

Penghilangan Rhodamin B dari Limbah Cair Menggunakan Pelarut Minyak Goreng Bekas dalam Membran Cair Emulsi

Removal of Rhodamine B from Liquid Waste using Used Cooking Oil Solvent in Emulsion Liquid Membranes (ELM)

Herry Purnama*, Nabilah Miftachul Jannah, Nur Hidayati

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Muhammadiyah Surakarta, Pabelan, Kartasura, Sukoharjo 57169, Indonesia

Artikel histori :

Diterima 8 Maret 2024
Diterima dalam revisi 6 April 2024
Diterima 11 April 2024
Online 18 April 2024

ABSTRAK: Perkembangan industri tekstil dapat meningkatkan pencemaran air akibat zat warna yang terbuang bersama limbah cair yang membahayakan makhluk hidup dan lingkungan sekitarnya sehingga diperlukan suatu proses pengolahan limbah cair zat warna. Tujuan penelitian ini adalah penghilangan zat pewarna kationik rhodamin B dalam aliran air berbasis minyak jelantah dalam proses ELM dengan pengaruh variasi konsentrasi Span 80 dan konsentrasi fase internal HCl. Variasi konsentrasi HCl (0,01; 0,1; 1; 2M) dan konsentrasi Span 80 (1; 2; 3; 4% b/v) sebagai variabel bebas. Efisiensi ekstraksi zat warna rhodamin B, kerusakan emulsi, dan stabilitas emulsi sebagai variabel terikat. Variabel tetapnya adalah volume membran 25 ml, konsentrasi fase eksternal rhodamin B 5 ppm, rasio volume fase internal terhadap fase membran 1:3, rasio volume fase membran terhadap fase eksternal 1:3, konsentrasi D2EHPA 2,5%, kecepatan emulsifikasi 1200 rpm selama 25 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm selama 7 menit dan didiamkan 50 menit. Pengujian menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 557 nm. Persentase ekstraksi maksimum yang dicapai sebesar 88,79% dengan stabilitas emulsi 75,86%. Kerusakan emulsi tiap variasi < 20%. Analisis data menggunakan ANOVA *two factor with replication* dengan hasil yang signifikan.

Kata Kunci: ELM; minyak jelantah; limbah cair berwarna; ekstraksi; penghilangan pewarna

ABSTRACT: The textile industry's growth exacerbates water pollution through the discharge of dyes into wastewater, posing risks to ecosystems. Thus, effective dye wastewater treatment is imperative. This study focuses on removing the cationic dye, rhodamine B, from water streams using a novel approach employing used cooking oil in the Emulsion Liquid Membrane (ELM) process. The investigation explores the impact of varying concentrations of Span 80 and the internal phase of HCl on dye removal efficiency. The concentrations of HCl (0.01; 0.1; 1; 2M) and Span 80 (1; 2; 3; 4% b/v) serve as independent variables, while rhodamine B dye extraction efficiency, emulsion breakage, and emulsion stability are the dependent variables. The study employs a fixed set of parameters, including membrane volume (25 ml), external phase concentration of rhodamine B (5 ppm), and various operational conditions. UV-Vis spectrophotometry at 557 nm wavelength facilitates spectral analysis. Results indicate a maximum extraction efficiency of 88.79% with emulsion stability at 75.86%. Emulsion breakage for each variation remains below 20%. Statistical analysis utilizing two-factor ANOVA with replication yields significant findings, underscoring the efficacy of the proposed method for dye removal from wastewater.

Keywords: ELM; used cooking oil; dye liquid waste; extraction; dye removal

* Corresponding author
Email address: herry.purnama@ums.ac.id.

1. Pendahuluan

Pesatnya pertumbuhan penduduk mendukung aktivitas industri. Sekitar 10–15% zat warna dari industri tekstil terbuang bersama limbah cair sehingga industri ini dapat menjadi penyumbang utama pencemaran air dan tidak diolah (Christiany, 2019). Indonesia merupakan negara yang memberikan beban limbah cair hasil industri tekstil terbesar, yaitu sebesar 29% dari beban air limbah organik yang sebesar 883 ton/hari (Lolo & Pambudi, 2020). Selain industri tekstil, industri kertas dan pulp menghasilkan limbah cair berwarna dari proses pencetakan berbasis pewarna, aktivitas rumah tangga, dan aktivitas pertanian yang menggunakan pewarna sintetis dalam pengolahan tumbuhan (Pokharia & Ahluwalia, 2016). Zat-zat seperti aromatik dan amina yang terdapat dalam limbah cair berwarna bersifat toksik dan sulit mengalami biodegradasi (Siswanti *et al.*, 2024). Sifat lainnya dari zat perwarna adalah mutagenik dan karsinogenik yang dapat menyebabkan disfungsi ginjal, hati, sistem reproduksi, dan sistem pusat (Yadav *et al.*, 2021). Adanya limbah zat warna dari industri tekstil dapat menimbulkan permasalahan serius bagi manusia, makhluk hidup lainnya dan ekosistemnya.

Zat warna dibagi menjadi tiga kategori, yaitu zat warna anionik (pewarna asam, langsung, dan reaktif), kationik (pewarna dasar), dan non-ionik (pewarna terdispersi) (Sulaiman *et al.*, 2020). Berdasarkan bahan utamanya, zat warna dibagi menjadi dua, yaitu zat warna alami dan zat warna sintetis. Air limbah akibat zat warna kationik memiliki toksisitas besar daripada zat warna anionik yang diproduksi dalam industri pengecatan, tekstil, plastik, dan kimia. Maka dari itu diperlukan pengolahan air limbah agar tidak membahayakan bagi makhluk hidup dan lingkungan (Kumar *et al.*, 2019b).

Rhodamin B merupakan bubuk ungu kemerahan dengan rumus molekul $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ (Ajiboye *et al.*, 2021) dan salah satu zat pewarna sintetis yang sering digunakan dalam industri tekstil karena mudah didapat, ekonomis, dan menghasilkan warna yang menarik (Sibarani *et al.*, 2016). Rhodamin B adalah pewarna kationik yang memiliki gugus N-etil pada kedua sisi cincin sehingga bersifat toksik dan karsinogenik untuk manusia dan hewan (Danish *et al.*, 2017). Rhodamin B juga dapat mengiritasi kulit, mata dan saluran pernafasan manusia, tidak dapat terdegradasi dalam kegelapan maupun dengan cahaya tanpa penambahan fotokatalis, menghambat pertumbuhan biota air karena dapat menghalangi menembusnya cahaya ke dalam air jika dibuang ke badan air (Ajiboye *et al.*, 2021).

