

## PENYISIHAN KARBOSULFAN DALAM AIR DENGAN MENGUNAKAN MEMBRAN NANOFILTRASI

Lintang Noor Fitria<sup>\*)</sup>, Heru Susanto<sup>\*\*)</sup>, Titik Istirokhatun<sup>\*\*)</sup>

Departemen Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Universitas Diponegoro

Jl. Prof. H. Soedarto, SH Tembalang, Semarang, Indonesia 50275

Email : [lintangnoorfitria@gmail.com](mailto:lintangnoorfitria@gmail.com)

### Abstrak

*Peningkatan penggunaan pestisida berdampak pada pencemaran lingkungan pertanian. Pencemaran pestisida juga dapat membahayakan kehidupan manusia dan hewan dimana residu pestisida terakumulasi pada produk-produk pertanian dan pada perairan. Salah satu pestisida yang banyak digunakan di Indonesia adalah Marshal 200EC berbahan aktif Karbosulfan. Metode penyisihan yang telah diterapkan belum efektif untuk menyisihkan residu pestisida. Teknologi membran dipilih karena kemampuannya untuk menyisihkan residu pestisida di air, tidak membutuhkan tempat yang luas, penyisihan cepat, dan tanpa tambahan bahan kimia. Membran yang digunakan adalah NF270 dengan tekanan operasi 4, 5, dan 6 bar. Humic acid (HA) dan ion kalsium ditambahkan sebagai representasi keadaan di perairan. Variasi pH 4, 7, dan 9 diselidiki guna mencari tingkat rejeksi optimal. Tekanan operasi optimum didapatkan pada 5 bar dengan rejeksi sebesar 98,91%. Semakin bertambahnya pH maka semakin tinggi pula tingkat rejeksi yang diperoleh. Kehadiran Humic acid dan ion kalsium tidak mempengaruhi tingkat rejeksi secara signifikan. Tingkat rejeksi paling tinggi didapat pada penambahan ion kalsium yaitu > 99,47%.*

**Kata Kunci :** Karbosulfan, Nanofiltrasi, Humic Acid, ion Kalsium, pH

### Abstract

*[Removal of Karbosulfan in Aqueous Solution Using Nanofiltration Membranes]. The increased pesticide use have an impact on the agricultural environment pollution. Pesticide pollution can endanger human and animal life, where pesticide residues accumulate in agricultural products and waters. One of pesticide that is widely used in Indonesia is Marshall 200EC with Carbosulfan as active ingredient. Removal method that has been applied has not been effective to remove pesticide residues. Membrane technology selected for its ability to eliminate pesticide residues in water, didn't need a wide area, fast removal, and without additional chemicals. Membrane used id NF270 with an operating pressure are 4, 5, and 6 bar. Humic Acid (HA) and calcium ion added as representation of waters condition. Variation pH 4, 7, and 9 investigated for optimum rejection rate. The optimum operation pressure is 5 bar with a 98,91% rejection. With increasing pH, the rejection will be increased too. The addition of Humic acid and calcium ion didn't significantly affect the rate of rejection. The highest rejection rate obtained on the addition of calcium ion, with a > 99,47% rejection.*

**Keywords:** Carbosulfan, Nanofiltration, Humic Acid, Calcium ion, pH

## 1. Pendahuluan

Peningkatan penggunaan pestisida berdampak pada pencemaran lingkungan pertanian. Pencemaran pestisida juga dapat membahayakan kehidupan manusia dan hewan dimana residu pestisida terakumulasi pada produk-produk pertanian dan pada perairan (Sofia, 2001). Akumulasi pestisida pada perairan disebabkan karena curah hujan yang cukup tinggi sehingga mengakibatkan infiltrasi air hujan dan pestisida masuk ke dalam air tanah dan mengalir ke air sungai (Sodiq, 2000).

Prabowo (2012) menemukan residu insektisida endosulfan dengan konsentrasi 0,6 – 3,0 µg/L di sungai Babon kota Semarang. Sedangkan Kadim *et al* (2013) menemukan residu pestisida sebesar 12,07 ppm di sungai Umbulrejo kecamatan Dampit kabupaten Malang. Hal ini dikarenakan pestisida yang mengenai sasaran kurang lebih hanya 20%, sedangkan 80% menjadi residu (Sofia, 2001). Peningkatan formulasi pestisida di Indonesia dari tahun 2006 hingga 2016 mencapai 206% (Anonim, 2011; Anonim, 2016). Peningkatan yang melambung tinggi ini disebabkan oleh tuntutan akan permintaan produk yang tinggi sedangkan lahan pertanian yang semakin menurun. Hasil penelitian Prihadi (2008) di Desa Sumber Rejo Kecamatan Ngablak Kabupaten Magelang, menyatakan bahwa 88,24% petani menggunakan dosis pestisida melebihi aturan, serta membuang sisa larutan pestisida tersebut ke sungai. Oleh sebab inilah dapat diprediksi bahwa pencemaran pestisida dalam air akan semakin meningkat setiap tahunnya.

Perairan yang telah tercemar senyawa ini dapat merusak ekosistem di air sehingga menyebabkan penumpukan pestisida dalam tubuh biota air, serta penyederhanaan rantai makanan dan keragaman hayati (Yuantari, 2009; Anonim, 2011). Gangguan ini berdampak negatif bagi manusia yang mengkonsumsinya karena dapat menimbulkan penyakit (Yuantari, 2009). Hasil penelitian tersebut semakin menguatkan bahwa pestisida

yang digunakan dalam pertanian memiliki dampak besar pada pencemaran lingkungan air.

Insektisida karbamat jenis karbosulfan merupakan salah satu jenis pestisida yang banyak digunakan oleh petani (Yi *et al.*, 2006). Hal ini dikarenakan karbosulfan memiliki potensi untuk membasmi berbagai macam hama serangga pada pertanian (Moekasan dan Prabaningrum, 2012). Menurut Sao *et al.* (2008) senyawa ini berpotensi membentuk Karbofuran yang memiliki sifat lebih toksik di dalam perairan. Namun hingga saat ini belum terdapat suatu pengolahan untuk menyisihkan Karbosulfan dalam air. Dengan demikian diperlukan suatu upaya untuk menyisihkan Karbosulfan di dalam perairan untuk mencegah dampak negatif yang ditimbulkan oleh senyawa ini, baik terhadap manusia maupun lingkungan.

Metode penyisihan pestisida yang telah dilakukan diantaranya dengan *sand filters* (Hedegaard and Albrechtsen, 2014), mikroalga (Matamoros and Rodriguez, 2016), dan biofilm (Feng *et al.*, 2015). Namun, penyisihan dengan metode konvensional tersebut kurang efektif dikarenakan membutuhkan lahan yang luas, adanya penambahan bahan kimia, serta membutuhkan waktu adaptasi yang lama.

Menurut Musbah *et al* (2013) dalam dua dekade terakhir, proses membran nanofiltrasi NF270 diketahui dapat menyisihkan pestisida jenis insektisida (Caus *et al.*, 2009), herbisida (Madsen and Sogaard, 2014), serta mengurangi kesadahan air, retensi nitrat, dan mikro organisme. Teknologi membran dipilih karena (1) prinsip kerjanya berupa mekanisme pengayakan dan melarut-difusi, (2) tidak membutuhkan bahan kimia tambahan, (3) beroperasi pada suhu kamar, (4) konsumsi energi rendah (Susanto, 2011). Karbosulfan memiliki ukuran 380,5 Da (Anonim, 1995), sedangkan NF270 memiliki ukuran pori 180 Da (Caus *et al.*, 2009). Dengan demikian, membran nanofiltrasi NF270 diharapkan dapat merejeksi karbosulfan di dalam air.

Di alam, transportasi pencemaran pestisida yaitu mengalir dan/atau meresap melalui tanah. Sedangkan tanah mempunyai unsur pokok alamiah yang penting berupa senyawa humat dan ion-ion tanah. *Humic acid* atau asam humat berasal dari ekstrak bahan organik yang tidak dapat didekomposisikan lagi (Yuliandri *et al.*, 2014). Menurut Yoon *et al.* (1998) *Humic acid* dan ion kalsium merupakan bahan organik yang banyak ditemukan diperairan. Senyawa humat ini berperan dalam beberapa reaksi kimia yang mengakibatkan senyawa ini bersifat koloid, mempunyai kapasitas adsorpsi yang tinggi, dan mampu berinteraksi dengan pestisida dan ion (Muzakky *et al.*, 2001).

