



Fotodegradasi Metilen Biru Menggunakan Campuran Pasir Puya/TiO₂

Ferdian Rizki Amanda¹, Imelda Hotmarisi Silalahi^{2*}, Titin Anita Zaharah³, Nelly Wahyuni⁴ 

^{1,2,3,4} Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura, Pontianak, Indonesia

ARTICLE INFO

Article history:

Received March 19, 2024

Accepted July 13, 2024

Available online July 25, 2024

Kata Kunci:

Pasir Puya, TiO₂, Fotokatalis, Matriks Fotokatalis, Metilen Biru

Keywords:

Puya Sand, TiO₂, Photocatalyst, Photocatalyst Matrix, Methylene Blue



This is an open access article under the [CC BY-SA](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) license.

Copyright © 2024 by Author. Published by Universitas Pendidikan Ganesha.

ABSTRAK

Pasir puya merupakan istilah yang dikenal untuk pasir yang bersumber dari sisa pertambangan emas yang dilakukan khususnya oleh masyarakat lokal Kalimantan, telah diketahui memiliki kandungan mineral yang berharga seperti ZrSiO₄, FeTiO₃, dan TiO₂ yang belum dimanfaatkan. Target penelitian ini adalah memanfaatkan pasir puya sebagai matriks fotokatalis TiO₂ yang dapat memperbaiki efisiensi katalitik TiO₂. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis karakteristik serta aktivitas campuran pasir puya/TiO₂ terhadap degradasi metilen biru dalam larutan berair. Campuran pasir puya/TiO₂ disintesis melalui metode sol-gel kemudian dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), analisis sorpsi gas (BET) dan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX). Konsentrasi metilen biru diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil analisis XRD mengkonfirmasi bahwa fase kristal TiO₂ dalam campuran pasir puya/TiO₂ yang telah disintesis adalah fase anatase pada 2θ 25,32o, 37,78o, 48,04o, 54o, 55,09o, dan 62,78o bersama dengan kristal zirkonium silikat pada 2θ 26,97o, 52,19o, dan 55,57o yang berasal dari pasir puya. Hasil analisa EDX menunjukkan bahwa campuran pasir puya/TiO₂ mengandung unsur dominan O, Ti, dan Zr. Analisis gas sorpsi BET menunjukkan peningkatan luas permukaan pada campuran pasir puya/TiO₂ lebih dari 10 kali lipat dibandingkan pasir puya. Kemampuan fotokatalitik optimum dalam mengurangi kadar metilen biru dalam larutan berair berdasarkan analisis statistik adalah campuran pasir puya/TiO₂ 5%, yang tidak berbeda signifikan dari campuran TiO₂ dengan pasir puya 3% dan 1% namun berbeda dengan campuran dengan pasir puya 10%.

ABSTRACT

Puya sand is a term known for sand sourced from the remnants of gold mining carried out primarily by local people of Kalimantan, it has been known to have valuable mineral content such as ZrSiO₄, FeTiO₃, and TiO₂ that have not been utilized. The target of this research is to utilize puya sand as a TiO₂ photocatalyst matrix that can improve the catalytic efficiency of TiO₂. This study aims to determine the characteristics and activity of puya sand/TiO₂ mixture against the degradation of blue methylene in aqueous solution. The puya sand/TiO₂ mixture was synthesized via sol-gel method and then characterized using X-Ray Diffraction (XRD), gas sorption analysis (BET) and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX). The concentration of methylene blue was measured using a UV-Vis spectrophotometer. The results of XRD analysis confirm that the crystalline phase of TiO₂ in the synthesized puya sand/TiO₂ mixture is anatase phase at 2θ 25.32o, 37.78o, 48.04o, 54o, 55.09o, and 62.78o along with crystalline zirconium silicate at 2θ 26.97o, 52.19o, and 55.57o derived from puya sand. The results of EDX analysis show that the puya sand/TiO₂ mixture contains dominant elements of O, Ti, and Zr. BET sorption gas analysis showed an increase in surface area of the puya sand/TiO₂ mixture by more than 10 times compared to puya sand. The optimum photocatalytic ability in reducing blue methylene levels in aqueous solutions based on statistical analysis is a 5% puya sand/TiO₂ mixture, which is not significantly different from the TiO₂ mixture with 3% and 1% puya sand but is different from the mixture with 10% puya sand.

1. PENDAHULUAN

Kegiatan pertambangan emas dengan cara pendulangan (*panning*) menghasilkan sejumlah besar pasir yang dikenal dengan pasir puya oleh masyarakat Kalimantan. Pasir puya juga disebut pasir zirkon karena kandungan zirkonium silikat (disebut juga zirkon) yang dominan dalam pasir tersebut. Komposisi unsur pasir puya yang terdapat di Sintang Kalimantan Barat berdasarkan analisis XRF terdiri dari 41% zirkonium, 16% besi, 24% titanium dan 8% silikon, dengan mineral utama yaitu zirkon silikat (ZrSiO₄) berdasarkan analisis XRD (Lestari et al., 2021; Zaharah et al., 2024). Pasir zirkon dari Kecamatan Monterado, Kabupaten Bengkayang telah dilaporkan mengandung 48,05% Zr; 3,35% Si bersama dengan unsur lain diantaranya 20% Ti, 18,95% Fe dan 1,62% Hf (Kartika et al., 2024). Pasir puya yang didapat dari Tumbang Titi dan Mandor Kalimantan Barat juga mengandung mineral unsur zirkonium, titanium, besi, silikon dengan unsur-unsur tanah jarang (Poernomo et al., 2020).

*Corresponding author.

