

## SINTESIS FERRAT ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) DARI $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ DAN $\text{NaOCl}$ SEBAGAI PENDEGRADASI METHYLENE BLUE

### *Synthesis of Ferrate Using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{NaOCl}$ and Its Application to Methylene Blue Degradation*

**Karelius, Nopriawan Berkat Asi**

Program Studi Pendidikan Kimia, Pendidikan MIPA Universitas Palangkaraya  
Jl. Hendrik Timang Palangka Raya Kalimantan Tengah  
Email : [iwanherman1@gmail.com](mailto:iwanherman1@gmail.com)

#### ABSTRAK

Sintesis ferrat sebagai pendegradasi methylene blue telah dilakukan. Sintesis dilakukan dengan mereaksikan larutan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dan  $\text{NaOCl}$  sebagai oksidator pada kondisi alkalis. Reaksi yang terjadi antara ferrat dan methylene blue dimonitor menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengaruh beberapa parameter seperti pH dan rasio molar dari ferrat dan methylene blue juga dipelajari pada penelitian ini. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ferrat dapat mendegradasi methylene blue secara efektif pada pH 9,6, dengan persentase degradasi terbesar terdapat pada rasio molar ferrat dan methylene blue 3 : 1 yaitu 87,8%. Hal ini menunjukkan bahwa ferrat merupakan bahan alternatif dan ramah lingkungan yang dapat digunakan untuk mendegradasi zat pewarna azo.

**Kata Kunci:** Ferrat, methylene blue

#### ABSTRACT

*Synthesis of ferrate and its application to methylene blue degradation has been done. The synthesis was carried out by reacting  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution with  $\text{NaOCl}$  as oxidator agent in alkalis conditions. In the degradation reaction of methylene blue by ferrate, its absorbance was monitoring by spectrophotometer UV-Vis. Effect of some parameters such as pH and molar ratio of ferrate and Methylene Blue was examined at experimental condition. Ferrate can oxidize methylene blue effectively at optimum pH of 9,6, with the molar ratio of ferrate : methylene blue 3 : 1, its showed that percentage of methylene blue degradation reached to 87,8%. These result indicate that ferrat an alternative and environmentally friendly substance that can be used for methylene blue degradation.*

**Keywords:** Ferrat, methylene blue

#### PENDAHULUAN

Polusi air telah menjadi masalah yang serius dewasa ini. Polusi air umumnya menyangkut senyawa-senyawa kimia yang kadarnya berlebihan sehingga dapat mempengaruhi kesehatan (Rose *et al.*, 2000). Salah satu cara yang aman dalam mengurangi polusi air adalah yang dikenal

dengan istilah “green chemistry”, yaitu menerapkan metode-metode yang ramah lingkungan dalam mengatasi masalah pencemaran air (Brown & DeVito, 1993).

Zat pewarna sintetik belakangan ini digunakan pada berbagai industri. Pengguna terbesar adalah industri tekstil, akan tetapi banyak juga digunakan pada industri kertas

dan percetakan, kosmetik, kulit, dan industri makanan. Ada sekitar 10.000 zat pewarna yang berbeda yang digunakan oleh industri saat ini, dan lebih dari 700.000 ton zat pewarna sintetik diproduksi setiap tahunnya di seluruh dunia, dimana 70% diantaranya termasuk kelompok zat warna azo. Zat-zat pewarna mengalami berbagai reaksi dalam sistem perairan. Perubahan dalam struktur kimianya dapat menghasilkan senyawa xenobiotik baru yang memungkinkan lebih bersifat racun dibanding senyawa awalnya (Zollinger, 1987).

Pengolahan air limbah yang mengandung zat pewarna azo perlu terus dikembangkan. Beberapa limbah pewarna biasanya beracun, karsinogenik, mutagenik, dan teratogenik terhadap manusia. Di antara pewarna sintesis yang sering digunakan adalah *methylene blue*. Selain digunakan sebagai pewarna tekstil, *methylene blue* juga digunakan dibidang pengobatan, bakteriologi dan mikroskopi. *Methylene blue* stabil dalam air sehingga air limbah yang mengandung *methylene blue* dapat memberikan dampak negatif terhadap flora, fauna, dan ekosistem air. Meskipun tidak dianggap sebagai pewarna yang sangat beracun, *methylene blue* dapat menyebabkan beberapa efek berbahaya seperti muntah, peningkatan denyut jantung, diare, *shock*, sianosis, ikterus, quadriplegia, dan nekrosis jaringan pada (Brown & DeVito, 1993).