Berkaitan dengan penyisihan dengan membran nanofiltrasi, diketahui bahwa ion anorganik di alam dapat berkontribusi terhadap daya adsorpsi bahan organik pada permukaan membran (Stevenson, 1983). Dalam penelitian Jucker and Clark (1994), menjelaskan bahwa ion kalsium memiliki pengaruh terhadap penyisihan *Humic acid* dengan variasi pH. Kehadiran ion kalsium juga dapat meningkatkan tingkat rejeksi pestisida (Plakas and Karabelas, 2008; Acero *et al.*, 2009; Beniez *et al.*, 2009). Oleh karena itu, kehadiran *Humic Acid* dan ion kalsium akan diselidiki pengaruhnya terhadap penyisihan Karbosulfan pada kondisi pH yang divariasikan.

## 2.2 Larutan Limbah Pestisida Sintetik

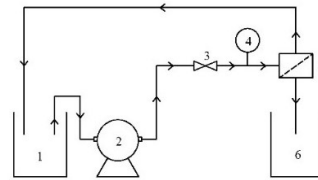
Larutan sintetik limbah pestisida dibuat dengan melarutkan 25 ppm Marshal 200EC ke dalam aquadest. Larutan umpan ini dipompa menuju membran dengan tekanan bervariasi 4 bar, 5 bar, dan 6 bar. Kemudian, 5 mg/l *humic acid* dan/atau 100 mg/l ion kalsium ditambahkan ke dalam larutan umpan yang mengandung larutan karbosulfan. Larutan umpan ini dipompa menuju membran dengan tekanan 5 bar dengan variasi pH 4, 7, dan 9. Untuk mengetahui pengaruh pH dan *humic acid* serta ion kalsium terhadap kinerja membran.

## 2. Metodologi dan Bahan Penelitian

### 2.1 Bahan dan Alat

Penelitian ini menggunakan larutan limbah sintetik dengan merk dagang Marshal 200EC yang mengandung 200,11 g/L karbosulfan, bahan tersebut dibeli dari PT Bina Guna Kimia, Semarang, Indonesia. Penambahan *natural organic matter* (NOM) menggunakan bahan *humic acid* yang dibeli dari Sigma-aldrich, Swiss. Penambahan ion kalsium didapatkan dari bahan  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  yang dibeli dari Merck, Germany. Pengatur kondisi pH menggunakan HCl 37% dan NaOH yang dibeli dari Merck, Germany.

Alat filtrasi membran nanofiltrasi yang digunakan merupakan buatan sendiri. Membran yang digunakan yaitu NF270 (DOW Filmtec™ Membranes USA). Alat yang digunakan terdiri dari tangki umpan (1), pompa (2), valve (3), pressure gauge (4), housing membrane (5), dan tangki permeat (6). Gambar 1 menunjukkan skematik alat filtrasi membran nanofiltrasi.



Gambar 1 Skema Alat Filtrasi Membran Nanofiltrasi

## 2.3 Analisa

### 2.3.1 Analisa fluks membran

Analisa fluks dilakukan untuk mengetahui kecepatan alir permeat setelah melewati membran. Sebelum melakukan pengujian fluks, NF270 dipreparasi terlebih dahulu. Preparasi dilakukan dengan memotong membran dengan luas lingkaran 4,2 cm<sup>2</sup> kemudian direndam dalam aquades selama 30 menit. Lalu dilakukan kompaksi selama 30 menit dengan tekanan 1 bar lebih besar dari tekanan operasional yang akan digunakan. Untuk uji fluks, membran dimasukkan ke dalam unit filtrasi membran dan dilakukan pengukuran nilai fluks awal ( $J_0$ ) selama 15

menit pada masing-masing tekanan operasi yang digunakan (4, 5, dan 6 bar) dengan cara memompakan aquades ke unit filtrasi membran. Selanjutnya melakukan uji fluks dan permeabilitas untuk pengukuran nilai fluks (J) setiap kelipatan 15 menit menggunakan umpan larutan pestisida sintetik selama 120 menit filtrasi. Analisa fluks membran dihitung menggunakan rumus pada persamaan 1.

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

Dimana J adalah nilai fluks (L/m<sup>2</sup>.jam), t adalah waktu, V adalah volume permeat, dan A adalah luas permukaan membran

### 2.3.2 Analisa Kandungan Karbosulfan

Uji parameter karbosulfan dilakukan dengan menggunakan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) yang diujikan di Balai Pengujian Mutu Produk Tanaman, Jakarta Selatan, Indonesia.

## 2.4 Karakteristik membran

### 2.4.1 Karakteristik Struktur Kimia Membran

FTIR (*Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*) digunakan untuk menganalisa struktur kimia membran. Jenis FTIR yang digunakan yaitu PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00, United Kingdom. Prinsip kerja FTIR dimulai dengan memfokuskan infrared (IR) pada sampel membran. Ketika frekuensi dari radiasi IR sama dengan getaran spesifik dari molekul sampel, maka molekul tersebut akan menyerap radiasi. Radiasi ini kemudian melewati sampel yang terdeteksi, dan spektrum yang diperoleh akan menunjukkan perubahan intensitas radiasi IR. Posisi pita serapan IR disajikan dalam spektrum sebagai *wavenumbers* (jumlah gelombang per satuan panjang) yang berbanding lurus dengan frekuensi.

### 2.4.2 Karakteristik Morfologi Membran

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) digunakan untuk menganalisa morfologi membran. SEM yang digunakan yaitu jenis JEOL JSM-6510LA SEM, Japan. Prinsip kerja SEM dimulai pada berkas elektron primer dengan energi kinetik 1-25 kV yang mengenai sampel membran. Setelah mengenai membran, elektron tersebut direfleksikan atau dipancarkan. Elektron yang direfleksikan ini disebut dengan elektron sekunder yang akan muncul dan menentukan *image* yang teramati pada layar *micrograph* pada alat SEM (Mulder, 1996).

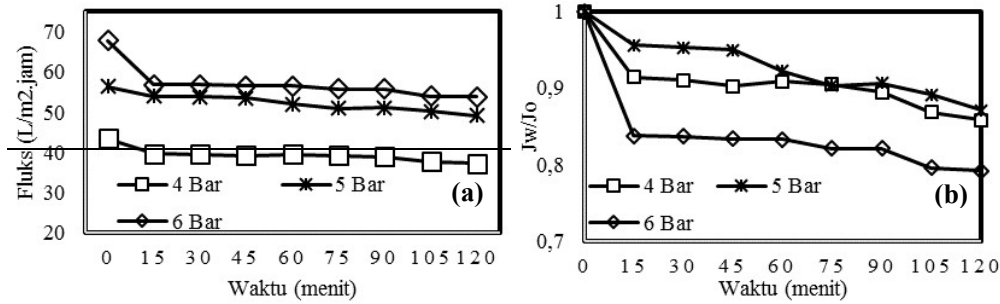
## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Pengaruh Tekanan Operasi terhadap Kinerja Membran

Pada pengujian ini dilakukan dengan umpan berupa larutan tunggal Karbosulfan yang berasal dari pestisida bermerek dagang Marshal 200EC. Larutan umpan tersebut mengandung 25 ppm Marshal 200EC dengan konsentrasi Karbosulfan sebesar 5,61 ppm.

Variabel kontrol pada penelitian ini antara lain jenis membran yang digunakan yaitu NF270; konsentrasi pestisida sebesar 25 ppm; dan temperatur. Mengontrol temperatur merupakan hal yang penting dikarenakan temperatur dapat mempengaruhi laju fluks. Temperatur yang tinggi akan menghasilkan fluks yang besar, sedangkan temperatur yang rendah akan menghasilkan fluks yang sedikit. Hal ini terjadi karena temperatur berbanding terbalik dengan viskositas suatu cairan. Semakin tinggi temperatur suatu cairan maka viskositasnya semakin rendah, sehingga cairan tersebut akan lolos dengan mudah melalui pori membran. Oleh karena itu temperatur dijaga agar tetap konstan pada 26°C agar menghasilkan tren fluks yang akurat.