Teknik pengolahan air limbah dapat diklasifikasikan secara kimiawi, fisik, dan biologis (Yadav *et al.*, 2021). Metode yang banyak digunakan untuk pengolahan limbah zat warna adalah oksidasi kimia (Augustia *et al.*, 2018), koagulasi (Prabowo *et al.*, 2019), membran, dan degradasi mikroba (Uddin *et al.*, 2021), flokulasi, pertukaran ion (Purtika *et al.*, 2022b), elektrokoagulasi (Pujari *et al.*, 2021), dan adsorpsi (Anggorowati *et al.*, 2022; Kusmiyati *et al.*, 2017; Ristianingsih *et al.*, 2022). Namun metode-

metode tersebut sangat mahal karena reagen kimia yang digunakan, konsumsi energi listrik tinggi, kurang ekonomis, menghasilkan jumlah lumpur yang pekat, dan kurang efisien waktu. *Emulsion Liquid Membrane* (ELM) sukses digunakan untuk menghilangkan pewarna kationik seperti *methylene blue* dan *crystal violet*, dan untuk pewarna anionik seperti *golden yellow*, *congo red*, *acid yellow 99*, *MB R12 red*, dan *red 3BS* (Sulaiman *et al.*, 2020), logam (misalnya kobalt (II), kadmium, nikel), fenol, dan lain-lain (Feng *et al.*, 2021).

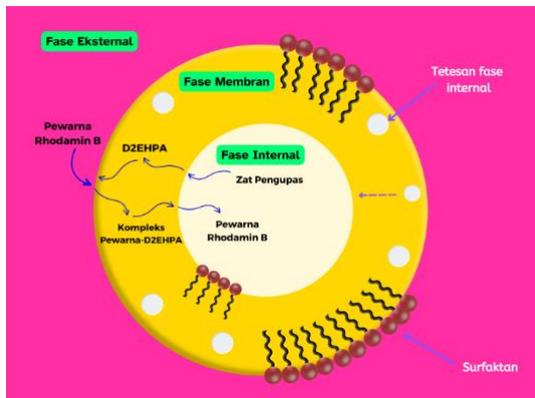
ELM adalah metode pemisahan yang terdiri dari fase eksternal, fase membran, dan fase internal (Feng *et al.*, 2021). Pada fase membran mengandung surfaktan untuk pengemulsi dan zat pembawa yang dilarutkan dalam pengencer yang sesuai. Fase eksternal mengandung zat terlarut untuk dipisahkan dari larutan umpan (Raval *et al.*, 2022a). Keunggulan metode ELM adalah ekstraksi dan pengupasan dalam satu tahap, ekonomis, laju ekstraksi tinggi (Zereshki *et al.*, 2021), desain sederhana, kemudahan dalam pengoperasian, fleksibilitas, peka terhadap kontaminan berbahaya, ramah lingkungan (Purtika *et al.*, 2022b). Dalam proses ekstraksi, ELM membutuhkan pengencer, biasanya jenis turunan minyak bumi yang bersifat toksik, membran menjadi tidak stabil, dan mahal. Maka dari itu, dipilahlah pengencer minyak nabati yang bersifat ramah lingkungan, murah, dapat diperbaharui, dan dapat meningkatkan stabilitas emulsi sebagai alternatif pelarut organik (Zereshki *et al.*, 2021). Namun, stabilitas emulsi menjadi hambatan utama dalam metode ini. Stabilitas emulsi yang buruk bisa disebabkan karena kebocoran fase internal, kerusakan membran, penggabungan tetesan emulsi, atau pengangkutan zat pewarna yang larut dalam air ke dalam emulsi (Kumar *et al.*, 2019a). Maka dari itu, diperlukan kondisi proses yang terbaik sehingga stabilitas emulsi yang buruk bisa dihindari.

Prinsip kerja metode ELM yaitu molekul zat terlarut dari fase umpan akan bereaksi dengan pembawa sehingga terbentuk kompleks pembawa-zat terlarut pada antarmuka membran umpan-cair. Pada antarmuka sisi pengupasan membran cair, kompleks mengalami reaksi balik sehingga melepaskan zat terlarut ke fase pengupas akibat kompleks diubah kembali karena reaksinya dengan fase pengupasan. Fase eksternal akan habis dari molekul zat terlarut, sedangkan fase internal akan banyak molekul zat terlarut. Zat pembawa dapat diperbaharui kembali dan berdifusi kembali melewati membran dengan siklus yang berulang (Raval *et al.*, 2022a). Secara skematis prinsip kerja ELM ditunjukkan oleh Gambar 1.

Proses ELM dilakukan dalam empat tahap utama: emulsifikasi, ekstraksi, *settling*, demulsifikasi. Pada proses emulsifikasi, dibuat emulsi antara campuran fase internal dan fase membran (berbasis minyak) dengan bantuan zat pengemulsi saat pengadukan. Pada proses ekstraksi, gumpalan emulsi terdispersi ke dalam fase eksternal (mengandung zat pewarna). Pada proses *settling*, terjadi pemisahan fasa emulsi dan fasa eksternal. Pada proses

demulsifikasi, fasa emulsi yang didapat kemudian dipecah untuk memulihkan fase membran (Purtika *et al.*, 2022a).

Parameter yang menjadi penentu keberhasilan proses ELM yaitu konsentrasi surfaktan, konsentrasi fase internal, konsentrasi zat pewarna, rasio volume fase eksternal dan emulsi (Shokri *et al.*, 2020). Untuk meningkatkan stabilitas emulsi, dapat ditambahkan zat pembawa pelarut organik seperti D2EHPA untuk pewarna kationik dan aliatat 336 untuk pewarna anionik (Khan *et al.*, 2022). Penerapan minyak jelantah sebagai contoh minyak nabati dapat digunakan kembali untuk pengolahan limbah cair berwarna. Minyak jelantah sebagai pengencer memiliki sifat tidak beracun dan murah tanpa menggunakan reaktan khusus dalam proses Green-ELM.



