

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu parameter penting untuk menentukan kualitas atau mutu air yaitu kandungan logam berat. Logam berat adalah berbagai jenis logam yang memiliki massa jenis lebih dari 5 g/cm^3 (Kumar *et al.*, 2015). Kandungan logam berat yang melebihi batas ambang dalam air sering dikaitkan dengan adanya pencemaran karena keberadaannya yang membahayakan. Logam berat bersifat racun yang dapat berdampak negatif bagi lingkungan hidup sehingga diperlukan perlindungan dan pengelolaan. Menurut Undang-Undang Nomor 32 Tahun 2009, perlindungan dan pengelolaan lingkungan hidup adalah upaya sistematis dan terpadu yang dilakukan untuk melestarikan fungsi lingkungan hidup dan mencegah terjadinya pencemaran dan/atau kerusakan lingkungan hidup yang meliputi perencanaan, pemanfaatan, pengendalian, pemeliharaan, pengawasan, dan penegakan hukum. Selain berdampak terhadap lingkungan, logam berat juga dapat menimbulkan dampak buruk bagi kesehatan. Logam berat yang masuk ke dalam tubuh manusia dalam kadar tertentu dapat memicu munculnya berbagai gangguan kesehatan seperti gangguan ginjal akut, gangguan syaraf otak pada anak-anak, dan dapat menyebabkan kematian (Cahyono and Ariani, 2014).

Logam berat dapat dibagi menjadi 2 jenis, yaitu logam berat esensial dan logam berat non-esensial. Logam berat esensial adalah logam berat yang keberadaannya diperlukan oleh sejumlah makhluk hidup, tetapi akan menyebabkan efek toksik jika jumlahnya berlebihan. Contoh dari logam ini adalah Fe, Zn, Cu, dan Co. Logam berat non-esensial adalah logam beracun jika dikonsumsi oleh makhluk hidup dan menimbulkan kerugian bagi kesehatan manusia seperti Pb, Sn, Hg, dan Cd (Badan POM RI, 2010). Kontaminasi logam berat biasanya bersumber dari berbagai aktivitas antropogenik manusia, mulai dari industri, sisa pertanian, dan medis.

Air minum merupakan kebutuhan pokok setiap manusia yang perlu dikelola dan dilindungi. Menurut Undang-Undang Nomor 32 Tahun 2009,

perlindungan dan pengelolaan lingkungan hidup bertujuan menjamin keselamatan, kesehatan, dan kehidupan manusia. Salah satu upaya perlindungan dan pengelolaan tersebut yaitu dengan melakukan pencegahan kontaminasi air minum dari kandungan logam berat yang melebihi ambang. Batas maksimum kadar logam berat yang ditenggang pada air minum yaitu arsen 0,01 mg/L, kadmium 0,003 mg/L, aluminium 0,2 mg/l, tembaga 2 mg/L, besi 0,3 mg/L, timbal 0,01 mg/L, mangan 0,4 mg/L dan seng 3 mg/L (Permenkes RI, 2010). Air minum yang dihasilkan dari sistem penyediaan air minum (SPAM) yang dikonsumsi oleh masyarakat umum harus memenuhi syarat kualitas berdasarkan peraturan menteri kesehatan. Air minum yang tidak memenuhi syarat kualitas dilarang didistribusikan kepada masyarakat (PP RI, 2005). Pencegahan kontaminasi logam berat pada air minum perlu dilakukan karena berkaitan secara langsung dengan kesehatan tubuh konsumen/manusia. Oleh karena itu, tindakan pertama yang dilakukan untuk mengetahui tingkat kelayakan/kualitas air minum adalah mendeteksi kandungan logam berat. Deteksi logam berat menjadi informasi penting sebagai bentuk kendali dan jaminan mutu produk air minum.

