

PENYISIHAN *CYPERMETHRIN* DALAM AIR MENGGUNAKAN MEMBRAN NANOFILTRASI

Christian Toddy Patinggil Naibaho^{*)}, Heru Susanto^{**)}, Purwono^{**)}
Departemen Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof.H. Soedarto, SH Tembalang, Semarang, Indonesia 50275
Email : toddynaibaho@gmail.com

Abstrak

Kemajuan teknologi di bidang pertanian telah membuka peluang penggunaan pestisida secara luas. Penggunaan pestisida dapat meningkatkan residu pestisida yang menyebabkan tingkat pencemaran air bersih ikut meningkat, salah satu pestisida yang sering dipakai pada bidang pertanian yaitu cypermethrin. Berbagai teknologi yang diterapkan saat ini belum efektif dalam menyisihkan residu pestisida. Membran nanofiltrasi dipilih karena kemampuannya dalam menyisihkan polutan dalam air limbah. Dalam penelitian kali ini digunakan pestisida jenis cypermethrin untuk pembuatan larutan artifisial residu pestisida. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui besarnya rejeksi dan profil fluks dari cypermethrin. Penelitian dilakukan pada tekanan 4, 5, 6 bar dengan membran NF 270 dan variasi pH 4,7 dan 9. Pada larutan artifisial juga diberi kandungan humic acid (HA) dan ion kalsium guna melihat tingkat rejeksi dan profil fluks serta sebagai representasi keadaan di alam. Konsentrasi kandungan cypermethrin dapat diketahui menggunakan spektrofotometer Uv-Vis dengan panjang gelombang 279 nm. Tingkat rejeksi tertinggi pada larutan cypermethrin pada tekanan 5 bar yaitu 94,9%. Adanya penambahan humic acid dan ion kalsium didapatkan hasil tingkat rejeksi cypermethrin mencapai 99.5% pada pH 9. Adanya variasi pada pH menyebabkan hasil relatif fluks dan tingkat rejeksi yang berbeda. Dari hasil penelitian ternyata membran NF 270 dapat menyisihkan cypermethrin dengan berbagai kondisi dan penambahan pada tingkat rejeksi diatas 93%.

Kata Kunci : Membran NF270, cypermethrin, humic acid, ion kalsium

Abstract

[Removal of Cypermethrin on Aqueous Solution With Membrane Nanofiltration]. The improvement of technology in the agricultural open up the opportunity to use of pesticides widely . The use of pesticides can increase pesticides residue pollution caused level of clean water decrease significantly , one of pesticides often in agriculture namely cypermethrin .A variety of technologies applied it has not been effective to eliminate pesticide residue. Membrane nanofiltration has been chosen because, its ability to eliminate pollutants in water waste. In this research, cypermethrin is used for the artificial solution. the purpose of this study is to investigate the rejection and relative flux of cypermethrin. In this study use pressure on 4 , 5 , 6 bar and variation ph 4.7 and 9 with membrane NF 270. On solution also given a humic acid (ha) and ions calcium to investigate the level rejection and flux, and as representatives of the situation in nature. The Concentration of cypermethrin can be determine by using of the spectrophotometer uv-vis with a wavelength 279 nm. The results showed that relatively flux and rejection is not affected significantly by preassure and concentration. Variation pH give the different effect of relative flux and rejection of cypermethrin. At pH 9 and the addition of humic acids and ions calcium showed the result rejection of cypermethrin reached up to 99.5 % . The present of humic acids and ions calcium cause the formation of macromolecules that can be pore blocking, so the relative flux declining and rejection of cypermethrin increased. In this study, NF 270 showed the rejection of cypermethrin up to 93% in all condition.

Keywords: Membrane NF270, cypermethrin, humic acid, ion calcium

1. Latar Belakang

Kemajuan teknologi di bidang pertanian telah membuka peluang penggunaan pestisida secara luas. Penggunaan secara terus menerus dan tidak memperhatikan petunjuk serta saran penggunaannya dapat mengancam keselamatan lingkungan. Hal ini dikarenakan residu pestisida mengandung bahan aktif yang tertinggal di dalam tanah, udara dan air (Safni dkk., 2009). Akan tetapi menurut Spiro dan Stigliani (2009), akumulasi residu pestisida lebih dominan di air dibandingkan di tanah dan udara. Frekuensi penggunaan pestisida biasanya dilakukan 1-2 kali per minggu, bahkan dapat meningkat 3 kali per minggu atau setiap hari ketika hama atau penyakit menyerang (Narwati dkk.,2012).

Jenis pestisida dapat dikelompokkan menjadi herbisida (untuk mengendalikan gulma), insektisida (untuk mengendalikan serangga), fungisida (untuk mengendalikan fungi), ematisida (untuk mengendalikan nematoda), dan rodentisida (racun vertebrata) (Sanborn dkk.,2002). Menurut Encyclopedia of Toxicology (2014), insektisida golongan piretroid sintetik khususnya *cypermethrin* merupakan salah satu pestisida yang paling banyak digunakan. Hal ini dikarenakan insektisida *cypermethrin* mempunyai efektifitas tinggi dalam pengendalian serangga karena efeknya secara langsung bekerja pada sistem saraf serangga (Kemenkes RI,2012) dan harganya murah (Susanti dkk., 2015). Penggunaan pestisida ini dalam jumlah besar menyebabkan dampak negatif pada lingkungan dan manusia seperti menurunnya kualitas lingkungan dan keanekaragaman hayati (Narwati dkk., 2012) serta menyebabkan penyakit pernafasan seperti asma, iritasi mata dan kulit (Susanti dkk., 2015). Di daerah bantul, residu limbah pestisida jenis *cypermethrin* terdeteksi 0.3 ppm di dalam sungai Srigading (Narwati dkk.,2012). Selain itu, residu limbah pestisida jenis *cypermethrin* terdeteksi 0.5 ppm pada sungai di kaki gunung gede dan pangrango (Taufik.,2011). Dengan demikian, pengolahan residu pestisida

khususnya jenis *cypermethrin* penting dilakukan mengingat dampak negatif yang dihasilkan pada lingkungan dan manusia.