Gambar 1. Mekanisme transportasi ELM

Penelitian ini dilakukan untuk mengkaji pengaruh konsentrasi Span 80 dan konsentrasi fase internal HCl terhadap efisiensi ekstraksi zat pewarna rhodamin B dengan metode ELM, persentase kerusakan dan stabilitas membran sehingga dapat dijadikan acuan referensi dalam berbagai penelitian dan sarana pembelajaran bagi mahasiswa, masyarakat, serta industri khususnya dalam pengolahan limbah cair berwarna.

2. Metode Penelitian

2.1. Rancangan Penelitian

Penelitian ini dilakukan menggunakan rancangan acak lengkap (RAL) yang mengujikan dua parameter yaitu konsentrasi surfaktan Span 80 (1; 2; 3; 4% b/v) dan konsentrasi fase internal HCl (0,01; 0,1; 1; 2M) sebagai variabel bebas. Variabel terikatnya adalah efisiensi ekstraksi, kerusakan emulsi, dan stabilitas emulsi. Variabel tetapnya adalah volume membran 25 ml, konsentrasi fase eksternal rhodamin B yang digunakan sebesar 5 ppm, rasio volume fase internal terhadap fase membran 1:3, rasio volume fase membran terhadap fase eksternal sebesar 1:3, konsentrasi zat pembawa D2EHPA 2,5%, kecepatan emulsifikasi 1200 rpm selama 25 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm selama 7 menit, dan didiamkan selama 50 menit.

2.2. Bahan

Bahan yang digunakan adalah aquades, HCl dari Merck dengan kemurnian 37% sebagai fase internal, minyak goreng bekas sebagai pelarut diperoleh dari limbah rumah tangga, rhodamin B dari MAE sebagai fase eksternal, sorbitan monooleat (Span 80) dari Kolb sebagai surfaktan, dan D2EHPA dari Eagles, China.

2.3. Persiapan Emulsi

Untuk pembuatan fase internal dengan melarutkan HCl dalam variasi konsentrasi yaitu 0,01; 0,1; 1,0; dan 2,0M. Fase membran cair dibuat dengan melarutkan Span 80 pada konsentrasi yaitu 1, 2, 3, dan 4% terhadap massa membran, D2EHPA 2,5%, dan minyak jelantah hingga total volume sebanyak 25 ml. Rasio volume internal dengan volume membran adalah 1:3. ELM dibuat dengan cara meneteskan fase internal ke dalam minyak selama 25 menit dan diaduk pada kecepatan emulsi 1200 rpm.

2.4. Ekstraksi Larutan Zat Pewarna

Fase eksternal yaitu zat pewarna secara perlahan ditetaskan ke dalam emulsi homogen dengan rasio volume membran terhadap volume eksternal adalah 1:3 menggunakan kecepatan pengadukan 200 rpm selama 7 menit. Sampel didiamkan selama 50 menit. Fase membran berpisah karena gravitasi dan berdiri sebagai fase atas. Larutan fase bawah dianalisis sebagai pewarna yang tersisa.

Untuk menentukan konsentrasi zat pewarna dapat dilakukan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis Thermo Scientific Genesys 10UV pada panjang gelombang 557 nm. Hasil analisis akan mendapatkan efisiensi ekstraksi yang meliputi persentase ekstraksi, dan kerusakan emulsi dengan persamaan (1)-(3).

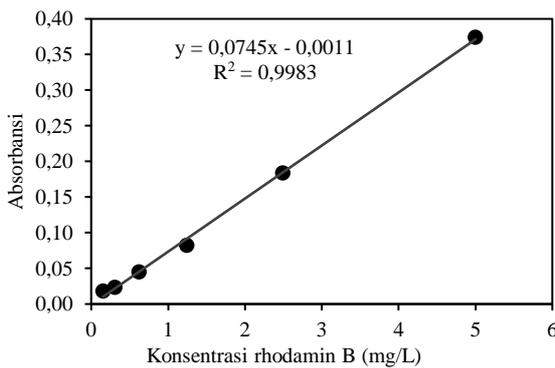
$$\% \text{ ekstraksi} = \frac{C_{eo} - C_e}{C_{eo}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\% \text{ kerusakan} = \frac{V_s}{V_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$V_s = V_{ext} \frac{10^{-pH_o} - 10^{-pH}}{10^{-pH} - C_{H^+}^{int}} \times 100\% \quad (3)$$

C_{eo} adalah konsentrasi awal fase eksternal, C_e adalah konsentrasi akhir fase eksternal, V_s adalah volume fase internal yang bocor ke fase eksternal dan dapat dihitung dengan persamaan (3), V_i adalah volume awal fase internal, V_{ext} adalah volume awal fase eksternal, C adalah konsentrasi awal H^+ pada fase internal, pH_o adalah pH awal fase eksternal, dan pH adalah pH akhir fase eksternal.

Gambar 2 adalah kurva kalibrasi deret standar rhodamin B yang menunjukkan nilai absorbansi dari pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis terhadap berbagai konsentrasi zat pewarna. Dengan metode pendekatan garis lurus, konsentrasi rhodamin B sebelum dan sesudah ekstraksi dihitung menggunakan persamaan $y = 0,0745x - 0,0011$ dengan nilai koefisien determinasi $R^2 = 0,9983$.



Gambar 2. Kurva kalibrasi deret standar rhodamin B

2.5. Demulsifikasi

Stabilitas emulsi dipelajari dengan cara melakukan demulsifikasi membran yang diperoleh dari variabel yang menghasilkan persen ekstraksi tertinggi (Span 80 1% b/v dan HCl 0,1M). Membran dipindahkan ke gelas beker 100 ml dan dipanaskan pada suhu 60°C selama 10 menit. Membran mengalami pemecahan karena panas sehingga membentuk dua lapisan, yaitu pelarut minyak dan cairan bening fase internal yang mengandung ekstrak. Kemudian diukur volumenya masing-masing. Stabilitasnya dapat dihitung dengan persamaan (4).

$$\% \text{ stabilitas} = \frac{V_t - V_w}{V_t} \times 100\% \quad (4)$$

V_t adalah volume membran awal dan V_w adalah volume lapisan bening setelah demulsifikasi.

