

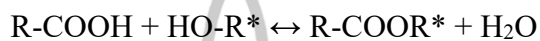
BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Ilmu pengetahuan dan teknologi yang terus berkembang terutama dalam sektor perindustrian di Indonesia sehingga mendorong industri-industri pada berbagai sektor untuk terus berinovasi dan mengembangkan diri, termasuk dalam sektor industri kimia. Kemajuan ini memperbesar kebutuhan produksi dalam industri kimia, baik dalam hal bahan baku maupun bahan penunjang lainnya. Industri kimia memiliki keberagaman bahan baku dan penunjang yang digunakan termasuk di antaranya adalah etil asetat, yang merupakan 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 (H_2SO_4) atau asam klorida (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.

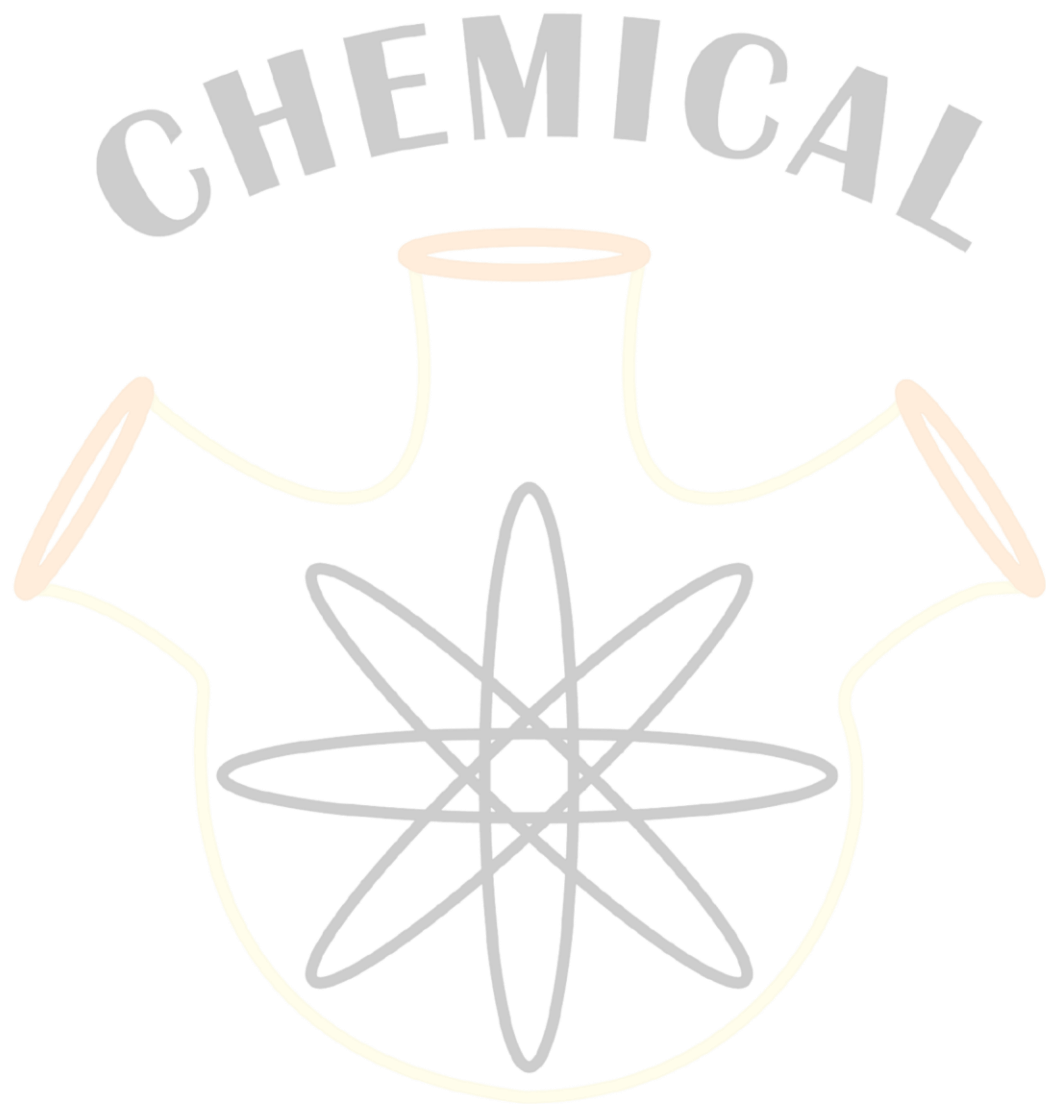
1.2 Tujuan Praktikum

1. Mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap konversi reaksi esterifikasi.
2. Mengetahui pengaruh 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.

