

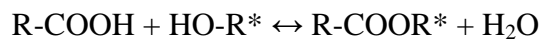
# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Seiring sedang berkembangnya kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi pada bidang perindustrian Indonesia, beragam industri terus melakukan inovasi dan perkembangan salah satunya adalah industri kimia. Perkembangan tersebut memacu kebutuhan produksi industri kimia yang terus meningkat, 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 yang memiliki 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 eksotermis, bersifat *reversible* dan umumnya berjalan sangat lambat sehingga memerlukan katalis agar laju kinetika reaksi berjalan lebih cepat. Maka dari itu, perlu dipelajari faktor-faktor menurut berbagai tinjauan dan melakukan berbagai percobaan guna mengetahui berbagai variabel proses yang berpengaruh terhadap proses esterifikasi tersebut (Haritsah, 2013).

### 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 tertentu terhadap konversi pada proses esterifikasi.
3. Mengetahui pengaruh variabel tertentu terhadap konstanta laju reaksi ( $k$ ) pada proses esterifikasi.
4. Mengetahui pengaruh variabel tertentu terhadap arah kesetimbangan ( $K$ ) pada proses esterifikasi.

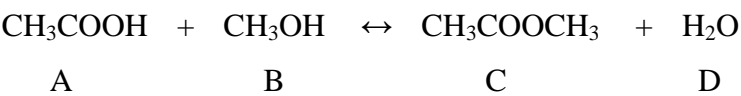
### **1.4 Manfaat Percobaan**

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<sub>A</sub> = kecepatan reaksi pembentukan ester
- [A] = konsentrasi asam asetat [CH<sub>3</sub>COOH]
- [B] = konsentrasi metanol [CH<sub>3</sub>OH]
- [C] = konsentrasi metil asetat [CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>]
- [D] = konsentrasi air [H<sub>2</sub>O]
- k<sub>1</sub> = konstanta kecepatan reaksi ke kanan (arah produk)
- k<sub>2</sub> = 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 :

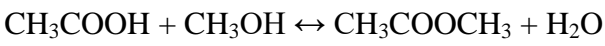
- k = konstanta laju reaksi (L/mol.waktu)
- A = faktor frekuensi tumbukan
- E<sub>A</sub> = energi aktivasi (J/mol)
- R = konstanta gas universal (0,0821 atm/mol.K atau 8,314 J/mol.K)
- T = temperatur atau suhu (K)

Berdasarkan persamaaan Arrhenius dapat dilihat bahwa konstanta laju reaksi dipengaruhi oleh nilai A, E<sub>A</sub>, dan T, semakin besar faktor tumbukan (A) maka konstanta laju reaksinya semakin besar. Nilai energi aktivasi (E<sub>A</sub>) 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 ( $\Delta G^\circ$ ). 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  $\Delta H^\circ_f$  standar (Smith *et al.*, 2001)

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

$$\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{CH}_3\text{OH} = -238600 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f\ 298} \text{CH}_3\text{COOCH}_3 = -445890 \text{ J/mol}$$

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

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 ( $\Delta H$ ) bernilai negatif yang menandakan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan metanol bersifat eksotermis.

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

$$\Delta G^\circ_{f\ 298} \text{CH}_3\text{COOH} = -389900 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f\ 298} \text{CH}_3\text{OH} = -166270 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f\ 298} \text{CH}_3\text{COOCH}_3 = -324200 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f\ 298} \text{H}_2\text{O} = -237129 \text{ J/mol}$$

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 :

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

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

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

$$K = 8,022$$

Jika dalam praktikum ini digunakan suhu operasi sebesar 54<sup>0</sup>C, maka harga K pada suhu 54<sup>0</sup>C dapat dihitung :

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

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

$$K_{327} = 5,892$$

Dari perhitungan energi Gibbs di dapat nilai K pada suhu operasi 54<sup>0</sup>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<sup>0</sup>C didapatkan nilai K = 5,892.