Proses penyisihan bahan aktif karbosulfan dilakukan dengan variasi tekanan operasi 4, 5, dan 6 bar. Fluks diukur pada interval setiap 15 menit dengan pengambilan permeat selama 5 menit pada 2 jam operasi.



**Gambar 2** Fluks (a) dan Relatif Fluks (b) Karbosulfan terhadap Waktu pada Berbagai Variasi Tekanan (Jo 4 bar = 43,41 L/m<sup>2</sup>.jam, Jo 5 bar = 56,41 L/m<sup>2</sup>.jam, Jo 6 bar = 67,85 L/m<sup>2</sup>.jam)

Pengukuran fluks ternormalisasi bertujuan untuk mengetahui perilaku *fouling* pada membran dimana  $J_w$  adalah fluks dengan umpan terkontaminasi, dan  $J_o$  adalah fluks dengan umpan air murni (aquades). Nilai  $J_w/J_o$  yang tinggi menunjukkan antifouling yang lebih baik (Zhou *et al.*, 2014).

Fluks yang dihasilkan pada proses penyisihan larutan umpan dengan menggunakan membran NF270 relatif konstan. Namun penurunan secara signifikan terjadi antara menit ke-0 dan menit ke-15, hal ini terjadi karena larutan umpan yang digunakan berbeda. Menit ke-0 ( $J_o$ ) menunjukkan hasil fluks dari umpan air murni (aquades) dimana belum terjadi pembentukan lapisan *fouling* pada permukaan membran. Sedangkan pada menit ke-15, umpan yang digunakan adalah larutan dengan kandungan pestisida, sehingga pada titik ini telah terjadi penumpukan partikel pestisida pada permukaan membran yang menyebabkan penyempitan pori, oleh karena itu fluks yang dihasilkan lebih rendah.

Gambar 2 menunjukkan bahwa peningkatan waktu akan mempengaruhi nilai fluks. Seiring bertambahnya waktu operasi, fluks yang dihasilkan semakin menurun. Penurunan ini terjadi disebabkan oleh *fouling*, menurut Susanto (2011) *fouling* yaitu terakumulasinya zat terlarut atau partikel pada permukaan membran atau pada pori membran, sehingga ukuran pori akan semakin kecil dan volume zat yang dapat melewati membran semakin terbatas.

Menurut Radiman (2002), bila ukuran molekul lebih besar dari ukuran pori membran maka proses pemisahan akan terjadi. Ukuran pori atau *Molecular Weight Cut Off* (MWCO) dari membran NF270 adalah 180 Da (Caus *et al.*, 2009), sedangkan Karbosulfan mempunyai berat molekul (BM) sebesar 380,5 g/mol (1 Da = 1 g/mol) (Anonim, 2001). Sehingga senyawa tersebut akan tertahan pada permukaan membran dikarenakan ukuran Karbosulfan lebih besar dibandingkan ukuran pori pada membran.

Nilai fluks  $J_o$  terbesar didapatkan pada tekanan operasi 6 bar yaitu 67,85 L/m<sup>2</sup>.jam, kemudian secara berurutan yaitu tekanan operasi 5 bar dengan nilai  $J_o = 56,41$  L/m<sup>2</sup>.jam, dan 4 bar dengan  $J_o = 43,46$  L/m<sup>2</sup>.jam. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar tekanan operasi, maka semakin besar nilai fluks yang didapat, hasil tersebut membuktikan bahwa nilai fluks dipengaruhi oleh gaya dorong berupa tekanan.

Peningkatan tekanan berpengaruh pada nilai fluks. Kenaikan fluks memiliki hubungan linear dengan tekanan operasi. (Ahmad *et al.*, 2008). Semakin tinggi tekanan operasi, maka nilai fluks yang dihasilkan juga semakin besar.

**Tabel 1** Hasil Rejeksi Larutan tunggal Karbosulfan

Tekanan (bar)	Rejeksi (%)
4	99,09
5	98,91
6	97,20

Jika dilihat dari tingkat rejeksi (Tabel 1), tingkat rejeksi yang paling tinggi secara berurutan yaitu pada tekanan 4 bar, 5 bar, dan yang paling rendah pada tekanan 6 bar. Hasil ini sesuai penelitian Musbah *et al* (2013) yang menyatakan bahwa semakin tinggi tekanan, maka tingkat rejeksinya semakin menurun. Peristiwa ini dapat disebabkan karena gaya dorong yang diberikan semakin besar sehingga peningkatan tekanan tersebut lebih mendorong senyawa Karbosulfan untuk melewati pori membran.

Namun, nilai rejeksi antara 4 bar dan 5 bar tidak terlalu signifikan, yaitu hanya 0,17%. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa tekanan operasi 5 bar merupakan tekanan optimum yang dapat menghasilkan fluks tinggi, resisten terhadap fouling, serta tingkat rejeksi yang dihasilkan cukup baik, sehingga untuk pengujian penyisihan Karbosulfan dengan variasi penambahan *Humic Acid* dan ion  $\text{Ca}^{2+}$  akan dilakukan pada tekanan 5 bar.

Pada proses *sieving mechanism*, rejeksi tidak hanya ditentukan oleh ukuran pori membran saja, tetapi juga interaksi fisika-kimia antara molekul dengan permukaan membran (Plakas *and* Karabelas., 2012). Menurut Chang *et al* (2012), mekanisme fouling yang mempengaruhi rejeksi antara lain adalah *size exclusion* (penyisihan yang dikarenakan ukuran / berat molekul), *electrostatic exclusion / electrostatic repulsion* (penyisihan akibat gaya tolak-menolak muatan), dan adsorpsi (polutan tersaring yang menempel pada permukaan membran).

### 3.2 Pengaruh Foulan terhadap Kinerja membran

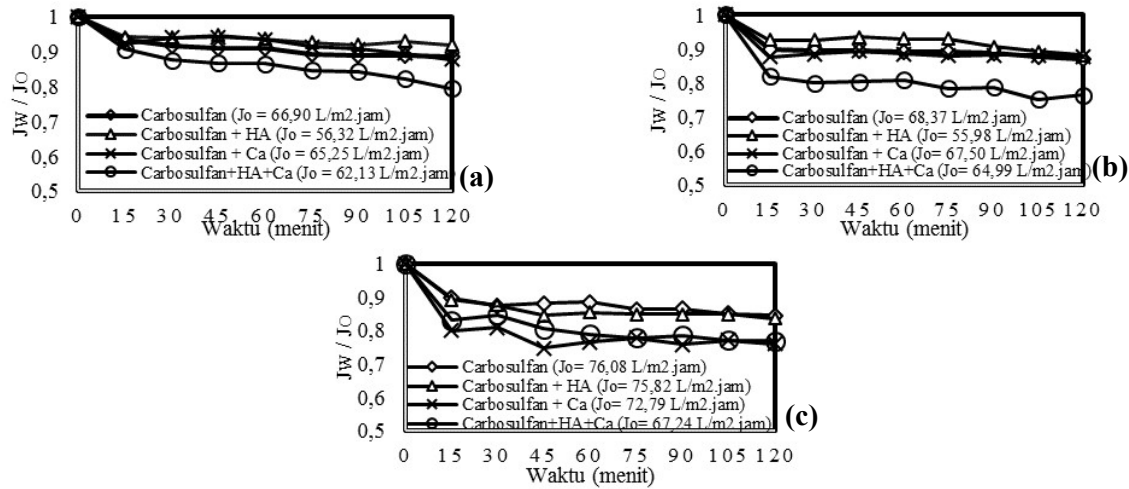
Selain karbosulfan, kehadiran *Humic Acid* (5 mg/l) dan/atau ion kalsium (100 mg/l) juga diselidiki pengaruhnya terhadap fluks dan rejeksi sebagai representasi NOM dan ion di perairan. Penambahan *Natural Organic Matter* (NOM) berupa *Humic Acid* dan ion kalsium ini didasarkan atas hasil penelitian Santos-

Buelga *et al* (1992) dan Shareef *and* Shaw (2008) bahwa NOM di alam secara aktif mengikat pestisida dan mempengaruhi distribusi pencemarannya di alam.

