

BAB 1

USULAN GAGASAN

1.1 Deskripsi Umum Masalah

Air minum merupakan salah satu kebutuhan primer bagi manusia dalam menunjang kehidupan sehari-hari. Air minum sendiri dapat diperoleh dari berbagai sumber, salah satunya berasal dari sungai. Sungai yang menjadi sumber air minum dari banyak kota di Jawa Barat adalah Sungai Citarum. Oleh karena itu, kebersihan Sungai Citarum menjadi salah satu hal yang penting dalam berkehidupan. Kendati demikian, Sungai Citarum telah dinobatkan sebagai sungai terkotor pada tahun 2018 oleh World Bank [1]. Dengan dinobatkan sebagai sungai terkotor tersebut tentunya membuktikan bahwa Sungai Citarum telah tercemar oleh berbagai macam polutan. Polutan tersebut dihasilkan dari berbagai macam kegiatan manusia, seperti industri, rumah tangga, dan pertanian di sekitar lingkungan sungai. Salah satu polutan air Sungai Citarum yang menyebabkan banyak dampak negatif pada kesehatan manusia adalah logam berat.

Tabel 1. 1 Sebaran Logam Berat [2]

Logam Berat	Satuan	Baku Mutu	Lokasi Pengambilan Sampel			
			Bendungan Curug	Bendungan Walahar	Resapan Cibeet	Citarum Tanjungpura
Kadmium (Cd)	mg/l	0.01	0.03	<0.027	<0.027	<0.027
Besi (Fe)	mg/l	0.3	0.01	0.01	0.008	0.2
Mangan (Mn)	mg/l	0.1	<0.076	0.1	<0.076	0.1
Chromium Heksavalen	mg/l	0.05	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004

Berdasarkan tabel 1.1, Cd merupakan logam berat yang melebihi konsentrasi baku mutu yang sesuai dengan PP Nomor 22 Tahun 2021 tentang kadar Cd air sungai yang digunakan untuk air minum, yaitu sebesar 0,01 mg/l [3] pada setiap titik ukur sepanjang sungai Citarum. Hal ini disebabkan oleh banyaknya limbah yang dibuang oleh industri kertas, poliester, dan tekstil pada Sungai Citarum di Kabupaten Karawang [2]. Selain itu, pada studi yang sudah dilakukan lainnya, diperoleh bahwa sebaran logam berat Cd di Sungai Citarum sebesar 0,464

mg/l [4]. Oleh karena itu, kandungan Cd yang terdapat pada air Sungai Citarum sudah melebihi standar baku mutu. Sehingga hal itu dapat memengaruhi kesehatan manusia mengingat Sungai Citarum menjadi sumber air minum untuk banyak kota. Jika pada air minum yang dikonsumsi terdapat kadar Cd berlebih, maka akan menyebabkan disfungsi ginjal dan hiperkalsiuria [4]. Lebih lagi, logam berat Cd ditetapkan oleh International Agency for Research on Cancer sebagai zat yang dapat menimbulkan kanker dalam jaringan hidup pada manusia [5].