Pada saat kesetimbangan :

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

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

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

$$5,892 = \frac{(X_{Ae})^2}{(1-X_{Ae})(1,5-X_{Ae})}$$

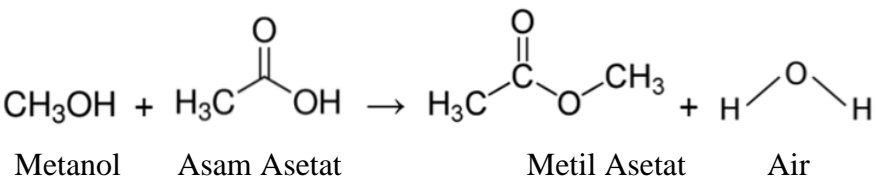
$$X_{Ae} = 0,8273$$

Sehingga pada saat kesetimbangan dengan suhu operasi 54<sup>0</sup>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

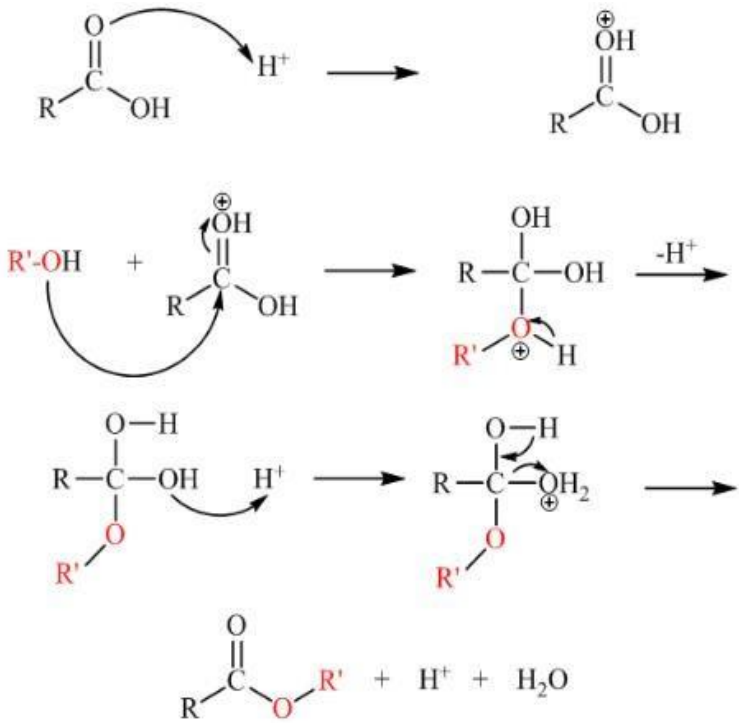
Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus -COOR dengan R dapat berbentuk alkil ataupun aril (Pratiwi dan Dini Novalia, 2011).

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 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.

## 2.4 Variabel yang Berpengaruh

Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa variabel. Variabel-variabel yang dimaksud antara lain (Hakim dan Irawan, 2010) :

### 1. Waktu reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka kemungkinan kontak antar zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang lebih besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak akan memperbesar hasil.

### 2. Perbandingan zat pereaksi

Dikarenakan sifatnya yang *reversible*, maka salah satu reaktan harus dibuat berlebih agar pembentukan produk ester yang dihasilkan lebih optimal. Pada penelitian ini, salah satu reaktan yang harus dibuat berlebih adalah metanol.

### 3. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi semakin baik sehingga mempercepat reaksi dan reaksi terjadi sempurna. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius :

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

Semakin besar tumbukan, maka semakin besar pula harga konstanta kecepatan reaksi, sehingga reaksi dapat berjalan lebih optimal.

4. Suhu

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka laju kinetika reaksi akan semakin cepat. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius, bila suhu naik maka harga konstanta laju reaksi akan semakin besar, sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar. Namun, pada reaksi esterifikasi yang bersifat eksotermis, dengan semakin tingginya suhu reaksi, maka konversi yang didapatkan akan semakin menurun.

5. Katalis

Sifat reaksi esterifikasi yang lambat membutuhkan katalis agar berjalan lebih cepat. Katalis berfungsi untuk mengurangi energi aktivasi pada suatu reaksi, sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar.