Dalam penelitian ini, 5 mg *Humic Acid* dan/atau 100 mg  $\text{Ca}^{2+}$  dilarutkan dalam 1 liter larutan umpan. Larutan tersebut difiltrasi menggunakan membran NF270 pada tekanan 5 bar. Variasi pH juga dilakukan untuk mengetahui perilaku dari foulan tersebut terhadap pH 4, 7, dan 9. Pengaruh foulan terhadap kinerja membran dapat dilihat pada gambar 3.

Penurunan fluks tersebut menggambarkan *fouling* yang terjadi pada permukaan membran. Semakin besar penurunannya, maka semakin banyak pula lapisan *fouling* yang terbentuk (Munari *et al.*, 2013). Menurut Plakas *and* Karabelas (2008) hal ini disebabkan karena ion kalsium bertindak menjembatani atau mengikat antara makromolekul yang bermuatan negatif dengan permukaan membran. Ion kalsium berinteraksi dengan HA dan membentuk lapisan *fouling* yang padat (Plakas *et al.*, 2006; Chang *et al.*, 2012).

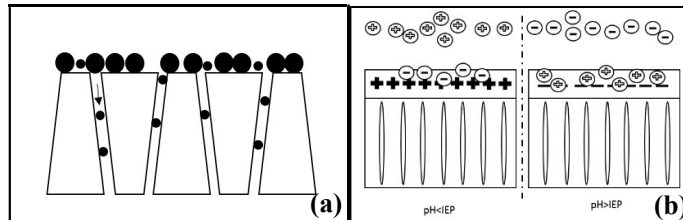
Titik isoelektrik membran nanofiltrasi polyamida adalah pada pH 4 (Darling *and* Reinhard, 2008; Al-Rashdi *et al.*, 2013). Pada kondisi pH 4 (gambar 3a), membran tersebut bermuatan nol, sehingga penyisihan yang terjadi pada kondisi ini bukan karena *electrostatic repulsion* (tolakan muatan) tapi dikarenakan *size exclusion* (penyisihan berdasarkan berat molekul) dan adsorpsi pada permukaan membran. Menurut Bruggen *and* Vandecasteele (2002), dalam kondisi molekul yang tidak bermuatan (netral), rejeksi ditentukan berdasarkan ukuran polutan dibandingkan dengan ukuran pori membran. Pernyataan yang sama juga disebutkan oleh Munari *et al* (2013) bahwa pada keadaan netral, *size exclusion* mendominasi rejeksi pestisida.



**Gambar 3 Pengaruh Foulan terhadap Fluks pada variasi (a) pH 4 (b) pH 7 (c) pH 9**

*Humic Acid* dan Karbosulfan memiliki sifat hidrofobik (Trubetskaya *et al.*, 2013)(Anonim, 1995). Oleh karena sifat inilah mekanisme adsorpsi yang terjadi pada permukaan membran dapat dipengaruhi oleh *contact angle* (Chang *et al.*, 2012). *Contact angle* yang terjadi pada filtrasi *cross-flow* (aliran permeat tegak lurus dengan permukaan membran dan aliran retentat sejajar dengan

permukaan membran) hampir mendekati 0° sehingga adsorpsi senyawa tersebut pada permukaan membran sangat sedikit. Hal tersebut menyebabkan nilai fluks pada penambahan HA + ion kalsium lebih rendah dibandingkan dengan penambahan ion kalsium atau HA saja.



**Gambar 4 Mekanisme pemisahan secara (a) size exclusion (b) electrostatic repulsion**

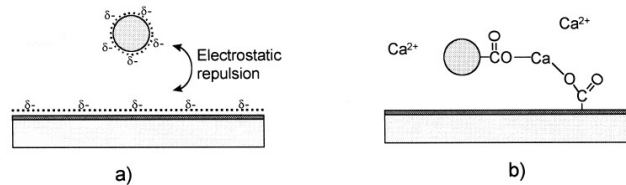
Gambar 4 menunjukkan mekanisme penyisihan pada membran. Ukuran partikel yang lebih besar atau sama dengan ukuran pori akan tertahan di permukaan membran dan menjadi lapisan *fouling*. Sedangkan penyisihan secara *electrostatic repulsion* tergantung pada IEP (*IsoElectric Point*) / titik isoelektrik. Apabila pH membran berada dibawah titik isoelektrik, maka membran tersebut bermuatan positif, sehingga partikel yang bermuatan negatif akan teradsorpsi pada permukaan membran, dan partikel yang bermuatan positif akan tertolak lalu mengalir ke retentat.

Sebaliknya, jika pH berada di atas titik isoelektrik maka permukaan membran bermuatan negatif, sehingga mengadsorpsi partikel bermuatan positif dan menolak partikel bermuatan negatif. Pembentukan lapisan *fouling* ini mempengaruhi tingkat rejeksi karena selain menahan partikel polutan melewati membran, tetapi juga dapat mengurangi ukuran pori yang dapat menahan partikel-partikel yang lebih kecil dari ukuran pori.

Pada pH 7, *electrostatic repulsion* berperan dalam penyisihan pestisida

Karbosulfan karena pada pH ini permukaan membran bermuatan negatif. Hal ini merupakan akibat dari kondisi dimana pH berada diatas titik isoelektrik membran.

Sedangkan HA juga bermuatan negatif pada pH 7 karena memiliki titik isoelektrik pada pH 4,7 (Ishiguro *et al.*, 2007). Sehingga akan terjadi tolak-menolak antar muatan negatif.



**Gambar 5 Mekanisme adsorpsi HA pada Permukaan Membran (a) Tanpa Ion Kalsium (b) Penambahan Ion Kalsium (Yoon *et al.*, 1998)**

Gambar 5 menjelaskan proses pembentukan lapisan *fouling* akibat interaksi antara permukaan membran, HA, dan ion kalsium. Fluks yang dihasilkan tanpa kehadiran ion kalsium lebih tinggi dikarenakan adanya tolakan elektrostatis antara HA dan permukaan membran, sehingga adsorpsi HA pada permukaan membran lebih sedikit. Ion kalsium yang bermuatan positif berperan mengikat pestisida, HA, dan permukaan membran. Pada kondisi pH 7, mekanisme penyisihan pestisida bukan hanya *size exclusion* tetapi juga *electrostatic repulsion*.

Pada gambar 3, terdapat tren yang sama pada pH 4 dan 7 dimana *fouling* terbanyak terjadi pada penambahan HA dan ion kalsium. Namun pada pH 9, *fouling* terbanyak terjadi pada penambahan ion kalsium. Hal ini karena pada pH 9 terjadi kompetisi antara ion kalsium dan HA untuk mengikat pestisida dan permukaan membran. Menurut Iglesias *et al* (2009), pengikatan jumlah pestisida dengan HA meningkat seiring dengan penambahan pH, dan menurun dengan adanya  $Ca^{2+}$ . Dengan demikian, kehadiran ion kalsium pada pH 9 menghambat pengikatan antara pestisida dan HA, sehingga nilai fluks yang didapat lebih tinggi dibandingkan pada kondisi pH 4 (gambar 3a) dan pH 7 (gambar 3b). Pada kondisi ini, ion kalsium dan HA bersaing untuk mengikat Karbosulfan.

Namun, perbedaan relatif fluks antara penambahan ion kalsium dan penambahan ion kalsium + HA tidak terlalu signifikan, pada menit ke 15 hingga 60, penambahan ion kalsium dan HA menunjukkan *fouling* yang lebih besar, namun fluks keduanya sama pada menit ke 75 dan 105, dan pada menit ke 120 hanya memiliki selisih 0,01.