Deteksi logam berat pada air minum telah dilakukan dengan berbagai macam teknik, seperti elektrokimia (Bansod *et al.*, 2017), spektroskopi serapan atom (Adu *et al.*, 2020), resonansi plasmon permukaan (Zhang *et al.*, 2019), kapiler elektroforesis (Song *et al.*, 2020), dan spektrometri massa plasma (Manousi *et al.*, 2020). Keunggulan analisis dengan teknik ini adalah memungkinkan untuk deteksi multielemen logam berat. Namun beberapa teknik tersebut membutuhkan instrumen yang besar, preparasi rumit, membutuhkan waktu lama, dan biaya yang mahal (Kukkar *et al.*, 2018). Selain itu teknik tersebut memerlukan keterampilan khusus untuk dapat mengoperasikannya.

Perkembangan teknik pendeteksian logam berat saat ini mengalami pergeseran paradigma dari sistem yang kompleks menuju sebuah sistem yang lebih sederhana. Teknik sederhana yang sedang dikembangkan oleh para peneliti saat ini yaitu dengan memanfaatkan sifat optik material fluoresensi (Long *et al.*, 2021). Prinsip fluoresensi banyak diusulkan karena pengamatan dapat dilakukan

dengan mata secara langsung, pembacaan cepat dan biaya rendah, sehingga deteksi optik berdasarkan sifat fluoresensi dapat mendorong analisis yang lebih cepat dan sederhana (Lewa *et al.*, 2019). Salah satu material fluoresensi ramah lingkungan yang dapat dikembangkan menjadi detektor logam berat yaitu karbon dots (Cdots).

Cdots merupakan material karbon yang memiliki ukuran partikel kurang dari 10 nm. Cdots memiliki sifat toksik yang rendah, biokompatibilitas tinggi, terlarut dalam air, stabilitas optik, dan luminesensi yang tinggi (Yoo *et al.*, 2019). Beberapa penelitian telah menunjukkan bahwa Cdots sensitif terhadap beberapa ion logam berat diantaranya Ag^+ (Luo *et al.*, 2018), Hg^{2+} (Li, Yu and You, 2015), Cr^{6+} (Pacquiao *et al.*, 2018), Pb^{2+} (Bansod *et al.*, 2017), Cu^{2+} (Hao *et al.*, 2017). Teknik pendeteksian yang dikembangkan dengan menggunakan material Cdots menerapkan dua prinsip yaitu mekanisme *turn off* dan *turn on detection*. Perbedaannya ditandai dengan reaksi yang muncul setelah proses pemberian ion logam berat. Apabila intensitas pendaran meredup (padam) maka disebut mekanisme *turn off detection*, sebaliknya jika intensitas pendaran meningkat maka disebut mekanisme *turn on detection* (Shahbazi and Zare-Dorabei, 2019).

Tantangan yang dihadapi dalam penggunaan Cdots sebagai detektor logam berat adalah kemampuan deteksi (*limit of detection*) yang masih berada di atas batas ambang kadar logam berat pada air minum, sehingga belum memenuhi kelayakan sebagai detektor untuk menghasilkan mutu air minum yang bersesuaian dengan regulasi pemerintah. Ketidakmampuan Cdots dalam mendeteksi logam berat di bawah batas ambang disebabkan karena *quantum yield* (QY) yang rendah, sehingga fluoresensi yang dihasilkan juga rendah (Murugan *et al.*, 2019). Hal ini disinyalir mayoritas Cdots disintesis dalam *one factor at a time* (OFAT), dimana sintesis hanya memperhitungkan satu faktor pengaruh saja.

Cdots dapat disintesis menggunakan metode *top down* maupun *bottom up*. Pada metode *top down* Cdots disintesis dari material karbon yang besar (bulk), sedangkan pada metode *bottom up* Cdots disintesis dari molekul-molekul yang lebih kecil. Metode *top down* dapat dilakukan melalui *arc-discharge*, *laser*

ablation, plasma, dan oksidasi kimia. Sedangkan metode *bottom up* dapat dilakukan dengan *microwave irradiation*, pirolisis, dan hidrotermal. Metode sintesis sangat mempengaruhi kualitas pendaran yang dihasilkan Cdots, sehingga diperlukan pemilihan metode yang paling tepat.