2.6. Analisis Data

Hasil perhitungan persentase ekstraksi dianalisis menggunakan *analysis of varians* (ANOVA) dua faktor dengan tingkat kepercayaan 95% berbasis *microsoft excel* sehingga didapatkan hubungan antara variabel terikat dengan variabel bebas berdasarkan hasil data yang diperoleh. Jika $F_0 > F_{crit}$ maka H_0 ditolak dan H_1 diterima, artinya ada perbedaan yang nyata antar perlakuan yang diberikan. Jika $F_0 < F_{crit}$ maka H_0 diterima dan H_1 ditolak, artinya tidak ada perbedaan yang nyata antar perlakuan yang diberikan.

3. Hasil dan Pembahasan

Surfaktan menjadi faktor yang berperan sebagai laju transpor zat terlarut, stabilitas emulsi, pemecahan dan pembengkakan emulsi. Dalam proses ELM, surfaktan mencegah kebocoran zat penguap dari fase internal dengan membentuk lapisan tipis pada antarmuka antara fase eksternal dan fase internal (Raval *et al.*, 2022b). Surfaktan biasanya mengandung senyawa amfipatik sehingga dapat mengurangi tegangan permukaan antara air dengan minyak yang teradsorpsi pada permukaan cair-cair dan membentuk emulsi minyak-air (Purtika *et al.*, 2022a;

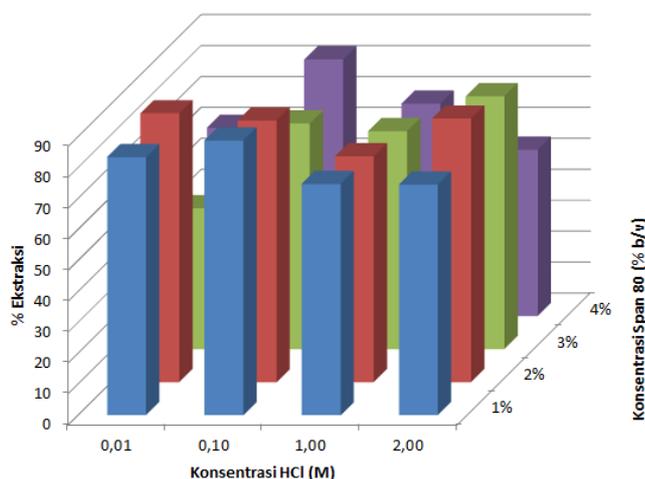
Shokri *et al.*, 2020). Dalam penelitian ini, digunakan surfaktan sorbitan monooleat atau Span 80.

Konsentrasi zat penguap dalam fase air memainkan peran penting dalam proses ELM khususnya dalam persentase ekstraksi dan stabilitas sistem ELM (Qureshi *et al.*, 2018). Dari penelitian yang dilakukan oleh Raval *et al.*, (2022b) bahwa didapatkan persentase ekstraksi dengan menggunakan tiga zat penguap, yaitu HCl (94,99%; pKa = -6) > CH₃COOH (68,80%; pKa = 4,75) > H₂SO₄ (60,40%; pKa = -3). HCl memiliki pKa terendah diantara tiga zat tersebut yang menunjukkan HCl adalah asam terkuat. Selain itu, kompleks pembawa zat terlarut hanya akan diikat pada pH yang sesuai, yang kemudian berdifusi dengan sangat baik melalui fase membran menuju fase penguapan internal. Laju pembentukan kompleks sangat dipengaruhi oleh pH fase eksternal. Selain itu, perbedaan pH antara fase eksternal dan internal dapat menjadi pendorong untuk proses ekstraksi (Kusumastuti *et al.*, 2018). Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan HCl sebagai fase internal.

3.1. Persentase Ekstraksi

Gambar 3 menunjukkan persentase ekstraksi zat pewarna rhodamin B pada tiap variasi Span 80 dan fase internal HCl. Pada variasi konsentrasi surfaktan Span 80 1% b/v dengan konsentrasi fase internal HCl 0,01M, didapatkan persentase ekstraksi sebesar 83,42%. Pada variasi konsentrasi surfaktan Span 80 sebesar 2% b/v dengan konsentrasi fase internal HCl 0,01M terjadi kenaikan persentase ekstraksi, yaitu 86,91%. Pada konsentrasi HCl 0,01M, kenaikan konsentrasi surfaktan Span 80 hingga 2% b/v mengurangi tegangan permukaan yang menghasilkan globul emulsi yang lebih kecil sehingga meningkatkan jumlah globul emulsi. Hal ini meningkatkan pengangkutan molekul zat pewarna rhodamin B sehingga meningkatkan persentase ekstraksi (Raval *et al.*, 2022b). Pada konsentrasi surfaktan Span 80 1% b/v menghasilkan persentase ekstraksi yang lebih rendah dikarenakan surfaktan dalam fase membran tidak cukup sehingga penutupan permukaan kurang efisien pada antarmuka air-minyak pada tetesan fase internal dalam fase membran (Purtika *et al.*, 2022a). Hal ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Raval *et al.*, (2022b) dengan kenaikan konsentrasi Span 80 dari 1% b/v menjadi 2% b/v, ekstraksi pewarna *malachite green* meningkat dari 69,03% menjadi 94,99%. Saat variasi konsentrasi surfaktan Span 80 dinaikkan menjadi 3% b/v, terjadi penurunan persentase ekstraksi menjadi 45,57%. Penurunan ekstraksi terjadi karena meningkatnya viskositas dan ketebalan membran cair sehingga meningkatkan resistensi permukaan membran, penurunan fluks massa, dan penurunan persentase ekstraksi (Bukhari *et al.*, 2020). Hal ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Raval *et al.*, (2022b) dengan kenaikan konsentrasi Span 80 dari 2% b/v menjadi 3% b/v, ekstraksi pewarna *malachite green* menurun dari 94,99% menjadi 84,23%. Pola yang sama didapat dari variasi konsentrasi Span 80 divariasikan 2% b/v, 3% b/v,

dan 4% b/v dengan konsentrasi HCl tetap 1M. Pada konsentrasi Span 80 2% b/v didapatkan persentase ekstraksi sebesar 73,04% kemudian terjadi penurunan persentase ekstraksi pada konsentrasi Span 80 3% b/v menjadi 70,44% lalu penurunan persentase ekstraksi berlanjut pada konsentrasi Span 80 4% b/v menjadi 68,65%.



