

B.3. EKSTRAKSI CAIR CAIR

Pertemuan ke 3



B.3. EKSTRAKSI CAIR-CAIR (ECC))

ECC (ekstraksi pelarut)

Solut dipindahkan dari pelarut satu ke pelarut yang lain dan tidak bercampur. Dilakukan pengocokan berulang.

PROSEDUR UMUM :

Dalam corong pisah (*separation funnel*) dimasukkan larutan solut dalam pelarut ke-1, kemudian masukkan pelarut ke-2 yang tidak bercampur dengan pelarut ke-1, dan dikocok (hati-hati)

Campuran dibiarkan memisah dalam dua lapisan (pelarut air dan pelarut organik).

Pertanyaan : 1. Pelarut mana yang dibawah dan diatas ?

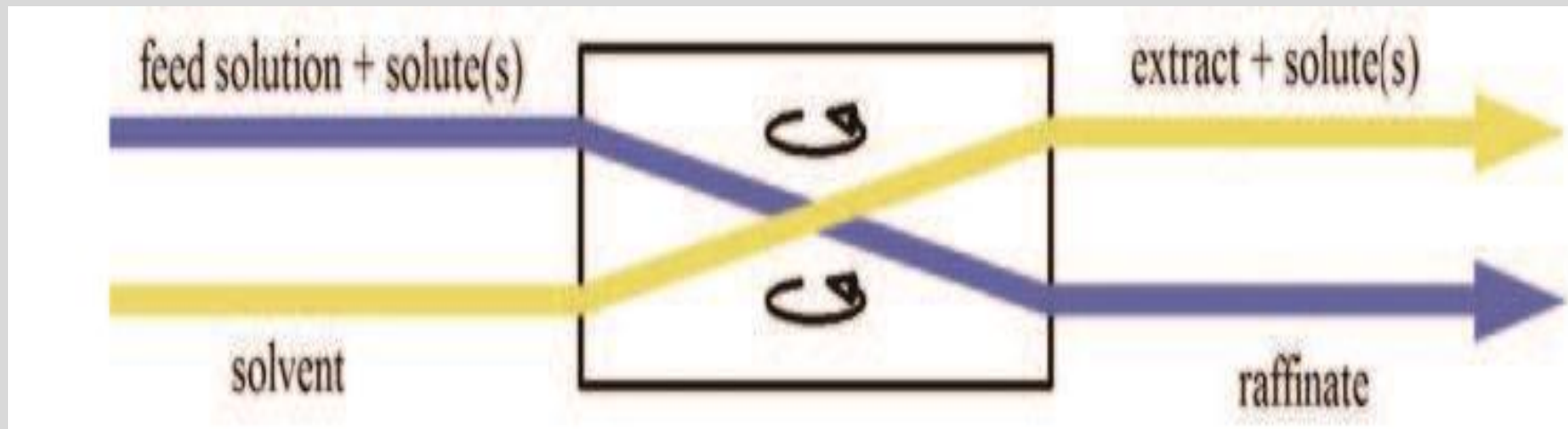
2. Bagaimana cara memisahkan pelarut tersebut?

Liquid–liquid extraction (LLE)

- Known as **solvent extraction** and **partitioning**, is a method to separate compounds or metal complexes or organic compounds, *based on their relative solubilities in two different immiscible liquids, usually water (polar) and an organic solvent (non-polar).*
- There is a net transfer of one or more species from one liquid into another liquid phase, generally from aqueous to organic.

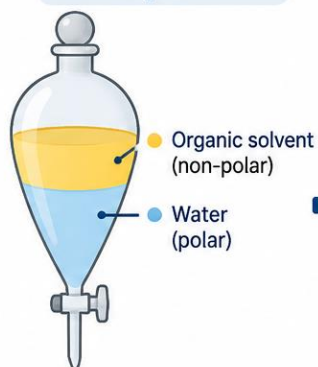
- The transfer is driven by ***chemical potential***, i.e. once the transfer is complete, the overall system of chemical components that make up ***the solutes and the solvents are in a more stable configuration (lower free energy)***.
- The solvent that ***is enriched in solute(s) is called extract. The feed solution that is depleted in solute(s) is called the raffinate.***

- LLE is a basic technique in chemical laboratories, where it is performed using a variety of apparatus, from ***separatory funnels to countercurrent distribution equipment called as mixer settlers.***
- This type of process is commonly performed after a chemical reaction as part of the work-up, often including an acidic work-up.



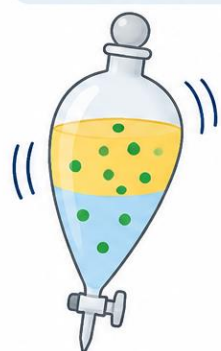
Liquid-liquid extraction (LLE)

1 Two immiscible liquids



Two immiscible liquids form separate layers based on their different solubilities.