Pengolahan limbah pertanian khususnya pestisida telah dilakukan pada beberapa penelitian sebelumnya diantaranya dengan cara *wetlands* (Affam dkk.,2014), pengendapan dan penyerapan dengan karbon aktif (Safni dkk.,2012), serta pengolahan secara fotokatalis (Affam dan Chaudhuri.,2013). Pengolahan limbah residu pestisida secara konvensional dinilai kurang efektif karena memerlukan lahan yang cukup luas dan bahan kimia yang banyak (Safni dkk., 2009). Penelitian dengan pengolahan pestisida dengan jenis herbisida menggunakan membran nanofiltrasi sudah banyak dilakukan seperti pada penelitian Plakas dkk.,(2006), Benitez dkk.,(2009), dan Munari dkk.,(2013). Namun pengolahan *cypermethrin* dengan menggunakan teknologi membran belum dilakukan. Pengolahan limbah pestisida khususnya *cypermethrin* dilakukan dengan menggunakan membran, mengingat metode ini belum dilakukan pada penelitian sebelumnya. Teknologi membran dipilih karena (1) prinsip kerjanya menggunakan mekanisme pengayakan dan melarut-difusi, (2) tidak membutuhkan bahan kimia tambahan, (3) beroperasi pada temperatur kamar, (4) tingkat konsumsi energi yang rendah (Susanto, 2011). Pada penelitian ini, membran NF 270 diinvestigasi untuk menyisihkan pestisida khususnya *cypermethrin* serta zat humic dan ion kalsium yang terkandung di dalam air buangan pertanian. Hal ini mengingat adanya zat humic dan ion calcium yang terlarut dan ditemukan di dalam air buangan pertanian (Yoon dkk.,1997). Menurut Clark.,(1994), ion kalsium dapat berpengaruh terhadap penyisihan molekul terhadap variasi pH. Membran NF 270 dipilih karena mempunyai MWCO (*molecular weight cut-off*) 180 Da yang dapat menyaring molekul dengan berat molekul diatas 180 Da (Plakas dkk.,2006) sedangkan berat molekul *cypermethrin* 416,30 Da. Penelitian ini

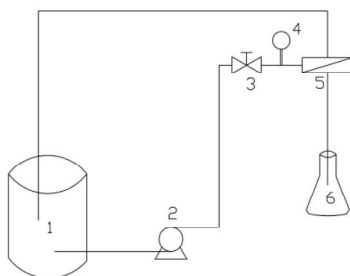
bertujuan untuk mempelajari pengaruh konsentrasi, pH, dan tekanan *cypermethrin* terhadap kinerja membran serta pengaruh keberadaan humic acid dan kalsium dalam penyisihan *cypermethrin*.

2. Metode

2.1 Bahan dan Alat

Penelitian ini menggunakan larutan sintetik limbah pestisida larutan limbah pestisida sintetik berbahan dasar pestisida Arrivo yang mengandung 30,36 g/L *cypermethrin*. Bahan tersebut dibeli dari PT Bina Guna Kimia, Semarang, Indonesia. *Humic acid* sebagai model *natural organic matter* (NOM) dibeli dari Sigma-aldrich, Swiss. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sebagai ion kalsium yang dibeli dari Merck, Germany. H_2SO_4 dan NaOH digunakan untuk mengatur pH larutan dan dibeli dari Merck, Germany. Pengujian konsentrasi *cypermethrin* menggunakan CHCl_3 (*chloroform*) yang dibeli dari Merck, Germany.

Alat filtrasi membran nanofiltrasi yang digunakan merupakan buatan sendiri. Membran yang digunakan NF 270 dan dibeli dari DOW Filmtec™ Membranes USA). Alat filtrasi 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. Rangkaian Alat Filtrasi Membran

2.2 Larutan Limbah Pestisida Sintetik

Larutan sintetik limbah pestisida dibuat dengan melarutkan 1,740 ml Arrivo kedalam labu ukur 100ml kemudian ambil 1 ml dari labu ukur dimasukkan ke dalam gelas ukur dan ditambahkan 1L aquadest untuk mendapatkan konsentrasi larutan *cypermethrin* 0,53 ppm. Sedangkan untuk

mendapatkan konsentrasi larutan *cypermethrin* 0,88 ppm, dibuat dengan melarutkan 2,905 ml Arrivo kedalam labu ukur 100ml kemudian ambil 1 ml dari labu ukur dimasukkan ke dalam gelas ukur dan ditambahkan 1L aquadest. Larutan umpan ini dipompa menuju membran dengan tekanan bervariasi 4 bar, 5 bar, dan 6 bar. Kemudian, *humic acid* dan/atau ion kalsium dengan konsentrasi 25 ppm dan 100 ppm ditambahkan ke dalam larutan umpan yang mengandung 0,88 *cypermethrin*. Larutan umpan yang mengandung *humic acid* dan/atau ion kalsium ini dipompa menuju membran dengan tekanan 5 bar pada variasi pH 4, 7, dan 9.

2.3 Analisa

2.3.1 Analisa Fluks Membran

Analisa fluks dilakukan untuk mengetahui kecepatan alir permeat saat melewati membran. Sebelum melakukan pengujian fluks, NF270 dipreparasi terlebih dahulu. Preparasi dilakukan dengan memotong membran dengan diameter 4,2 cm² kemudian direndam ke 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 limbah pestisida sintetik selama 120 menit filtrasi. Analisa fluks membran dihitung menggunakan rumus pada persamaan 1.

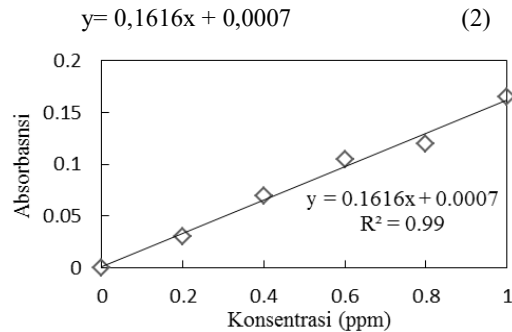
$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

Dengan J adalah nilai fluks ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{jam}$), t adalah waktu, V adalah volume permeat, dan A adalah luas permukaan membran

2.3.2 Analisa Kandungan *cypermethrin*

Uji parameter *cypermethrin* dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis

dengan panjang gelombang 279 nm sesuai dengan Indian Standard 12015.2012. Gambar 1 merupakan kurva standar *cypermethrin*. Kurva tersebut menunjukkan hubungan linier antara konsentrasi *cypermethrin* dan absorbansi yang dinyatakan dengan persamaan 2. Dimana, y adalah absorbansi dan x adalah konsentrasi.



Gambar 2. Kurva standar *cypermethrin*

2.4 Karakteristik membran

2.4.1 Karakteristik Struktur Kimia Membran

Fourier Transform-Infrared Spectroscopy/FTIR (PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00, United Kingdom) digunakan untuk menganalisa struktur kimia membran. 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.