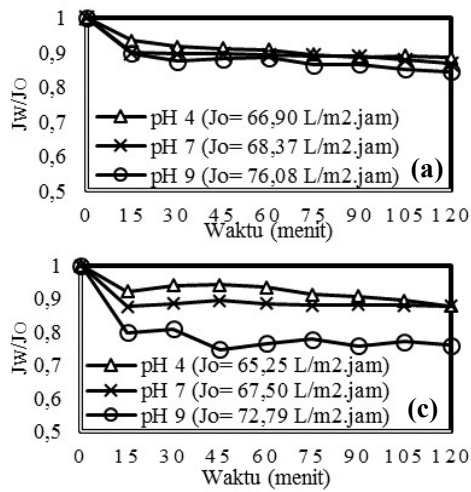
### 3.3 Pengaruh pH terhadap Kinerja Membran pada Variasi Foulan

Telah diketahui bahwa pH merupakan faktor yang penting untuk mengetahui stabilitas membran (Bandini *et al.*, 2005; Freger *et al.*, 2005) serta memiliki pengaruh terhadap fluks dan rejeksi dalam penyisihan pestisida (Ahmad *et al.*, 2008).

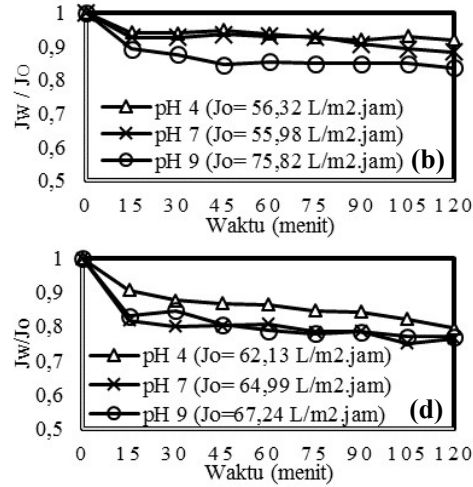
Dalam penelitian ini akan diselidiki pengaruh pH terhadap fluks dan rejeksi pada membran NF270 dalam penyisihan Karbosulfan di air. Variasi kondisi yang dilakukan yaitu pada pH 4, 7, dan 9 dengan temperatur (26°C) dan konsentrasi pestisida *Marshal 200EC* 25 ppm sebagai variabel kontrol. pH larutan awal adalah 5, penambahan HCl dilakukan untuk mengubah pH larutan menjadi 4. Sedangkan penambahan 1 M NaOH untuk mengubah pH larutan menjadi 7 dan 9. Umpan pestisida divariasikan dengan penambahan 5 mg/l *Humic Acid* dan/atau 100 mg/l ion kalsium. Larutan tersebut difiltrasi menggunakan membran NF270 pada tekanan 5 bar. Pengaruh pH



terhadap fluks pada variasi foulan dapat dilihat



pada gambar 6.



**Gambar 6 Pengaruh pH terhadap Fluks pada variasi (a) Karbosulfan (b) Karbosulfan + Humic Acid (c) Karbosulfan + ion Kalsium (d) Karbosulfan + Humic Acid + ion Klasium**

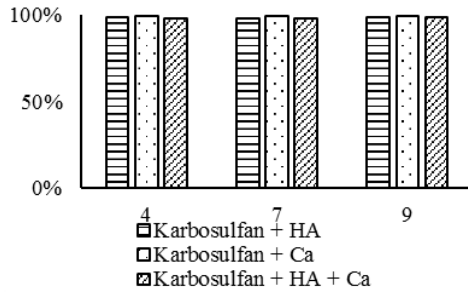
Pengaruh pH terhadap penyisihan larutan tunggal Karbosulfan tidak terlalu signifikan. Hal ini dibuktikan bahwa selisih fluks dari ketiga variasi pH kurang dari 0,1. Bila dilihat pada gambar 6a, fluks yang paling tinggi didapat pada kondisi pH 4, dan yang terendah pada pH 9. Hasil ini sesuai dengan penelitian Ahmad *et al* (2008) tentang pengaruh pH terhadap penyisihan pestisida Atrazine dan Dimethoate, yang membuktikan bahwa fluks yang dihasilkan pada penyisihan pestisida tersebut dengan menggunakan membran NF270 semakin menurun seiring dengan meningkatnya pH. Pada penambahan *Humic Acid* dan/atau ion kalsium, tren relatif fluks yang dihasilkan sama dengan larutan tunggal Karbosulfan. Dari hasil ini dapat dikatakan bahwa kehadiran HA atau ion kalsium tidak merubah tren fluks dari pestisida tersebut.

Menurunnya fluks terhadap kenaikan pH ini dipengaruhi oleh zeta potensial dari NF270. Sesuai penelitian yang dilakukan oleh Hilal *et al* (2015) yang telah membuktikan bahwa semakin meningkatnya pH, maka kondisi permukaan membran akan lebih negatif. Kekuatan muatan negatif ini disebabkan oleh penguraian grup gugus

karboksil (Manttari *et al.*, 2006). Menurut Childress and Elimelech (2000), perubahan pH akan berdampak pada ukuran pori. pH mendekati titik isoelektrik akan memiliki pori lebih “longgar”. Peningkatan pH akan mempengaruhi efek elektroviskos, dimana akan terbentuk electrical double layer (EDL) pada permukaan membran, oleh karena itulah fluks yang dihasilkan semakin rendah seiring bertambahnya pH.

Penurunan fluks secara dramatis didapatkan pada penambahan ion kalsium (gambar 6c). Chang *et al* (2012) menyatakan bahwa variasi pH pada penyisihan dengan menggunakan membran NF270 ini berkaitan dengan titik isoelektrik membran poliamida yang berada pada pH 4. Kondisi pH diatas titik isoelektrik akan mengakibatkan membran menjadi lebih negatif. Bila dihubungkan dengan penambahan ion kalsium (gambar 6c), penurunan fluks secara dramatis terjadi saat pH meningkat. Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa permukaan membran yang bermuatan negatif berinteraksi dengan ion kalsium yang bermuatan positif sehingga terjadi absorpsi akibat gaya tarik-menarik antara muatan yang berbeda.

### 3.4 Rejeksi Karbosulfan



**Gambar 7 Tingkat Rejeksi Karbosulfan terhadap Variasi pH**

Gambar 7 menunjukkan hasil rejeksi Karbosulfan terhadap berbagai variasi yaitu penambahan ion kalsium, penambahan *Humic Acid* sebagai representasi dari NOM, dan variasi pH. Terlihat bahwa semua hasil penyisihan menunjukkan hasil yang baik, yaitu tingkat rejeksi lebih dari 95%.

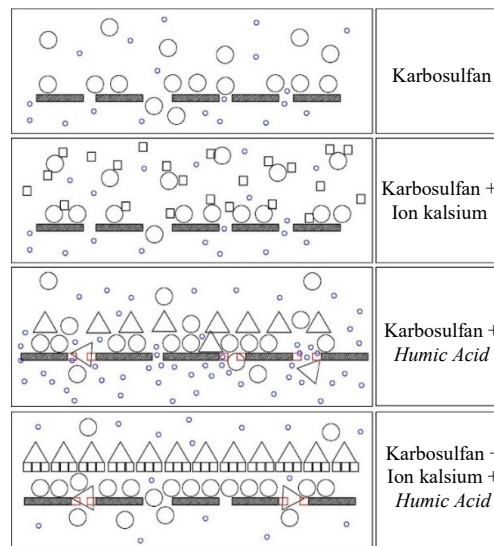
Dari semua variasi pH, didapatkan rejeksi yang paling tinggi yaitu pada penambahan ion kalsium dimana pada pH 4, 7 dan 9 berturut-turut 99%; 99,47%; dan 99,47%. Sedangkan pada penambahan *Humic acid*, berturut-turut 98,15%; 98%; 98,66%. Dan pada penambahan ion kalsium + *Humic Acid* yaitu 97,65%; 97,79%; dan 98,77% pada pH 4, 7, dan 9.

Dapat dilihat bahwa rejeksi Karbosulfan dengan penambahan *Humic Acid* lebih rendah dibandingkan penambahan ion kalsium.

Menurut Munari et al (2013), kehadiran HA dapat mengubah ukuran pori membran menjadi lebih longgar, Xu et al (2005) juga membenarkan pernyataan ini.