Gambar 3. Persentase ekstraksi sebagai fungsi konsentrasi HCl dan Span 80

Konsentrasi fase internal HCl juga mempengaruhi persentase ekstraksi zat pewarna rhodamin B. HCl dalam fase internal berperan sebagai pendorong karena perbedaan potensial kimia antara dua fase yaitu fase eksternal dan fase internal sehingga memastikan perembesan pewarna rhodamin B menuju zat pengupas (Kusumastuti *et al.*, 2018). Pada Gambar 3, menunjukkan pengaruh variasi konsentrasi HCl dan Span 80 terhadap persentase ekstraksi zat pewarna rhodamin B. Saat variasi konsentrasi HCl 0,01M dengan konsentrasi Span 80 1% b/v didapatkan persentase sebesar 83,42%. Sedangkan pada variasi konsentrasi HCl dinaikkan menjadi 0,1M dengan konsentrasi Span 80 tetap 1% b/v didapatkan kenaikan persentase ekstraksi menjadi 88,79%. Hal ini dikarenakan saat konsentrasi HCl 0,01M, perbedaan potensial kimia ion hidrogen antara fase internal dengan fase eksternal tidak cukup untuk memicu transfer zat terlarut dalam fase eksternal ke fase internal sehingga persentase ekstraksi kurang maksimal (Kusumastuti *et al.*, 2018). Hal ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Raval *et al.*, (2022b) saat meningkatkan konsentrasi HCl dari 0,01 M menjadi 0,1 M, persentase ekstraksi pewarna *malachite green* meningkat dari 81,65% menjadi 94,99%. Ketika variasi konsentrasi HCl dinaikkan menjadi 1M dengan konsentrasi Span 80 tetap 1% b/v, didapatkan penurunan persentase ekstraksi menjadi 74,74%. Penurunan persentase ekstraksi zat pewarna rhodamin B ini dikarenakan kenaikan konsentrasi HCl yang berlebih meningkatkan gradien konsentrasi antara fase internal dan fase eksternal. Hal ini dapat dikaitkan dengan kekuatan ionik yang tinggi mendorong difusi air dari fase eksternal ke fase internal

sehingga menyebabkan kurang stabilnya emulsi yang berakibat penurunan persentase ekstraksi zat pewarna (Othman *et al.*, 2019). Persentase ekstraksi menurun setelah konsentrasi HCl dinaikkan menjadi 2M dengan konsentrasi Span 80 tetap 1% b/v menjadi 74,56%. Pola yang sama didapat dari variasi konsentrasi Span 80 4% dan konsentrasi HCl divariasikan, persentase ekstraksi paling tinggi pada variasi dengan HCl 0,1M sebesar 82,97% dan persentase ekstraksi menurun setelah peningkatan konsentrasi HCl.

Dari semua variasi, persentase ekstraksi yang paling tinggi berada pada variasi konsentrasi Span 80 1% b/v dan konsentrasi HCl 0,1M yaitu sebesar 88,79%. Variasi ini merupakan variasi persentase ekstraksi tertinggi dengan volume membran 25 ml, konsentrasi fase eksternal rhodamin B 5 ppm, rasio volume fase internal terhadap fase membran 1:3, rasio volume fase membran terhadap fase eksternal sebesar 1:3, konsentrasi zat pembawa D2EHPA 2,5%, kecepatan emulsifikasi 1200 rpm, waktu emulsi 25 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm, waktu pengadukan 7 menit dan didiamkan selama 50 menit. Pada metode lain, seperti penelitian yang dilakukan oleh Oyekanmi *et al.*, (2019), persentase penghilangan warna rhodamin B sebesar 73,33% menggunakan kulit jeruk mentah dengan metode adsorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa metode ELM sangat baik dalam proses penghilangan warna dengan persentase ekstraksi yang lebih tinggi. Hasil dari variasi terbaik penghilangan warna rhodamin B setelah ekstraksi dengan metode ELM disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Variasi konsentrasi Span 80 1% b/v dan HCl 0,1M sebelum ekstraksi (kiri) dan setelah ekstraksi (kanan)

Analisis pengaruh konsentrasi Span 80 dan konsentrasi fase internal HCl terhadap persentase ekstraksi rhodamin B dari tiap variasi sebanyak tiga kali pengulangan menggunakan *analysis of variance (ANOVA) two-factor with replication* dengan tingkat kepercayaan 95% seperti yang disajikan pada Tabel 1 sebagai berikut.

Berdasarkan Tabel 1, konsentrasi Span 80 (% b/v) menghasilkan nilai P-value $9 \times 10^{-42} (\leq 0,05)$, yang mana nilai tersebut lebih kecil sama dengan nilai batas kritis 0,05. Didapatkan nilai F-hitung sebesar 4303,28 yang lebih besar daripada nilai F-crit sebesar 2,9011.

Pada konsentrasi fase internal HCl (M) menghasilkan nilai P-value $1,47 \times 10^{-36}$ ($\leq 0,05$), yang mana nilai tersebut lebih kecil sama dengan nilai batas kritis 0,05. Didapatkan nilai F-hitung sebesar 2026,30 yang lebih besar daripada nilai F-crit sebesar 2,9011.

Tabel 1. Analisis data menggunakan ANOVA dua faktor

Sumber Variasi	SS	df	MS	F	P-value	F crit
[Span 80]	2481,06	3	827,02	4303,28	9E-42	2,9011
[HCl]	1168,26	3	389,42	2026,30	1,47E-36	2,9011
Interaksi	3201,77	9	355,75	1851,11	7,35E-41	2,1888
Galat	6,14987	32	0,1921			
Total	6857,24	47				

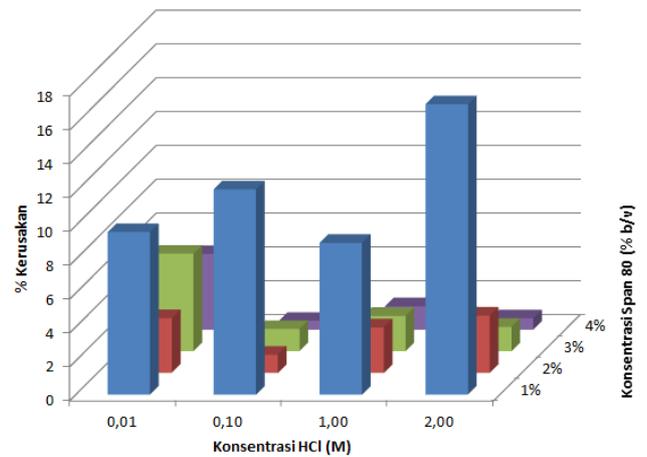
Maka dapat disimpulkan bahwa H_0 ditolak dan H_1 diterima, artinya sesuai dengan dugaan awal bahwa ada perbedaan yang nyata antar perlakuan yang diberikan. Hal ini menyatakan konsentrasi Span 80 sebagai surfaktan dan konsentrasi HCl sebagai fase internal berpengaruh terhadap efisiensi ekstraksi zat pewarna rhodamin B.