*Methylene blue* adalah zat warna azo yang mempunyai rumus molekul  $C_{16}H_{18}N_5S$  (BM = 355,85 g/mol). Senyawa ini

mempunyai nama IUPAC *methylthioninum chloride* atau 3,7-bis(dimetiamino)-5-fenotiazinium klorida. *Methylene blue* juga dikenal sebagai C.I.52015 (Zollinger, 1987). Salah satu cara dalam ilmu kimia, yang aman dalam mengurangi polusi air adalah dengan menggunakan metode degradasi menggunakan oksidator (Daintith, 2005). Penggunaan oksidator adalah salah satu cara untuk mengoksidasi senyawa-senyawa polutan organik berbahaya ke dalam bentuk yang lebih aman bagi lingkungan.

Oksidator antara lain dapat digunakan dalam pengolahan limbah, atau dapat juga digunakan untuk mengoksidasi suatu senyawa guna mendapatkan senyawa baru yang dapat digunakan dalam penelitian. Contoh oksidator yang banyak dipakai adalah  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  dan lain-lain. Namun oksidator-oksidator ini tidak ramah lingkungan karena bersifat toksik (Panagiota & Graham, 2002). Oleh karena itu, diperlukan suatu oksidator yang bersifat ramah lingkungan atau tidak mencemari lingkungan dan efektif dalam mengoksidasi senyawa pencemar, yaitu  $Na_2FeO_4$  atau dalam bentuk ionnya ( $FeO_4^{2-}$ ). Senyawa Fe(VI) dalam bentuk natrium ferrat ( $Na_2FeO_4$ ) merupakan oksidator kuat pada rentang pH tertentu. Sebagai oksidator dalam air, Fe(VI) direduksi menjadi Fe(III) atau produk akhir yang tidak larut dalam air ( $Fe(OH)_3$ ) (Sharma, 2007). Potensial reduksi standar setengah sel dari ion ferrat berada pada rentang +2,20 V - +0,72 V berturut-turut pada kondisi asam dan basa. Ferrat merupakan senyawa kimia yang

memiliki dwi fungsi yang potensial untuk melakukan oksidasi dan koagulasi sekaligus dalam satu tahap pengolahan. Keuntungan yang diharapkan dari kombinasi fungsi ini adalah proses pengolahan air dan limbah cair dapat menghasilkan produk (air bersih) dengan kualitas yang lebih baik dan biaya operasional yang lebih kecil (Jiang and Lloyd, 2002).

Senyawa ferrat selain ramah lingkungan dan memiliki kemampuan mengoksidasi yang kuat, juga dapat dengan mudah dihasilkan. Senyawa ferrat dapat dihasilkan dengan mereaksikan larutan besi(III) dengan senyawa NaOCl (natrium hipoklorit) yang dapat dengan mudah diperoleh sebagai larutan pemutih pakaian dipasaran, sehingga memungkinkan untuk dihasilkan dan diaplikasikan dalam skala besar tanpa menggunakan NaOCl murni di laboratorium.

Telah banyak penelitian yang menggunakan senyawa ini dapat digunakan dalam pengolahan air dan air limbah. Penelitian yang dilakukan Dwiasi (2008) tentang aplikasi ferrat sebagai pendegradasi zat warna azo *methyl orange*, diperoleh hasil bahwa ferrat sangat efektif dalam mendegradasi zat warna tersebut, yang ditandai dengan kemampuan degradasi mencapai 100%. Penelitian lain tentang degradasi zat warna azo aktif *brilliant red X-3B* menggunakan larutan komposit ferrat (Xu et al, 2009) juga menunjukkan bahwa larutan komposit ferrat juga efektif dalam

mendegradasi zat warna tersebut. Dwiasi & Suyata (2011) melakukan penelitian lain yang memperkuat fakta bahwa ferrat mampu mendegradasi secara efektif zat warna azo, yaitu *acid orange 7* dengan rasio molar ferrat : *acid orange 7* = 4 : 1, pada menit ke 12. Berdasarkan pernyataan tersebut maka dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis dan aplikasi ferrat dari  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dan NaOCl dari pemutih pakaian sebagai pendegradasi pewarna azo yaitu *methylene blue*.

## METODE PENELITIAN

### Sintesis ferrat dari $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ dan NaOCl dari larutan pemutih pakaian

Sintesis ferrat dilakukan dengan mereaksikan 40 mL larutan pemutih pakaian yang mengandung 5,25% NaOCl dengan 12 gram NaOH. Larutan diaduk hingga NaOH larut sempurna, kemudian ditambahkan 1 mL  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Larutan diaduk kembali hingga larutan berubah warna menjadi ungu, kemudian ditutup dan didiamkan selama sehari. Panjang gelombang maksimum ferrat ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis.