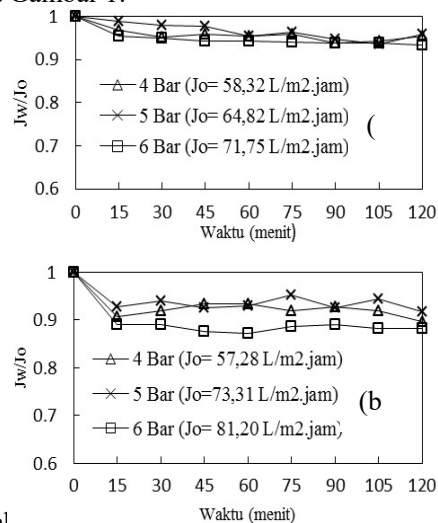
2.4.2 Karakteristik Morfologi Membran

Scanning Electron Microscopy/SEM (JEOL JSM-6510LA SEM, Japan) digunakan untuk menganalisa morfologi membran. 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 terhadap Fluks dan Rejeksi *Cypermethrin*

Kinerja membran nanofiltrasi dipengaruhi oleh tekanan sebagai gaya dorong (*driving force*). Pada penelitian ini, proses penyisihan senyawa aktif *cypermethrin* dengan konsentrasi 0,53 dan 0,88 ppm dilakukan pada variasi tekanan operasi 4, 5, dan 6 bar. Pengaruh fluks ternormalisasi (J_w/J_o) dilakukan dengan menghitung besar fluks (J_w) yang diukur setiap 15 menit selama 2 jam dan membandingkannya dengan fluks awal aquades (J_o) untuk setiap variasi tekanan dan variasi konsentrasi. Pada sub bab ini, pengaruh tekanan terhadap *relative flux* pada berbagai konsentrasi senyawa *cypermethrin* telah dipelajari. Hasil pengujian J_w/J_o dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 menunjukkan bahwa pada waktu filtrasi pada berbagai tekanan menggunakan konsentrasi cipermetrin (a). 0,53 ppm(15 ppm Arrivo) dan (b). 0,88 ppm (25 ppm Arrivo)

Gambar 1 menunjukkan bahwa pada konsentrasi 0,88 ppm *cypermethrin* terjadi penurunan *relative flux* lebih tinggi dibandingkan konsentrasi 0,53 ppm *cypermethrin* dengan relatif fluks terkecil pada masing-masing konsentrasi pada tekanan 6 bar, namun pada tekanan 5 bar menunjukkan penurunan fluks yang paling kecil. Gambar 1 menunjukkan 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 memiliki dampak pada fluks *permeat* dalam penyisihan pestisida. Kenaikan fluks berhubungan linear dengan tekanan operasi. Pernyataan ini disampaikan oleh Ahmad dkk.,(2008).

Hasil penelitian terhadap senyawa *cypermethrin* menghasilkan fluks yang semakin meningkat seiring peningkatan tekanan. Nilai fluks (Jo) pada tekanan 6 bar merupakan fluks yang paling besar. Fluks akan meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan (Nakari, 2016), namun penurunan *relative flux* terkecil yaitu pada tekanan 5 bar di tiap konsentrasi. Pada gambar 4.2 dan 4.3 dapat dinyatakan tekanan operasi sangat kecil mempengaruhi terhadap nilai fluks karena nilainya tidak jauh berbeda.

Selain fluks, kinerja membran yang lain adalah rejeksi. Pada bagian ini, akan dijelaskan pengaruh tekanan operasi dan konsentrasi terhadap rejeksi senyawa *cypermethrin* ditunjukkan pada Tabel 1 dan 2

Tabel 1 Hasil rejeksi *cypermethrin* 0,53 ppm (15 ppm Arrivo)

Tekanan (bar)	Rejeksi (%)
4	93.5
5	94.9
6	93.4

Tabel 2 Hasil rejeksi *cypermethrin* 0,88 ppm (Arrivo 25 ppm)

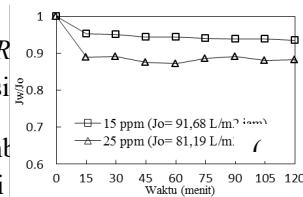
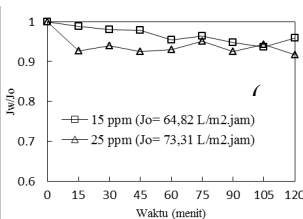
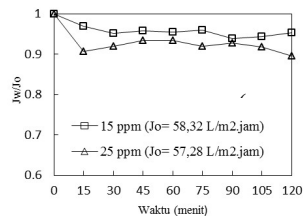
Proses rejeksi terjadi paling besar disebabkan karena adanya perbedaan ukuran molekul polutan tersebut dengan MWCO membran pernyataan ini disampaikan oleh Nakari dkk.,(2016). Ukuran molekul ini

Tekanan (bar)	Rejeksi (%)
4	93.6
5	94.3
6	92.4

biasanya dinyatakan dengan berat molekul (Moons, and Bruggens 2006). Berat molekul dari *cypermethrin* yaitu 416,3 Da dengan lebar pori dari NF 270 yaitu 180 Da (Ahmad, 2008), dengan berat molekul *cypermethrin* yang lebih besar dibandingkan lebar pori dari membran NF 270 maka akan terjadi proses *sieving mechanism* dimana *cypermethrin* akan tertahan oleh membran karena perbedaan ukuran molekul dengan lebar pori membran (Zhang, 2010). Tabel 1 dan 2 menunjukkan hasil rejeksi yang tidak terjadi perbedaan signifikan antara kedua konsentrasi dengan masing-masing tekanan. Hasil ini sesuai dengan penelitian dari Plakas dkk.,(2006) dimana rejeksi pada pestisida *atrazine*, *isoputron*, dan *prometryn* menghasilkan rejeksi yang hampir sama disetiap tekanan dan konsentrasi. Hal ini terjadi karena tekanan dan konsentrasi tidak memberikan efek signifikan pada rejeksi pestisida (Plakas dan Karabelas., 2011) dimana muatan, pH dan penambahan molekul organik atau ion yang menyebabkan terjadinya perbedaan signifikan pada rejeksi pestisida (Plakas dkk.,2006; Plakas dkk.,2008). Pernyataan tersebut sesuai dengan kondisi yang terjadi pada percobaan ini dimana pada masing masing tekanan dan konsentrasi tidak ada variasi pH dan penambahan molekul lain sehingga menghasilkan rejeksi yang sama.

3.2 Pengaruh Konsentrasi terhadap Fluks dan Rejeksi *Cypermethrin*

Pada bagian ini, proses penyisihan senyawa aktif *cypermethrin* dengan variasi tekanan operasi 4, 5 dan 6 bar serta variasi konsentrasi 15 dan 25 ppm Arrivo yang mengandung konsentrasi *cypermethrin* 0,53 dan 0,88 ppm. Pengaruh fluks ternormalisasi (J_w/J_o) menggunakan umpan berupa aquades yang mengandung senyawa *cypermethrin*, dilakukan dengan menghitung besar fluks (J_w) yang diukur setiap 15 menit selama 2 jam dan membandingkannya dengan fluks awal aquades (J_o) untuk setiap variasi tekanan dan variasi konsentrasi. Pada sub bab ini, akan dibahas pengaruh Konsentrasi terhadap fluks ternormalisasi senyawa *cypermethrin*. Hasil pengujian *relative flux* dapat dilihat pada Gambar 2.