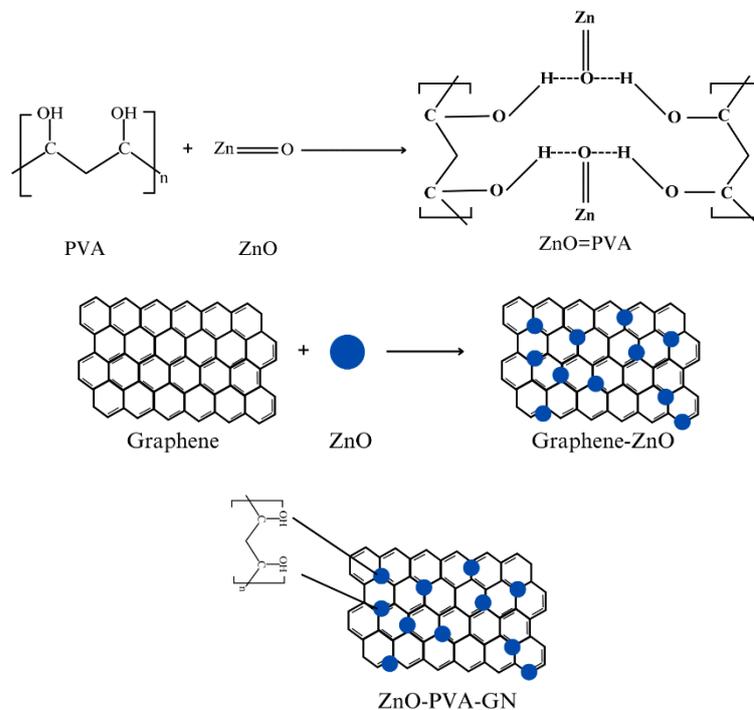
Berdasarkan permasalahan dan analisis dampak yang akan muncul dari permasalahan tersebut maka dibutuhkan kit pendeteksian logam berat kadmium dengan konsentrasi yang rendah dalam satuan ppb pada sampel cairan. Secara garis besar, pendeteksian logam berat Cd dapat bekerja dengan memanfaatkan metode elektrokimia dan optik. Metode elektrokimia membutuhkan potensiostat sebagai komponen utama yang akan memproses hasil reaksi redoks antara elektrolit yang terkandung logam berat dengan aktif material yang terdapat pada *Working Electrode* (WE). Berbeda dengan metode elektrokimia, metode optik dapat menggunakan beberapa teknik, seperti adalah *fluorescent*, *colorimetric*, *raman scattering*, dan sebagainya. Konsep optik memanfaatkan sebuah elemen menerjemahkan variabel kimia menjadi sinyal optik untuk menghasilkan informasi analit. Dengan kata lain, sinyal optik yang terjadi adalah tanda kehadiran logam berat pada sampel yang dideteksi.

Kedua metode pendeteksian logam berat tersebut memiliki kelebihan dan kekurangannya masing-masing. Berdasarkan kemudahan dalam pengoperasiannya, prinsip elektrokimia lebih menguntungkan karena persiapan pendeteksiannya masih tergolong cukup mudah [6], [7]. Dari segi kinerjanya, elektrokimia masih dikatakan lebih unggul karena membutuhkan waktu analisis yang singkat dan biaya operasional yang terjangkau. Akan tetapi, pendeteksian logam berat dengan prinsip elektrokimia memiliki sensitivitas yang rendah dibandingkan dengan prinsip optik. Hal tersebut dapat diatasi dengan memodifikasi salah satu elektroda, yaitu *Working Electrode* (WE) dengan nanokomposit [8]. Nanokomposit merupakan gabungan dari dua atau lebih material yang berskala nano [9]. Oleh karena itu, pemilihan material untuk dijadikan nanokomposit merupakan hal yang fundamental dalam pemodifikasian WE guna meningkatkan sensitivitas pendeteksian logam berat menggunakan prinsip elektrokimia.

Tentunya tidak semua material berskala nano memiliki kinerja yang baik dalam pendeteksian logam berat pada sampel cairan. Terdapat beberapa jenis nanomaterial yang cocok digunakan dalam pendeteksian logam berat, yaitu material logam, oksida logam, karbon, dan polimer [10]. Kinerja yang baik dari sebuah nanomaterial dan/atau nanokomposit dalam mendeteksi logam berat dapat ditinjau dari nilai *limit of detection* (LOD). Nilai LOD tersebut akan berkesinambungan dengan sensitivitas dalam pendeteksiannya. Dengan kata lain, semakin

kecil nilai LOD pada sebuah nanomaterial dapat dikatakan bahwa semakin baik juga sensitivitas dalam pendeteksiannya. Berdasarkan penelitian yang pernah dilakukan, didapatkan bahwa ZnO merupakan nanomaterial yang memiliki LOD rendah, yaitu sebesar 0,46 nM/l [11]. Lebih lagi, penelitian lainnya menyebutkan LOD dengan material ZnO sebesar 1,8 nM/l [12]. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa nanomaterial ZnO merupakan material yang menjanjikan dalam pendeteksian logam berat Cd.

