

## Biosorpsi Cr(VI) dengan Menggunakan *Biofilm Streamer* Biosorption Cr(VI) using *Biofilm Streamer*

Andi Kurniawan<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Pusat Studi Pesisir dan Kelautan, Universitas Brawijaya

<sup>2</sup>Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Brawijaya

\*Corresponding author, e-mail: andi\_k@ub.ac.id

Submitted 08 August 2018 Revised 23 January 2019 Accepted 01 June 2019

**Abstrak** Pencemaran air merupakan salah satu masalah lingkungan utama pada saat ini. Salah satu bahan pencemar yang menjadi masalah serius di ekosistem perairan adalah logam berat yaitu Cr(VI) yang bersifat racun terhadap makhluk hidup. Oleh karena itu, dibutuhkan teknologi untuk mengatasi permasalahan tersebut. Salah satu alternatif teknologi yang murah dan ramah lingkungan adalah biosorpsi. Studi ini menganalisis biosorpsi Cr(VI) dengan menggunakan *biofilm streamer*. Biofilm adalah habitat dominan mikroba yang hidup di alam termasuk ekosistem perairan. Biofilm yang digunakan dalam penelitian ini adalah biofilm yang diperoleh dari ekosistem sungai yang sering disebut sebagai *biofilm streamer*. Hasil penelitian menunjukkan biofilm memiliki kemampuan mengadsorpsi logam berat Cr(VI). Pola adsorpsi Cr(VI) oleh biofilm streamer identik dengan pola *Adsorpsi Isoterm Langmuir*. Kemampuan adsorpsi maksimum ( $N_{max}$ ) *biofilm streamer* terhadap Cr(VI) adalah 8,33 mg/g dengan nilai konstanta adsorpsi ekuilibrium (b) sebesar 0,02 L/mg. Hasil penelitian ini menunjukkan *biofilm streamer* adalah alternatif biosorbent yang potensial dalam biosorpsi bahan pencemar air seperti Cr(VI).

**Kata kunci** Biosorpsi; Cr(VI); logam berat; biofilm; *biofilm streamer*; pencemaran air

**Abstract** Water contamination is one of the main environmental problem presently. One of the contaminants that become serious problem in aquatic ecosystems is Cr(VI) which is toxic for living organisms. Therefore, technology to solve this problem is urgent. Biosorption is one of the alternative technologies that inexpensive and environmentally friendly. The present study analyzed the biosorption of Cr(VI) using streamer biofilm. Biofilm is a predominant habitat for most microbes in aquatic ecosystems. The sample of biofilms used in this study was streamer biofilm collected from the river. The results show that the streamer biofilm had ability to adsorb Cr(VI). The adsorption of Cr(VI) are fitted well to the Langmuir adsorption isotherm model. The maximum adsorbed amount of Cr(VI) is estimated to be around 8.33 mg/g and the adsorption equilibrium constant is around 0.02 L/mg. The results of the present study indicate that the streamer biofilm is a promising alternative biosorbent for the biosorption of water pollutant such as Cr(VI).

**Keywords** Biosorption; Cr(VI); heavy metal; biofilm; streamer biofilm; water contamination

### PENGANTAR

Pencemaran air merupakan salah satu permasalahan serius terkait dengan isu kelestarian lingkungan (Han *et al.*, 2016; Guntur *et al.*, 2017). Permasalahan ini pada prinsipnya disebabkan oleh masuknya bahan-bahan atau kondisi yang menyebabkan perubahan lingkungan perairan (Ellis & Butler, 2015). Bahan-bahan yang banyak menjadi pencemar di lingkungan perairan salah satunya adalah logam berat (Jacob *et al.*, 2018).