3.2. Tingkat Kerusakan Emulsi

Persentase kerusakan emulsi dapat dihitung menggunakan perbandingan volume fase internal yang bocor ke fase eksternal dengan volume awal fase internal dikalikan 100%. Volume fasa internal yang bocor berkaitan dengan pH awal fase eksternal dan pH akhir fase eksternal. Pada Gambar 5, variasi konsentrasi Span 80 1% dan HCl 0,1 M merupakan persentase ekstraksi terbaik namun kerusakan emulsi cukup tinggi sebesar 12,13%. Hal ini sesuai dengan pernyataan Kusumastuti *et al.*, (2018) bahwa gradien pH yang lebih tinggi dapat menyebabkan kerusakan emulsi dan kurangnya stabilitas emulsi walaupun menguntungkan dalam proses ekstraksi. Namun perbedaan pH yang terlalu jauh antara fase eksternal dan fase internal dapat mengakibatkan kerusakan emulsi akibat kebocoran membran yang melepaskan zat terlarut yang terperangkap kembali ke fase eksternal sehingga menurunkan persentase ekstraksi zat pewarna.

Pada Gambar 5, kerusakan emulsi yang didapat dari tiap variasi sebesar <20%. Kerusakan emulsi tertinggi pada variasi konsentrasi Span 80 1% dan HCl 2M. Pola yang sama didapat dari variasi konsentrasi Span 80 tetap 2% b/v sedangkan konsentrasi HCl divariasikan, saat konsentrasi HCl 2M memiliki kerusakan paling tinggi sebesar 3,38%. Hal ini dikarenakan kelebihan jumlah agen penguap HCl daripada surfaktan yang menutupi sifat surfaktan sehingga menyebabkan pembengkakan dan kerusakan emulsi (Raval *et al.*, 2022b). Pembengkakan emulsi juga dipicu oleh perembesan air melalui fase membran karena perbedaan tekanan osmotik yang berlebihan antara fase internal dan eksternal (Kusumastuti *et al.*, 2018). Presentase kerusakan pada konsentrasi HCl 0,1M dan konsentrasi Span 80 1% b/v, 2% b/v dan 3% b/v berturut-turut sebesar 1,07%, 1,32%, dan 0,52%, kemudian terjadi kenaikan persentase kerusakan saat dinaikkan konsentrasi HCl menjadi 1 M

pada konsentrasi span 80 1% b/v, 2% b/v dan 3% b/v berturut-turut menjadi 2,69%, 2,09%, dan 1,38%. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi fase internal HCl berpengaruh terhadap kerusakan emulsi.



Gambar 5. Kerusakan emulsi (*breakage*) pada tiap variasi

Pola yang berbeda didapatkan dari variasi Span 80 3% b/v dan Span 80 4% b/v. Pada variasi Span 80 3%, nilai kerusakan tertinggi didapatkan dari variasi konsentrasi Span 80 3% b/v dengan HCl 0,01M yaitu sebesar 5,77%. Pada Span 80 4%, nilai kerusakan tertinggi didapatkan dari variasi konsentrasi Span 80 4% b/v dengan HCl 0,01M yaitu sebesar 4,47%. Hal ini dikarenakan berlebihnya konsentrasi surfaktan yang menutupi sifat zat penguap yang sebagian besar surfaktan cenderung membentuk agregat dalam jumlah besar dari larutan di atas konsentrasi tertentu yang disebut konsentrasi misel kritis (CMC). Agregat surfaktan bertindak sebagai reservoir untuk air dan mendorong pengangkutan air menuju fase eksternal atau fase internal sehingga terjadi pembengkakan emulsi yang juga mempengaruhi kerusakan emulsi (Dâas & Hamdaoui, 2010). Kazemzadeh *et al.*, (2019) melaporkan bahwa kerusakan emulsi dapat diturunkan dengan meningkatkan konsentrasi ion dalam fase penguapan pada antarmuka air-minyak. Presentase kerusakan emulsi pada variasi konsentrasi Span 80 4% b/v dengan HCl 1M sebesar 1,38% namun terjadi penurunan saat konsentrasi HCl 2M menjadi 0,67%, kenaikan konsentrasi zat penguap dapat menyeimbangi konsentrasi surfaktan yang berlebih sehingga persentase kerusakan lebih kecil. Persentase kerusakan dibandingkan dengan variasi span 80 3% b/v dengan HCl 1M yaitu sebesar 2,09% dan saat HCl 2M sebesar 1,44%. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi surfaktan Span 80 berpengaruh terhadap kerusakan emulsi.

3.3. Stabilitas Emulsi

Dalam penelitian ini, pemulihan membran diselidiki setelah menentukan kondisi untuk stabilitas emulsi dan memeriksa kondisi untuk persentase ekstraksi tertinggi yaitu pada variasi konsentrasi Span 80 1% b/v dan HCl 0,1M. Demulsifikasi dilakukan dengan panas 60°C selama 10 menit. Kemudian emulsi akan pecah menjadi dua lapisan,

fase membran dipisahkan dari fase internal yang kemudian diukur volumenya dalam proses demulsifikasi. Volume membran yang didapat sebanyak 18,5 ml dan volume fase internal sebanyak 7 ml. Stabilitas emulsi didefinisikan sebagai ketahanan masing-masing globul terhadap penggabungan dan pecahnya globul pada tegangan geser yang tinggi (Admawi & Mohammed, 2023). Kestabilan emulsi yang didapat sebesar 75,86%. Fase membran yang dipulihkan dapat digunakan kembali untuk siklus ELM berikutnya. Penelitian yang dilakukan oleh Zereshki *et al.*, (2018) menunjukkan bahwa persentase ekstraksi zat warna kationik tidak menurun secara signifikan setelah menjalankan tujuh siklus, emulsi stabil, dan tidak ada kerusakan emulsi.