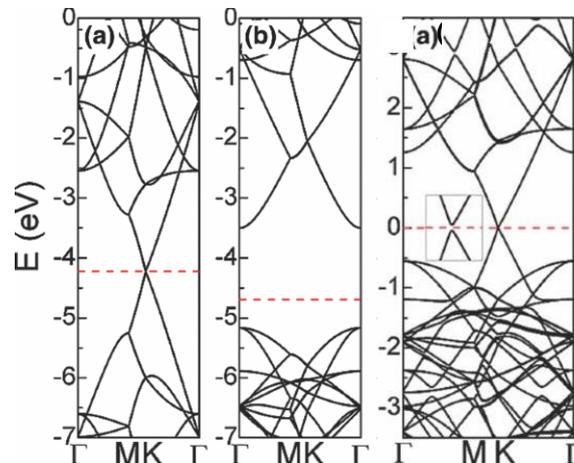
Penambahan PVA pada ZnO agar terbentuknya nanokomposit yang memiliki permukaan fleksibel sehingga dapat digunakan sebagai pendeteksian logam berat dengan prinsip elektrokimia [13], [14]. PVA merupakan polimer berbentuk semikristal yang mudah larut dalam air dan terdiri dari kapasitas penyimpanan muatan, dan sifat-sifat yang luar biasa [15]. Lebih lagi, PVA memiliki stabilitas kimia yang tinggi, dapat terurai dengan alami dan tidak beracun, serta stabil terhadap elektrik [16]. Penambahan *graphene* sebagai doping pada nanokomposit ZnO/PVA agar meningkatkan konduktivitas serta mempercepat reaksi redoks untuk transfer elektron [17]. Berikut merupakan struktur kimia yang memungkinkan untuk nanokomposit ZnO-PVA doping *graphene*, dimana ZnO akan menempel pada *graphene* dan PVA menjadi pelapisnya sehingga memiliki permukaan yang fleksibel.



Gambar 1. 1 Struktur kimia ZnO-PVA-GN [18]

Selain itu juga, sifat unik *graphene* dapat memberikan sifat elektrokimia dan mekanik yang luar biasa serta memiliki energi *band gap* sebesar 0 eV sehingga dapat membantu meningkatkan kinerja kit pendeteksi logam berat Cd [19]. Berdasarkan gambar 1.2 dapat

dikatakan bahwa penambahan *graphene* dapat memperkecil *band gap* pada ZnO sehingga elektron dapat lebih mudah berpindah. Ketika elektron dapat lebih mudah berpindah akan menyebabkan respons arus semakin meningkat. Oleh karena itu, penambahan *graphene* sebagai doping secara tidak langsung dapat meningkatkan sensitivitas dalam pendeteksian logam berat Cd menggunakan elektrokimia.



Gambar 1. 2 Struktur Pita Elektronik (a) *Graphene* (b) *ZnO* (c) *ZnO-graphene* [20]

1.2 Analisis Masalah

Adapun analisis umum dari permasalahan serta solusi untuk mengatasi permasalahan yang ada. Analisis umum yang dibahas mulai dari aspek ekonomi, aspek keberlanjutan, serta aspek kesehatan dan lingkungan.

1.2.1 Aspek Ekonomi

Salah satu pencemaran lingkungan yang sering terjadi di lingkungan masyarakat saat ini, yaitu pencemaran pada sungai. Pencemaran tersebut dapat disebabkan dari banyak faktor, salah satunya oleh logam berat. Logam berat akan berdampak cukup signifikan untuk perekonomian karena dapat mengganggu keberadaan kehidupan makhluk hidup yang berada di air seperti ikan, tumbuhan, dan makhluk hidup lainnya. Hal tersebut akan menyebabkan masyarakat khususnya yang bermata pencaharian sebagai nelayan, petani, pengusaha budidaya, dan yang bersinggungan dengan makhluk hidup di air akan mengalami kerugian.

Logam berat tergolong sulit untuk dideteksi atau dilihat langsung oleh manusia sehingga dibutuhkan alat atau perangkat yang bisa mendeteksi logam berat tersebut. Akan tetapi, alat atau perangkat untuk pendeteksian logam berat yang praktis dapat dikatakan masih jarang ditemukan. Ada beberapa alat atau perangkat untuk mendeteksi keberadaan logam berat, tetapi harga yang ditawarkan untuk mempunyai alat tersebut tergolong sangat tinggi, yaitu sekitar

Rp116.451.000,00. Dengan harga yang relatif tinggi tersebut masyarakat akan mengalami kesulitan untuk memiliki serta menggunakannya dalam kehidupan sehari-hari.