### Sintesis kalium ferrat ( $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ )

Larutan ferrat yang telah didiamkan selama satu hari pada preparasi sebelumnya disaring dengan *glasswool* dan direaksikan larutan NaCl 0,3 M dalam labu erlenmeyer 50 mL. Setelah itu erlenmeyer ditutup dan larutan didiamkan lagi selama 3 (tiga) hari. Selanjutnya campuran disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 2000 rpm hingga

menghasilkan endapan hitam dan dikeringkan di bawah lampu pijar untuk mengurangi kadar air, untuk selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD.

### **Penentuan panjang gelombang maksimum *methylene blue***

Diambil 0,5 ml larutan zat warna *methylene blue* dengan konsentrasi  $5,1 \times 10^{-4}$  M, kemudian diencerkan dengan akuabides menjadi 25 ml. Larutan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 400 nm sampai 700 nm.

### **Penentuan pH optimum degradasi**

Penentuan pH optimum degradasi dilakukan dengan membuat rasio molar ferrat : zat warna *methylene blue* = 1 : 1. Sebanyak 1 mL larutan diatur pH nya dari 8 -10 dengan menggunakan buffer basa, kemudian larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang zat warna *methylene blue*.

### **Penentuan Rasio Molar Optimum**

Penentuan rasio molar dilakukan dengan membuat perbandingan molar Ferrat : zat warna *methylene blue*, dengan perbandingan 1 : 1 ; 2 : 1 ; 3 : 1 ; 4 : 1 ; 5 : 1. Sampel dengan perbandingan berbeda di vortex selama 30 menit pada pH optimum degradasi. Absorbansi larutan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum pengukuran larutan *methylene blue*.

### **Penentuan persentase degradasi zat warna *Methylene blue***

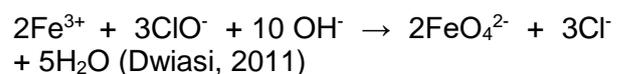
Penentuan persentase degradasi zat warna *methylene blue* dihitung dengan menggunakan rumus :

$$\% \text{ degradasi} = \frac{[MB]_{awal} - [MB]_{akhir}}{\{MB\}_{awal}} \times 100\%$$

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

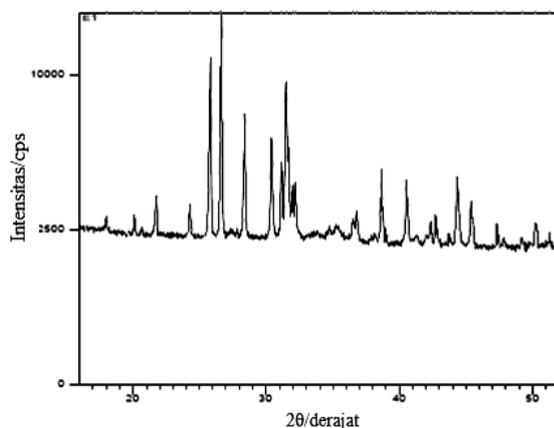
### **Sintesis Ferrat dari $Fe(NO_3)_2$ dan NaOCl dari Larutan Pemutih Pakaian**

Sintesis ferrat dilakukan dengan melarutkan padatan NaOH dengan larutan pemutih pakaian yang mengandung 5,25% NaOCl. Selanjutnya larutan Fe(III) ditambahkan kemudian dengan maksud spesies besi tadi akan dioksidasi oleh NaOCl dalam suasana basa. Pada reaksi oksidasi Fe(III) menjadi Fe(VI),  $Fe(NO_3)_3$  ditambahkan setetes demi setetes. Reaksi ini menghasilkan larutan berwarna ungu tua yang ini menunjukkan bahwa Fe(III) telah teroksidasi menjadi Fe(VI). Reaksi pembentukan ferrat ditunjukkan oleh reaksi berikut ini :



Larutan ini didiamkan selama sehari dengan tujuan agar ferrat yang dihasilkan stabil. Kestabilan ferrat ditunjukkan dengan tidak berubahnya warna larutan yang terbentuk. Larutan ini kemudian dianalisis dengan spektroskopi UV-Vis untuk menentukan panjang gelombang maksimum ferrat pada daerah *visible*. Hasil pengukuran diperoleh panjang gelombang maksimumnya adalah 510 nm.