Konsentrasi surfaktan yang rendah melemahkan penghalang pada antarmuka air-minyak, membuat emulsi menjadi rapuh dan mudah pecah karena fasa organik kekurangan surfaktan yang cukup untuk mengelilingi fasa air internal (Zamouche *et al.*, 2023). Ketegangan antarmuka penting dengan tegangan rendah. Jadi, selama emulsifikasi, tetesan emulsi bertabrakan dan menyatu membentuk butiran yang lebih besar, melemahkan area antarmuka untuk perpindahan massa dan melelehkan tetesan fase dalam ke dalam fase membran, menyebabkan kerusakan emulsi. Konsentrasi surfaktan yang berlebih dapat menghasilkan dorongan pembentukan sejumlah besar tetesan yang lebih kecil dan cenderung menyatu dalam fase membran yang menyebabkan penurunan stabilitas emulsi (Purtika *et al.*, 2022a).

Selain konsentrasi surfaktan, konsentrasi fase internal juga berpengaruh terhadap stabilitas emulsi. Jika konsentrasi fase internal HCl, maka terjadi tekanan osmotik yang menghasilkan fenomena pembengkakan emulsi sehingga stabilitas emulsi menurun (Shokri *et al.*, 2020). Namun, konsentrasi fase internal HCl yang berlebih dapat mengakibatkan hilangnya sifat surfaktan dan terjadi ketidakstabilan membran cair (Shokri *et al.*, 2020).

4. Kesimpulan

Kelayakan *Emulsion Liquid Membrane* (ELM) dalam penghilangan pewarna rhodamin B dalam limbah cair. Berdasarkan hasil tersebut, metode ELM dengan minyak jelantah sebagai basis pelarut hijau sangat mampu mengekstrak pewarna rhodamin B secara efektif. Dari variasi Span 80 sebagai surfaktan dan HCl sebagai fase internal, didapatkan persentase ekstraksi yang paling tinggi sebesar 88,79% pada konsentrasi Span 80 1% b/v dan konsentrasi HCl 0,1M. Parameter proses lainnya pada konsentrasi rhodamin B 5 ppm, konsentrasi D2EHPA 2,5%, rasio fasa internal dengan fasa membran 1:3, rasio fasa membran dengan fasa eksternal 1:3, kecepatan emulsifikasi 1200 rpm selama 25 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm selama 7 menit, didiamkan selama 50 menit. Selain itu, didapatkan persentase kerusakan emulsi (*breakage*) dari tiap variasi <20%. Stabilitas emulsi dari variasi dengan persentase ekstraksi tertinggi sebesar

75,86%. Densitas dipelajari dalam penelitian ini untuk mengetahui parameter proses yang berpengaruh. Analisis data menggunakan ANOVA *two-factor with replication* dengan hasil yang signifikan pada tingkat kepercayaan 95%, yang artinya terdapat pengaruh konsentrasi Span 80 dan konsentrasi HCl terhadap efisiensi ekstraksi. Diharapkan sistem ini dapat diterapkan secara efisien dalam pengolahan air limbah pewarna dari industri tekstil.

Ucapan Terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi (Kemendikbudristek) atas pendanaan riset melalui hibah penelitian dasar dengan nomor kontrak 006/LL6/PB/AL.04/2023,170.12/C.1-III/LRI/VI/2023.