1.3 Manfaat Praktikum

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

3. Mahasiswa dapat mengetahui cara mengamati pengaruh suatu variabel terhadap konstanta laju reaksi (k) dan arah kesetimbangan (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 heterogen.

Katalis homogen yang paling banyak digunakan dalam sintesis ester adalah asam klorat, sulfat, fosfat, dan p-toluena sulfonat. Keunggulan dari penggunaan katalis homogen adalah biayanya yang rendah dan memiliki konversi yang 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 dibandingkan dengan 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 dapat dilihat 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 etil asetat $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$

- [D] = konsentrasi air [H₂O]
 k₁ = konstanta kecepatan reaksi ke kanan (arah produk)
 k₂ = konstanta kecepatan reaksi ke kiri (arah reaktan)
 t = waktu reaksi

Apabila ditinjau dari segi kinetika reaksi, laju pembentukan ester akan meningkat seiring dengan peningkatan suhu, adanya pengadukan, dan penggunaan katalis.

Hal ini dapat dijelaskan oleh persamaan Arrhenius sebagai berikut:

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

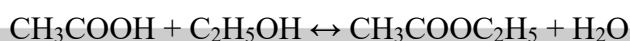
Dengan :

- 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 di mana semakin besar faktor tumbukan (A) maka konstanta laju reaksi (k) akan semakin besar pula. Nilai energi aktivasi (E_A) dipengaruhi oleh penggunaan katalis di mana katalis akan menurunkan energi aktivasi (E_A) sehingga nilai konstanta laju reaksi (k) semakin besar. Selain itu, semakin tinggi suhu (T) maka nilai konstanta laju reaksi (k) akan semakin besar pula.

2.3 Tinjauan Termodinamika

Berdasarkan tinjauan termodinamika, dapat diketahui bahwa reaksi tersebut searah atau bolak-balik dengan meninjau melalui perubahan energi Gibbs (ΔG°). 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 ΔH°_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, dapat diketahui juga bahwa reaksi tersebut endotermis atau eksotermis dengan meninjau perubahan entalpi. Berdasarkan perhitungan, perubahan entalpi (ΔH) bernilai negatif yang menandakan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan etanol bersifat eksotermis. Nilai energi Gibbs (ΔG°) dapat dihitung menggunakan persamaan berikut :

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

Diketahui data ΔG°_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 :

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

Berdasarkan 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 digunakan suhu operasi sebesar 54°C maka harga K pada suhu 54°C dapat dihitung sebagai berikut :

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

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

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

Berdasarkan perhitungan energi Gibbs, diperoleh nilai K pada suhu operasi 54°C sebesar 5,7277. Dengan demikian, disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi asam asetat dengan etanol merupakan reaksi reversibel.

Pada saat kesetimbangan dengan suhu operasi 54°C dan nilai K sebesar 5,7277 dapat dihitung nilai konversi teoritis sebagai berikut:

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

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

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

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

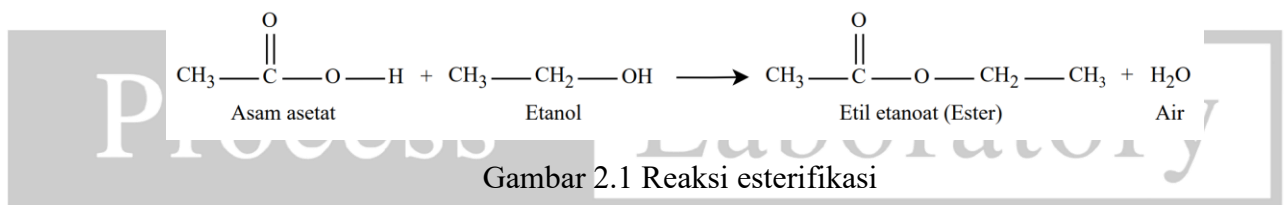
$$X_{Ae} = 0,8273$$

Oleh karena itu, 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

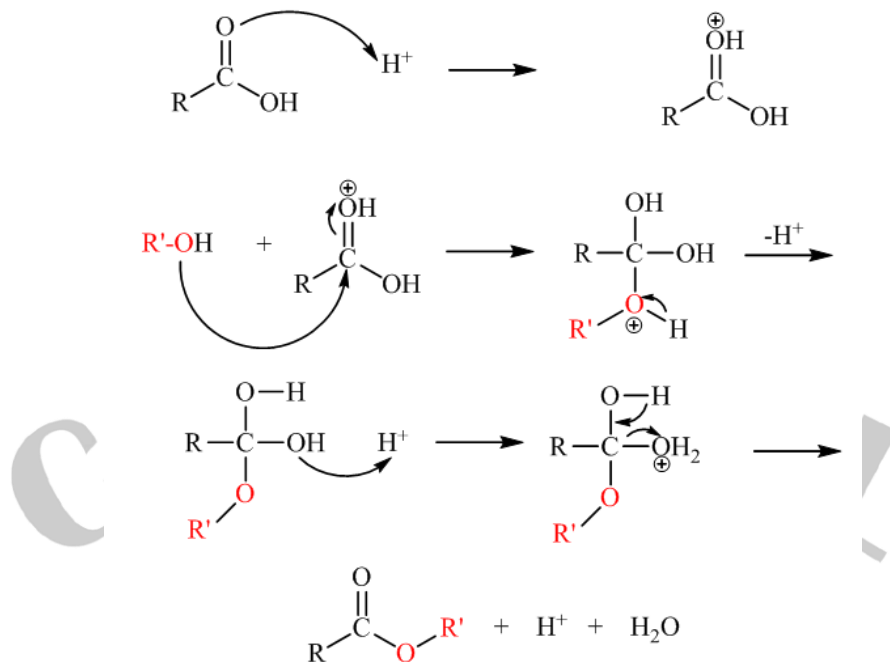
Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversibel yang berarti reaksi ini dapat berlangsung ke arah pembentukan ester atau mengalami pemecahan ester kembali menjadi asam dan alkohol (Jyoti dan Soni, 2023). Reaksi esterifikasi ditandai dengan pembentukan ester dari reaksi asam karboksilat dan alkohol (metanol atau etanol). Reaksi esterifikasi umumnya digunakan untuk mengolah bahan baku produksi biodiesel untuk mengurangi konsentrasi asam lemak bebas (Almeida *et al.*, 2018).

Reaksi ini berlangsung lambat pada suhu kamar sehingga diperlukan adanya pemanasan dan penggunaan katalis guna mempercepat laju reaksinya. Katalis yang digunakan dalam esterifikasi dapat berupa katalis asam atau basa. Praktikum ini menggunakan asam karboksilat berupa asam asetat yang direaksikan dengan sebuah alkohol berupa etanol menggunakan katalis asam. Pada 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 di mana terjadi penghilangan gugus H^+ pada ikatan ester yang baru. Deprotonasi dilakukan untuk membentuk ikatan C-O yang stabil.
4. Tahap keempat, salah satu gugus hidroksil harus terprotonasi karena kedua gugus hidroksilnya identik.
5. Tahap kelima, melibatkan pemutusan ikatan C-O dan lepasnya air. Hal tersebut dapat terjadi apabila gugus hidroksil diprotonasi sehingga didapatkan kemampuan sebagai gugus bebas/lepas yang 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 oleh adanya

kontak antar zat (saling bertumbukan) semakin besar (Lestari *et al.*, 2022). Akan tetapi, ketika sudah mencapai kesetimbangan maka lama waktu reaksi tidak akan berpengaruh 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 disebabkan oleh sifat reaksi yang reversibel sehingga salah satu reaktan harus dibuat berlebih supaya reaksi cenderung bergerak ke arah produk guna menghasilkan ester yang lebih banyak.

3. Pengadukan

Pengadukan dalam proses reaksi memberikan dampak positif terhadap peningkatan kecepatan reaksi di mana dengan dilakukannya pengadukan 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 tersebut 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, hasil konversi akhir yang didapatkan akan semakin menurun. Selain itu, suhu reaksi yang tinggi juga dihindari karena adanya kemungkinan kehilangan metanol 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 serta memaksimalkan hasil konversi asam asetat. Peningkatan jumlah katalis mengakibatkan peningkatan hasil selama waktu reaksi.

BAB III

METODE PRAKTIKUM

3.1 Rancangan Pecobaan

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

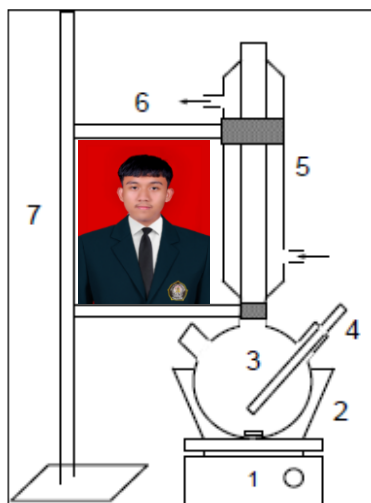
3.2.2 Alat

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

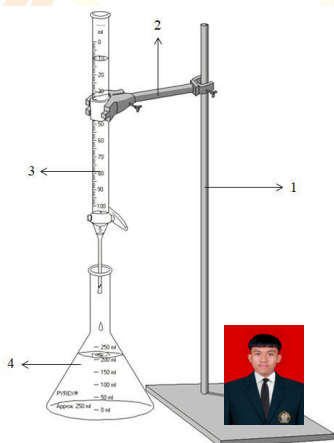
3.3 Gambar Rangkaian Alat



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

3.4.1 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.