2 Add sample and shake



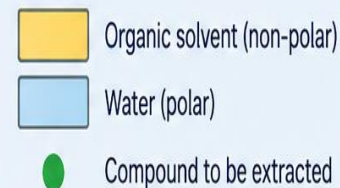
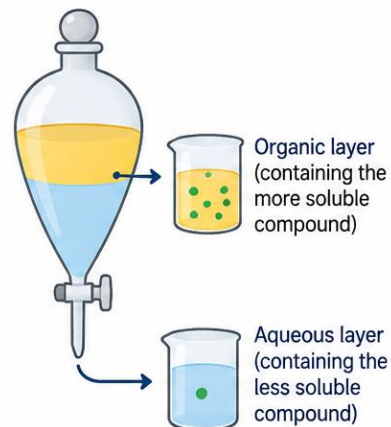
A mixture containing the compound is shaken with the two immiscible liquids. The compound distributes between the two phases.

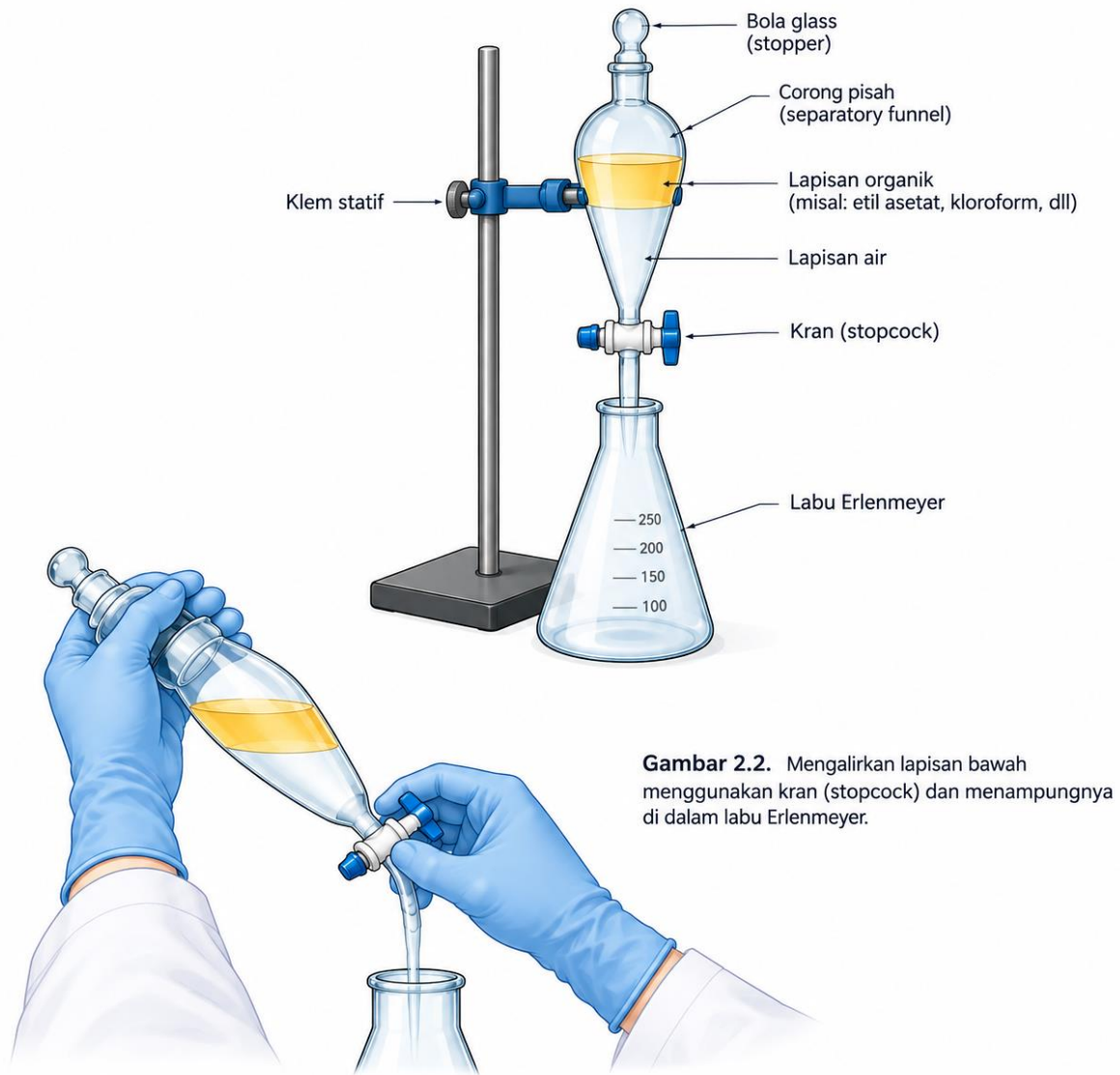
3 Allow layers to separate



After shaking, the layers are allowed to separate. The compound is partitioned between the organic and aqueous phases according to its relative solubility.