E-mail addresses: imelda.h.silalahi@gmail.com (Imelda Hotmarisi Silalahi)

Zirkon merupakan salah satu senyawa kimia yang sangat stabil karena memiliki ikatan kuat antara zirkonia dan silika (Samin, Astuti et al., 2024; Sun et al., 2019). Sifat stabil serta kandungan mineral dari zirkon membuat material ini berpotensi digunakan sebagai matriks fotokatalis. Salah satu jenis fotokatalis yang umum digunakan adalah titanium dioksida, titania, (TiO_2). Aktivitas fotokatalitik titania telah banyak dipublikasikan, dalam penguraian berbagai jenis kontaminan lingkungan seperti senyawa organik, bakteri, dan virus (D. Chen et al., 2020; Li et al., 2023; Mao et al., 2024; Van Thuan et al., 2023; Zhou et al., 2024). Titania adalah semikonduktor yang terdiri dari pita valensi yang berasal dari orbital 2p atom oksigen dan pita konduksi yang berasal dari orbital 3d, 4s dan 4p dari atom titanium. Sifat fotokatalitik titania berasal dari reaksi fotoeksitasi yang menghasilkan elektron bebas dan *holes* yang menginisiasi reaksi selanjutnya dengan berbagai substrat. Fase TiO_2 anatase adalah fase kristal yang bersifat fotokatalitik dengan energi celah pita sekitar 3.2 eV (panjang gelombang, $\lambda < 387,5$ nm). Efektivitas fotokatalitik TiO_2 masih terus menjadi kajian karena beberapa kekurangannya terkait dengan efisiensi pembuatan, pengurangan biaya sintesis dan optimasi performa katalitik ditinjau dari metode preparasinya (Hsu et al., 2024; Mao et al., 2024).

Upaya untuk memodifikasi titania dari berbagai aspek sehingga diperoleh material fotokatalitik yang efisien masih terus dilakukan. Contohnya, menurunkan energi celah pita sehingga aktif dalam area yang lebih luas hingga cahaya tampak melalui cara doping logam maupun doping non-logam pada material TiO_2 , meningkatkan luas permukaan titania dengan cara membuat material titania dalam lapisan film tipis sehingga efisiensi katalis lebih baik, mengubah sifat fisik titania sehingga memudahkan pemanfaatannya dalam aplikasi, dan sebagainya (D. Chen et al., 2020; Kumar Patnaik & Divya, 2023; Ngulube et al., 2024). Pencampuran titania dengan zirkonium yang mengandung silika telah dilaporkan kemampuan fotokatalitiknya dalam degradasi metil orange hingga 100% di bawah radiasi UV, dimana material tersebut menunjukkan performa katalitik yang stabil meskipun digunakan berulang kali (W. Chen et al., 2023). Komposit $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ yang dihasilkan dari pasir zirkon juga telah dilaporkan sebagai fotokatalis dalam degradasi metilen biru, menunjukkan performa yang lebih baik daripada TiO_2 sendiri di bawah sinar UV. Material TiO_2 yang di-sangah dengan ZrO_2 menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih baik daripada TiO_2 sendiri, dengan fase anatase yang stabil meskipun berada dalam kondisi suhu tinggi sehingga frekuensi penggunaan katalis lebih tinggi. Pengembangan TiO_2 berkaitan dengan aplikasinya telah dilakukan dengan preparasi komposit magnetik $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ yang menunjukkan performa katalitik dalam degradasi paraquat dan dapat dipisahkan secara magnetik dari campuran reaksi (Gunlazuardi Adel; Ridwan, Ridwan; Krisnandi, Yuni Krisyuningsih; Robert, Didier, 2021). Upaya serupa dengan membuat komposit dengan mineral seperti pasir kuarsa, zeolit maupun serat dan polimer telah dilaporkan dan memperlihatkan performa fotokatalisis dari aspek aplikasi, efisiensi dan ketahanan katalis yang semakin baik dibandingkan dengan TiO_2 sendiri (Abdullah, 2018; Alif, 2022; Nisah, 2022; Sari, 2020; Sboui et al., 2017; Sriyana, 2023; Widyandari, 2018).

Temuan sebelumnya menyatakan campuran pasir puya dengan TiO_2 telah dipreparasi melalui metode sol-gel dalam variasi jumlah pasir. Pasir yang digunakan diperoleh dari Sintang, Kalimantan Barat. Kemampuan fotokatalitik campuran diuji melalui reaksi dengan metilen biru di bawah cahaya UV. Metilen biru adalah molekul organik yang merupakan salah satu molekul dalam limbah tekstil. Limbah metilen biru yang mencemari lingkungan bersifat toksik yang tinggi, dapat menyebabkan gangguan kesehatan seperti alergi, iritasi kulit, dan dapat menyebabkan perubahan genetik (Zaharah et al., 2024). Kemampuan campuran pasir puya/ TiO_2 untuk mengurangi kadar metilen biru dalam larutan berair dibandingkan dengan hanya TiO_2 dipaparkan dalam publikasi ini, kemudian karakteristik mineral, komposisi unsur dan sifat permukaan campuran dikaji dan didiskusikan. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis karakteristik serta aktivitas campuran pasir puya/ TiO_2 terhadap degradasi metilen biru dalam larutan berair.