3.4.2 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.

3.4.3 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

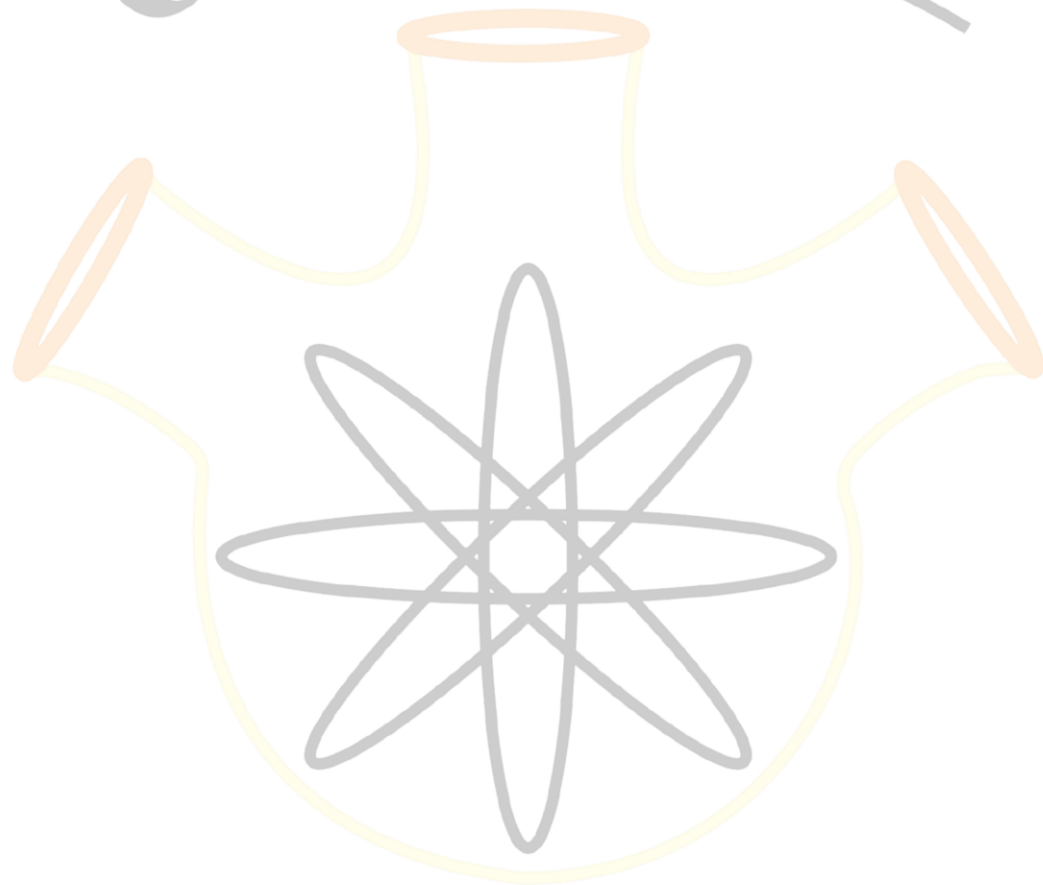
DAFTAR PUSTAKA

- 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). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0130>
- 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. <https://doi.org/10.22146/jrekpros.33339>
- Jyoti, G., & Soni, R. (2023). Kinetics study of esterification reaction of acrylic acid with n-butanol. *Materials Today: Proceedings*, 72, 2720-2722. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.232>
- Kastratović, V., & Bigović, M. (2018). Esterification of stearic acid with lower monohydroxylic alcohols. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 24(3), 283-291. <https://doi.org/10.2298/CICEQ170327040K>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.03.009>
- Lestari, L. P., Meriatna., Suryati., Jalaluddin., Sylvia, N. (2022). 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. <https://doi.org/10.29103/jtku.v1i1i2.9464>
- 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. <https://doi.org/10.22146/ijc.24909>
- 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*, 4(2), 51–55. <http://dx.doi.org/10.48181/wcej.v4i2.8952>
- Panchal, B., Chang, T., Kang, Y., Qin, S., Zhao, Q., Wang, J., Bian, K., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118121>

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.
<https://doi.org/10.26714/jlabmed.3.1.2019.1-9>

Wendi, W. (2014). Effect of Reaction Temperature and Catalyst Concentration. In *Sriwijaya International Seminar on Energy-Environmental Science and Technology*, 1(1). 32-37.



Process

Laboratory