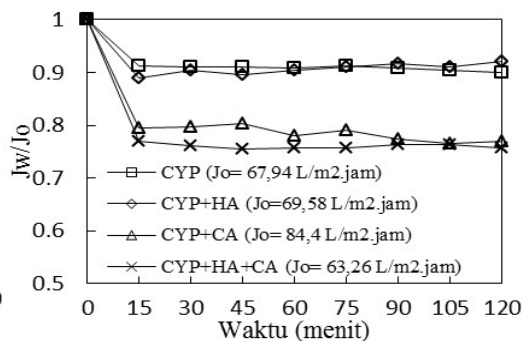
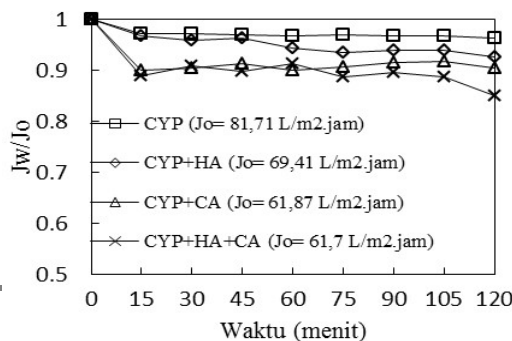
Gambar 2 R Konsentrasi terhadap ar
 Gambar 2 R Konsentrasi terhadap ar
 konsentrasi in tinggi
 fluks yang in relatif
 ini terjadi karena permukaan membran dapat

mengadsorpsi molekul lain, ketika *feed* dengan konsentrasi yang lebih tinggi adsorpsi molekul pada membran akan lebih tinggi sehingga fouling yang terjadi lebih tinggi dan dapat menyebabkan terjadinya penyumbatan pada pori membran berdasarkan penelitian Mustafa dkk.,(2016). Adsorpsi pada membran terjadi karena molekul molekul yang melewati membran mempunyai sifat hidrofobik sehingga molekul tersebut tidak mengikuti aliran air melainkan teradsorpsi oleh permukaan membran (Bentez dkk.,2009). Hal ini didukung dengan sifat hidrofobik yang dimiliki oleh *cypermethrin* (Lin dkk.,2012) sehingga penumpukan fouling meningkat pada permukaan membran sesuai dengan kenaikan konsentrasi pada pestisida.

Hasil rejeksi pada sub bab ini menghasilkan rejeksi yang sama dengan sub bab 3.1 sehingga tidak dijelaskan kembali. Pada tekanan 5 bar hasil rejeksi yang dihasilkan yaitu tertinggi pada masing-masing konsentrasi, 0,88 ppm yaitu 94,3% dan 0,53 ppm yaitu 94,9%.

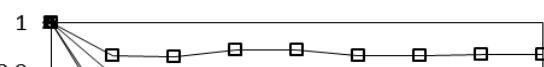
3.3 Pengaruh Keberadaan *humic acid* dan ion kalsium terhadap Fluks dan Rejeksi *Cypermethrin*

Dalam sub bab ini, akan dibahas pengaruh adanya penambahan *natural organic matter* (NOM) yang dipresentasikan oleh *humic acid* dan ion kalsium serta penggabungan antara keduanya dengan larutan *cypermethrin* terhadap fluks ternormalisasi (J_w/J_o) dan rejeksi dari *cypermethrin* dengan tekanan 5 bar serta variasi pH yaitu 4, 7 dan 9. Hasil pengamatan J_w/J_o terhadap senyawa *cypermethrin* dengan adanya *humic acid* dan ion kalsium dapat dilihat pada Gambar 3.



(a)

(b)



Larutan	pH 4	pH 7	pH 9
CYP+HA	94,3%	95%	96,5%
CYP+CA	94,6%	95,2%	96,9%
CYP+HA+CA	97,9%	99,1%	99,5%

Gambar 3 *Relative flux* terhadap Pengaruh Foulant (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 9

Gambar 3 menunjukkan penurunan relatif fluks pada larutan yang mengandung ion kalsium lebih rendah dibandingkan relatif fluks yang tidak mengandung ion kalsium. Ion kalsium dapat mengikat (Bantez dkk.,2009) dan bertindak sebagai “jembatan” (Cheng dkk.,2012) molekul lain salah satunya NOM sehingga membentuk makromolekul dan menyumbat pori membran. Molekul kompleks atau makromolekul yang disebutkan yaitu senyawa organometalik. Crabtree (2009) menyampaikan bahwa senyawa organometalik dapat terbentuk dan terdiri dari setidaknya satu ikatan antara atom karbon dari senyawa organik dan unsur logam termasuk golongan alkali, alkali tanah, transisi,dll. Hal ini juga dibuktikan dengan hasil SEM yang terlihat pada gambar 6e. Ketika adanya ion kalsium *humic acid* menjadi hidrofobik (Hong dan Elimelech.,1997), seperti yang sudah dibahas di sub bab sebelumnya ketika ada molekul hidrofobik, molekul tersebut akan dapat lebih mengendap pada permukaan membran (Mustafa dkk.,2016) sehingga menyumbat pori membran. Jadi hal tersebutlah yang menyebabkan, pada larutan yang mengandung ion kalsium mempunyai penurunan fluks lebih besar dibandingkan larutan yang tidak memiliki ion kalsium.

Pada gambar 3b dan 3c terlihat penurunan fluks pada larutan yang mengandung ion kalsium lebih besar dengan larutan yang mengandung ion kalsium

(gambar 3a). Ion kalsium akan mengikat permukaan membran dan menyebabkan permukaan membran menjadi bermuatan positif (Hong dan Elimelech.,1997), sedangkan *humic acid* dan *cypermethrin* menjadi bermuatan negatif sehingga terjadi *electrostatic attraction* yaitu terjadi gaya tarik menarik antara molekul dan permukaan membran karena perbedaan muatan (Darling dan Reinhard.,2008). Pada pH 4 membran bermuatan netral sehingga tidak terjadi gaya *electrostatic* (Darling dan Reinhard,2008) sehingga *fouling* yang terjadi tidak sebesar pada pH tinggi. Hal ini yang menyebabkan terjadi perbedaan penurunan fluks antara ketiga kondisi pH.

Tabel 3 Hasil rejeksi *cypermethrin* pada setiap larutan

Tabel 3 menunjukkan kenaikan rejeksi ketika adanya penambahan ion kalsium didalam larutan. Hal ini sesuai dengan penelitian Benitez dkk.,(2009) pestisida dengan penambahan ion kalsium menghasilkan nilai rejeksi yang lebih tinggi dibandingkan dengan tidak ada ion kalsium dikarenakan molekul kompleks antara ion kalsium dengan molekul lain seperti *humic acid* akan membentuk makromolekul yang bersifat sangat hidrofobik dan tidak larut dalam air. Sifat hidrofobik dan tidak larut dalam air tersebut yang membuat makromolekul tertempel dan menutup pori membran (Van der Bruggen dkk.,1998;Plakas

dkk.,2006), hal ini dibuktikan juga dengan hasil SEM pada gambar 6e.