Salah satu logam berat yang sering menjadi pencemar di lingkungan perairan adalah Cr(VI) (Jobby *et al.*, 2018). Logam ini banyak dihasilkan dari kegiatan industri misalnya kegiatan penyamakan kulit (Kurniawan *et al.*, 2018). Cr(VI) adalah bentuk dari kromium yang paling toksik (Beukes *et al.*, 2017). Kontaminasi Cr(VI) dapat menyebabkan kematian ataupun berbagai masalah kesehatan seperti kanker, gangguan sistem pernafasan, gangguan sistem reproduksi maupun kerusakan otak (Chen *et al.*, 2017).

Usaha untuk mengatasi pencemaran lingkungan sudah banyak dilakukan. Salah satu metode yang banyak disarankan adalah biosorpsi (Gupta *et al.*, 2018). Biosorpsi pada dasarnya adalah proses adsorpsi bahan-bahan pencemar dari air dengan menggunakan makhluk hidup atau bagian dari makhluk hidup (Jobby *et al.*, 2018). Alasan utama biosorpsi banyak disarankan adalah proses yang relatif mudah, biaya yang murah, proses yang efektif dan efisien serta ramah terhadap lingkungan (Vendruscolo *et al.*, 2017).

Keberhasilan biosorpsi sangat dipengaruhi oleh pemilihan makhluk hidup atau bagian makhluk hidup yang digunakan untuk mengadsorpsi (*biosorbent*). *Biosorbent* yang digunakan idealnya adalah komponen biologi yang gampang tumbuh dan melimpah di lingkungan perairan seperti komunitas mikroba yang disebut biofilm. Biofilm adalah habitat dominan dari mikroba di lingkungan perairan (Kurniawan & Yamamoto, 2015). Hanya saja, studi terkait penggunaan biofilm yang tumbuh alami di ekosistem perairan seperti yang tumbuh di ekosistem

sungai (biofilm streamer) termasuk jarang dilakukan. Penelitian ini menganalisis karakteristik biosorpsi Cr(VI) dengan menggunakan *biofilm streamer* dengan tujuan mengembangkan penggunaan *biofilm streamer* dalam teknologi biosorpsi pencemaran air. Hasil penelitian ini diharapkan *biofilm streamer* berpeluang menjadi *biosorbent* yang potensial dalam usaha mengatasi pencemaran Cr(VI).

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Biofilm streamer yang digunakan dalam penelitian ini adalah biofilm pada permukaan batu yang diambil dari Sungai Brantas, Kota Malang. Batu yang ditumbuhi biofilm dimasukkan ke dalam kontainer plastik dan dibawa ke laboratorium bersama dengan air sungai di sekitar biofilm (kurang lebih 10-30 cm dari biofilm). Suhu kontainer plastik berisi biofilm dan air sungai dijaga di kisaran 4°C.

Larutan Cr(VI) disiapkan dengan melarutkan  $K_2Cr_2O_7$  kelas reagen ke dalam aquades. Larutan Penyangga Fosfat (LPF) yang digunakan dalam penelitian ini disiapkan dengan melarutkan 0,526 g NaCl dan 0,358 g  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  ke dalam 1 liter aquades. Larutan asam dan basa dipersiapkan dengan melarutkan HCl atau NaOH kelas reagen ke dalam aquades.

### Metode

Biofilm streamer dilepaskan dari permukaan batu ke dalam 40 mL aquades dengan menggunakan sikat gigi. Pelet biofilm didapatkan dengan mensentrifugasi suspensi biofilm yang didapatkan (8.000 x g pada 4°C selama 3 menit).

*Potentiometric titration* dilakukan dengan menggunakan pentitrasi otomatis (DL50; Mettler Toledo, Columbus, OH, USA). 100 mM larutan HCl atau larutan NaOH dititrasi kedalam 40 g suspensi biofilm (mengandung kurang lebih 1 g biofilm), kemudian perubahan pH yang terjadi dianalisis.

*Electrophoretic mobility* (EPM) diukur dengan menggunakan ZETASIZER Nano-Z (Malvern Instrument, Worcestershire, UK). Untuk mengukur EPM, 1 ml suspensi biofilm (mengandung kurang lebih 0,03 g biofilm di dalam 10 mM LPF) dialiri aliran listrik pada pH 2 – 9 berdasarkan metode oleh Kurniawan & Fukuda (2016).