Perbedaan dari rejeksi tertinggi dan terendah hanya sebesar 1,82%. Dari hasil ini dapat dikatakan bahwa perbedaan tingkat rejeksi dari berbagai variasi tidak terlalu signifikan karena kurang dari 5%. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Benitez *et al* (2009) yang melakukan penyisihan herbisida Clortoluron, Isoproturon, Diuron, dan Linuron dengan menggunakan membran nanofiltrasi dan variasi penambahan ion kalsium dan HA. Perbedaan hasil rejeksi yang didapat secara statistik tidak terlalu signifikan. (Boussahel *et al.*, 2000)

Hasil yang sama juga didapat pada penyisihan herbisida Atrazine dan Isoproturon yang dilakukan oleh Plakas *and* Karabelas (2006). Pada penelitian ini didapatkan hasil bahwa kehadiran ion kalsium memiliki tingkat rejeksi lebih tinggi dibandingkan pada penambahan ion kalsium + *Humic Acid*. Peran ion kalsium yang menjembatani antara HA dan pestisida justru mengurangi tingkat adsorpsi ion kalsium dengan pestisida. Fenomena ini diilustrasikan pada gambar 8



### Gambar 8 Ilustrasi Formasi *Fouling* pada Permukaan Membran

Pori membran yang tidak seragam mengakibatkan beberapa partikel polutan dapat lolos. Kehadiran ion kalsium yang mengikat kuat Karbosulfan mengakibatkan *fouling* pada permukaan membran lebih rendah dan membawa polutan tersebut menuju retentat, oleh sebab inilah fluks dan tingkat rejeksi yang dihasilkan menjadi lebih tinggi.

Kehadiran HA juga dapat mengikat Karbosulfan. Karena sifat kedua senyawa ini adalah hidrofobik, maka terbentuklah lapisan tebal pada permukaan membran (Plakas and Karabelas., 2006). Hal ini mengakibatkan pori membran terblokir dan fluks yang dihasilkan lebih rendah.

Sedangkan penambahan ion kalsium + *Humic Acid* menghasilkan fluks dan tingkat rejeksi yang rendah. Penurunan fluks ini disebabkan karena permukaan membran yang tertutup formasi antara Karbosulfan, ion kalsium, dan HA yang membentuk lapisan tebal sehingga terbentuk lapisan *fouling* yang tebal. Ion kalsium berperan menjembatani Karbosulfan dan HA, namun pada kondisi ini ion kalsium tidak dapat mengikat Karbosulfan secara kuat dikarenakan ion ini juga mengikat

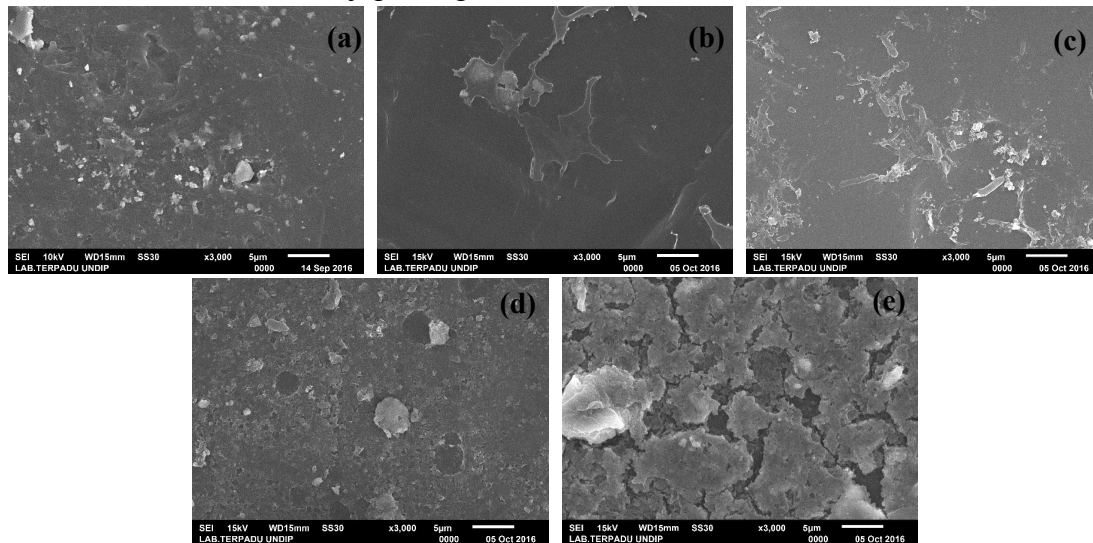
*Humic Acid* (Plakas and Karabelas., 2006). Hal ini menyebabkan pestisida tidak terikat kuat dan dapat lolos dengan mudah.

### 3.5 Karakterisasi *Fouling* pada Permukaan Membran

Karakterisasi adanya *fouling* pada permukaan membran dapat diketahui dari pengujian SEM dan FTIR, yang bertujuan untuk mengetahui morfologi dan gugus fungsi yang ada pada permukaan membran sehingga dapat diketahui senyawa apa yang tertahan pada permukaan membran.

#### 3.5.1 SEM

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengamati struktur pori atau permukaan suatu membran yang berbasis mikroskop elektron. Uji SEM ini dilakukan pada *fresh membrane* (membran yang belum terkontaminasi polutan), membran setelah penyisihan larutan tunggal Karbosulfan pada tekanan 5 bar, penambahan ion kalsium pada pH 7, penambahan HA pada pH 7, dan penambahan ion kalsium + HA pada pH 7.



Gambar 9 Hasil SEM pada membran (a) *Fresh membrane* (b) Karbosulfan (c) Karbosulfan+ $\text{Ca}^{2+}$  (d) Karbosulfan + HA (e) Karbosulfan+ $\text{Ca}^{2+}$  + HA

Gambar 9 menunjukkan morfologi permukaan membran NF270 sebelum dan setelah digunakan untuk penyisihan pestisida berbahan aktif Karbosulfan dengan perbesaran 3000x. Jika dibandingkan dengan gambar 9a (*fresh membrane*) yang memiliki permukaan kasar, sedangkan gambar 9b terdapat molekul yang berbentuk pipih. Ini menunjukkan bahwa terdapat interaksi antara permukaan membran dan Karbosulfan.

Gambar 9c merupakan hasil SEM permukaan membran setelah penyisihan Karbosulfan dengan penambahan ion kalsium. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan ion kalsium mengubah bentuk yang sebelumnya pipih lebar, menjadi berbentuk kapsul pipih. Sedangkan gambar 9d, terlihat terjadi fouling secara merata pada permukaan membran yang berbentuk seperti retakan-retakan dengan ukuran yang berbeda-beda. Visualisasi retakan-retakan ini sesuai dengan hasil SEM *Humic Acid* yang dilakukan oleh Plakas and Karabelas (2006). Hal yang sama saat penambahan ion kalsium (gambar 9c), penambahan *Humic Acid* juga merubah bentuk senyawa Karbosulfan.

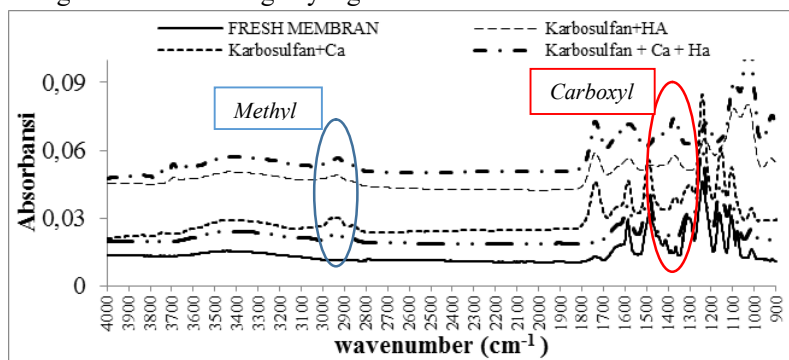
Pada gambar 10d, kehadiran ion kalsium pada penambahan HA di penyisihan Karbosulfan menghasilkan fouling yang

memiliki ukuran lebih besar dan berbentuk pipih kasar serta merata pada permukaan membran. Inilah mengapa fluks yang dihasilkan menurun tajam (gambar 3b). Telah dibuktikan bahwa pada kondisi ini terjadi ikatan yang lebih kompleks. Perubahan bentuk dari setiap hasil SEM ini menunjukkan bahwa terdapat interaksi antara Karbosulfan, ionkalsium, dan *Humic Acid*.