Diantara berbagai metode tersebut, metode dengan bantuan gelombang mikro menyediakan proses sintesis Cdots dengan cara yang cepat, mudah dan lebih efisien (Zhu *et al.*, 2009). Metode ini bekerja dengan menggetarkan (vibrasi) rantai karbon sehingga mengalami penyusunan ulang (Rahmayanti, Aji and Sulhadi, 2015). Prosesnya yang sederhana, efisien dan cepat (Gu *et al.*, 2016a) serta ramah lingkungan (Wang and Hu, 2014a) membuat metode ini cukup banyak digunakan oleh peneliti. Metode *Microwave irradiation* menghasilkan proses pemanasan yang lebih uniform sehingga menghasilkan reaksi yang lebih singkat, serta dapat meningkatkan kualitas produk dan tingkat kemurnian (L. L. Li *et al.*, 2012).

Saat ini formulasi sintesis menggunakan metode *microwave irradiation* sedang gencar dilakukan oleh para peneliti. Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesis Cdots berbahan dasar asam sitrat dengan *design of experiment* multifaktor, yaitu daya reaktor, waktu sintesis, dan massa urea. Daya dan waktu sintesis berkaitan dengan energi dalam produksi Cdots yang mempengaruhi kualitas pendaran sedangkan urea digunakan sebagai agen pasivasi yang dapat meningkatkan kestabilan pendaran Cdots. Optimasi dari multifaktor dilakukan dengan tujuan mendapatkan formulasi variabel dan *quantum yield* yang maksimum. Penentuan kondisi maksimum dalam sintesis Cdots dilakukan dengan menggunakan metode *Response Surface Methodology (RSM) Central Composite Design (CCD)*.

Formulasi terbaik yang dihasilkan RSM didasarkan pada QY Cdots yang paling tinggi. Apabila Cdots memiliki QY yang tinggi, maka intensitas pendaran semakin tinggi, sehingga perubahan fluoresensi yang terjadi akibat keberadaan logam berat lebih mudah teramati. Kemampuan Cdots dalam mendeteksi logam berat pada air minum diujikan pada berbagai jenis logam berat dan berbagai

konsentrasi untuk mengetahui tingkat selektivitas dan sensitifitasnya. Pada penelitian ini diharapkan Cdots yang disintesis memiliki kemampuan deteksi logam berat yang berada di bawah batas ambang, sehingga dapat menjadi kandidat detektor yang menghasilkan kualitas air minum sesuai dengan regulasi pemerintah. Cdots diimplementasikan secara langsung terhadap sampel air dari PDAM Tirta Moedal Kota Semarang. Tahapan ini merupakan tahapan akhir dari penelitian yang akan dilakukan sehingga dapat diketahui keefektifan dalam deteksi logam berat menggunakan sampel riil dari PDAM.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh dan formula optimasi proses sintesis Cdots pada variasi daya reaktor *microwave*, waktu sintesis, dan massa urea?
2. Bagaimana karakteristik optis dari material fluoresensi Cdots yang dihasilkan?
3. Bagaimana selektivitas dan sensitivitas Cdots dalam mendeteksi ion logam berat?
4. Bagaimana implementasi teknik fluoresensi menggunakan Cdots sebagai detektor logam berat pada air minum?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah tersebut, tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Menentukan pengaruh dan formulasi optimasi dari proses sintesis pada variasi daya reaktor *microwave*, waktu sintesis, dan massa urea.
2. Menganalisis karakteristik optis dari material fluoresensi Cdots yang dihasilkan.
3. Menganalisis selektivitas dan sensitivitas Cdots dalam mendeteksi ion logam berat.