Ferrat yang diperoleh kemudian diendapkan dengan penambahan NaCl 0,3 M berlebih, kemudian dibiarkan selama beberapa hari agar seluruh ferrat mengendap sebagai natrium ferrat. Endapan dipisahkan melalui sentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 10 menit. Endapan yang diperoleh selanjutnya dikeringkan dan di karakterisasi dengan XRD. Berikut difraktogram XRD  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$

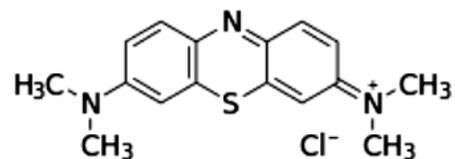


**Gambar 1.** Difraktogram  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$

Karakterisasi menggunakan XRD terhadap padatan senyawa ferrate  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  memungkinkan untuk memverifikasi struktur kristal ferrat. Difraksi sinar-X adalah salah satu cara yang digunakan untuk memverifikasi keberadaan ferrat hasil sintesis. Difraktogram yang diperoleh menunjukkan adanya isomorfisme yang kuat antara  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  hasil sintesis dengan senyawa ferrat lain hasil sintesis yaitu  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  yang dilakukan Dwiasi (2007). Difraktogram juga menunjukkan intensitas yang besar pada harga  $2\theta$  sekitar  $25^\circ$  sampai  $35^\circ$ . Adanya intensitas yang besar pada  $2\theta$  tersebut menunjukkan bahwa endapan yang dihasilkan berbentuk kristalin.

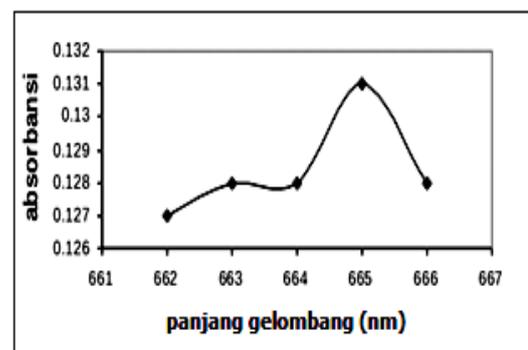
## Penentuan panjang gelombang maksimum *methylene blue*

Zat warna sintetis yang digunakan pada penelitian ini tergolong zat warna azo, yaitu *methylene blue* dengan struktur kimia sebagai berikut :



**Gambar 2.** Struktur kimia *methylene blue*

Larutan *methylene blue* juga dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk memperoleh nilai absorbansi pada panjang gelombang maksimumnya. Hasil pengukuran diperoleh nilai absorbansinya maksimumnya yaitu 665 nm adalah sebagai berikut :

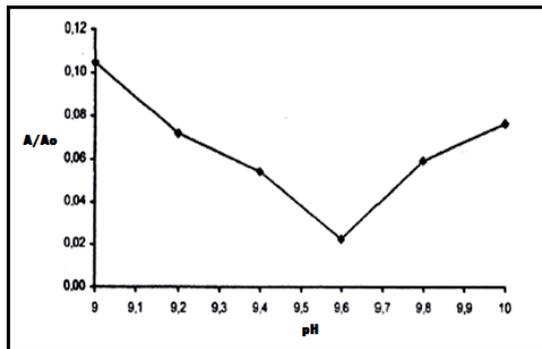


**Gambar 3.** Kurva absorbansi *methylene blue* pada daerah *visible*

## Optimasi Kondisi Degradasi *Methylene blue*

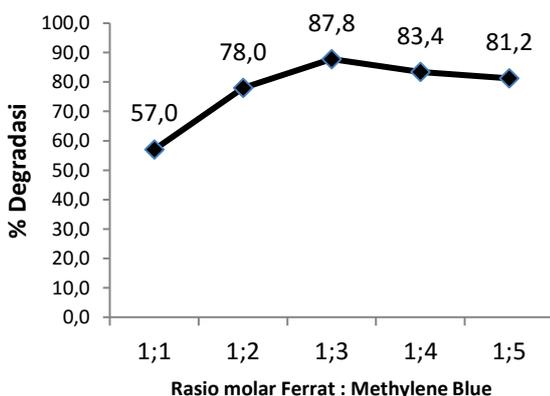
Degradasi *methylene blue* dilakukan pada berbagai variasi pH dan rasio molar. Optimasi pH optimum dilakukan pada *range* pH dari 8 – 10, dalam waktu 30 menit. pH optimum untuk degradasi *methylene blue*

diperoleh pada pH 9,6. Pada suasana basa, ferrat akan memiliki kestabilan yang lebih baik dibandingkan dalam suasana asam. Hal ini disebabkan karena ferrat hanya akan terbentuk pada suasana basa sedangkan dalam suasana asam, ferrat tidak akan terbentuk dan spesies yang dominan adalah ion  $\text{HFeO}_4^-$ . Pengaruh pH terhadap degradasi *methylene blue* seperti pada Gambar berikut:



**Gambar 4.** Pengaruh pH terhadap degradasi *methylene blue*

Optimasi rasio molar dilakukan pada rasio Ferrat : *methylene blue* dari 1 : 1 sampai 5 : 1. Kurva degradasi yang diperoleh menunjukkan rasio molar yang optimum yaitu pada rasio Ferrat : *methylene blue* = 3 : 1.