Jenis *fouling* yang terjadi pada penambahan HA atau ion kalsium yaitu *standard blocking*, dimana polutan menempel pada permukaan membran secara kimia dan/atau fisika. Sedangkan pada penambahan HA dan ion kalsium terjadi *intermediate blocking*, dimana terbentuk multi lapisan oleh pengendapan partikel polutan dan menyebabkan pemblokiran permukaan membran secara langsung dan meningkatkan penebalan lapisan *fouling*. (Vela *et al.*, 2009)

### 3.5.2 FTIR

Senyawa yang terdeposisi pada permukaan membran dapat diketahui dengan menggunakan metode FTIR (*Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*). FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi / gugus kimia pada permukaan membran.



**Gambar 10 Hasil FTIR Membran yang Digunakan**

Uji FTIR ini dilakukan pada *fresh membrane* (membran yang belum terkontaminasi polutan), membran setelah penyisihan larutan tunggal Karbosulfan pada tekanan 5 bar, penambahan ion kalsium pada pH 7, penambahan HA pada pH 7, dan

penambahan ion kalsium + HA pada pH 7. Gambar 10 merupakan hasil pengujian FTIR membran yang digunakan. Karakteristik fouling yang terjadi pada permukaan membran diindikasikan dengan munculnya *peak* baru atau terjadinya pergeseran dari *peak* yang ada

sebelumnya. Pada gambar 10 terdapat beberapa perbedaan *peak* antara fresh membran dengan membran setelah penyaringan, yang dapat membuktikan bahwa senyawa Karbosulfan dan *Humic Acid* terdeposisi pada permukaan membran.

Pada gambar 10, terjadi perbedaan *peak* antara rentan 3000 hingga 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Menurut Xu *et al* (2016), *peak* yang menunjukkan senyawa Karbosulfan yaitu antara 2958-2871  $\text{cm}^{-1}$ . *Peak* ini menunjukkan adanya senyawa *methyl* dan grup *methyl*. Sesuai dengan nama kimia dari Karbosulfan yaitu 2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1-benzofuran-7-yl [(dibutylamino) sulfanyl] methylcarbamate. Keberadaan gugus methyl inilah yang membuktikan bahwa senyawa Karbosulfan terdeposisi pada permukaan membran.

*Humic Acid* mempunyai karakteristik yang berbeda dengan Karbosulfan, yaitu gugus *Carboxyl* (-COOH). Pada gambar 10 terdapat *peak* berbeda yang muncul pada hasil FTIR membran pada saat penambahan *Humic Acid*, dan *Humic Acid* + ion kalsium. Perbedaan ini muncul pada *peak* 1430  $\text{cm}^{-1}$ . Menurut Stuart (2004), *peak* 1430  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus *Carboxylic acids* yaitu C-O-H. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa fouling yang terjadi pada permukaan membran disebabkan oleh senyawa Karbosulfan dan *Humic Acid*.

#### 4. Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian tentang penyisihan Karbosulfan dalam air dengan menggunakan membran nanofiltrasi antara lain:

1. Semakin tinggi tekanan operasi, fluks yang dihasilkan juga semakin tinggi. Relatif fluks  $J/J_0$  yang paling tinggi didapatkan pada tekanan operasi 5 bar. Sedangkan peningkatan pH menyebabkan penurunan nilai fluks pada seluruh larutan umpan.
2. Tingkat rejeksi yang didapat mampu mencapai 97,20% hingga > 99,47%. Semakin tinggi tekanan operasi dan pH mengakibatkan peningkatan tingkat rejeksi,

namun peningkatan ini tidak signifikan dikarenakan selisihnya tidak lebih dari 5%.

3. Senyawa yang tertahan pada permukaan membran mengakibatkan ukuran pori semakin kecil. Penambahan *Humic Acid* menyebabkan fouling yang merata, namun kehadiran senyawa ini menyebabkan ukuran pori membran menjadi lebih besar. Sedangkan penambahan  $\text{Ca}^{2+}$  dan *Humic Acid* membentuk *triple layer* dan mengakibatkan ukuran pori menjadi sangat sempit, sehingga fluks yang dihasilkan sangat sedikit.

#### Daftar Pustaka

- Ahmad, A.L., Tan, L.S., Shukor, S.R. Abd. 2008. *Dimethoate and Atrazine Retention from Aqueous Solution by Nanofiltration Membranes*. Journal of Hazardous Materials. Elsevier 151: 71-77
- Al-Rashdi, B A M., Johnson, D J., Hilal, N. 2013. *Removal of Heavy Metal Ions by Nanofiltration*. Journal of Desalination. Elsevier 315: 2-17.
- Anonim. 1995. Food and Agriculture Organization of United Nations. *Carbosulfan (AGP:CP/315)*. Rome
- Anonim. 2001. *Carbosulfan Technical – Specification : Indian Standard (IS: 14940, ICS 19.020,65.100.10)*. India: Bureau of Indian Standards.
- Anonim. 2011. *Pedoman Pembinaan Penggunaan Pestisida*. Direktorat Jendral Prasarana dan Sarana Direktorat Pupuk dan Pestisida Kementerian Pertanian
- Bandini, S., Drei, J., Vezzani, D. 2005. *The Role of pH and Concentration on the ion Rejection in Polyamide Nanofiltration Membranes*. Journal of Membrane Science. Elsevier 264: 65-74.
- Benitez, F Javier., Acero, Juan L., Real, Francisco J., Garcia, Carolina. 2009. *Nanofiltration Processes Applied to the Removal of Phenyl-ureas in Natural Waters*. Journal of Hazardous Materials. Elsevier 165: 714-723.

- Caus, Alexander., Vanderhaegen, Stefaan., Braeken, Leen., Bruggen, Bart Van der. 2009. *Integrated Nanofiltration Cascades with Low Salt Rejection for Complete Removal of Pesticides in Drinking Water Production*. Journal of Desalination. Elsevier 241: 111-117
- Chang, E E., Chang, Yu-Chen., Liang, Chung-Huei., Huang, Chin-Pao., Chiang., Pen-Chi. 2012. *Identifying the Rejection Mechanism for Nanofiltration Membranes Fouled by Humic Acid and Calcium Ions Exemplified by Acetaminophen, Sulfamethoxazole, and Triclosan*. Journal of Hazardous Materials. Elsevier 221-222: 19-27
- Darling, E.S., Reinhard, M. 2008. *Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals*. Journal of Environmental Science Technology. Elsevier 42: 5292-5297.
- Feng, Lijuan., Yang, Guangfeng., Zhu, Liang., Xu, Xiangyang., Gao, Feng., Jun, Mu., Xu, Yanmei. 2015. *Enhancement Removal of Endocrine-Disrupting Pesticides and Nitrogen Removal in a Biofilm Reactor Coupling of Biodegradable *Phragmites communis* and Elastic Filler for Micro-Polluted Source Water Treatment*. Journal of Bioresource Technology. Elsevier 187:331-337
- Freger, V., Bottino, A., Capanneli, G., Perry, M., Gitis, V., Belfer, S. 2005. *Characterization of Novel Acid-Stable NF Membranes Before and After Exposure to Acid using ATR-FTIR, TEM and AFM*. Journal of Membrane Science. Elsevier 256:134-142.
- Hedegaard, Mathilde J., Albrechtsen, Hans-Jorgen. 2014. *Microbial Pesticide Removal in Rapid Sand Filters for Drinking Water Treatment- Potential and Kinetics*. Journal of Water Research. Elsevier 48:71-81
- Iglesias, A., Lopez, R., Gondar, J., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F. 2009. *Effect of pH and Ionic Strength on the Binding of Paraquat and MCPA by Soil Fulvic and Humic Acids*. Journal of Chemosphere. Elsevier 76: 107-113
- Ishiguro, Munehide., Tan, Wenfeng., Koopal, Luuk K. 2007. *Binding of Cationic Surfactants to Humic Substances*. Journal of Colloids and Surfaces A. Elsevier 306: 29-39
- Jucker C. and Clark M. M. 1994. *Adsorption of Aquatic Humic Substances on Hydrophobic Ultrafiltration Membranes*. Journal of Membrane Science. Elsevier 97: 37-52.
- Kadim, Miftahul., Sudaryanti, Sri., Yuli H, Endang. 2013. *Pencemaran Residu Pestisida di Sungai Umbulrejo Kecamatan Dampit Kabupaten Malang*. Jurnal manusia dan lingkungan vol.20 no.3
- Madsen, Henrik T., Sogaard, Erik G. 2014. *Applicability and Modelling of Nanofiltration and Reverse Osmosis for Remediation of Groundwater Polluted with Pesticides and Pesticide Transformation Products*. Journal of Separation and Purification Technology. Elsevier 125:111-119
- Manttari, Mika., Pekuri, Teuvo., Nystrom, Marianne. 2004. *NF270, A New Membrane Having Promising Characteristic and Being Suitable for Treatment of Dilute Effluents from The Paper Industry*. Journal of Membrane Science. Elsevier 242:107-116
- Matamoros, Victor., Rodriguez, Yolanda. 2016. *Batch vs Continuous-Feeding Operational Mode for the Removal of Pesticides from Agricultural Run-off by Microalgae Systems: a Laboratory Scale Study*. Journal of Hazardous Materials. Elsevier 309:126-132.
- Moekasan, Tonny K., dan Prabaningrum, Laksminiwati. 2012. *Daftar Pestisida yang Terdaftar dan Diiijinkan pada Tanaman Bawang Merah dan cabai Merah*