2. METODE

Penelitian ini berbasis laboratorium dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik-Fisik, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Tanjungpura. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas, neraca analitik, *hot plate* dan pengaduk magnet, lampu UV 15 watt dengan intensitas sebesar 121.8 Lux, oven, spatula, Spektrofotometer UV-Vis Simadzu, *Brunauer Emmett Teller* (BET) St 1 on NOVA touch 4LX, *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) JEOL JSM-6510LA, dan *X-Ray Diffraction* (XRD) PANalytical. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu akuades (H_2O), asam asetat (CH_3COOH) (Merck, Jerman 1.00063.1000 Grade : PA), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 97% (Merck SLI Tangerang 100222002 Grade : PA), metilen biru ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), (Merck MSDS 115943), pasir puya yang diperoleh dari Desa Nanga Jetak, Dusun Lengkong Kecamatan Debai, Kabupaten Sintang, Kalimantan Barat

(0°00'19.0"S111°38'36.9"E), sodium dodecyl sulfate (SDS) (Merck CAS 817034), dan titanium tetraisopropoksida ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) (Merck Sigma-Aldrich 102439427 Grade: PA).

Pembuatan TiO_2 menggunakan prekursor yaitu TTiP dengan menggunakan metode sol gel. Proses yang dilakukan memodifikasi penelitian yang telah dilakukan oleh (Sboui et al., 2017). Sol TiO_2 dibuat dengan mencampurkan dua larutan yaitu larutan A dan B. Larutan A terdiri dari campuran 1 mL asam asetat 7,5 mL TTIP yang dilarutkan dengan dengan 16,67 mL etanol. Sedangkan larutan B terdiri dari akuades 9 mL, etanol 16,67 mL dan SDS 0,143 g. Larutan masing masing diaduk diatas pengaduk magnetik selama 10 menit pada suhu ruang. Selanjutnya larutan B dicampurkan kedalam larutan A dan diaduk secara cepat selama 20 menit sampai terbentuk sol. Sol yang diperoleh ditempatkan dalam gelas kimia dan didiamkan selama 24 jam. Untuk menghasilkan gel TiO_2 , gel disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 24 jam. Selanjutnya dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 3 jam. Pasir puya yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Desa Nanga Jetak, Dusun Lengkong, Kecamatan Debai, Kabupaten Sintang, Kalimantan Barat (0°00'19.0"S111°38'36.9"E). Pasir puya dipreparasi sesuai dengan prosedur yang telah dilaporkan. Pasir puya sebanyak 500 g didulang (*panning*) menggunakan wajan hingga pasir putih tidak ada lagi. Pasir puya yang didapatkan dikeringkan dibawah sinar matahari selama 8 jam dan dilanjutkan dengan pengeringan dengan oven. Pasir puya selanjutnya digerus dan diayak dengan ayakan 180 mesh untuk memperoleh ukuran serbuk yang seragam. Sampel pasir puya yang telah dikeringkan dilanjutkan ke tahap separasi magnetik. Sampel pasir puya ditarik menggunakan magnet besi, sehingga didapatkan sampel yang tertarik magnet yaitu sampel magnetik dan sampel tertinggal. Sampel yang tertinggal ditarik kembali menggunakan magnet neodmium menghasilkan sampel tertinggal yang merupakan sampel non-magnetik (SNM). Komposisi unsur SNM berdasarkan analisis XRF: 64% Zr, 12% Si, 11% Ti, dan 5% Fe (Zaharah et al., 2024). Pasir yang tidak tertarik magnet ini digunakan dalam campuran pasir puya/ TiO_2 .

Sintesis pasir puya/ TiO_2 dilakukan dengan mencampurkan dua larutan yaitu larutan A dan B. Larutan A terdiri dari campuran 1 mL asam asetat 7,5 mL TTIP yang dilarutkan dengan dengan 16,67 mL etanol. Sedangkan larutan B terdiri dari akuades 9 mL, etanol 16,67 mL dan SDS 0,143 g. Larutan masing masing diaduk diatas pengaduk magnetik selama 10 menit pada suhu ruang. Selanjutnya larutan B dicampurkan kedalam larutan A dan diaduk secara cepat selama 20 menit sampai terbentuk sol. Pada sol yang peroleh kemudian ditambahkan dengan pasir puya yang telah dipreparasi sebanyak 0,5084 g (1% b/v). Campuran diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik sampai benar-benar homogen, dan proses aging dilakukan selama 24 jam. Selanjutnya gel yang diperoleh dikeringkan dengan oven pada suhu 110 °C selama 24 jam selanjutnya dikalsinasi selama 3 jam dengan suhu 450 °C. Proses yang sama juga dilakukan untuk campuran pasir puya/ TiO_2 dengan massa 1,5252 g (3% b/v), 2542 g (5% b/v) dan 5,084 g (10% b/v). Uji aktivitas fotokatalis pasir puya/ TiO_2 dilakukan dalam reaktor uji yang terdiri dari reaktor gelap dan reaktor terang dengan lampu yang digunakan adalah jenis lampu UV 15 watt sebanyak 5 buah lampu dengan intensitas sebesar 121.8 Lux dengan jarak 12 cm dari gelas kimia. Reaksi dilakukan dalam gelas kimia dengan memasukkan 100 mL metilen biru dengan konsentrasi 10 ppm dan ditambahkan 100 mg pasir puya/ TiO_2 . Pengujian dilakukan dalam rentang waktu 0, 30, 60, 90 dan 120 menit sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Selanjutnya sebanyak 10 mL suspensi diambil dan disentrifugasi untuk menghilangkan sisa pasir puya/ TiO_2 yang terkandung selanjutnya diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Dilakukan hal yang sama untuk uji TiO_2 , pasir puya, tanpa menggunakan penyinaran serta dengan lampu halogen sebagai parameter pembanding. Kinerja fotokatalitik ditunjukkan dengan efisiensi pengurangan metilen biru. Campuran optimum dalam pengurangan konsentrasi metilen biru ditentukan melalui analisis statistik. Campuran pasir puya/ TiO_2 yang sudah disintesis dan menunjukkan sifat fotokatalitik terbaik selanjutnya dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX). Padatan kristalin TiO_2 dan pasir puya/ TiO_2 1% yang merupakan campuran dengan variasi pasir puya terkecil dikonfirmasi fase kristalnya dengan analisis *X-Ray Diffraction* (XRD). Sifat permukaan pasir puya dianalisis dan dibandingkan dengan pasir puya/ TiO_2 10% melalui analisis sorpsi gas dengan metode *Brunauer Emmett Teller* (BET).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