4 Separate and collect





Jenis Pelarut

Pelarut yang digunakan seharusnya tidak bercampur satu sama lainnya (*immiscible*).

Pelarut organik yang tidak bercampur dengan air

- benzen, toluen, heksan, xilen
- diklometan, kloroform, tetraklormetan
- dietil eter
- metil isobutil keton
- hidrokarbon alifatik



Pelarut organik yang dapat bercampur dengan air

- alkohol alifatik
- asam karboksilat
- aldehid
- keton
- asetonitril
- dimetilsulfoksida
- dioksan



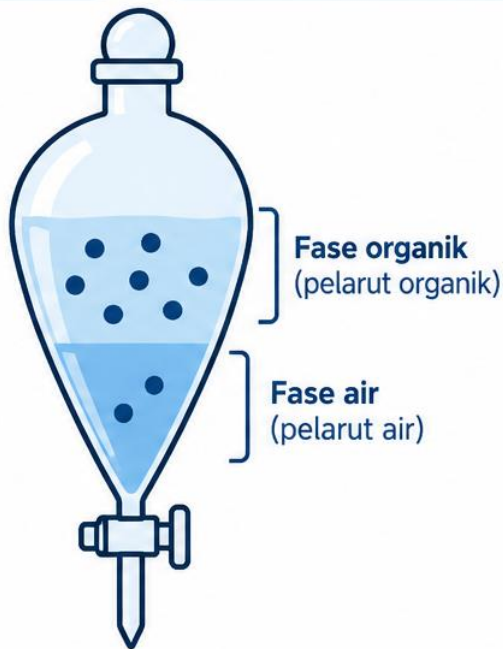
Pelarut air/berair (*aqueous*) biasanya :



- air suling
- larutan dapar pH tertentu
- larutan elektrolit dalam air
- larutan pembentuk kompleks dalam air
- larutan asam atau basa dalam air
- kombinasi larutan-larutan di atas

Dasar Ekstraksi Cair-Cair (ECC)

Partisi (K_p) / distribusi (K_D) zat terlarut dalam dua pelarut yang tidak campur (*immiscible*)



Zat terlarut terdistribusi antara dua pelarut yang tidak campur (*immiscible*).

Koefisien Partisi (K_p)

$$K_p = \frac{[A]_{\text{raf}}}{[A]_{\text{ekst}}}$$

Koefisien Distribusi (K_D)

$$K_D = \frac{C_1}{C_2}$$

Keterangan :

K_D = Koefisien Distribusi atau Koef. Partisi
(Tetapan kesimbangan kelarutan relatif dari suatu solut dalam 2 pelarut yang tidak tercampur)

C_1 = Konsentrasi solut pada larutan pertama (pelarut air)

C_2 = Konsentrasi solut pada larutan kedua (pelarut organik)

Ekstraksi Cair-Cair sederhana

Ekstraksi dilakukan dalam corong pisah dengan cara sebagai berikut :

- sampel dilarutkan dalam salah satu pelarut (rafinat) , masukkan kedalam corong pisah lalu kedalam corong pisah tersebut masukan pelarut lainnya (ekstraktan), segera kocok .
- Setelah pengocokan komponen dalam sampel akan terdistribusi diantara dua fase sampai terjadi kesetimbangan. Idealnya satu komponen tetap berada di rafinat dan yang lainnya terekstraksi ke dalam ekstraktan

- ECC bertahap paling sederhana dan paling banyak dipakai, tetapi teori pendukung masih kurang/ hampir tidak ada
- Rumus untuk menghitung fraksi yang terekstraksi dan yang tidak terekstraksi digunakan : volume rafinat, volume ekstraktan dan K_p .

Setelah n x ekstraksi :

1). Fraksi yang tidak terekstraksi

$$1 - Q_n = [K_p \cdot V_{raf} / (V_{ekst} + K_p \cdot V_{raf})]^n$$

Q_n = fraksi yang terekstraksi

2). Fraksi yang terekstraksi.

$$Q_n = 1 - (1 - Q_n) = 1 - [K_p \cdot V_{raf} / (V_{ekst} + K_p \cdot V_{raf})]^n$$

Contoh 1:

Pada ekstraksi lintas arus 5 langkah/step, hitunglah fraksi yang terekstraksi pada setiap langkah dan jumlah fraksi yang terekstraksi pada akhir setiap langkah. Diketahui $K_p=0,1$, $V_{raf}=10$ ml, $V_{ekstr} = 9$ ml

$$\begin{aligned} \text{- langkah 1 : } Q_1 &= 1 - [0,1 \times 10 / (9 + 0,1 \times 10)]^1 \\ &= 1 - (1 / 10) = 0,9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- langkah 2 : } Q_2 &= 1 - [0,1 \times 10 / (9 + 0,1 \times 10)]^2 \\ &= 1 - (1/10)^2 \\ &= 1 - 0,01 = 0,99 \end{aligned}$$

