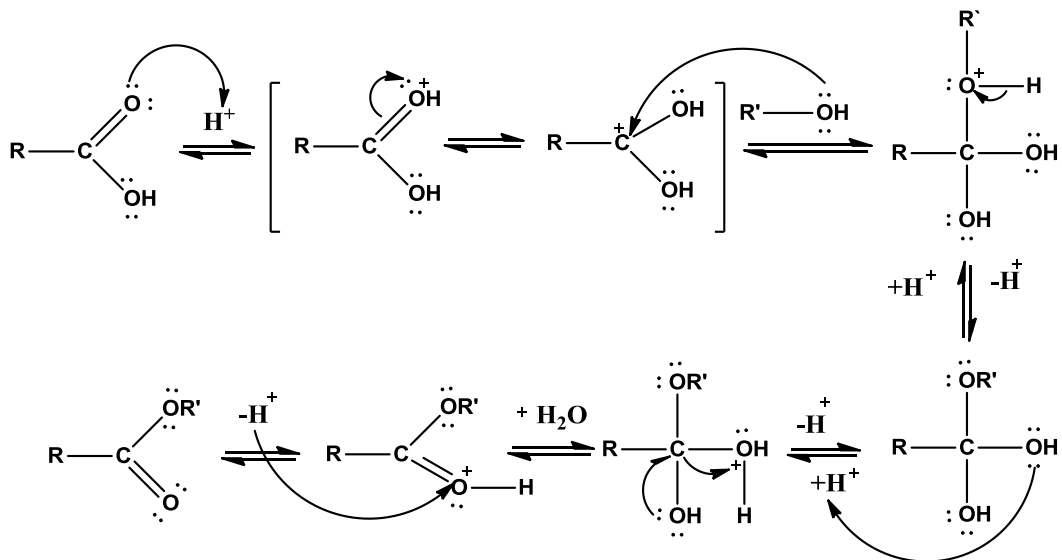


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol yang menghasilkan ester dan produk samping berupa air. Alkohol yang digunakan dapat berupa alkohol rantai pendek seperti metanol dan etanol. Salah satu contoh reaksi esterifikasi digunakan untuk mengkonversi asam lemak bebas atau *Free Fatty Acid (FFA)* menjadi *Fatty Acid Methyl Ester (FAME)* dengan menggunakan katalis asam, umumnya katalis asam yang digunakan adalah katalis asam homogen seperti HCl dan H₂SO₄ (Isnaini, 2018). Adapun mekanisme esterifikasi asam karboksilat dengan metanol ditunjukkan pada Gambar 2.1. Reaksi diawali dengan adanya tahap protonasi atom oksigen pada gugus karbonyl. Oksigen karbonyl yang telah terprotonasi kemudian diserang oleh nukleofilik alkohol sehingga air akan tereliminasi dan menghasilkan ester (Fessenden dan Fessenden, 1986).



Gambar 2.1. Mekanisme reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol (Fessenden dan Fessenden, 1982)

Reaksi esterifikasi yang menggunakan katalis asam merupakan reaksi yang berlangsung secara reversibel. Urutan kereaktifan suatu alkohol terhadap reaksi

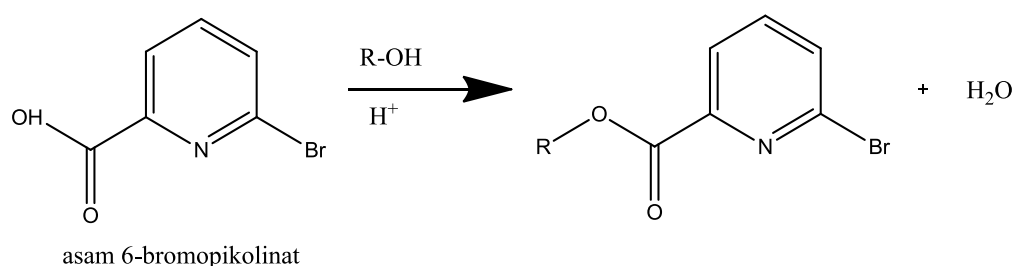
esterifikasi dapat dilihat sebagai berikut R_3COH (alkohol tersier) $< R_2HCOH$ (alkohol sekunder) $< R_1H_2COH$ (alkohol primer) $< CH_3OH$ sedangkan kereaktifan asam karboksilat terhadap reaksi esterifikasi yaitu $R_3CCO_2H < R_2CHCO_2H < RCH_2CO_2H < CH_3CO_2H < HCO_2H$.