Tabel 3 juga menunjukkan kenaikan rejeksi *cypermethrin* berbanding lurus dengan kenaikan pH hal ini disebabkan ketika pH semakin tinggi muatan pada permukaan membran menjadi lebih negatif dan terjadi *electrostatic repulsion*, dimana adanya gaya tolak menolak antara molekul dengan permukaan membran sehingga molekul tidak dapat melewati membran (Munari dkk.,2013) dan pori membran menjadi lebih kecil dari sebelumnya (Childress dan Elimelech.,1996; Braghetta dkk.,1997). Hal ini lah yang menyebabkan kenaikan rejeksi *cypermethrin*.

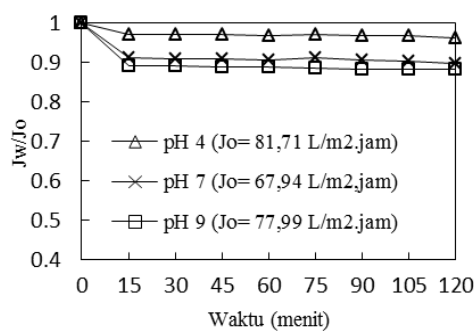
3.4 Pengaruh pH terhadap Fluks dan Rejeksi

Stabilitas membran serta karakteristik pestisida dapat dipengaruhi oleh adanya pengaruh pH hal ini diungkapkan menurut Ahmad dkk.(2008), pengaruh dari berbagai

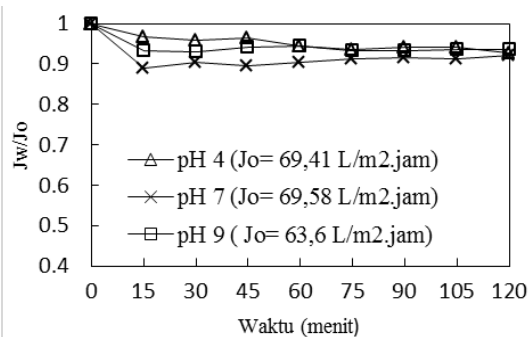
kondisi pH sangat penting untuk diteliti karena dapat mempengaruhi stabilitas membran dan kondisi dari berbagai pH dapat mempengaruhi karakteristik dari pestisida tersebut (Plakas dkk.,2011).

Pada penelitian ini digunakan beberapa kondisi pH yaitu pada pH 4, 7 dan 9 dan pengaruhnya terhadap kinerja membran NF 270 serta dengan tekanan operasi 5 bar dan suhu 25-

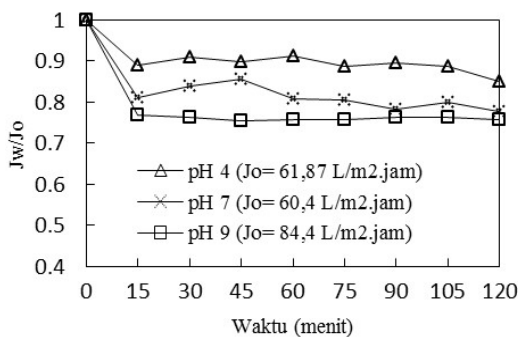
27°C dengan larutan yang digunakan yaitu pestisida *cypermethrin*. Pada penelitian ini juga ada penambahan humic acid dan calcium pada masing-masing larutan pestisida serta ada penggabungan antara humic acid dan calcium dengan pestisida. Fluks dan rejeksi juga akan diteliti dengan pengaruhnya terhadap berbagai kondisi pH serta adanya penambahan humic acid dan ion calcium pada larutan pestisida.



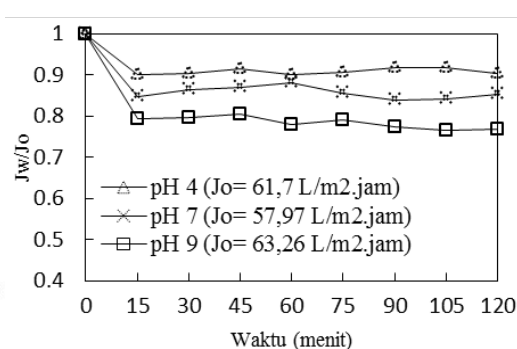
(a)



(b)



(c)



(d)

Larutan	pH 4	pH 7	pH 9
CYP+HA	94,3%	95%	96,5%
CYP+CA	94,6%	95,2%	96,9%
CYP+HA+CA	97,9%	99,1%	99,5%

Gambar 4 *Relative flux* terhadap pengaruh pH (a). CYP (b). CYP+HA (c). CYP+CA (d). CYP+HA+CA

Gambar 4b menunjukkan grafik yang berbeda dengan gambar 4a, 4c dan 4d. hal ini disebabkan *humic acid* pada range pH 2-9, mempunyai pengaruh hanya membuat muatan pada membran menjadi lebih negatif, sifat ini disebabkan karna molekul *humic acid* teradsorpsi oleh permukaan membran sehingga mempengaruhi muatan pada membran, adsorpsi terjadi karna ada gugus *carboxyl* pada *humic acid* (Childress dan Elimelech.,1996). Muatan negatif pada membran akan menyusutkan pori pada membran (Childress dan Elimelech.,2000). Hal ini yang menyebabkan *fouling* dan tidak ada perbedaan signifikan pada penurunan fluks.

Pada pH tinggi gugus *carboxyl* pada permukaan membran menjadi melebar dan ikatan polimer pada membran menjadi mengembang, pelebaran gugus dan ikatan polimer ini yang menyebabkan penyusutan pori (Childress dan Elimelech.,2000). Sesuai dengan penelitian Zhao dkk.,(2013) pada saat adanya ion kalsium menyebabkan penurunan fluks yang signifikan dibandingkan dengan tidak adanya ion kalsium. Ion kalsium juga berperan sebagai jembatan antara molekul lain dengan permukaan membran, menyebabkan terbentuknya makromolekul yang dapat tertempel pada permukaan membran dan menyumbat pori membran (Plakas dkk.,2006;Bentez dkk.,2009;Zhao dkk.,2013). Sehingga pada gambar 4a, 4c dan 4d walaupun *cypermethrin* tidak mempunyai muatan penurunan fluks terjadi karena penyusutan pori pada membrane serta adanya ion kalsium.

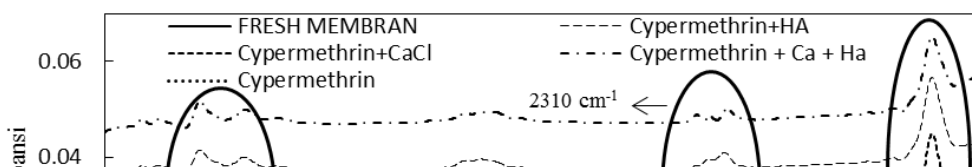
Tabel 4 Hasil rejeksi *cypermethrin* pada setiap pH

Tabel 4 menunjukkan kenaikan rejeksi ketika adanya penambahan ion kalsium didalam larutan. Hal ini sesuai dengan penelitian Benitez dkk.,(2009) pestisida dengan penambahan ion kalsium menghasilkan nilai rejeksi yang lebih tinggi dibandingkan dengan tidak ada ion kalsium dikarenakan molekul kompleks antara ion kalsium dengan molekul lain seperti *humic acid* akan membentuk makromolekul yang bersifat sangat hidrofobik dan tidak larut dalam air. Sifat hidrofobik dan tidak larut dalam air tersebut yang membuat makromolekul tertempel dan menutup pori membran (Van der Bruggen dkk.,1998;Plakas dkk.,2006), hal ini dibuktikan juga dengan hasil SEM pada gambar 6e.