- Ekstraksi 5 langkah , pelarut yang digunakan adalah : 45 ml , hasil 0,9999 → 99,99%

Jika dibandingkan dengan jumlah pelarut yang sama 45 ml dengan 1 X ekstraksi ?

$$\begin{aligned} Q (\text{jumlah fraksi yang terekstraksi}) &= \frac{V_{\text{ekst}}}{V_{\text{ekst}} + V_{\text{raf.}} K_p} \\ &= 45 / (45 + 10 \times 0,1) \\ &= 45 / 46 \\ &= 0,9782 \rightarrow 97,82\% \end{aligned}$$

RUMUS untuk menghitung fraksi yang terekstraksi :

- **1 x ekstraksi**

$$Q_n = \frac{V_{\text{ekst}}}{V_{\text{ekst}} + V_{\text{raf}} \cdot K_D}$$

- **n kali ekstraksi :**

Fraksi yang terekstraksi :

$$Q_n = 1 - \left[\frac{K_D \cdot V_{\text{raf}}}{K_D \cdot V_{\text{raf}} + V_{\text{ekst}}} \right]^n$$

Dimana :

Q_n = fraksi yang terekstraksi

K_D = koefisien distribusi/partisi

V_{raf} = volume pelarut 1

V_{ekst} = volume pelarut 2

- 5 x Ekstraksi :

$$Q_n = 1 - \left[\frac{K_D \cdot V_{raf}}{K_D \cdot V_{raf} + V_{ekst}} \right]^5$$

Contoh soal

Sejumlah 5 gram sampel yang dilarutkan dalam 100 ml air (pelarut I) Di ekstraksi / partisi dengan pelarut eter (pelarut II). Bandingkan hasil yang terjadi antara ekstraksi 3X dengan @ 50 ml dan ekstraksi 1 x dengan 150 ml eter. Diketahui perbandingan distribusi = 0,25

1x ekstraksi :

$$\begin{aligned} Q_n &= 150 / (150 + 100 \times 0,25) \\ &= 150 / 125 = 0,857 \text{ bgn} \\ &= 0,857 \times 5 \text{ gram} = 4,285 \text{ gram} \end{aligned}$$

3 x ekstraksi:

$$\begin{aligned} Q_n &= 1 - (KD \cdot V_{raf} / KD \cdot V_{raf} + V_{ekst}) \\ &= 1 - (0,25 \times 100 / 0,25 \times 100 + 50)^3 \\ &= 1 - (25/75)^3 \\ &= 1 - 0,037 = 0,963 \text{ bgn} \\ &= 0,963 \times 5 \text{ gram} = 4,815 \text{ gram} \end{aligned}$$

- Aplikasi : cukup luas
 1. yang paling umum digunakan untuk memisahkan ion-ion logam (ekstraksi logam sebagai senyawa kompleks) atau campuran senyawa organik yang kompleks
 2. Aplikasi lain yang banyak digunakan adalah pemurnian produk hasil reaksi dari matriks yang tidak diinginkan.

Pelaksanaan Ekstraksi cair-cair dapat dilakukan secara :

1. bertahap (*stepwise*) → dengan corong pisah.
2. sinambung (*continuous*) → dengan perkolator *jalade* atau alat *Craig* (alat distribusi lawan arus)

1. ECC bertahap (*stepwise*) dengan corong pisah

Beberapa hal yang harus diperhatikan pada cara ini :

- a. Pelarut 1 yang digunakan harus dijenuhkan dulu dengan pelarut 2 (pelarut lawannya) dan sebaliknya.

contoh :

- pelarut campuran Air – CHCl_3 , air dijenuhkan dulu dengan CHCl_3 dan CHCl_3 dijenuhkan dengan air.

- Contoh pelarut yang digunakan:
 - Air – CHCl_3
 - Air – eter
 - Air - n-heksan
 - Air – n-butanol
 - Air – etilasetat

Dalam pemisahan ini biasanya rafinat adalah Air.

b. Pengocokan jangan dilakukan kuat-kuat, untuk mencegah terjadinya emulsi, hal ini penting diperhatikan terutama dalam mengekstraksi bahan alam karena didalam bahan alam banyak mengandung zat yang bersifat emulgator.

Bila terjadi emulsi, dapat dipecahkan dengan cara:

- penyaringan
- sentrifugasi
- menambahkan garam yang netral, biasanya NaCl

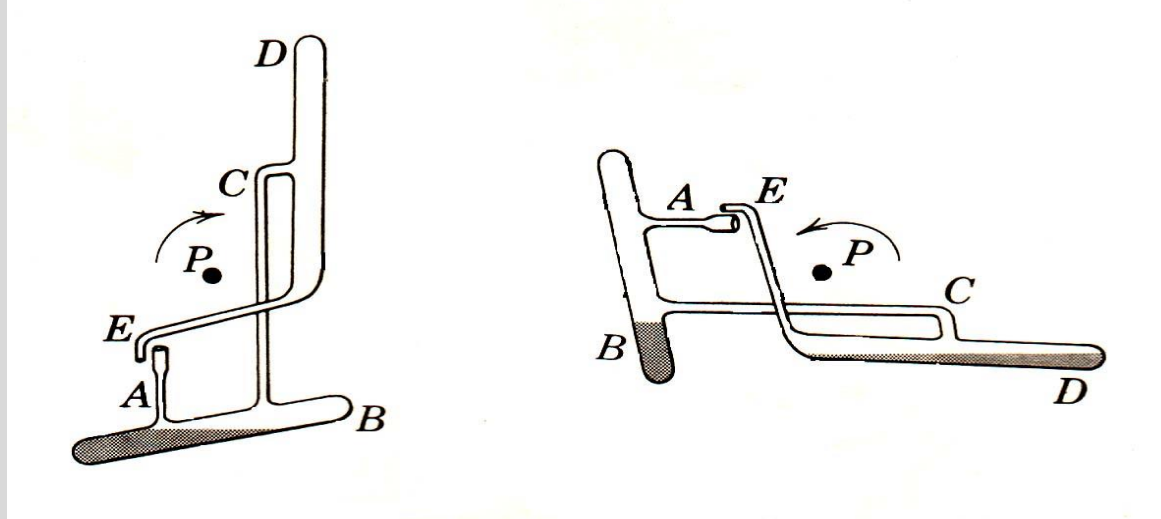
c. Titik didih pelarut merupakan hal penting diperhatikan karena kita menginginkan memperoleh senyawa dengan mudah.

contoh :

- etilasetat titik didih 77°C
- n – butanol titik didih 118°C

Sifat melarutkan sama tetapi n-butanol sukar dihilangkan karena titik didihnya tinggi, tetapi untuk golongan tertentu misalnya saponin, n-butanol melarutkan lebih baik.

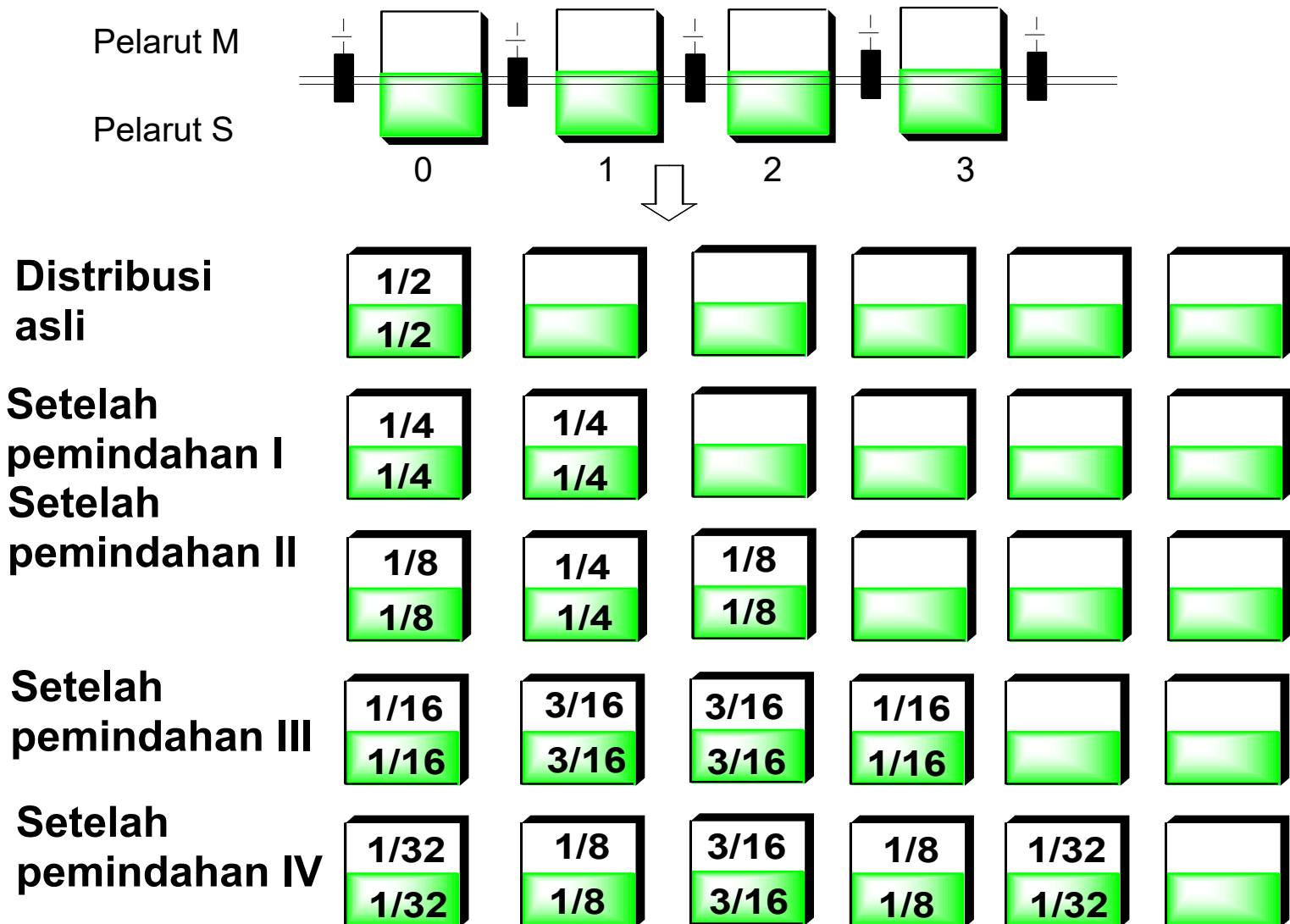
Penyarian Berulang kali dengan Metode Craig