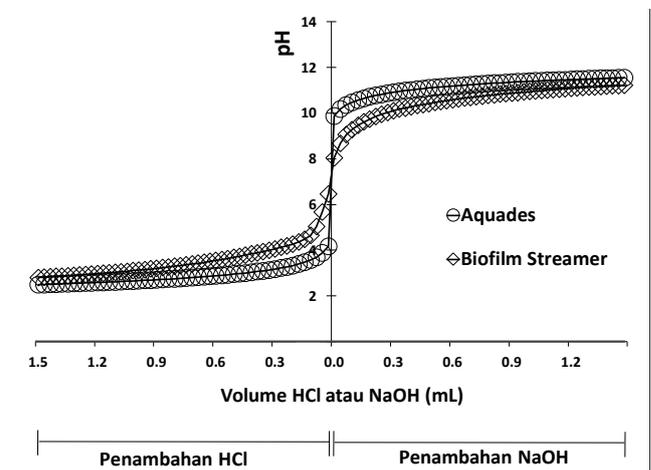
Analisis kinetik adsorpsi dilakukan dengan memasukkan 0,5 g biofilm kedalam 30 ml larutan 25 ppm Cr(VI). Sub-sampel biofilm suspensi kemudian diambil setelah 5, 15, 30, 60 dan 180 menit. Biofilm suspensi pada setiap waktu kontak kemudian disentrifugasi (8.000 x g pada 4°C selama 1 min). Konsentrasi Cr(VI) diukur dengan menggunakan UV-Visible Spektrofotometer Shimadzu 1600.

Analisis Adsorpsi Isoterm dilakukan dengan memasukkan 0,5 g biofilm ke dalam 30 ml larutan Cr(VI) dengan konsentrasi 5, 10, 50, 250, 500 dan 1000 ppm. Setelah 30 menit, suspensi biofilm disentrifugasi (8.000 x g pada 4°C selama 3 min), dan konsentrasi Cr(VI) diukur dari supernatan yang dihasilkan. Konsentrasi Cr(VI) diukur dengan menggunakan UV-Visible Spektrofotometer Shimadzu 1600.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Potentiometric Titration

Perubahan pH setelah HCl dan NaOH dititrasi kedalam suspensi biofilm diukur dan dibandingkan dengan hasil titrasi HCl dan NaOH kedalam aquades (Gambar 1). Suspensi biofilm menunjukkan pH yang lebih tinggi pada penambahan HCl, dan pH yang lebih rendah pada penambahan NaOH dibandingkan dengan aquades. Hasil ini menunjukkan kalau kehadiran biofilm bisa memberikan kemampuan menyangga pH (*buffering capacity*) (Kurniawan *et al.*, 2012). Kemampuan ini bisa terjadi karena kehadiran fungsional grup di polimer biofilm yang mampu mengambil  $H^+$  dan menetralkan  $OH^-$  pada air di sekitar biofilm (Kurniawan *et al.*, 2015). Kemampuan mempertahankan pH maksimal pada kisaran pH 4 dan pH 11 menunjukkan bahwa pada kisaran pH tersebut terdapat grup fungsional di biofilm yang aktif terprotonisasi atau menetralkan ion hidroksil. Kemampuan *buffering capacity* di pH 4 mengindikasikan kehadiran grup karboksil dan di pH 11 mengindikasikan kehadiran grup amino (Kurniawan *et al.*, 2012).