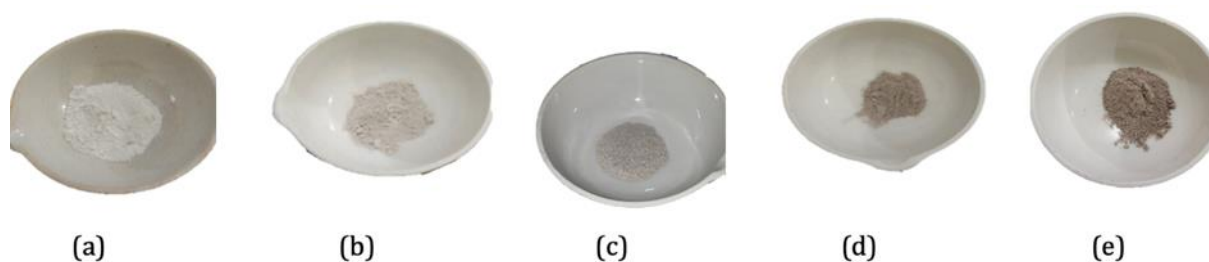
Hasil

Sintesis TiO_2 dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Metode sol-gel dapat menghasilkan produk dengan homogenitas yang tinggi. Sintesis dimulai dengan menyiapkan 2 larutan, yaitu larutan A dan larutan B. Larutan A merupakan campuran asam asetat dan TTiP yang dilarutkan dalam etanol. TTiP berperan sebagai prekursor Ti. Etanol berperan sebagai pelarut campuran dan juga bertujuan untuk mengontrol kereaktifan dari prekursor yang digunakan karena TTiP bersifat higroskopis. Larutan B terdiri dari akuades, etanol, dan *sodium dodecyl sulfate* (SDS). Akuades digunakan sebagai bahan untuk menghidrolisis senyawa TTiP, *sodium dodecyl sulfate* (SDS) berperan dalam mereduksi ukuran partikel TiO_2

yang terbentuk. Masing-masing larutan diaduk selama 10 menit pada suhu ruang untuk memastikan antar larutan tercampur secara homogen. Selanjutnya larutan B dicampurkan ke dalam larutan A, diaduk secara cepat selama 20 menit sampai terbentuk sol.

Metode sol-gel terjadi dengan 2 tahapan yaitu hidrolisis dan kondensasi. Hidrolisis adalah reaksi awal yang melibatkan prekursor TTiP dan air. Reaksi ini dapat menyebabkan prekursor TTiP terurai menjadi senyawa yang lebih sederhana. Dalam reaksi ini terjadi penggantian gugus alkoksida dengan gugus hidroksil yang menghasilkan produk yaitu titanium (IV) hidroksida dan isopropanol. Reaksi hidrolisis dapat mengaktifkan TTiP sehingga mengakibatkan terbentuknya sol yang merupakan partikel terdispersi dalam larutan. $Ti[OCH(CH_3)_2]_4(\ell) + 4H_2O(\ell) \longrightarrow Ti(OH)_4(aq) + 4(CH_3)_2CHOH(\ell)$. Kondensasi merupakan suatu proses reaksi yang menyebabkan penggabungan logam yaitu logam hidroksida yang mengakibatkan terbentuknya partikel yang lebih besar. Reaksi kondensasi adalah reaksi transisi dari bentuk semula sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan $Ti(OH)_4$ yang membentuk ikatan Ti-O-Ti dan produk sampingan berupa air. Reaksi yang terjadi yaitu $Ti(OH)_4(aq) + Ti(OH)_4(aq) \longrightarrow 2TiO_2(s) + 4H_2O(aq)$. Gel TiO_2 yang terbentuk dibiarkan selama 24 jam sehingga mengalami proses *aging* yang membentuk gel yang lebih kuat dan lebih kaku. Setelah melalui proses *aging*, campuran akan terdiri dari dua fase yaitu fase cairan pada lapisan atas dan fase gel (padatan) yang terdapat pada bagian bawah. Gel yang didapat selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C untuk menghilangkan kadar air yang terkandung sehingga membentuk padatan TiO_2 . Padatan TiO_2 yang sudah kering digerus menggunakan lumpang porselen yang bertujuan untuk menghaluskan padatan. Proses selanjutnya yaitu kalsinasi untuk membentuk fase kristal TiO_2 fase anatase yang bersifat fotoaktif. Proses kalsinasi dilakukan selama 3 jam dengan suhu 450 °C.