1.2.2 Aspek Keberlanjutan (*Sustainability*)

Berdasarkan keberlanjutan dari masalah yang diangkat, pentingnya menangani kualitas air dan ekosistem perairan telah menjadi fokus dalam SDGs (Sustainable Development Goals) pada tujuan ke-6 yang membahas tentang *Clean Water and Sanitation* dan ke-14 tentang *Life Below Water*. Lebih lagi, air menjadi kebutuhan terpenting bagi makhluk hidup karena dapat mendukung eksistensi berbagai kebutuhan dalam berkehidupan. Tak hanya memberikan manfaat pada kesehatan manusia, kualitas air yang baik juga memainkan peranan penting dalam keberlanjutan lingkungan, memelihara keanekaragaman hayati, dan ekosistem air. Dengan menyadari hal tersebut, tentunya kualitas air merupakan hal yang penting untuk diperhatikan. Kendati demikian, air sungai yang sudah tidak memenuhi standar baku mutu merupakan tanda bahwa permasalahan dalam ketersediaan air bersih masih belum sepenuhnya terselesaikan. Oleh karena itu, dengan adanya pemantauan kualitas air dapat menjawab permasalahan yang ada dan dua tujuan dari SDGs.

1.2.3 Aspek Kesehatan dan Lingkungan

Lingkungan dapat digolongkan sebagai lingkungan yang nyaman, artinya lingkungan yang bebas dari berbagai jenis pencemaran. Logam berat merupakan salah satu bahan pencemar yang dapat mencemari lingkungan hidup organisme, baik manusia maupun flora dan fauna. Salah satu jenis logam berat yang mencemari lingkungan saat ini adalah Cd. Logam berat Cd sendiri banyak ditemukan atau digunakan dalam operasional industri, seperti pembuatan baterai. Dampak yang dapat ditimbulkan oleh Cd terhadap lingkungan adalah tercemarnya tanaman yang tumbuh di sekitar kegiatan yang berhubungan dengan Cd. Tumbuhan akan mencari sumber makanan di dalam tanah, dimana tanah tersebut mungkin terkontaminasi logam berat dan kemudian diserap oleh tanaman. Lebih lagi, jika tanaman yang mengandung logam berat tersebut dikonsumsi oleh manusia atau hewan maka akan menimbulkan penyakit dan kerusakan pada organ tubuh lainnya. Selanjutnya kerusakan organ akibat paparan logam berat Cd pada tubuh manusia meliputi hati, ginjal, paru-paru, tulang, plasenta, otak, dan sistem saraf pusat.

1.3 Analisis Solusi yang Ada

Salah satu solusi dari permasalahan yang dibahas pada sub bab 1.1 adalah menghadirkan alat pendeteksian logam berat Cd pada sampel air. Alat pendeteksian tersebut tentunya memanfaatkan berbagai konsep ataupun metode yang sudah ada, di antaranya ialah dengan memanfaatkan metode elektrokimia dan optik. Secara garis besar, prinsip kerja alat pendeteksi logam berat dengan metode elektrokimia adalah memanfaatkan potensiometer untuk menghasilkan sinyal keluaran dan beda potensial yang menjadi tanda kehadiran ion logam berat di elektroda kerja. Dengan kata lain, elektrokimia melibatkan metode analitik yang mengubah konsentrasi logam berat yang diletakkan pada elektroda kerja menjadi intensitas sinyal elektrik. Terdapat teknik yang diterapkan pada deteksi elektrokimia, antara lain voltametri, impedansi, potensiometri, konduksi, dan kapasitansi. Berbeda dengan elektrokimia, alat pendeteksian logam berat dengan optik mengandalkan perubahan sinyal optik yang disebabkan oleh interaksi antara reseptor dengan ion logam berat untuk menghasilkan informasi tentang konsentrasi dari logam berat yang dideteksi. Sedangkan untuk metode optik, teknik yang dapat digunakan adalah *fluorescent*, *colorimetric*, *raman scattering*, *surface plasmon resonance* (SPR), dan *localized surface plasmon* (LSPR) [6].

Tentunya kedua metode untuk mendeteksi logam berat tersebut memiliki kelebihan dan kekurangannya masing-masing. Alat pendeteksian logam berat dengan prinsip elektrokimia memiliki keuntungan waktu analisis yang singkat, biaya operasional yang terjangkau, dan persiapan pendeteksiannya masih tergolong mudah [6], [7]. Akan tetapi, elektrokimia memiliki sensitivitas pendeteksian lebih rendah dan batas deteksi atau *limit of detection* (LOD) yang lebih tinggi dibandingkan dengan optik [6]. Dalam meningkatkan kinerja elektrokimia untuk mendeteksi logam berat dibutuhkan pemodifikasian dengan menambahkan nanokomposit pada bagian elektroda kerja yang akan ditetaskan oleh logam berat [17]. Oleh karena itu, dengan memodifikasi elektroda kerja pada metode elektrokimia sudah mendapatkan banyak keuntungan dibandingkan dengan metode optik untuk pendeteksian logam berat.