- Berdasarkan Cara Kerjanya. Kementrian Pertanian: badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian.
- Mulder, M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers
- Munari, Annalisa De., Semiao, Andrea J C., Ladislao, Blanca A., 2013. *Retention of Pesticide Endosulfan by Nanofiltration: Influence of Organic Matter-Pesticide Complexation and Solute-Membrane Interactions*. Journal of Water Research. Elsevier 47: 3484-3496
- Musbah, I., Ciceron, D., Saboni, A., Alexandrova, S. 2013. *Retention of pesticide and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment*. Journal of Desalination. Elsevier 313 : 51-56
- Muzakky, Taftazani, Agus., dan Pramana, Djati. 2001. *Kandungan Unsur Makro dan Mikro dalam asam Humat dan Aplikasinya untuk Pertumbuhan Tanaman*. Jurnal Puslitbang Teknologi Maju Batan, Yogyakarta.
- Plakas, Konstantinos V., Karabelas, Anastasios J. 2008. *Membrane Retention of Herbicides from Single and Multi-Solute Media: The Effect of ionic Environment*. Journal Membrane Science. Elsevier 320: 325-334.
- Plakas, Konstantinos V., Karabelas, Anastasios J. 2012. *Removal of Pesticides from Water by NF and RO Membranes – A Riview*. Journal of Desalination. Elsevier 287: 255-265
- Plakas, Konstantinos V., Karabelas, A J., Wintgens, T., Melin, T. 2006. *A Study of Selected Herbicides Retention by Nanofiltration Membranes - The role of Organic Fouling*. Journal of Membrane Science. Elsevier 284: 291-300
- Prabowo, Rossi., Subantoro, Renan. 2012. *Kualitas Air dan Beban Pencemaran Pestisida di Sungai Babon Kota Semarang*. Mediagro Vol 8. No. 1 : Hal 9–17
- Radiman, C.L., Yuliany, dan Suendo, V. 2002. *Pengaruh Media Perendam terhadap Permeabilitas Membran Polisulfon*. Jurnal Matematika dan Sains, Volume 7 No. 2, Oktober 2002 : 77-83.
- Sao, Aruna., Pillai, Ajai K., and Gupta, VK. 2008. *Spectrophotometric Determination of Carbosulfan in Environmental Samples*. Journal of Scientific & Industrial Research Vol 67, pp 1088-1091
- Santos-Buelga, M D., Sanchez-Martin, M J., Sanchez-Camazano, M. 1992. *Effect of Dissolved Organic Matter on the Adsorption of Ethofumesate by Soils and Their Components*. Journal of Chemosphere. Elsevier 25: 727-734
- Shareef, Kafia., Shaw, George. 2008. *Sorption Kinetics of 2,4-D and Carbaryl in Selected Agricultural Soils of Northern Iraq: Application of a Dual-Rate Model*. Journal of Chemosphere. Elsevier 72: 8-15
- Sodiq, Moch. 2000. *Pengaruh Pestisida terhadap Kehidupan Organisme Tanah*. Mapeta ISSN 1411-2817 Vol.2 No.5
- Sofia, Diana. 2001. *Pengaruh Pestisida dalam Lingkungan Pertanian*. Fakultas Pertanian Universitas Sumatera Utara. Jurnal
- Susanto, Heru. 2011. *Teknologi Membran*. Semarang: UPT UNDIP Press.
- Stevenson, F. J. 1983. *Geochemistry of Soil Humic Substance. In Aquatic and Terrestrial Humic Materials, eds. R. F. Christman and E. T. Gjessing, pp. 13-51*. Ann Arbor Science. Ann Arbor, MI.
- Stuart, Barbara. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Trubetskaya, Olga E., Trubetskoj, Oleg A., Voyard, Guillaume., Richard, Claire. 2013. *Determination of Hydrophobicity and Optical Properties of Soil Humic Acids Isolated by Different Methods*. Journal of Geochemical Exploration. Elsevier 132: 84-89
- Vela, M C Vincent., Blanco, Silvia Alvarez., Garcia, Jaime Lora., Rodriguez, E B. 2009.

- Analysis of Membrane Pore Blocking Models Adapted to Crossflow Ultrafiltration in the Ultrafiltration of PEG.* Journal of Chemical Engineering. Elsevier 149: 232-241
- Xu, Yong., Wang, Liying., Tong, Yujia., Xiang, Sheng., Guo, Xinyu., Li, Jing., Gao, Haixiang., Wu, Xuemin. 2016. *Study on the Preparation, Characterization, and Release Behavior of Carbosulfan/Polyurethane Microcapsules.* Journal of Applied Polymer Science. Wiley Online Library, APP 43844
- Yi, M.Q., Liu, H.X., Shi, X.Y., Liang, P., Gao, X.W. 2006. *Inhibitory Effects of Four Carbamate Insecticides on Acetylcholinesterase of Male and Female Carassius Auratus in vitro.* Journal of Comparative Biochemistry and Physiology, Part C. Elsevier 143: 113-116
- Yuantari, Maria G C. 2009. *Studi Ekonomi Lingkungan Penggunaan Pestisida dan Dampaknya pada Kesehatan Petani di area Pertanian Hortikultura Desa Sumber Rejo Kecamatan Ngablak Kabupaten Magelang Jawa Tengah.* Tesis. Universitas Diponegoro
- Yuliandri, Jamilah, dan Ediwirman. 2014. *Efisiensi Pemupukan dengan Asam Humat terhadap Pertumbuhan Bibit Kelapa Sawit (Elais Guineensis Jacq.) pada Ultisol di Main Nursery.* Jurnal Program Studi Agroteknologi Fakultas Pertanian Universitas Tamansiswa.
- Yoon, Seong-Hoon., Lee, Chung-Hak., Kim, Kyu-Jin., Fane, Anthony G. 1998. *Effect of Calcium Ion on the Fouling of Nanofilter by Humic Acid in Drinking Water Production.* Journal of Water Research. Elsevier 32: 2180-2186
- Zhou, Chomou., Shi, Yalan., Sun, Changsheng., Yu, Sanchuan., Liu, Meihong., Gao, Congjie. 2014. *Thin-film Composite Membranes Formed by Interfacial Polymerization with Natural Material Sericin and Trimesoyl Chloride for Nanofiltration.* Journal of Membrane Science. Elsevier 471: 381-391