## BAB III

### METODE PRAKTIKUM

#### 3.1 Bahan dan Alat yang Digunakan

##### 3.1.1 Bahan

1. Asam asetat.
2. Metanol/etanol.
3. Katalis (HCl).
4. NaOH.
5. Indikator PP.

##### 3.1.2 Alat

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

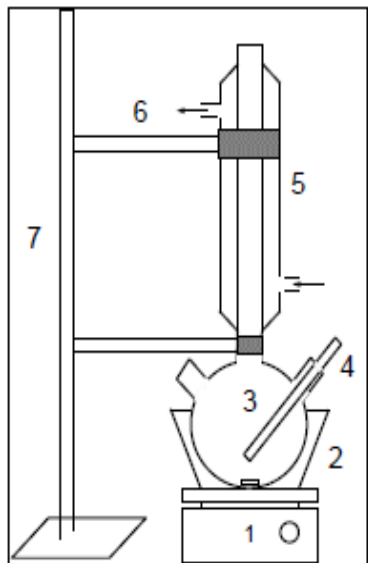
#### Variabel Operasi

##### A. Variabel tetap

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

##### B. Variabel berubah

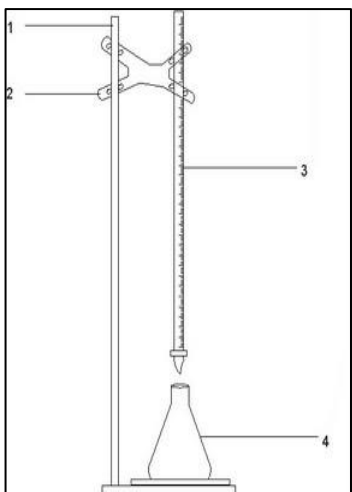
### 3.2 Gambar Alat



Keterangan :

1. *Magnetic Stirrer + heater.*
2. *Waterbatch .*
3. Labu leher tiga.
4. Termometer.
5. Pendingin balik.
6. Klem.
7. Statif.

Gambar 3.1, Rangkaian alat hidrolisa



Keterangan :

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

Gambar 3.2, Rangkaian alat titrasi

### 3.3 Respon Uji Hasil

Mengamati konsentrasi asam asetat sisa ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) dengan titrasi menggunakan NaOH.

### 3.4 Cara Kerja

1. Merangkai alat seperti pada gambar.
2. Mencampurkan asam asetat ... mL, HCl ... mL, dan metanol ... mL pada *beaker glass*. Sampel diambil 5 mL sebagai  $t_0$ . Perlu diingat, total volume pada percobaan  $t_0$  hanya 1/10 dari volume total pada percobaan  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ , dan  $t_3$ .
3. Mencampurkan asam asetat ... mL, dan HCl ... mL. Lalu, panaskan sampai suhu ... $^{\circ}\text{C}$  pada labu leher tiga.

4. Setelah suhu kedua reaktan sama campurkan kedua reaktan tersebut kedalam labu leher tiga.
5. Amati suhu campuran. Setelah tercapai suhu sesuai variabel kembali, sampel diambil 5 mL mulai dari  $t_1$  dengan waktu pengambilan setiap ... menit hingga waktu mencapai ... menit.
6. 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.
7. Ulangi langkah di atas untuk variabel kedua.

## DAFTAR PUSTAKA

- Hakim, Rahman, A. & Irawan S. (2010). Kajian Awal Sintesis Biodiesel dari Minyak Dedak Padi Proses Esterifikasi. *Skripsi*. Semarang : Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Undip.
- Haritsah, Iftironi. (2013). Regenerasi Katalis Pt/Zeolit dan H-Zeolit Serta Uji Aktivitasnya dalam Reaksi Esterifikasi Asam Asetat dan Etanol. *Skripsi*. Yogyakarta : Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada.
- Hikmah, N., Maharani & Zuliyana. (2012). Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Dedak dan Metanol dengan Proses Esterifikasi dan Transesterifikasi. *Undergraduated Thesis*. Semarang : Universitas Diponegoro.
- 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*. (3<sup>rd</sup> ed.). Mc. Graw Hill Book Kogakusha Ltd, Tokyo.
- 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>
- Pratiwi, D. N. (2011). Optimalisasi Reaksi Esterifikasi Asam Asetat dengan 1-Heksena, Sebagai Salah Satu Tahapan Pada Proses Pembuatan Etanol. *Skripsi*. Jakarta : Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah.
- Smith, J.M., Ness, H. C. V., & Abbott, M. M. (2001). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. (6<sup>th</sup> ed.). Mc Graw Hill.
- Supardjan. (2004). Sintesis Diasetil Heksagamavunon-1 dengan Katalis Basa. *Pharmacon*, 5(2), 48-55. <https://id.scribd.com/doc/96026117/SintesisDiasetilHeksagamavunon-1denganKatalisBasa>