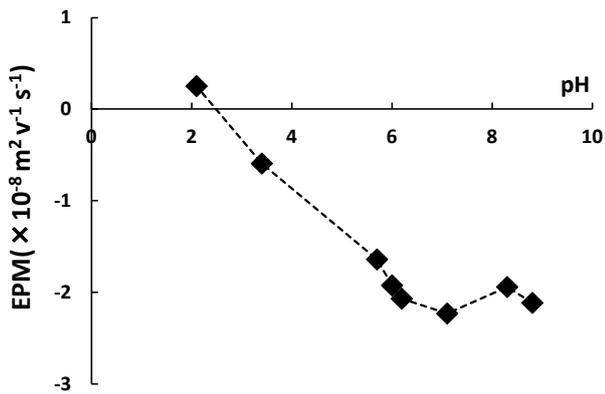


Gambar 1. Hasil Analisis *Potentiometric Titration Biofilm Streamer* dan Aquades.

### Electrophoretic Mobility

Hasil pengukuran *Electrophoretic Mobility* (EPM) dari biofilm pada pH 2 – pH 9 ditunjukkan pada Gambar 2. Pada kisaran pH netral, nilai EPM biofilm menunjukkan nilai negatif. Hasil ini mengindikasikan kalau biofilm memiliki muatan listrik bersih bernilai negatif pada pH netral. Nilai negatif EPM dari biofilm berkurang seiring dengan menurunnya pH. Perubahan pH terbesar terjadi di kisaran pH 4. Perubahan drastis ini mengindikasikan kehadiran grup fungsional yang sangat aktif terprotonisasi pada pH 4. Grup fungsional yang memiliki pKa sekitar pH 4 adalah grup karboksil. Hasil ini memperkuat hasil yang didapatkan pada analisis *Potentiometric Titration* (Gambar 1). Biofilm menunjukkan EPM bernilai positif pada pengukuran di pH 2. Hasil ini menunjukkan kalau biofilm juga memiliki muatan listrik positif. Lebih banyaknya muatan listrik negatif pada pH netral yang menyebabkan nilai EPM biofilm yang terukur pada pH netral bernilai negatif. Grup fungsional yang menunjukkan nilai EPM positif ini bisa berasal dari grup amino sebagaimana yang diindikasikan oleh hasil *Potentiometric Titration* (Gambar 1) yang menunjukkan

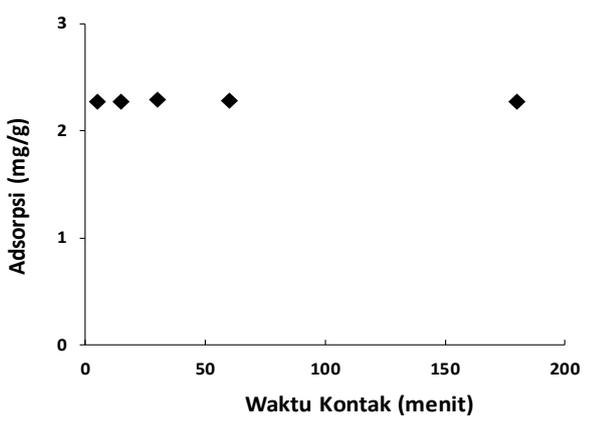
kehadiran grup fungsional dengan pKb sekitar pH 11 seperti grup amino ini di polimer biofilm.



Gambar 2. *Electrophoretic Mobility* (EPM) dari *Biofilm Streamer* pada pH 2-9.

**Kinetik Adsorpsi**

Hasil kinetik adsorpsi Cr(VI) oleh biofilm pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 3. Adsorpsi Cr(VI) oleh *biofilm streamer* mencapai fase ekuilibrium dalam waktu yang sangat singkat (di bawah 5 menit) dimana jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi relatif sama dari awal sampai akhir waktu pengamatan (2,28 mg/g). Hasil ini menunjukkan proses adsorpsi Cr(VI) oleh streamer biofilm adalah proses fisika kimia atau *passive uptake* (Gadd, 2009; Kurniawan et al., 2012). Proses penyerapan secara fisika kimia atau *passive uptake* dapat berlangsung cepat karena proses adsorpsi tidak melibatkan proses metabolisme dari mikroba (Volesky, 2007). Proses adsorpsi seperti ini juga dilaporkan terjadi untuk penyerapan jenis ion selain Cr(VI) oleh biofilm (D’Acunto et al., 2018), oleh tubuh bakteri (Vijayaraghavan & Yun, 2008) ataupun jenis *biosorbent* lainnya (Liu & Liu, 2007).