3.5 Karakteristik Membran pada Permukaan Membran Nanofiltrasi

3.5.1 Karakteristik Struktur Kimia Membran

Karakterisasi *fouling* membran dapat dilihat dengan menggunakan metode FTIR. FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus kimia yang ada pada permukaan membran. Pada percobaan FTIR ini, membran yang diuji adalah membran pada percobaan *cypermethrin* (25 ppm Arrivo), *cypermethrin* dengan penambahan *humic acid* di pH 7, *cypermethrin* dengan penambahan ion kalsium di pH 7 dan *cypermethrin* dengan penambahan *humic acid* dan ion kalsium. Hasil FTIR dapat dilihat pada Gambar 4.5.



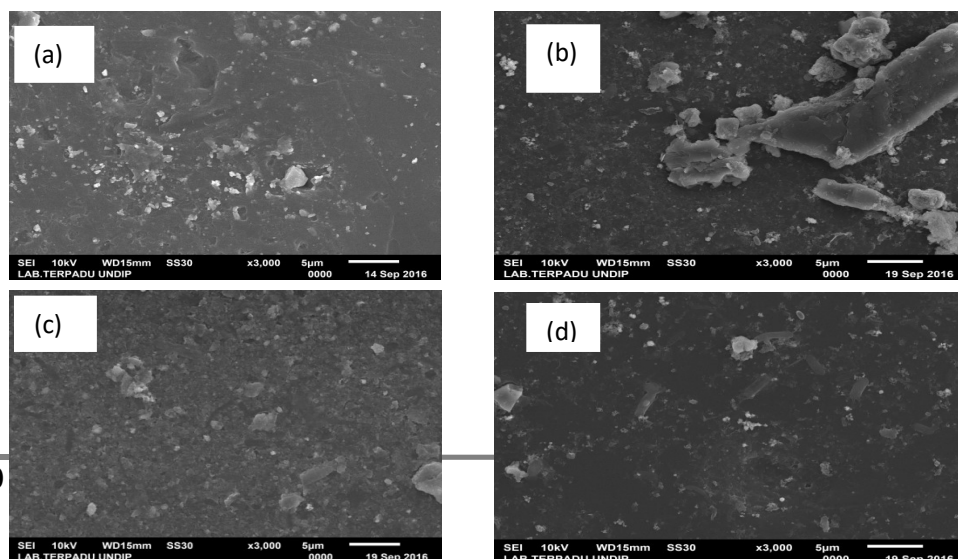
Gambar 5 Hasil FTIR pada Membran

Gambar 5 menunjukkan masing-masing kondisi dimana terjadi beberapa perbedaan antara hasil FTIR *fresh membrane* dengan keempat kondisi lainnya. Hasil FTIR menunjukkan adanya deposit *cypermethrin* dan *humic acid*. Perbedaan ini terlihat pada munculnya *peak* spektrum yang baru dibandingkan dengan *fresh* membran. *Peak* spektrum baru muncul pada *peak* 3760-3600 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus O-H, gugus O-H yang menandakan adanya molekul *cypermethrin*, *peak* 2300-2200 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus $\text{C}\equiv\text{N}$ yang menandakan adanya senyawa *cypermethrin* pada permukaan membran, *peak* 1750-1700 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus C=O senyawa *cypermethrin* dan *humic acid*, namun pada hasil FTIR ini senyawa *cypermethrin* dan

humic acid ditandai dengan nilai *peak* yang sama yaitu pada range 1750-1700 hal ini sesuai dengan penelitian menurut Armenta *et al.*,(2005) dan Kiprop *et al.*,(2013). Dari hasil FTIR diatas terbukti adanya fouling yang disebabkan oleh senyawa *cypermethrin* dan *humic acid* yang direpresentasikan dengan adanya gugus fungsi dari senyawa atau molekul tersebut. Dimana senyawa *humic acid* dapat menurunkan relatif fluks.

3.5.2 Karakteristik Morfologi Membran

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dilakukan berguna untuk mendukung hasil penelitian. Uji SEM bertujuan untuk melihat fouling yang berada pada permukaan membran. Pada uji SEM diambil 5 sampel membran yang berbeda. Hasil SEM menggunakan perbesaran 3000x.