4. Menganalisis implementasi teknik fluoresensi menggunakan Cdots sebagai detektor logam berat pada air minum.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan mampu memberi manfaat kepada berbagai pihak, yaitu :

1. Bagi ilmu pengetahuan

Penelitian ini berfokus pada upaya mendeteksi keberadaan ion logam berat dengan memanfaatkan material karbon dots. Pendeteksian yang terjadi diharapkan mampu memberikan informasi awal keberadaan logam berat sebelum dilakukan tindakan berikutnya. Dengan demikian, penelitian ini diharapkan mampu menjadi sumber informasi bagi para peneliti maupun aktivis lingkungan yang ingin melakukan penelitian sejenis di masa depan. Selain itu, penelitian ini menjadi informasi awal untuk menciptakan rencang bangun teknologi sensor berupa alat pendeteksi logam berat yang lebih sederhana, efektif, dan ekonomis.

2. Bagi PDAM

Penelitian ini dapat menjadi rujukan dalam kendali mutu/kualitas produk akhir air minum yang dihasilkan. Kadar ion logam berat dalam air PDAM harus bersesuaian dengan batas ambang yang diizinkan, oleh karena itu penelitian ini dapat membantu operator PDAM untuk memastikan bahwa output akhir berupa air minum yang benar-benar telah bersesuaian dengan regulasi sehingga tidak berdampak negatif pada kesehatan konsumen.

3. Bagi Pemerintah

Penelitian ini dapat dijadikan sebagai bahan pertimbangan dalam perencanaan pengendalian logam berat sehingga tidak mencemari lingkungan. Pengendalian tersebut dapat dilakukan dengan mendeteksi dari sumber logam berat, seperti industri. Instansi pemerintah yang dimaksud adalah Kementerian Perindustrian, Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan, serta Dinas Provinsi maupun Dinas Kabupaten terkait.

4. Bagi masyarakat

Penelitian ini diharapkan dapat memberi informasi mengenai bahaya logam berat bagi lingkungan dan upaya pendeteksiannya, khususnya terhadap air kelas satu. Diharapkan masyarakat dapat berperan aktif dalam turut serta menjaga lingkungan serta melaporkan kepada instansi terkait apabila terdapat tanda-tanda penurunan mutu pada air.

1.5 Penelitian Terdahulu dan Keaslian Penelitian

Penelitian tentang logam berat telah banyak dilakukan di seluruh dunia. Topik penelitiannya pun sangat luas meliputi kajian manajemen pengelolaan, kajian dampak sosial, kajian ekologis, distribusi pencemaran, pendeteksian, hingga remediasi logam berat. Topik yang berbeda menyebabkan pendekatan, fokus pembahasan, dan metode penelitian yang digunakan pun berbeda. Penelitian yang telah dilakukan dan menjadi dasar dalam penelitian ini tersaji dalam Tabel 1.

Beberapa penelitian yang hampir sama telah dilakukan, namun terdapat perbedaan tujuan, variabel, dan metode analisis yang digunakan. Penelitian tentang pembuatan material Cdots dengan pencarian formulasi optimum pengaruh daya reaktor *microwave*, waktu sintesis, dan penambahan massa urea secara integratif untuk menciptakan Cdots berintensitas fluoresensi tinggi masih jarang dilakukan. Pencarian formulasi Cdots dengan pendaran berintensitas tinggi sangat penting dilakukan untuk meningkatkan sensitivitas terhadap konsentrasi polutan ion logam berat yang dapat dideteksi. Apabila Cdots memiliki kemampuan deteksi di bawah ambang batas logam berat pada air minum, maka Cdots dapat diaplikasikan secara langsung sebagai detektor yang menjamin kualitas sesuai standar kesehatan dan peraturan pemerintah.

Beberapa penelitian Cdots untuk mendeteksi keberadaan ion logam berat telah dilaporkan. Pada penelitian ini, sampel air yang digunakan yaitu spesifik menggunakan air minum dari PDAM. Urgensi pendeteksian ion logam berat pada air minum yaitu faktor kesehatan konsumen. Oleh karena itu, penting untuk

mengembangkan suatu material yang mampu mendeteksi keberadaan ion logam berat tersebut secara sederhana, cepat, dan ekonomis.