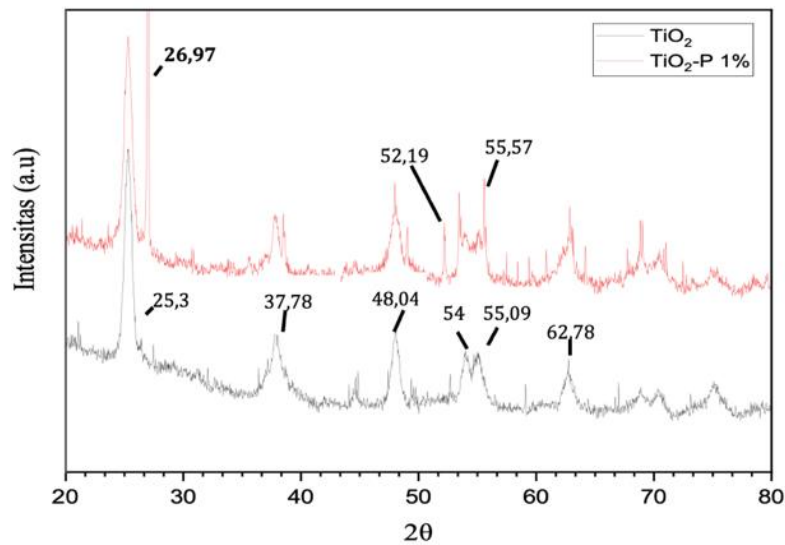
Sintesis pasir puya/ TiO_2 dilakukan menggunakan metode sol-gel seperti halnya sintesis TiO_2 . Pada sintesis pasir puya/ TiO_2 setelah pengadukan selama 20 menit dan sol terbentuk, ke dalam sol yang telah dibuat selanjutnya ditambahkan dengan pasir puya yang telah disiapkan penambahan pasir dilakukan perlahan dengan variasi 1%, 3%, 5%, 10% (b/v). Campuran disimpan dan didiamkan untuk proses *aging* selama 24 jam untuk membentuk sol yang lebih padat kemudian sol disaring dengan tujuan menghilangkan sisa pelarut yang masih terkandung. Campuran dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 24 jam menghasilkan padatan kristalin. Padatan kristalin digerus untuk meratakan ukuran dari kristal yang terbentuk kemudian dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 3 jam untuk menghasilkan material campuran pasir puya/ TiO_2 . Mol TiO_2 dalam campuran pasir puya/ TiO_2 yang didapat untuk 1% penambahan pasir puya adalah 7,11 mmol, penambahan 3% sebesar 6,76 mmol, untuk penambahan 5% adalah 6,78 mmol, dan penambahan 10% pasir puya sebesar 6,03 mmol. Perbandingan massa dari campuran TiO_2 dan 1% b/b pasir puya adalah TiO_2 : pasir puya (3,8 : 1), untuk penambahan 3% pasir puya perbandingan masa hasilnya adalah setara TiO_2 : pasir puya (1,26 : 1), penambahan 5% pasir puya adalah TiO_2 : pasir puya (1 : 1,3), sedangkan penambahan 10% pasir puya menghasilkan komposisi katalis yang setara dengan TiO_2 : pasir puya (1 : 2,65). Hasil yang diperoleh yaitu TiO_2 dengan bentuk serbuk berwarna putih. Semakin banyak penambahan pasir puya dalam campuran pasir puya/ TiO_2 menyebabkan hasil dari campuran semakin gelap disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. (a) TiO_2 (b) Pasir Puya/ TiO_2 1% (c) Pasir Puya/ TiO_2 3% (d) Pasir Puya/ TiO_2 5% (e) Pasir Puya/ TiO_2 10%

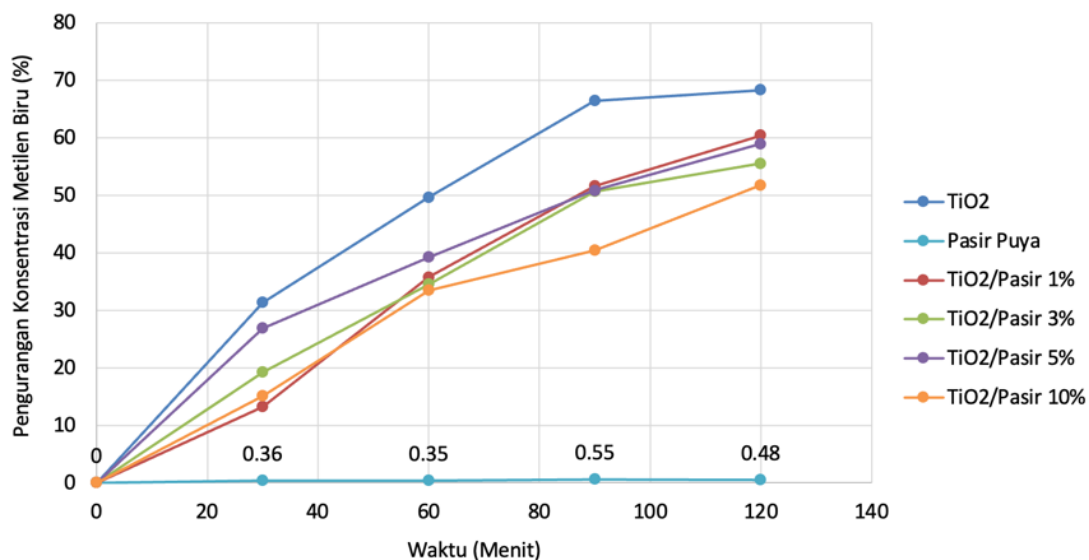
TiO_2 dan pasir puya/ TiO_2 yang sudah disintesis dikonfirmasi fase kristalnya menggunakan analisis *X-Ray Diffraction* (XRD). Difraktogram XRD TiO_2 menunjukkan puncak-puncak 2θ yang sesuai dengan referensi JCPDS no. 21-1272 untuk TiO_2 anatase, yaitu pada 25,32° (101), 37,78° (004), 48,04° (200), 54° (105), 55,09° (211), dan 62,78° (204). Selain puncak dari anatase, difraktogram tersebut juga menunjukkan puncak-puncak dari mineral zirkonium silikat ($ZrSiO_4$) pada 2θ 26,97°, 52,19°, dan 55,57°, sesuai dengan referensi ICDD No. 01-081-0589 untuk mineral $ZrSiO_4$ berbentuk tetragonal. Hasil serupa dalam pasir puya

telah dilaporkan sebelumnya (Kartika et al., 2024; Lestari et al., 2021). Hasil difraktogram XRD TiO₂ disajikan Gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram XRD TiO₂ dan Pasir Puya/TiO₂ 1% (TiO₂-P 1%)