Esterifikasi merupakan suatu reaksi yang lambat. Selain katalis, untuk mempercepat terjadinya reaksi dapat dilakukan dengan pemanasan. Panas akan menyebabkan partikel bergerak lebih cepat karena adanya peningkatan energi kinetik dari pereaksi sehingga peluang terjadinya tumbukan akan semakin besar dan terbentuknya produk juga semakin besar. Panas yang diperlukan untuk mempercepat reaksi juga harus memperhatikan karakteristik dari zat yang bereaksi. Panas yang terlalu tinggi bisa merusak pereaksi sehingga perlu diperhatikan sifat-sifat pereaksi dan ditentukan panas optimum yang digunakan dalam reaksi esterifikasi. Untuk memperoleh hasil yang optimum pada esterifikasi dapat dilakukan dengan dua cara yaitu mengambil produk yang terbentuk atau dengan menggunakan pereaksi berlebih. Dengan mol alkohol yang lebih besar maka akan terjadi pergeseran kesetimbangan sehingga produk ester akan lebih banyak. Menurut Dwifa *et al.*, (2014) ada tiga faktor yang mempengaruhi proses esterifikasi Asam Salisilat dengan n-Oktanol yaitu jumlah asam sulfat yang ditambahkan, lama waktu reaksi, dan komposisi jumlah pereaksi yang digunakan.

2.2 Asam 6-bromopikolinat

Asam 6-bromopikolinat ($C_6H_4BrNO_2$) memiliki bentuk bubuk dengan berat molekul 202,01 g/mol. Titik lebur asam 6-bromopikolinat yaitu 192,0 °C-194,0 °C (Aldrich, 2021). Asam 6-bromopikolinat adalah salah satu senyawa turunan piridin yang dapat digunakan sebagai prekursor ligan multidentat. Senyawa ini memiliki dua atom yang dapat berfungsi sebagai atom donor yaitu nitrogen pada cincin piridin dan oksigen pada gugus karboksilatnya. Penggabungan senyawa ini dengan senyawa lain dapat meningkatkan jumlah atom donor sebagai ligan pengkelat seperti dengan gugus triazol (Adhitiyawarman and Lowe, 2018). Asam pikolinat ialah senyawa organik

berupa padatan berwarna putih dan dapat larut dalam air yang dapat berperan sebagai ligan bidentat, tridentat serta dapat menjembatani ligan tergantung dari sifat protonisasi gugus karboksilatnya (Avcı *et al.*, 2020). Asam dipikolinat merupakan bio ligan yang banyak digunakan dalam bidang biologis, sebagian digunakan sebagai metaloenzim serta penghambatan transpor elektron (Ahadiat *et al.*, 2019). Adapun Gambar 2.2. berikut menunjukkan reaksi asam 6-bromopikolinat dengan alkohol :



Gambar 2.2. Reaksi esterifikasi asam 6-bromopikolinat dengan alkohol membentuk ester 6-bromopikolinat

2.3 Katalis

Katalis adalah senyawa yang ketika ditambahkan ke dalam suatu reaksi kimia dapat mengurangi energi aktivasi tanpa terlibat dalam reaksi secara permanen sehingga meningkatkan laju reaksi (Santoso *et al.*, 2016) (Isnani, 2018). Oleh karena itu, suatu katalis diperlukan dalam suatu reaksi kimia yang tujuan utamanya yaitu untuk meminimalisir biaya produksi. Katalis memiliki karakteristiknya masing masing sesuai dengan jenis reaksi yang dikatalisisnya. Berdasarkan fasenya, katalis secara umum dapat dibedakan menjadi 2 jenis yaitu katalis homogen (sefasa) dan katalis heterogen (berbeda fasa) (Isnani, 2018) :

2.3.1 Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan produk. Kelebihan dari penggunaan katalis ini adalah dapat meningkatkan laju reaksi lebih cepat dibanding katalis heterogen. Namun katalis homogen mempunyai beberapa kelemahan pula, diantaranya mencemari lingkungan dan tidak dapat digunakan kembali. Selain itu bercampurnya katalis dengan produk di akhir reaksi karena memiliki fasa yang sama menyebabkan katalis

sulit dipisahkan dari produk. Contoh dari katalis homogen yang biasanya banyak digunakan dalam produksi biodiesel seperti basa (NaOH, KOH), asam (HCl, H₂SO₄), dan garam (CH₃ONa dan CH₃OK). Salah satu contoh katalis homogen adalah PTSA (*p*-Toluene Sulphonic Acid) yang digunakan dalam penelitian ini. Katalis ini tersedia banyak dan murah, selain itu katalis ini stabil dalam hal oksidasi dan berhidrasi dengan cepat (Utamy *et al.*, 2016).