**Gambar 5.** Degradasi *methylene blue* pada berbagai rasio molar

Degradasi zat warna ditandai dengan terjadinya penurunan intensitas warna atau

dekolorisasi. Baik reaksi maupun mekanisme reaksi oksidasi yang terjadi ketika *methylene blue* telah dioksidasi oleh ferrat belum diketahui secara pasti, yang dapat dilakukan adalah memperkirakan produk yang mungkin terbentuk sebagai hasil reaksi untuk memperkirakan jalur degradasinya (Ubaidillah *et al.*, 2014). Produk yang mungkin terbentuk dari degradasi zat warna *methylene blue* dalam penelitian ini diidentifikasi dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengukuran dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200 sampai 700 nm menunjukkan beberapa puncak diakibatkan terjadi absorpsi beberapa kromofor organik hasil degradasi *methylene blue*. Berdasarkan karakteristik absorpsi beberapa kromofor organik, muncul beberapa puncak seperti pada 214 nm sebagai kromofor aromatik, puncak 235 nm sebagai benzen sulfonat (Dwiasi, 2011) dan puncak yang muncul pada 280-292 nm sebagai kromofor amina dan nitrat (Dwiasi, 2008).

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa degradasi zat warna *Methylene blue* optimal terjadi pada pH 9,6 dengan perbandingan rasio molar optimum adalah 3 : 1, dengan persentase degradasi sebesar 87,8%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Bouzek, K., Schmidt, M. J. & Wragg, A. A., 2000. *Influence Of Elektrolyte Hydrodynamics On Current Yield In Ferrate(VI) Production By Anodic Iron Dissolutin*, Coll. Czech. Chem. Commun.
- Brown, M. A., and S. C. Devito, 1993, *Predicting Azo Dye Toxicity*, Environ, Sci. Technol.
- Cartwright, R. A., 1983, *Histrorical and Modern Epidemiological Studies On Populations Exposed to N-Substitued Aryl-Compounds*, Envr. Health Perspect.
- Chung, K. T., and C. E. Cernigla. 1992. *Mutagenicity of Azo Dyes : Structure Activity Realtionship : Mutation Research*.
- Dwiasi, D. W., 2008, *Studi Degradasi Zat Pewarna Azo, Metil Orange Menggunakan Ferrat ( $\text{FeO}_4^{2-}$ )*, Jurnal Ilmiah Kimia Molekul.
- Dwiasi, D. W dan Suyata, 2011, *Studi Penurunan Zat Warna ACID ORANGE 7 dengan proses oksidasi menggunakan Ferrat ( $\text{FeO}_4^{2-}$ )*, Jurnal Ilmiah Kimia Molekul.
- Food-info, 2008, Azo Dyes, [www.food-info.net](http://www.food-info.net), diakses tanggal 13 april 2015.
- Jiang, J. Q., Lloyd, B., 2002, *Progress In The Development And Use Of Ferrate (VI) Salt As An Oxidant And Coagulant For Water And Wastewater Treatment*, Water Res.
- Licht, S., Naschitz, V. & Ghosh, S., 2002, *Silver Mediation Of Fe(VI) Charge Transfer : Activation Of The  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  Super-Iron Cathode*, J. Phys. Chem.B
- Ubaidillah, Nur Arif, Adi Setyo Purnomo, Endah Mutiara Marhaeni Putri., 2014, *Biodegradasi Metilen Biru Menggunakan Jamur Pelapuk Coklat (*Gloeophyllum trabeum*)*, Jurnal Seni dan Sains.
- Rose, J. B., Daeschner, S., Easterling, D., Curriero, F.C., Lele, S & Patz, J. A., 2000, *Climate And Waterbone Diseases Outbreak*, J. Am. Wat. Wks Assoc.
- Xu, G. R, Y. P. Zhang, and G. B. Li, 2009, *Degradation Of Azo Dyes Active Brilliant Red X-3B By Composite Ferrate Solution*, Journal Of Hazardous Materials.
- Zollinger, H., 1987, *Colour Chemistry-Synthesis, Properties And Application Of Organic Dyes And Pigments*, Vch Publisher, New York.