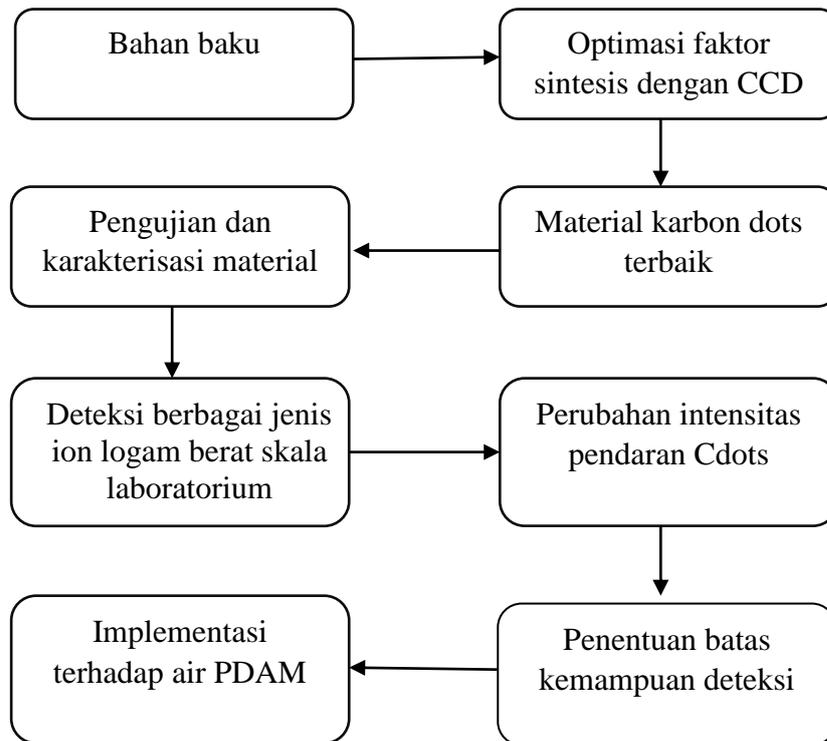
Tabel 1 Hasil penelitian terdahulu

No	Penulis, tahun	Judul Penelitian	Ringkasan
1	de Medeiros, T. V., Manioudakis, J., Noun, F., Macairan, J. R., Victoria, F., & Naccache, R. (2019).	<i>Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications</i>	Penelitian ini melaporkan bahwa karbon dots yang disintesis dengan bantuan gelombang mikro menawarkan beberapa keuntungan jika dibandingkan dengan pendekatan <i>bottom-up</i> lainnya. Waktu sintesis dengan gelombang mikro berkurang cukup signifikan, yaitu hanya berkisar menit apabila dibandingkan dengan pendekatan metode solvotermal atau hidrotermal yang mencapai 2-24 jam dan <i>arc-discharge</i> yang mencapai 48 jam.
2	Sutanto, H., Alkian, I., Romanda, N., Lewa, I. W. L., Marhaendrajaya, I., Triadyaksa, P. (2020)	<i>High green emission carbon dots and its optical properties: Microwave power effect</i>	Penelitian ini melaporkan bahwa terdapat pengaruh daya <i>microwave</i> terhadap sifat optik carbon dots. Perubahan daya <i>microwave</i> mengakibatkan adanya perubahan absorbansi, nilai celah pita energi dan intensitas fluoresensi yang dihasilkan Cdots.
3	Manioudakis, J., Victoria, F., Thompson, C. A., Brown, L., Movsum, M., Lucifero, R., & Naccache, R. (2019).	<i>Effects of nitrogen-doping on the photophysical properties of carbon dots</i>	Penelitian ini melaporkan kemampuan produksi fluoresensi dapat ditingkatkan dengan penambahan agen pasivasi. Pada penelitian ini intensitas fluoresensi meningkat dari 1% menjadi 60% untuk Cdots berpasivasi menggunakan <i>ammonium hydroxide</i> (NH ₄ OH), <i>ethylene-diamine</i> , dan <i>diethylenetriamine</i> . Pasivasi juga penting dalam fotostabilitas.