2.3.2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa tidak sama dengan reaktan dan produk. Katalis ini sesuai untuk reaktan dengan fasa cair dan gas. Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan dibandingkan katalis homogen, diantaranya ramah lingkungan, tidak bersifat korosif, mudah dipisahkan dari produk dengan cara filtrasi, serta dapat digunakan berulang kali dalam jangka waktu yang lama. Kelemahan katalis ini adalah biaya sintesis yang relatif lebih mahal. Sebagian besar katalis heterogen yang digunakan dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi (dalam pembuatan metil ester asam lemak/biodiesel) berupa oksida logam alkali maupun oksida logam alkali tanah yang diimbangkan pada suatu materi dengan permukaan yang luas. Beberapa contoh katalis heterogen diantaranya adalah KNO₃ / ZrO₂, K₃PO₄, dll.

2.4 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan teknik kromatografi paling sederhana dengan bentuk kromatografi planar yang memisahkan campuran analit berdasarkan distribusi komponen tersebut diantara dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak. Komponen yang mempunyai afinitas besar terhadap fase gerak atau afinitas yang lebih kecil terhadap fase diam akan bergerak lebih cepat dibandingkan komponen dengan sifat sebaliknya. Pada KLT, pemisahan masing-masing komponen dinyatakan dengan faktor retardasi atau faktor perlambatan (nilai R_f). Nilai R_f dapat diketahui dengan mengukur jarak tempuh analit pada plat dan dibandingkan dengan jarak tempuh dari fase gerak. Identifikasi dari senyawa yang telah terpisah dilakukan menggunakan nilai R_f. Nilai R_f untuk senyawa murni dapat

digunakan sebagai pembanding, dimana senyawa yang sama akan memiliki nilai Rf yang sama (Baderos, 2018).

$$\text{Harga Rf} = \frac{\text{Jarak yang digerakkan oleh senyawa dari titik asal}}{\text{jarak yang digerakkan oleh pelarut dari titik asal}}$$

Plat yang paling sering digunakan adalah plat aluminium dengan fase diam silika gel (polar) dan alumina (netral). Fase gerak pada sistem KLT berupa pelarut atau campuran pelarut yang ditempatkan dalam bejana pengembang. Pelarut sangat berpengaruh pada distribusi analit, sehingga perlu diperhatikan polaritas dan kekuatan elusinya. Sistem pelarut yang paling sederhana adalah campuran dua pelarut organik karena daya elusi campuran kedua pelarut ini mudah diatur untuk mengoptimalkan pemisahan (Baderos, 2018).

2.5 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kesetimbangan

Reaksi kesetimbangan adalah reaksi kimia yang dapat berlangsung bolak-balik (dua arah) dimana produk hasil reaksi dapat bereaksi kembali membentuk reaktan. Suatu reaksi dikatakan mencapai kesetimbangan ketika laju reaksi ke kanan sama dengan laju reaksi ke kiri. Saat tercapai kesetimbangan jumlah total reaktan maupun produk adalah tetap. Kesetimbangan dikatakan dinamis karena reaksi tetap berlangsung pada tingkat molekul/mikroskopis walaupun secara makroskopis tidak terlihat perubahannya.

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi kesetimbangan kimia yaitu sebagai berikut (Chang, 2005) :

2.5.1 Pengaruh Konsentrasi

Jika salah satu zat yaitu reaktan atau produk diperbesar konsentrasinya maka kesetimbangan akan bergeser ke arah yang berlawanan dari zat yang ditambahkan. Sebaliknya jika salah satu zat yaitu reaktan atau produk diperkecil konsentrasinya maka kesetimbangan akan bergeser ke arah zat yang diperkecil tersebut.

2.5.2 Pengaruh Volume

Jika volume diperbesar (pengenceran) maka kesetimbangan akan bergeser ke arah reaksi yang jumlah molekulnya terkecil atau ke ruas yang jumlah angka koefisiennya terkecil sebaliknya jika volume diperkecil (pemekatan) maka kesetimbangan akan bergeser ke arah reaksi yang jumlah molekulnya terbesar atau ke ruas yang jumlah angka koefisiennya terbesar dan jika jumlah angka koefisien ruas kanan dan ruas kiri sama maka penambahan atau pengurangan volume tidak akan menggeser kesetimbangan.

2.5.3 Pengaruh Tekanan

Jika tekanan diperbesar maka kesetimbangan akan bergeser ke arah reaksi yang jumlah molekulnya terbanyak atau ke ruas yang jumlah angka koefisiennya terbanyak sebaliknya jika tekanan diperkecil maka kesetimbangan akan bergeser ke arah reaksi yang jumlah molekulnya terkecil atau ke ruas yang jumlah angka koefisiennya terkecil dan jika jumlah angka koefisien ruas kanan dan ruas kiri sama maka penambahan atau pengurangan tekanan tidak akan menggeser kesetimbangan.

