dihasilkan konversi yang lebih tinggi. Tetapi ketika sudah mencapai kesetimbangan, maka lama waktu reaksi tidak akan berpengaruh lagi pada hasil yang diperoleh (Nurhayati dkk., 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 *reversible*, 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 dkk., 2020). Kecepatan pengadukan optimum untuk berbagai bahan baku perlu disesuaikan berdasarkan sifat fisiknya yang berbeda (Panchal dkk., 2020).

4. Suhu

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka laju kinetika reaksi akan semakin cepat. 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 dkk., 2014).

5. Katalis

Menurut Nuryoto dkk., (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 Penetapan Variabel

A. Variabel tetap

Jenis asam karboksilat :
Volume total :
Volume sampel titrasi :
Waktu pengambilan sampel :

B. Variabel berubah

3.2 Bahan dan Alat yang Digunakan

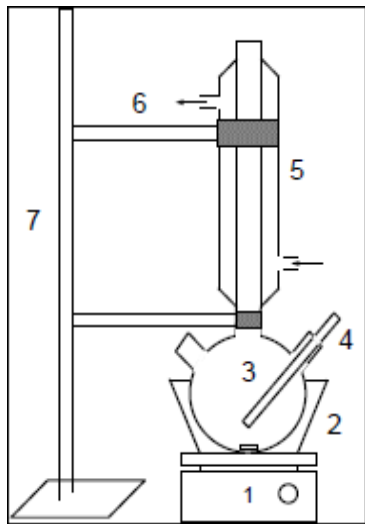
3.2.1 Bahan

1. Asam asetat
2. Alkohol (metanol atau etanol)
3. Katalis (HCl atau H_2SO_4)
4. NaOH
5. Indikator PP

3.2.2 Alat

1. Labu leher tiga
2. Pendingin balik
3. Kompor listrik
4. Termometer 110°C
5. Buret 50 ml
6. Pipet ukur
7. Pipet tetes
8. Statif
9. Klem
10. Erlenmeyer
11. *Beaker glass*
12. Labu takar
13. Aspirator

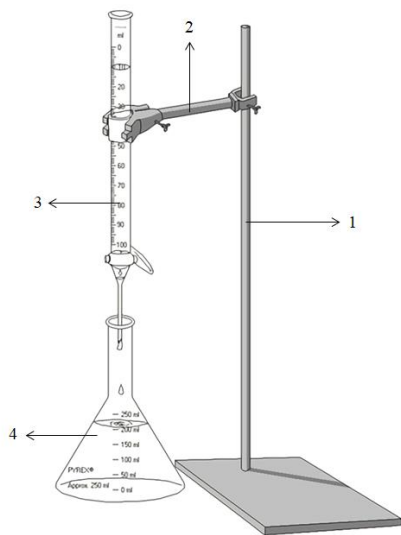
3.3 Gambar Rangkaian Alat



Keterangan :

- 1. *Magnetic Stirrer + heater.*
- 2. *Waterbatch .*
- 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

1. \

Gambar 3.3 Rangkaian alat titrasi

3.4 Cara Kerja

- 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 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.
7. Metode analisis mengambil 5 mL sampel lalu ditambahkan 3 tetes indikator PP, kemudian sampel dititrasi dengan NaOH ... N. 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.
8. Ulangi langkah di atas untuk variabel kedua.

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).
- Kastratović, V., & Bigović, M. (2018). Esterification of stearic acid with lower monohydroxylic alcohols. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 24(3), 283-291.
- Kusmiyati. (2008). Reaksi Katalitis Esterifikasi Asam Oleat dan Metanol Menjadi Biodiesel dengan Metode Distilasi Reaktif. *Reaktor*, 12(2), 78-82. <https://doi.org/10.14710/reaktor.12.2.78-82>
- Levenspiel. O. (1999). *Chemical reaction Engineering*. (3rd ed.). Mc. Graw Hill Book Kogakusha Ltd, Tokyo.
- Nurhayati, N., Anita, S., Amri, T. A., & Linggawati, A. (2017). Esterification of Crude Palm Oil Using H₂SO₄ 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
- Nuryoto, Sulistryo, H., Suprihastuti, Rahayu, S. & Sutijan. (2011). Kinetika Reaksi Esterifikasi Gliserol dengan Asam Asetat Menggunakan Katalisator Indion 225. *Jurnal Rekayasa Proses*, 5(2),35-39. Na. <https://doi.org/10.22146/jrekpros.1897>
- 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.
- Supardjan. (2004). Sintesis Diasetil Heksagamavunon-1 dengan Katalis Basa. *Pharmacon*, 5(2), 48-55.
- 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).