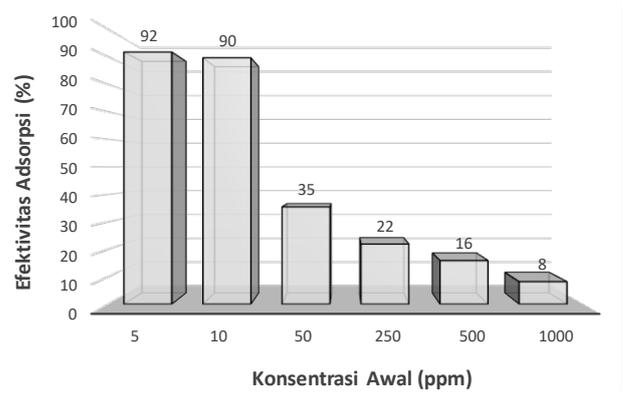


Gambar 3. Kinetik Adsorpsi Cr(VI) oleh *Biofilm Streamer*.

**Adsorpsi Isoterm**

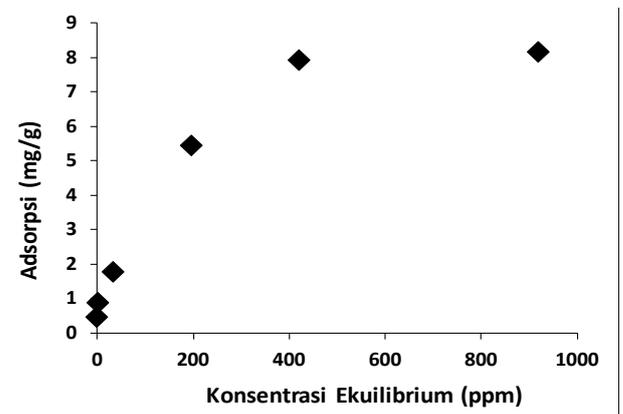
Waktu kontak yang digunakan dalam analisis Adsorpsi Isoterm Cr(VI) oleh streamer biofilm dalam penelitian ini adalah 15 menit. Penentuan waktu kontak ini didasarkan pada hasil analisis Kinetik Adsorpsi yang menunjukkan kalau adsorpsi Cr(VI) relatif stabil dari awal sampai akhir pengamatan. Adsorpsi Cr(VI) oleh *biofilm streamer* meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi Cr(VI)

dan akhirnya cenderung stabil pada konsentrasi yang tinggi (Gambar 4).



Gambar 4. Efektivitas Biosorpsi Cr(VI) oleh *Biofilm Streamer* pada Konsentrasi yang berbeda.

Efektivitas adsorpsi Cr(VI) pada masing- masing konsentrasi Cr(VI) dalam penelitian ini dibandingkan (Gambar 5). Efektivitas adsorpsi menurun seiring dengan penambahan konsentrasi. Efektivitas tertinggi terjadi pada konsentrasi rendah (sekitar 90% pada konsentrasi sampai dengan 10 ppm). Tingginya efektivitas ini bisa disebabkan karena masih banyak situs adsorpsi yang bebas dibandingkan dengan jumlah Cr(VI) yang ada di air sekitar biofilm. Kenaikan konsentrasi Cr(VI) membuat semakin banyak situs adsorpsi yang dapat mengikat Cr(VI). Pada konsentrasi tinggi (> 250 ppm) jumlah situs adsorpsi yang bebas cenderung sedikit sehingga menyebabkan penambahan adsorpsi hampir tidak terjadi walaupun konsentrasi Cr(VI) ditingkatkan. Pengembangan *biofilm streamer* sebagai *biosorbent* dalam biosorpsi Cr(VI) harus memperhatikan fakta ini agar biosorpsi yang dilakukan dapat optimal.