4	Xu, Z., Wang, C., Jiang, K., Lin, H., Huang, Y., & Zhang, C. (2015).	<i>Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Amphibious Yellow Fluorescent Carbon Dots as a Colorimetric Nanosensor for Cr(VI).</i>	Penelitian ini melaporkan Cdots memiliki tingkat kelarutan yang sangat baik dalam air maupun dalam pelarut organik. Pada penelitian ini juga telah dibuat kertas uji Cr (VI) untuk penginderaan visual menggunakan Cdots.
5	Francisco Yarur, Jun-Ray Macairan, and Rafik Naccache (2019)	<i>Ratiometric detection of heavy metal ions using fluorescent carbon dots</i>	Penelitian ini melaporkan bahwa fluoresensi Cdots dapat digunakan sebagai indikator kandungan ion logam berat pada air. Pada penelitian ini Cdots dapat mendeteksi berbagai macam logam berat seperti Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} dan Pb^{2+} dengan batas deteksi 96,8, 61,7, 39,5, 37,1 nM.
6	Xue Liu, Tianze Li, Yu Hou, Qiuhua Wu, Jie Yi and Guolin Zhang 2019	<i>Microwave synthesis of carbon dots with multi-response using denatured proteins as carbon source</i>	Penelitian ini menghasilkan Cdots yang disintesis dari berbagai sumber protein dengan bantuan gelombang mikro 700 W selama 5 menit dan menghasilkan pendaran Cdots berwarna biru. Pendaran Cdots teramati menurun seiring dengan peningkatan suhu medium dan peningkatan konsentrasi Ag.
7	Lewa, I. W. L., Sutanto, H., Subagio, A., Marhaendrajaya, I., & Sugito, H. (2019)	<i>Bright green fluorescence of microwave irradiation-synthesized Cdots as sensitive probe of iron (III)</i>	Penelitian ini melaporkan bahwa Cdots dapat disintesis dari bahan baku asam sitrat dengan dengan proses <i>microwave</i> 450 W selama 30 menit. Cdots menghasilkan pendaran berwarna hijau dan sensitif terhadap ion Fe^{3+} ditandai dengan penurunan intensitas pendaran yang dihasilkan.

1.6 Kerangka Pemikiran Penelitian

Kerangka pemikiran penelitian ini ditunjukkan diagram alir penelitian yang ditunjukkan gambar 1.



Gambar 1 Diagram Alir Penelitian

Batasan dalam penelitian ini adalah 1) sumber ion logam yang digunakan dibuat dari serbuk logam berat berbasis nitrat; 2) Air minum yang dapat menjadi sampel dalam deteksi pada penelitian ini harus memenuhi persyaratan fisika yaitu warna (kurang dari 15 TCU) dan kekeruhan (kurang dari 5 NTU); 3) Air tanpa kandungan ion logam berat yang digunakan sebagai kontrol adalah akuades.

1.7 Hipotesis

Hipotesis adalah jawaban sementara dari suatu masalah yang sedang diteliti dan perlu diuji kebenarannya dengan data yang lebih menunjang. Berikut perumusan hipotesis pada penelitian ini:

H₀:

- Tidak terdapat pengaruh dan formulasi optimasi sintesis Cdots dengan variabel daya reaktor *microwave*, waktu sintesis dan massa urea
- Material hasil sintesis tidak memenuhi karakteristik Cdots
- Cdots tidak memiliki selektivitas dan sensitivitas terhadap ion logam berat
- Cdots tidak memenuhi kelayakan sebagai detektor logam berat pada air minum

H₁:

- Terdapat pengaruh dan formulasi optimasi sintesis Cdots dengan variabel daya reaktor *microwave*, waktu sintesis dan massa urea
- Material hasil sintesis memenuhi karakteristik Cdots
- Cdots memiliki selektivitas dan sensitivitas terhadap ion logam berat
- Cdots memenuhi kelayakan sebagai detektor logam berat pada air minum