Berdasarkan latar belakang masalah, analisis masalah, dan analisis solusi yang telah ada, dapat disimpulkan bahwa alat pendeteksian logam berat kadmium (Cd) dengan menggunakan metode elektrokimia memberikan keuntungan yang lebih baik, mulai dari segi kinerja hingga pengoperasiannya. Selain itu juga, pendeteksian logam berat dengan metode elektrokimia memiliki kemudahan dalam persiapan pendeteksiannya sehingga dapat digunakan oleh berbagai macam *stakeholder*, terlebih untuk para peneliti. Oleh karena itu, solusi sistem yang diusulkan untuk mengatasi masalah yang telah dijelaskan adalah dengan menggunakan alat pendeteksian logam berat kadmium (Cd) metode elektrokimia.

1.4 Kesimpulan

Air minum merupakan sumber daya yang penting bagi manusia yang berasal dari berbagai sumber, salah satunya yaitu Sungai Citarum di Jawa Barat. Sungai dianggap sebagai bagian penting dalam kehidupan manusia dan keberadaan polutan yang menjadi bahan pencemar menimbulkan permasalahan serius. Salah satu pencemar yang termasuk dalam kategori cukup banyak di Sungai Citarum adalah kadmium (Cd) dengan kadar 0,03 mg/l. Lebih lagi, pada penelitian yang lainnya menyebutkan kadar logam berat Cd pada Sungai Citarum sebesar 0,464 mg/l. Akan tetapi, standar baku mutu yang ditetapkan oleh pemerintah untuk konsentrasi Cd di sungai adalah sebesar 0,01 mg/l sehingga dengan konsentrasi Cd yang ada dapat menimbulkan dampak negatif terhadap kesehatan manusia. Salah satu solusi permasalahan ini adalah dengan menggunakan metode elektrokimia dan optik untuk mendeteksi Cd dengan konsentrasi rendah dalam satuan ppb yang terkandung pada air.

Metode elektrokimia menggunakan potensistat untuk mengukur konsentrasi dan energi potensial ion Cd dalam elektrolit, sedangkan untuk metode optik menggunakan resonator untuk memastikan konsentrasi. Kedua metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing, elektrokimia memiliki waktu analisis yang lebih singkat, biaya pengoperasian yang lebih rendah, tapi memiliki batas deteksi yang tinggi. Metode optik memiliki sensitivitas dan selektivitas yang tinggi sehingga batas deteksi yang dihasilkan lebih rendah dibanding elektrokimia. Walaupun demikian, guna meningkatkan kinerja dari metode elektrokimia dibutuhkan adanya pemodifikasian dengan menambahkan nanokomposit pada elektroda kerja. Dengan begitu metode elektrokimia akan lebih unggul jika dibandingkan dengan metode optik. Dengan kata lain, pemodifikasian elektroda kerja pada metode elektrokimia dilakukan agar menurunkan batas deteksinya sehingga sensitivitas dalam pendeteksiannya dapat meningkat.

Oleh karena itu, pemilihan material untuk memodifikasi elektroda kerja pada konsep elektrokimia merupakan hal yang fundamental. Nanokomposit dan oksida logam merupakan diantara material yang dapat digunakan dalam memodifikasi elektroda kerja untuk pendeteksian logam berat Cd. Nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* merupakan nanokomposit yang dapat digunakan untuk memodifikasi elektroda kerja. Hal tersebut dipertimbangkan karena pada penelitian yang sudah dilakukan didapatkan bahwa ZnO memiliki kinerja yang baik dalam mendeteksi logam berat Cd. Penambahan PVA pada ZnO agar menjadi nanokomposit yang memiliki permukaan fleksibel sehingga cocok digunakan untuk memodifikasi elektroda kerja dalam pendeteksian logam berat Cd. Dalam meningkatkan transfer elektron, dilakukannya doping *graphene* pada nanokomposit ZnO/PVA. Hal tersebut didasarkan oleh *graphene* memiliki konduktivitas listrik yang baik.