Gambar 5. Adsorpsi Isoterm Cr(VI) oleh *biofilm streamer*.

Data hasil pengamatan dalam Adsorpsi Isoterm Cr(VI) oleh *biofilm streamer* dianalisis dengan menggunakan varian dari persamaan Adsorpsi Langmuir. Model ini didasarkan pada asumsi kalau pada adsorpsi Cr(VI) oleh *biofilm streamer* terjadi kondisi ekuilibrium yang dinamis antara Cr(VI) yang teradsorpsi (N) dan yang bebas di larutan dalam kondisi konsentrasi keseimbangan (C). Perbandingan antara rasio laju adsorpsi dan rasio laju desorpsi dalam permodelan ini memberikan nilai untuk Konstanta Adsorpsi Ekuilibrium (b). Pemplotan data C/N sebagai sumbu Y dan C sebagai

sumbu X menghasilkan nilai slope sama dengan  $1/N_{\max}$  dan intersep sama dengan  $1/(N_{\max})b$ , sehingga nilai  $N_{\max}$  dan  $b$  dapat dikalkulasi (Freifelder, 1985).

Pemplotan data Adsorpsi Isoterm dengan menggunakan persamaan Adsorpsi Langmuir menunjukkan kalau adsorpsi Cr(VI) oleh *streamer* biofilm mengikuti pola Adsorpsi Isoterm Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ). Hasil ini mengindikasikan kalau adsorpsi Cr(VI) oleh biofilm terjadi dalam bentuk lapisan tunggal dimana adsorpsi terjadi karena interaksi antara Cr(VI) dengan biofilm. Kapasitas maksimum adsorpsi Cr(VI) oleh *streamer* biofilm ( $N_{\max}$ ) adalah 8,33 mg/g dengan nilai Konstanta Adsorpsi Ekuilibrium ( $b$ ) sebesar 0,02 L/mg. Hasil-hasil dalam penelitian ini menunjukkan bahwa *biofilm streamer* mampu mengakumulasi Cr(VI) dari lingkungan sekitar melalui proses fisika kimia. Mekanisme yang menjadi pendorong proses adsorpsi ini terindikasi sebagai interaksi elektrostatis dan mekanisme pertukaran ion (Kurniawan *et al.*, 2012). Penelitian ini menunjukkan kalau *biofilm streamer* memiliki potensi yang besar untuk dijadikan sebagai *biosorbent* dalam biosorpsi ion pencemar air seperti Cr(VI).

## KESIMPULAN

Penelitian ini menunjukkan biofilm memiliki muatan listrik negatif dan positif sebagai hasil ionisasi grup fungsional di polimer biofilm. Biofilm *streamer* menunjukkan lebih banyak muatan listrik negatif pada pH netral seperti pada umumnya pH air di berbagai ekosistem perairan. Keberadaan muatan listrik membuat *biofilm streamer* dapat mengadsorpsi ion logam berat seperti Cr(VI) dari air di sekitarnya. Proses adsorpsi Cr(VI) oleh biofilm *streamer* adalah proses fisika kimia melalui mekanisme ikatan elektrostatis dan mekanisme pertukaran ion. Efektivitas adsorpsi tertinggi (> 90%) terjadi pada konsentrasi Cr(VI) yang rendah (< 10 ppm). Kapasitas adsorpsi maksimum Cr(VI) oleh *streamer* biofilm dalam penelitian ini diestimasi sebesar 8,33 mg/g dengan nilai Konstanta Adsorpsi Ekuilibrium sebesar 0,22 L/mg. Hasil penelitian ini menunjukkan kalau *biofilm streamer* adalah *biosorbent* yang potensial untuk biosorpsi bahan pencemar seperti Cr(VI) dari lingkungan perairan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih untuk Prof. Hisao Morisaki dari Ritsumeikan University, Jepang dan Dr. Yuki Tsuchiya dari Nihon University, Jepang untuk analisis EPM. Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian yang dibiayai oleh Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia.