Daftar Pustaka

- Admawi, H. K., & Mohammed, A. A. (2023). A Comprehensive Review of Emulsion Liquid Membrane for Toxic Contaminants Removal: An Overview on Emulsion Stability and Extraction Efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109936>.
- Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials. *FlatChem*, 29, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100277>
- Anggorowati, H., Perwitasari, & Lestari, I. (2022). Manik Komposit Abu Layang Batu Bara – Alginat untuk Menghilangkan Rhodamine B. *Eksergi*, 19(3), 160–164.
- Augustia, V. A. S., Lestari, I. D., & Rani, M. D. (2018). Degradasi Limbah Zat Warna Direk dengan Metode Advanced Oxidation Processes (AOPs) Kombinasi H₂O₂/MnO₂ dengan Parameter Uji BOD, COD dan pH. *Eksergi*, 15(1), 5–8.
- Bukhari, M., Jusoh, N., Othman, N., Abdul, H., Fatiha Mohamed Noah, N., & Norimie Raja Sulaiman, R. (2020). Synergism of Aliquat336-D2EHPA as Carrier on The Selectivity of Organic Compound Dyes Extraction Via Emulsion Liquid Membrane Process. *Separation and Purification Technology*, 239, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116527>
- Christiany, A. (2019). Potensi Teknis - Ekonomis Daur Ulang Air Limbah Industri Tekstil Menggunakan Aplikasi Arang Aktif. *Jurnal Pengelolaan Sumberdaya Alam Dan Lingkungan (Journal of Natural Resources and Environmental Management)*, 9(2), 229–240. <https://doi.org/10.29244/jpsl.9.2.229-240>
- Dâas, A., & Hamdaoui, O. (2010). Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 973–981.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.033>
- Danish, M., Khanday, W. A., Hashim, R., Sulaiman, N. S. B., Akhtar, M. N., & Nizami, M. (2017). Application of optimized large surface area date stone (*Phoenix dactylifera*) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: Box-Behnken design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.001>
- Feng, X., Toufouki, S., Li, Z., Li, Y., & Yao, S. (2021). A highly hyphenated preparative method with emulsion liquid membrane extraction-in situ magnetization-magnetic separation for bioactive constituents from typical medicinal plant. *Separation and Purification Technology*, 275, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119249>
- Kazemzadeh, Y., Ismail, I., Rezvani, H., Sharifi, M., & Riazi, M. (2019). Experimental investigation of stability of water in oil emulsions at reservoir conditions: Effect of ion type, ion concentration, and system pressure. *Fuel*, 243, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.071>
- Khan, H. W., Elgharabawy, A. A. M., Bustam, M. A., Goto, M., & Moniruzzaman, M. (2022). Vegetable Oil-Ionic Liquid-Based Emulsion Liquid Membrane for the Removal of Lactic Acid from Aqueous Streams: Emulsion Size, Membrane Breakage, and Stability Study. *ACS Omega*, 7(36), 32176–32183. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03425>
- Kumar, A., Thakur, A., & Panesar, P. S. (2019a). A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 18(1), 153–182. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09492-2>
- Kumar, A., Thakur, A., & Panesar, P. S. (2019b). Recent developments on sustainable solvents for emulsion liquid membrane processes. *Journal of Cleaner Production*, 240, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118250>
- Kusumastuti, A., Anis, S., Syamwil, R., & Ahmad, A. L. (2018). Emulsion Liquid Membrane for Textile Dyes Removal: Extraction Process. *Journal of Physical Science*, 29, 175–184. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.s2.13>
- Kusmiyati, K., Listyanto, P. A., Vitasary, D., Indra, R., & Islamica, D. (2017). Coal Bottom Ash and Activated Carbon for Removal of Vertigo Blue Dye in Batik Textile Waste Water: Adsorbent Characteristic, Isotherms, and Kinetics Studies. *Walailak Journal of Science and Technology*, 14(5), 427–439.
- Lolo, E. U., & Pambudi, Y. S. (2020). Penurunan Parameter Pencemar Limbah Cair Industri Tekstil Secara Koagulasi Flokulasi (Studi Kasus: IPAL Kampung Batik Laweyan, Surakarta, Jawa Tengah, Indonesia). *Jurnal Serambi Engineering*, 5(3), 1090–1098. <https://doi.org/10.32672/jse.v5i3.2072>
- Othman, N., Raja Sulaiman, R. N., Rahman, H. A., Noah, N. F. M., Jusoh, N., & Idroas, M. (2019). Simultaneous extraction and enrichment of reactive dye using green emulsion liquid membrane system. *Environmental Technology*, 40(11), 1476–1484. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1424258>
- Oyekanmi, A. A., Ahmad, A., Hossain, K., & Rafatullah, M. (2019). Statistical optimization for adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 281, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.057>
- Pokharia, A., & Ahluwalia, S. S. (2015). Toxicological Effect of Textile Dyes and their Metabolites: A Review. *Current Trends in Biotechnology and Chemical Research*, 5(1), 11–17.
- Prabowo, B. H., Hendriyana, Nurdini, L., Firdaus, M. C., & P, T. L. (2019). Metode Koagulasi dan Elektrokoagulasi dengan Penambahan Hidrogen Peroksida pada Proses Pengolahan Limbah Cair Buangan Laundry. *Eksergi*, 16(2), 53–58.
- Pujari, S., Wagh, M., & Dare, S. (2021). Degradation of Distillery Spent Wash Using Monopolar Parallel and Monopolar Series Electrocoagulation Process. *Applied Research and Smart Technology*, 2(1), 8–17.
- Purtika, Thakur, A., & Jawa, G. K. (2022a). Comparative study on effect of ionic liquids on static stability of green emulsion liquid membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 644, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128776>
- Purtika, Thakur, A., & Jawa, G. K. (2022b). Screening of parameters and optimization for green recovery of anionic dye by nanoparticle-ionic liquid-based green emulsion liquid membrane using response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 181, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109156>
- Qureshi, R., Qureshi, K., Khatri, Z., Malik, S., Rajput, A., & Bhatti, I. (2018). Efficient removal of Indigo dye from aqueous solution by an innovative. *Industria Textila Journal*, 69(6), 472–477. <https://doi.org/10.35530/IT.0>
- Raval, A. R., Kohli, H. P., & Mahadwad, O. K. (2022a). A Comprehensive Review on Green Emulsion Liquid Membrane and Its Applicability Towards the Removal of Contaminants from the Aquatic Streams. *Water, Air, and Soil Pollution*, 233(9), 1–27. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05849-6>
- Raval, A. R., Kohli, H. P., & Mahadwad, O. K. (2022b). Application of emulsion liquid membrane for removal of malachite green dye from aqueous solution: Extraction and stability studies. *Chemical Engineering Journal Advances*, 12, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100398>
- Ristianingsih, Y., Lestari, I., & Istiani, A. (2022). Kesetimbangan Adsorpsi Zat Warna Metilen Biru oleh Karbon Aktif dari Limbah Bunga Jantan Kelapa Sawit Pasca Anthesis. *Eksergi*, 19(3), 129–133.
- Shokri, A., Daraei, P., & Zereshki, S. (2020). Water

- decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101021>
- Sibarani, J., Purba, D. L., Suprihatin, I. E., & Manurung, M. (2016). Fotodegradasi Rhodamin B Menggunakan ZnO/UV/Reagen Fenton. *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry)*, 4(1), 84–94.
- Siswanti, Putri, Y., & Oktaviana, A. H. (2024). Adsorpsi Zat Warna Remazol Brilliant Blue R Pada Limbah Industri Batik Menggunakan Adsorben dari Mahkota Buah Nanas. *Eksergi*, 21(1), 9–16.
- Sulaiman, R. N. R., Rahman, H. A., Othman, N., Rosly, M. B., Jusoh, N., & Noah, N. F. M. (2020). Extraction of reactive dye via synergistic Aliquat 336/D2EHPA using emulsion liquid membrane system. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(1), 141–150. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0418-4>
- Uddin, M. J., Ampiauw, R. E., & Lee, W. (2021). Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review. *Chemosphere*, 284, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131314>
- Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K., & Kumar, S. (2021). Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
- Zamouche, M., Tahraoui, H., Laggoun, Z., Mechat, S., Chemchmi, R., Kanjal, M. I., Amrane, A., Hadadi, A., & Mouni, L. (2023). Optimization and Prediction of Stability of Emulsified Liquid Membrane (ELM): Artificial Neural Network. *Processes*, 364(11), 1–15.
- Zereshki, S., Daraei, P., & Shokri, A. (2018). Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 356, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.037>
- Zereshki, S., Shokri, A., & Karimi, A. (2021). Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: Extraction, stability, and breakage study using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115251>