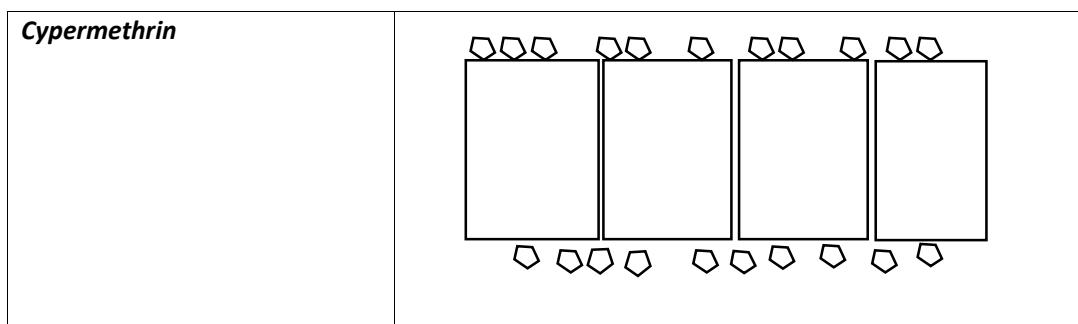


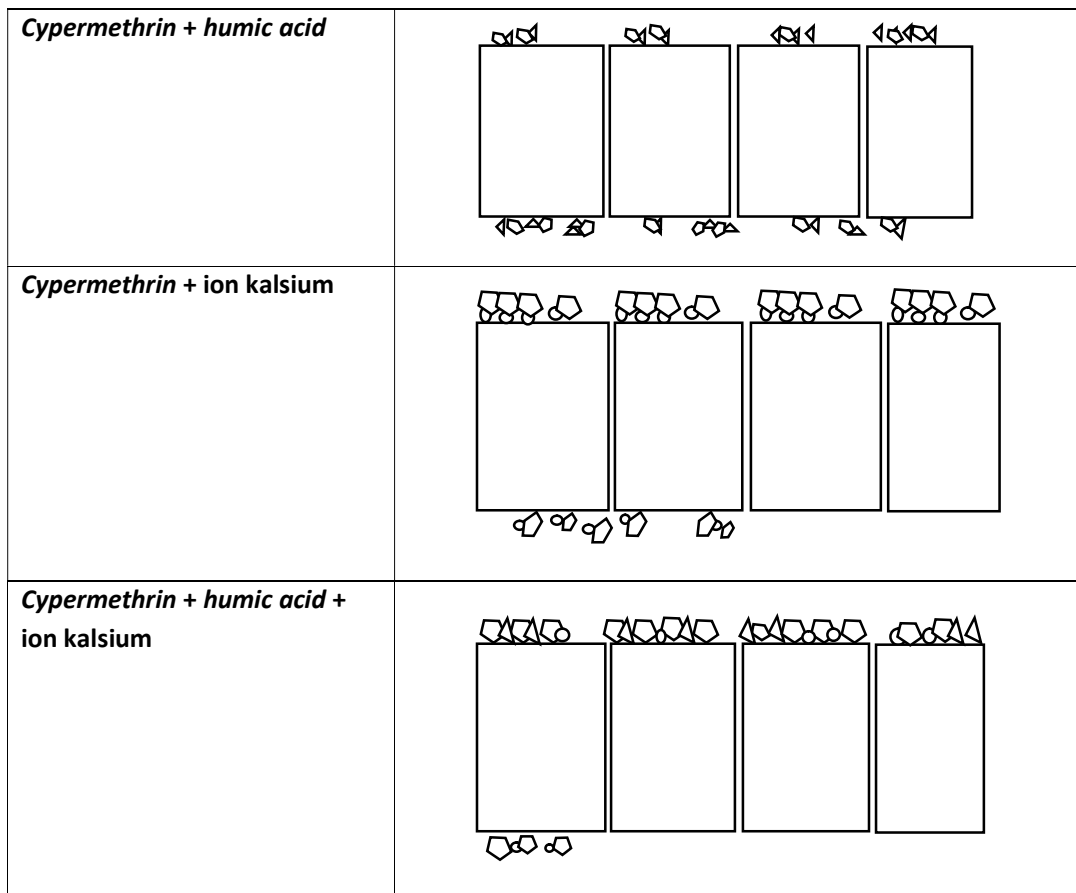
Gambar 6 Hasil SEM pada Hasil SEM Membran perbesaran 3000x (a). Membran asli (b). CYP pH 5 (c). CYP+HA pH 7 (d). CYP+CA pH 7 (e). CYP+HA+CA pH 7

Gambar 6 menunjukkan deposit *cypermethrin* pada permukaan membran. Deposit *cypermethrin* akan membentuk gel terlihat pada gambar 6b. Dengan adanya penambahan *humic acid* akan memecah molekul *cypermethrin* dan saling berikatan terlihat pada gambar 6c. Adanya ion kalsium juga memecah molekul *cypermethrin* dan membentuk makromolekul dengan *cypermethrin* hal ini terlihat pada gambar 6d. Menurut penelitian Mustafa dkk.,(2016) adanya penambahan ion kalsium dengan *humic acid* akan membentuk senyawa makromolekul yang lebih besar dibandingka dengan penambahan

NOM saja, makromolekul tersebut akan tertempel pada membran. Hal ini terlihat pada gambar 6e.

Dengan membandingkan kelima gambar diatas terlihat adanya perbedaan antara hasil SEM membran sebelum filtrasi dengan membran setelah filtrasi menggunakan larutan tunggal *cypermethrin* dan penambahan *humic acid* dan/atau ion kalsium. Berdasarkan hasil grafik fluks dan persentase rejeksi dari larutan umpan yang diperkuat dengan bukti hasil uji FTIR dan SEM, perilaku fouling yang disebabkan oleh *cypermethrin*, *humic acid*, dan ion kalsium dalam lingkungan yang berbeda dapat dijelaskan pada Gambar 7.





Gambar 7 Ilustrasi terjadinya *fouling* pada setiap membran

4. Penutup

4.1 Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini yaitu:

1. Tingkat rejeksi *cypermethrin* pada setiap konsentrasi, tekanan, pH dan penambahan *humic acid* dan ion kalsium mampu mencapai diatas 93%.
2. Pada tekanan 5 bar menghasilkan hasil yang optimum dan rejeksi pada setiap tekanan menghasilkan hasil yang tidak signifikan berbeda.
3. Pengaruh pH terhadap rejeksi yaitu ketika terjadi kenaikan pH, rejeksi semakin bertambah, terlihat pada pH 9 menghasilkan rejeksi tertinggi dan ketika

penambahan *humic acid* dan ion kalsium menghasilkan nilai rejeksi tertinggi dibandingkan hanya larutan *cypermethrin* dengan penambahan *humic acid* atau ion kalsium begitu pun dengan fluks hasilnya berbanding lurus dengan hasil pH.

4.2 Saran

Perlu adanya penelitian pengaruh *natural organic matter* lain terhadap penyisihan *cypermethrin* serta penambahan ion anorganik lain dan adanya penelitian untuk mendapatkan penurunan fluks yang lebih rendah dengan hasil rejeksi yang tetap tinggi.