Uji aktivitas TiO₂ dan campuran pasir puya/TiO₂ dilakukan dengan menyiapkan larutan metilen biru dengan konsentrasi sebesar 10 ppm sebanyak 100 mL dalam gelas kimia kemudian ditambahkan TiO₂ yang disintesis sebanyak 0,1 g. Konsentrasi awal larutan metilen biru diukur terlebih dahulu sebelum dimasukkan ke dalam reaktor uji, menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang maksimum metilen biru yang telah diukur yaitu 664 nm. Selanjutnya campuran dimasukan kedalam reaktor dengan penyinaran dan reaktor gelap sambil dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnetik selama 30, 60, 90, 120 menit. Konsentrasi larutan setelah reaksi pada setiap variasi waktu tersebut diukur. Prosedur perlakuan diulang sebanyak 3 kali. Prosedur yang sama diterapkan untuk pasir puya dan campuran pasir puya/TiO₂ 1%, 3%, 5%, dan 10% (b/b). Grafik yang menunjukkan pengurangan konsentrasi metilen biru dalam variasi waktu reaksi dengan material titania dan campuran Pasir Puya/TiO₂ diperlihatkan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Grafik Pengurangan Konsentrasi Metilen Biru dibawah Sinar UV

Gambar 3 menunjukkan bahwa pasir puya sendiri dengan iradiasi UV, tidak menyebabkan pengurangan metilen biru sama sekali menandakan bahwa pasir tersebut bersifat tidak fotoaktif dan juga tidak menyerap metilen biru dalam permukaannya. Namun pasir puya yang bercampur dengan TiO₂

menunjukkan aktivitas fotokatalitik dengan berkurangnya konsentrasi metilen biru seiring dengan waktu iradiasi di bawah sinar UV. Iluminasi sinar UV dalam TiO₂ sendiri menunjukkan pengurangan metilen biru paling tinggi dalam setiap variasi waktu hingga 120 menit, dimana dalam waktu 60 menit, konsentrasi metilen biru telah berkurang hingga 50%. Sedangkan iradiasi UV dalam campuran pasir puya/TiO₂ 1%, 3%, dan 5% memerlukan waktu 90 untuk mengurangi 50% konsentrasi metilen biru. Dalam waktu 90 menit campuran pasir puya/TiO₂ 1% mengurangi konsentrasi metilen biru sebanyak 51,60%, campuran pasir puya/TiO₂ 3% mengurangi konsentrasi metilen biru sebanyak 50,63%, dan campuran pasir puya/TiO₂ 5% mengurangi konsentrasi metilen biru sebesar 50,81%. Penyinaran UV dalam campuran TiO₂ dengan 10% pasir puya dalam waktu 90 menit hanya mengurangi konsentrasi metilen biru sebanyak 40,44%.

Berdasarkan pengamatan tersebut, terlihat bahwa campuran TiO₂ dengan 1% sampai 5% menunjukkan kemiripan angka persentase, sedangkan untuk penambahan 10% pasir puya hasilnya sudah lebih rendah dalam pengurangan konsentrasi metilen biru. Oleh sebab itu, dilakukan analisis statistik untuk menentukan komposisi optimum untuk campuran pasir puya/TiO₂. Metode analisis statistik yang digunakan adalah analysis of variance (Anova). Uji Anova digunakan untuk melihat apakah ada perbedaan makna antar perlakuan dalam suatu penelitian. Anova bertujuan untuk memperoleh kesimpulan dengan cara menemukan perbedaan dari kelompok data. Dasar pengambilan keputusan dalam analisis anova yaitu jika nilai signifikansi (Sig) > 0,05 maka rata rata sama jika nilai signifikansi (Sig) < 0,05 maka rata rata berbeda. Data yang diuji dalam analisis statistik tersebut adalah data primer yaitu absorbansi metilen biru yang diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Tahapan pertama yang dilakukan adalah analisa untuk melihat rata-rata absorbansi metilen biru dalam waktu. Tahapan selanjutnya adalah pengujian kesamaan varian atau homogenitas. Berdasarkan hasil analisis, data dari hasil perlakuan iradiasi metilen biru dalam campuran pasir puya/TiO₂ 1%, 3%, dan 5% tidak berbeda secara signifikan seperti diperlihatkan pada Tabel 1. Angka Levene Statistic adalah sebesar 1,447 dengan signifikansi atau probabilitas (Sig.) sebesar 0,192. Karena nilai signifikansi 0,192 lebih besar dari 0,05, maka dapat dikatakan bahwa varian kelompok perbandingan absorbansi metilen biru yang dibandingkan adalah sama atau homogen. Berdasarkan analisis statistik tersebut, dapat disimpulkan bahwa campuran optimum fotokatalis pasir puya/TiO₂ adalah penambahan 5% pasir puya karena dengan jumlah TiO₂ paling kecil memberikan hasil yang tidak berbeda secara signifikan dibandingkan dengan variasi penambahan pasir puya 1% dan 3%.