2.5.4 Pengaruh Katalis

Katalis yang digunakan pada reaksi reversible mempengaruhi laju reaksi maju yang sama besarnya dengan reaksi balik. Keberadaan katalis tidak mengubah konstanta pada kesetimbangan dan tidak menggeser posisi pada sistem kesetimbangan. Saat kesetimbangan kimia tidak berada dalam keadaan setimbang pada campuran reaksi maka penambahan katalis akan mempercepat laju reaksi maju dan reaksi balik sehingga kesetimbangan pada campuran reaksi akan tercapai lebih cepat.

2.5.5 Pengaruh Suhu

Jika suhu sistem kesetimbangan dinaikkan maka reaksi sistem menurunkan suhu dengan cara kesetimbangan bergeser ke pihak reaksi yang menyerap kalor (endoterm) sebaliknya Jika suhu sistem kesetimbangan diturunkan maka reaksi sistem menaikkan suhu dengan cara kesetimbangan bergeser ke pihak reaksi yang melepas kalor (eksoterm).

2.6 Spektroskopi Resonansi Magnetik Nuklir (NMR)

Spektroskopi NMR memberikan informasi mengenai jumlah, sifat dan lingkungan atom hidrogen dalam suatu molekul. Konsep dasar spektroskopi NMR ditimbulkan adanya fenomena dari inti atom yang memiliki medan magnet. Dalam medan magnet yang kuat inti-inti atom tersebut dapat berorientasi dengan tenaga potensial yang sesuai. Kegunaan yang besar dari resonansi magnet ini adalah karena tidak setiap proton dalam molekul beresonansi pada frekuensi yang sama. Hal ini disebabkan karena proton dikelilingi elektron dan menunjukkan adanya perbedaan lingkungan elektronik antar satu proton dengan proton lainnya. Komponen spektrofotometer NMR terdiri dari, tempat sampel, celah magnet oscillator radio frekuensi, detektor radio frekuensi, audio amplifier, pencatat (*recorder*). Sampel dilarutkan dalam pelarut yang tidak mengandung proton (misalnya CCl_4) dan sejumlah kecil TMS ditambahkan sebagai standar internal, kemudian dimasukkan kedalam tempat sampel. Sampel kemudian diputar sekitar sumbunya untuk mengusahakan agar semua bagian dari larutan terkena medan magnet yang sama (Fessenden dan Fessenden, 1986).

NMR dipergunakan pada studi molekul organik, protein, fotosintesis dan magnetic resonance imaging (MRI). Pengembangan material sebagai contrast agent MRI merupakan topik kajian yang sedang dikembangkan. Secara umum, MRI contrast agent diklasifikasikan ke dalam 3 jenis yaitu contrast agent berbasis bahan ferromagnetik, superparamagnetik dan diamagnetik. Namun, akhir-akhir ini dikembangkan contrast agent generasi berikutnya yaitu berbasis bahan

antiferromagnetik. Satu metoda yang dapat dilakukan untuk menguji sifat magnetik bahan FeF_3 adalah NMR. Teknik NMR tanpa adanya medan magnet luar ini disebut zero-field NMR (Christman, 1988).

2.7 Ester

Ester yang berasal dari asam karboksilat berantai pendek dan alkohol berantai pendek berupa cairan pada suhu kamar. Sedangkan yang berasal dari rantai panjang cenderung berupa padatan. Tidak seperti asam karboksilat, maka semua ester berbau harum; ada yang berbau bunga, daun dan ada yang berbau buah. Jadi adanya bau-bau ini menunjukkan adanya ester dalam materi itu. Uap ester tidak bersifat racun (toksik) kecuali jika dihisap dalam jumlah besar. Hanya satu senyawa ester yang cenderung bersifat racun yakni amil asetat. Ester dapat bereaksi dengan air (terhidrolisis) membentuk asam karboksilat dan alkohol.

Beberapa ester digunakan sebagai bahan aktif dalam tabir surya di antaranya senyawa yang berasal dari turunan asam sinamat dan asam salisilat. Turunan dari asam sinamat dan asam salisilat ini berupa ester yang memiliki rantai karbon panjang. Adapun kandungan dalam tabir surya untuk turunan asam sinamat maksimal 7,5%, dalam bentuk Oktil-*p*-metoksisinamat atau oktinolat, sedangkan untuk turunan asam salisilat maksimal 5% dalam bentuk oktil-salisilat atau oktisalilat. Ester rantai panjang dari asam sinamat dapat diperoleh dari transformasi etil-*p*-metoksisinamat (EPSM) dengan senyawa alkohol yang memiliki rantai karbon panjang. EPMS ditransformasi menjadi oktil-*p*-metoksisinamat (OPMS) melalui proses transesterifikasi dengan menggunakan *n*-oktanol (Dwifa *et al*, 2014).