Prosedur Umum :

- Masukkan pelarut (BJ berat) melalui **A** sehingga mengisi **B** setengah isi
- Cuplikan (pelarut BJ yang ringan) dimasukkan juga ke dalam tabung **B**
- Bejana digoyang-goyang dengan sudut 35° terhadap poros
- Setelah terjadi 2 lapisan, alat ini diputar 90° sesuai arah jarum jam
- Pelarut yang ringan mengalir ke tabung **D** melalui **C**
- Alat diputar kembali pada kedudukan semula, pelarut ringan di **D** akan mengalir ke tabung **B** tingkat berikutnya melalui **E**.

Distribusi senyawa terlarut pada proses Craig, $K_D = 1$; dan $V_m = V_s$



Countercurrent Extraction - Craig Apparatus.

Theory

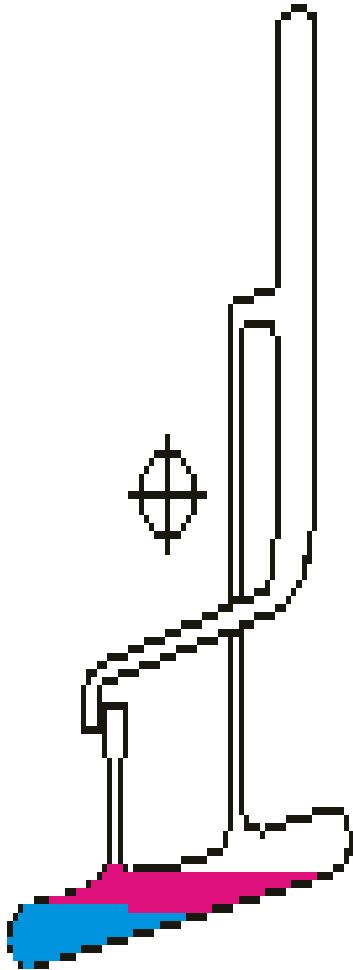
A method of multiple liquid-liquid extractions is countercurrent extraction, which permits the separation of substances with different distribution coefficients (ratios).

A clever design known as Craig apparatus is used for this purpose (Lyman C. Craig, 1943).

(5.134.76.37/applets/AppletCraig/App1_Craig2.html)

- Craig apparatus consists of a series of glass tubes (r: 0, 1, 2..) that are designed and arranged such ***that the lighter liquid phase is transferred from one tube to the next.***
- ***The liquid-liquid extractions are taking place simultaneously*** in all tubes of the apparatus which is usually driven electromechanically. In the following animated picture of a single glass tube the typical "extraction/transfer" cycle is shown.