Daftar Pustaka

Affam, A. C., Chaudhuri, M., Kutty, S. R. M.,Muda, K.,2014. *UV Fenton and*

- sequencing batch reactor treatment of chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil pesticide wastewater. International Biodeterioration & Biodegradation*, 93, 195-201.
- Ahmad. A.L, Tan. L.S, Abd. S.R, Shukor, 2008. *The role of pH in nanofiltration of atrazine and dimethoate from aqueous solution*. *Journal of Hazardous Materials* 154, 633-638
- Al-Mughrabi, K. I., Nazer, I. K., & Al-Shuraiqi, Y. T. 1992. *Effect of pH of water from the King Abdallah Canal in Jordan on the stability of cypermethrin. Crop Protection*, 11(4), 341-344.
- Ang, W. L., Mohammad, A. W., Benamor, A., & Hilal, N. 2016. *Hybrid coagulation–NF membrane processes for brackish water treatment: Effect of pH and salt/calcium concentration. Journal of Desalination*, 390, 25-32.
- Benitez. F.J, Acero. J.L, Real F.J, Garcia C, 2008. *Nanofiltration processes applied to the removal of phenyl-ureas in natural waters. Journal of Hazardous Materials* 165,714-723
- Berg.P, G. Hagemeyer, R. Gimbel., 1997. *Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. Journal of Desalination* 113, 205-208
- Boussahel. R, S. Bouland, K.M. Moussaoui, A. Montiel., 2000. *Removal of pesticide in water using the nanofiltration process. Journal of Desalination* 132, 205-209
- Bousshel. R, Montiel. A, Baudu M, 2002. *Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration*. *Journal of Desalination* 145,109-114
- Crabtree, R. H.,2009. *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons.
- Darling, S.E., & Reinhard, M. 2008. *Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. Environmental science & technology*, 42(14), 5292-5297.
- Elvi, S. 2015. *Gambaran Histopatologi Hati Tikus Putih (Rattus Norvegicus) yang diberi Insektisida Golongan Piretroid (Sipermetrin)*. Universitas Hasanuddin. Makasar
- Elazhar, F., Tahaikt, M., Zouahri, A., Taky, M., Hafsi, M., Elmidaoui, A. ,2013. *Defluoridation of moroccan groundwater by nanofiltration and electrodialysis: performances and cost comparison. World Applied Sciences Journal*, 22(6), 844-850.
- Hilal. N, Al-Zoubi. H, Darwaish N.A, Mohammad A.W, Abu Arabi M., 2004. *A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy. Journal of Desalination* 170,281-308
- Hongjun Lin, Meijia Zhang, Fangyuan Wang, Fangang Meng, Bao-Qiang Liao, Huachang Hong, Jianrong Chen, Weijue Gao.2014.*A Critical Review of Extracellular Polymeric Substances (EPs) in Membrane Bioreactors: Characteristics, Roles in Membrane Fouling and Control Strategies*.*Journal of Membrane Science*.Elsevier 480:110-125
- Hu. JX, Li. YF, Li. J, Pan. C, He. Z, Dong. HY, Xu. LC.2011. *Toxic effects of cypermethrin on the male reproductive system: With emphasis on the androgen receptor. Journal of applied toxicology*
- Ishiguro, M., Tan, W., & Koopal, L. K. 2007. *Binding of cationic surfactants to humic substances. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 306(1), 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
- Kemenkes RI. 2012. *Pedoman Penggunaan Insektisida dalam Pengendalian Vector*. Jakarta: Kemenkes RI
- Kiprof, A. K., Pournier, E., Kimutai, S., & Kirui, S. 2013. *Synthesis of Humic and Fulvic Acids and their Characterization using Optical Spectroscopy (ATR-FTIR and UV-Visible)*. International Journal of Applied, 3(8)
- Kiso, Y., A. Mizuno, R. Atul, A. Ariji., 2002. *Rejection of pesticides with a hollow fiber NF membrane (HNF-1)*. Journal of Desalination 143, 147-157
- Lin, L., Xie, M., Liang, Y., He, Y., Chan, G. Y. S., & Luan, T. 2012. *Degradation of cypermethrin, malathion and dichlorovos in water and on tea leaves with O₃/UV/TiO₂ treatment*. Journal of Food control, 28.374-379.
- Manttari. M, Pekuri. T, Nystrom. A, Meynen. M., 2004. *NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry*. Journal of Membrane Science 242, 107-116
- Martino, D.M., Sannino, F., Pirozzi, D., 2015. *Removal of Pesticide from Wastewater: Contact Time Optimization for Two-Stage Batch Stirred Adsorber*. Journal of Environmental Chemical Engineering, Elsevier Volume 3 Issue. 1, page 365-372
- Meister, R.T. (ed.). 2009. *Farm Chemicals Handbook '92*. Meister Publishing Company, Willoughby, OH
- Moons. K, V.D.B. Bart, 2006. *Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with nanofiltration*. Journal of Desalination 199, 245-247
- Munari. A, Semiao. A.J.C, Ladislao B.A, 2013. *Retention of pesticide endosulfan by nanofiltration: influence of organic matter-pesticide complexation and solute-membrane interaction*. Journal of Water Research 47,3484-3496
- Musbah. I, D. Cicéron, A. Saboni, S. Alexandrova., 2013. *Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment*. Journal of Desalination 313, 51-56
- Mustafa. G, Wyns. K, Buekenhoudt.A, Meynen.V., 2016. *New insights into the fouling mechanism of dissolved organic matter applying nanofiltration membranes with variety of surface chemistries*. Journal of Water Research 93, 195-204
- Nakari. O, Pihlajamki. A, Manttari. M, 2016. *Permeability of dilute ionic liquid solutions through a nanofiltration membrane – effect of ionic liquid concentration, filtration pressure and temperature*. Journal of Separation and Purification Technology 163, 267-274
- Narwati L, Sugiharto E, Anwar C. 2012. *Residu Pestisida piretroid pada bawang merah di desa srigading kecamatan sanden kabupaten bantul*. Jurnal Universitas Ahmad Dahlan
- Nghiem. L.D, Schafer. A.I, Elimelech M, 2005. *Nanofiltration of hormone mimicking trace organic contaminant*. Sep.Sci.Technol. 40,2633-2649
- Puasa. S.W, 2006. *Micellar-enhanced ultrafiltration for removal reactive dyes*



- from aqueous solution, M.Sc. thesis, Universitas Sains Malaysia, Penang
- Safni, Desmiati, Suryani H. 2009. *Degradasi Senyawa Dikofol dalam Pestisida Kelthane 200EC secara Fotolis dengan Penambahan TiO₂-Anatase*. Jurnal Universitas Andalas Padang
- Sanborn, M.D.; Cole, D.; Abelsohn, A.; Weir, E. 2002. *Identifying and Managing Adverse Environmental Health Effect : 4. Pesticides*. Canadian Medical Association J.166 (11):1431-1436
- Sanches S, Penetra. A, Rodrigues A, Ferreira E, Cardoso V.V, Benoliel M.J, 2012. *Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources*. Journal of Separation and Purification Technology 94,44-53
- Shon, H.K. et al. 2013. *Nanofiltration for Water and Wastewater Treatment – A Mini Review*
- Spiro, T. G., Stigliani, W. M., 2009. *Química ambiental*. Pearson Prentice-Hall.
- Susanti E, Sari D.K, Utami A.M. 2015. *Gambaran histopatologi hati tikus putih (rattus norvegicus) yang diberi insektisida golongan piretroid (sipermetrin)*. Jurnal Universitas Hassanuddin
- Susanto, Heru. 2011. *Teknologi Membran*. Semarang: Badan Penerbit Universitas Diponegoro
- Taufik I. 2011. *Pencemaran Pestisida pada Perairan Perikanan di Sukabumi – Jawa Barat*. Balai Riset Perikanan Budidaya Air Tawar. Media Akuakultur Volume 6 nomor 1
- 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
- US EPA. 1989. *Pesticide Fact Sheet*. Washington, DC
- Wexler.P, 2014. *Encyclopedia of Toxicology*. Elsevier. United states of America
- 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
- Zazaouli, M.A, Susanto, H., Nasser, S. Ulbrich, M., 2009. *Influences of Solution Chemistry and Polymeric Natural Organic Matter on the Removal Aquatic Pharmaceutical Residual by Nanofiltration*. Journal of Water Research 43, 3270-3280
- Zhang. Y, Pagilla. K, 2010. *Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-fenton oxidation*. Journal of Desalination 263, 36-44
- Zhang. Y, Van der Bruggen. B, Chen G.X, Braeken L, Vandecasteele C, 2003. *Removal of pesticide by nanofiltration: effect of the water matrix*. Journal of Separation and Purification Technology 38,163-172
- Zhao. C, Zhang. J, He G, Wang T, Hou D, Luan Z, 2013. *Perfluorooctane sulfonate removal by nanofiltration membrane the role of calcium ions*. Journal of Chemical Engineering Journal 233,224-232