Tabel 1. Hasil Uji Homogenitas Campuran TiO₂/ Pasir Puya 1%, 3%, dan 5%

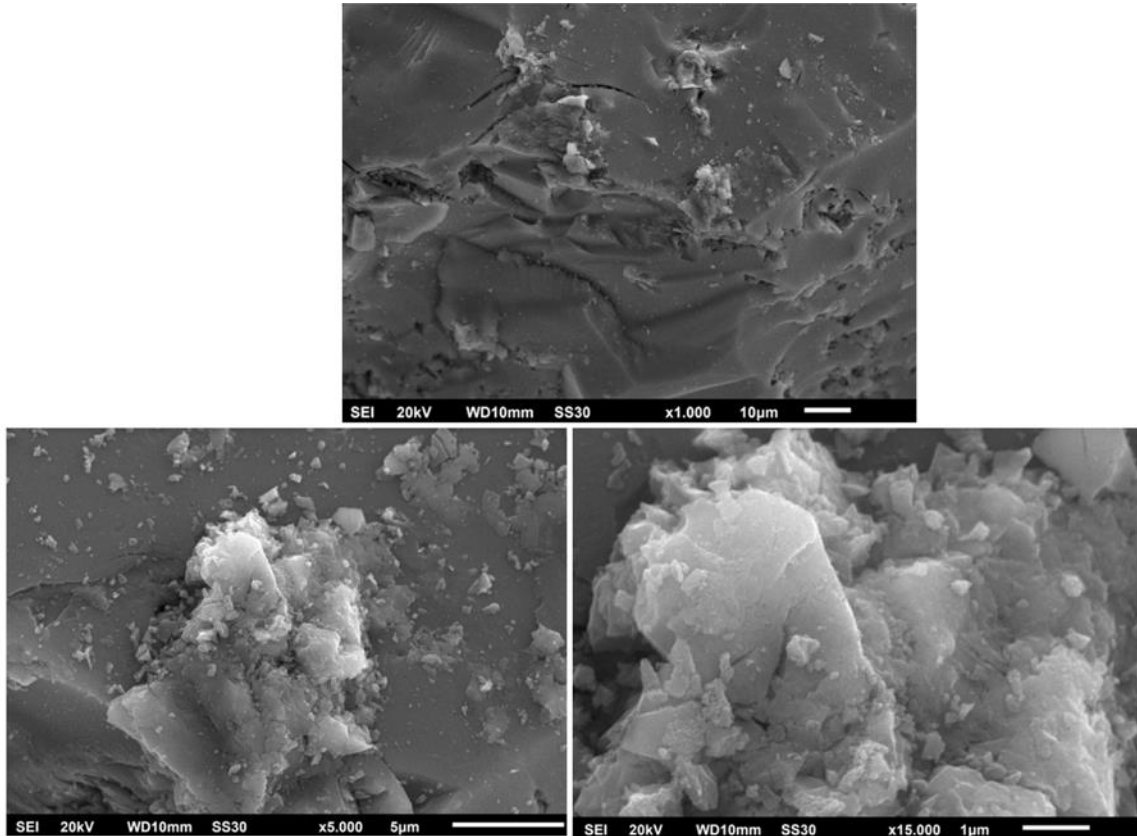
	Levene Statistic	df1	df2	Sig.
Absorbansi	Based on Mean	1,447	14	0,192
	Based on Median	0,319	14	0,986
	Based on Median and with adjusted df	0,319	14	14,755
	Based on trimmed mean	1,322	14	30

Gambaran permukaan dan komposisi unsur dalam campuran pasir puya/TiO₂ 5% diperoleh dari analisis SEM-EDX. Berdasarkan hasil analisis EDX diketahui bahwa campuran fotokatalis pasir puya/TiO₂ mengandung beberapa unsur yaitu Ti, O, Zr, Si, Fe, dan C. Unsur Ti, dan O merupakan unsur yang bersumber dari TiO₂ sedangkan Zr, Si, Fe dan O merupakan unsur penyusun dari pasir puya (Lestari et al., 2021). Persentase unsur dari spektra EDX diberikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Unsur pasir puya/TiO₂ 5% Berdasarkan Analisis EDX

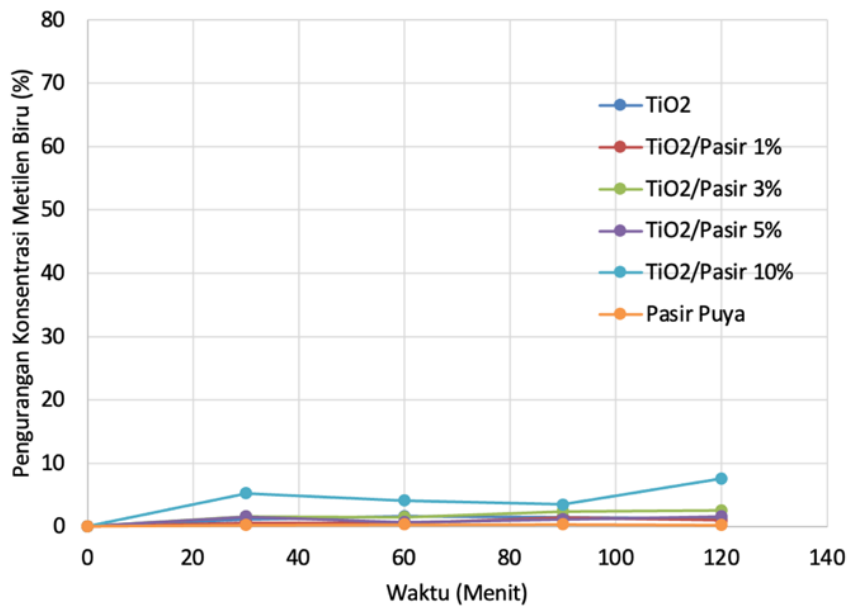
Unsur	Pasir Puya/TiO ₂ 5% (%)
Ti	52,40
O	36,73
Zr	2,21
Fe	0,76
Si	0,62
C	7,27

Foto permukaan dari campuran pasir puya/TiO₂ 5% diberikan pada Gambar 5 yang menunjukkan permukaan yang halus dan homogen yang menandakan persebaran TiO₂ yang merata dalam pasir dan tidak menunjukkan adanya penggumpalan (aglomerasi). Foto hingga perbesaran 15.000 kali, belum menunjukkan tanda pori maupun bentuk tiga dimensi partikel.