## DAFTAR PUSTAKA

Beukes, J.P., S.P. du Preez., P.G. van Zyl., D. Paktunc., T. Fabritius., M. Paatalo & M. Cramer. 2017. Review of Cr(VI) environmental practices in the chromite mining and smelting industry-relevance to development of the ring of fire, Canada. *Journal of Cleaner Production* 165: 874-889.

- Chen, H., J. Dou & H. Xu. 2017. Removal of Cr(VI) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions: reduction to Cr(III) and biosorption. *Applied Surface Science* 425: 728-735.
- D'Acunto B., L. Frunzo & M.R. Mattei. 2018. On a free boundary problem for biosorption in biofilms. *Nonlinear Analysis: Real World Applications* 39: 120-141.
- Ellis, J.B. & D. Butler. 2015. Surface water sewer misconnections in England and Wales: pollution sources and impacts. *Science of The Total Environment* 526: 98-109.
- Freifelder, D. 1985. Principles of physical chemistry with application to the biological sciences, 2<sup>nd</sup> ed. Jones and Barlett Publisher, Boston.
- Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84: 13-28.
- Guntur, G., A.T. Yanuar., S.H. Sari & A. Kurniawan. 2017. Analisis kualitas perairan berdasarkan metode indeks pencemaran di Pesisir Timur Kota Surabaya. *DEPIK Jurnal Ilmu-Ilmu Perairan, Pesisir dan Perikanan* 6(1): 81-89.
- Gupta N.K., A. Sengupta., A. Gupta., J.R. Sonawane & H. Sahoo. 2018. Biosorption-an alternative method for nuclear waste management: a critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 6(2): 2159-2175.
- Han, D., M.J. Currell & G. Cao. 2016. Deep challenges for China's war on water pollution. *Environmental Pollution* 218: 1222-1233.
- Jacob, J.M., C. Karthik., R.G. Saratale., S.S. Kumar., D. Prabakar., K. Kadirvelu & A. Pugazhendhi. 2018. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: a survey of literature. *Journal of Environmental Management* 217: 56-70.
- Jobby, R., P. Jha., A.K. Yadav & N. Desai. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: a comprehensive review. *Chemosphere* 207: 255-266.
- Kurniawan, A., Sukandar., C. Satriya & Guntur. 2018. Biofilm as a bioindicator of Cr VI pollution in the Lotic Ecosystems. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 137 012062: 1-5.
- Kurniawan, A. & Y. Fukuda. 2016. Electric charge characteristics of biofilms formed on various surfaces. *J. Pure App. Chem. Res.* 5(2): 95-100.
- Kurniawan, A. & T. Yamamoto. 2015. Biosorption of lithium using biofilm matrix of natural microbial consortium. *Microbiology Indonesia* 9(3): 106-112.
- Kurniawan, A., Y. Tsuchiya., S. Eda & H. Morisaki. 2015. Characterization of the internal ion environment of biofilms based on charge density and shape of ion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 136: 22-26.
- Kurniawan, A., T. Yamamoto., Y. Tsuchiya & H. Morisaki. 2012. Analysis of the ion adsorption-desorption characteristics of biofilm matrices. *Microbes and*

- Environments 27(4): 399-406.
- Liu, Y. & Y.J. Liu. 2007. Biosorption, kinetic and thermodynamics. Sep. Purif. Technol. 61: 229-242.
- Vendruscolo, F., G.L.d.R. Ferreira & N.R.A. Filho. 2017. Biosorption of hexavalent chromium by microorganism. International Biodeterioration & Biodegradation 119: 87-95.
- Vijayaraghavan, K. & Y.S. Yun. 2008. Bacterial biosorbent and biosorption. Biotechnol. Adv. 26: 266-291.
- Volesky, B. 2007. Biosorption and me. Water Res. 41: 4017-4029.