START OF CYCLE

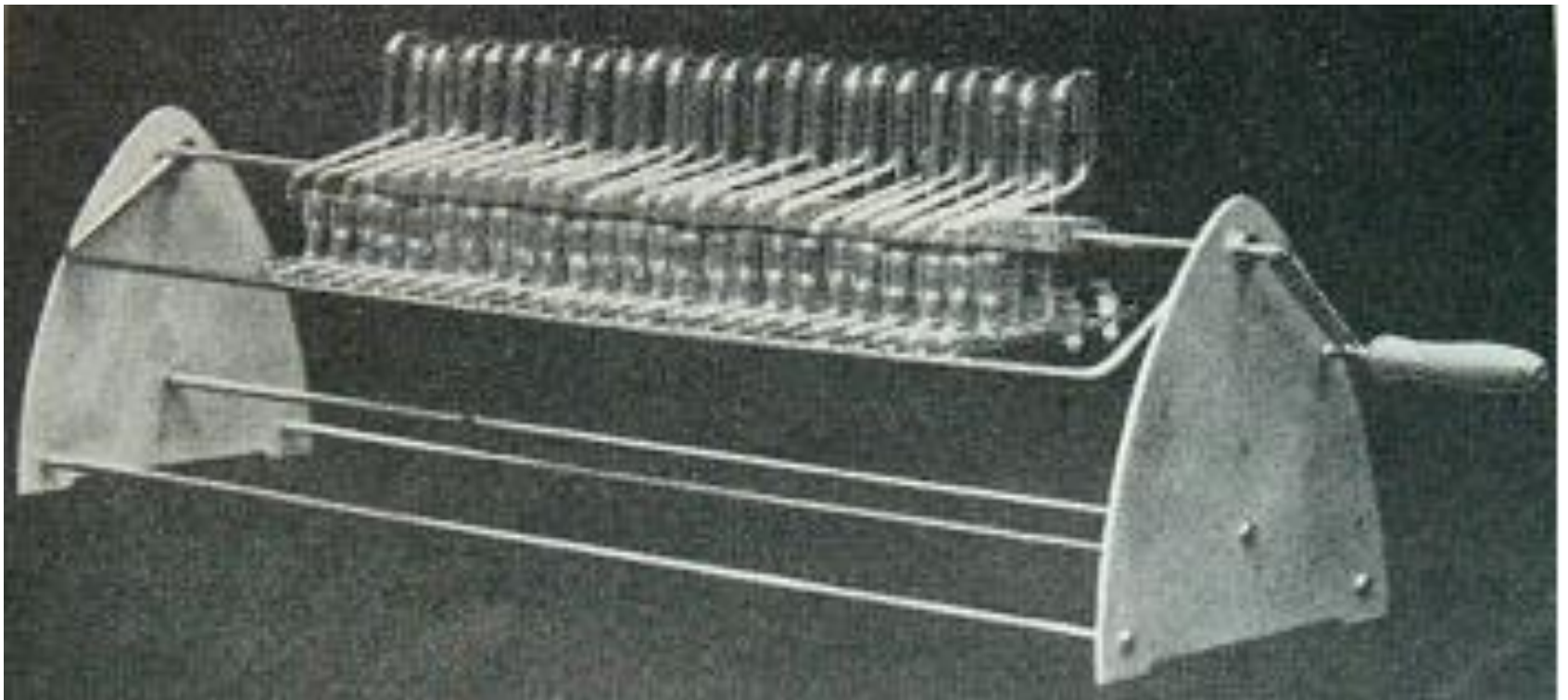


- The lower (heavier) phase of the two-phase solvent system (e.g. water, blue layer in the picture) is the "stationary phase", whereas the upper (lighter) phase (e.g. hexane, red layer in the picture) is the "mobile phase".

- In the beginning, *tube #0 contains the mixture of substances to be separated in the heavier solvent and all the other tubes contain equal volumes of the same solvent.*
- The lighter solvent is added to tube #0, extraction (equilibration) takes place and the phases are allowed to separate.
- The upper phase of tube #0 is then transferred to tube #1 and fresh solvent is added to tube #0, and the phases are equilibrated again.
- The upper layers of tubes #0 and #1 are simultaneously transferred to tubes #1 and #2 respectively.

- This cycle is repeated to carry on the process through the other tubes of the apparatus.
- Obviously, substances *with higher distribution ratio move faster than those with a lower distribution ratio.*

A manually operated Craig apparatus consisting of 25 tubes
(from: www.theliquidphase.org, -> history).



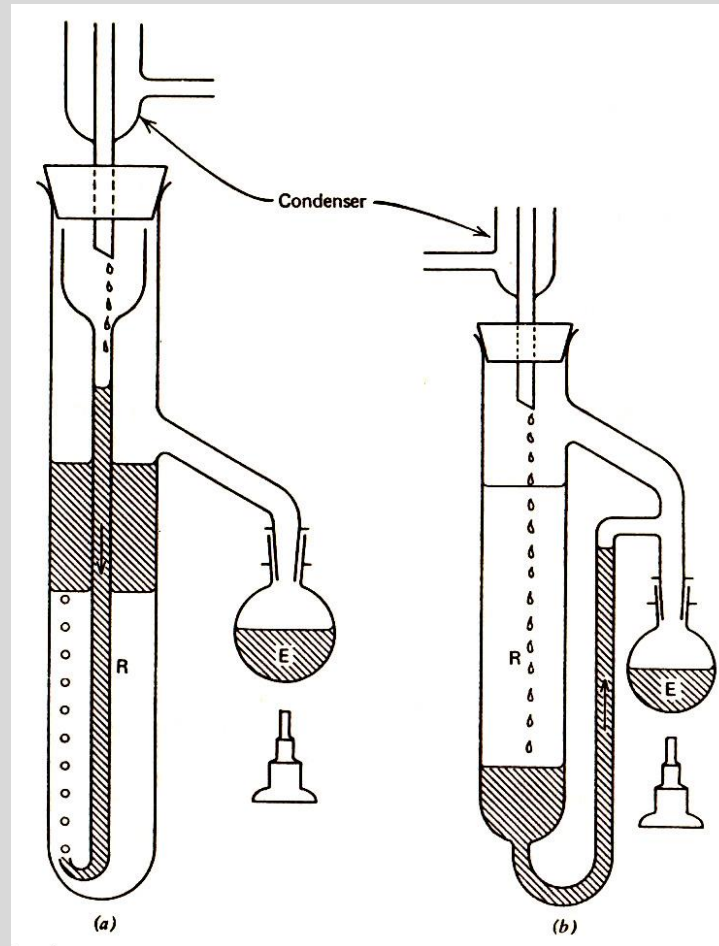
2. ECC sinambung (*continuous*)

Dalam prosedur umum laboratorium volume ekstraktan dipertahankan konstan dan berulang (*held constant and recycled*).

Ada dua macam peralatan (perforator Jalade) untuk ECC sinambung yaitu :

- 1) untuk ekstraktan (pelarut organik) lebih berat dari air (rafinat)
- 2) ekstraktan lebih ringan dari air (rafinat)

Gambar alat 1:
untuk ekstraktan
lebih berat dari air
(rafinat)

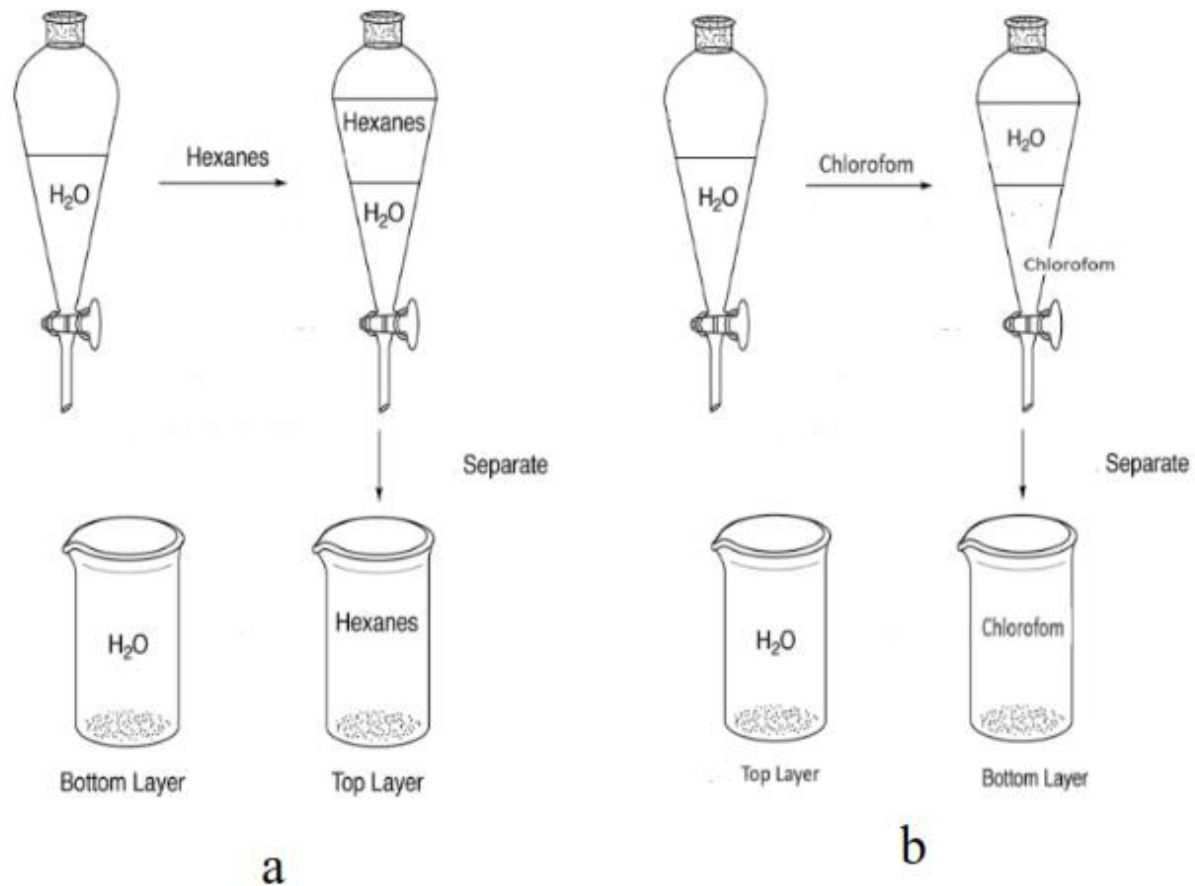


Gbr alat 2:
Eksktraktan lebih ringan
dari air (rafinat)

Gambar 2: Perforator Jalade



TERIMA KASIH



Gambar 11.3. Proses Ekstraksi Cair-Cair (a). menggunakan pelarut n-heksana; (b). menggunakan pelarut kloforom

WHAT DO YOU UNDERSTAND BY CONTINUOUS
EXTRACTION? HOW IS CONTINUOUS EXTRACTION
CARRIED OUT IF THE EXTRACTANT IS
(I) HEAVIER THAN WATER, (II) LIGHTER THAN WATER?

Solvent Extraction