Gambar 5. Fotograf Scanning Electron Microscope (SEM) Pasir Puya/TiO₂ 5%

Reaksi dalam gelap juga dilakukan untuk mengkaji apakah ada kemungkinan proses adsorpsi. Data reaksi dalam kondisi gelap diperlihatkan pada Gambar 4. Dalam reaksi gelap persentase pengurangan metilen biru jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan menggunakan sinar UV, yang memperkuat observasi bahwa campuran pasir puya/TiO₂ hanya aktif di bawah sinar UV. Iradiasi di bawah cahaya tampak juga dilakukan, namun pengurangan konsentrasi metilen biru yang diamati tidak signifikan.



Gambar 4. Grafik Pengurangan Konsentrasi Metilen Biru dalam Kondisi Gelap

Hasil observasi dalam reaksi gelap juga menandakan bahwa pasir puya sendiri tidak memiliki kemampuan adsorpsi. Reaksi gelap dalam campuran pasir puya/TiO₂ 1%, 3%, dan 5% menunjukkan sedikit pengurangan metilen biru, namun semuanya hanya berada di bawah 3%. Reaksi dalam campuran pasir puya/TiO₂ 10% menunjukkan pengurangan konsentrasi metilen biru yang sedikit lebih tinggi dibandingkan variasi campuran lain, mencapai pengurangan 7,55% dalam waktu 120 menit. Oleh sebab itu, dilakukan analisis permukaan menggunakan *gas sorption analyzer* (GSA) untuk material pasir puya/TiO₂ 10% dibandingkan dengan pasir puya sendiri. Analisis gas sorpsi GSA pada pasir puya dan pasir puya/TiO₂ 10% dilakukan berdasarkan persamaan BET, BJH, isotherm, dan tes plot t. Persamaan BET pada pasir puya sendiri memberikan linieritas hanya 0,8993 dengan luas permukaan 2,092 m²/g. Hasil distribusi ukuran pori dalam proses adsorpsi menghasilkan luas permukaan material pasir adalah 2,2068 m²/g dengan volume 0,0048 cc/g, sedangkan pada proses desorpsi luas permukaan yang terhitung adalah 1,9957 m²/g dan volume pori sebesar 0,004 cc/g. Hasil adsorpsi dan desorpsi tidak jauh berbeda sehingga bisa dikatakan partikel yang teradsorpsi dapat terdesorpsi. Distribusi jari-jari pori diperlihatkan pada [Tabel 3](#).

Tabel 3. Distribusi Pori Pasir Puya

Adsorpsi		Desorpsi	
Radius (nm)	Volume Pori (cc/g)	Radius (nm)	Volume Pori (cc/g)
3,63852	0,0021	3,63387	0,0019
5,62806	0,0029	5,65206	0,0026
13,4660	0,0048	13,4884	0,0040

Hasil analisis distribusi pori menunjukkan bahwa jari-jari pori didominasi oleh pori dengan ukuran mulai dari 3,6339 nm sampai dengan 13,4884 nm yang tergolong dalam ukuran mesopori karena ukuran pori terletak pada rentang mesopori yaitu 2 nm sampai 50 nm (Gates, 1992). Ukuran volume pori terbesar yaitu pori dengan jari-jari sebesar 13,4884 nm. Hasil tes plot t menunjukkan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9951 dengan luas permukaan luar sebesar 2,092 m²/g. Sehingga berdasarkan seluruh analisis BET dapat disimpulkan bahwa pasir puya merupakan material mesopori yang relatif homogen dengan volume pori mulai dari 3,6385 nm sampai dengan 13,4660 nm. Penambahan pasir puya ke dalam sol TiO₂ sebagai matriks mengubah propertis permukaan dari material campuran. Persamaan BET pada campuran pasir puya/TiO₂ 10% memberikan linieritas yaitu 0,9985 dengan luas permukaan 24,073 m²/g. Hasil distribusi ukuran pori dalam proses adsorpsi menghasilkan luas permukaan material pasir adalah 22,5234 m²/g dengan volume pori 0,0471 cc/g, sedangkan pada proses desorpsi luas permukaan yang terhitung adalah 31,8588 m²/g dan volume pori sebesar 0,051 cc/g. Distribusi jari-jari pori diperlihatkan pada [Tabel 4](#).

Tabel 4. Distribusi Pori Campuran Pasir Puya/TiO₂ 10%

Adsorpsi		Desorpsi	
Radius (nm)	Volume Pori (cc/g)	Radius (nm)	Volume Pori (cc/g)
3,6274	0,02193	3,6616	0,0483
5,6779	0,04505	5,6942	0,0494
13,4812	0,04706	13,4936	0,051

Hasil distribusi pori menunjukkan bahwa jari-jari pori didominasi oleh pori dengan ukuran mulai dari 3,6274 nm sampai dengan 13,4812 nm. Ukuran volume pori terbesar yaitu pori dengan jari-jari sebesar 13,4812 nm. Hasil tes plot t menunjukkan nilai koefisien korelasi sebesar 0,999881 dengan luas permukaan luar sebesar 24,073 m²/g. Penambahan pasir puya 10% dalam campuran menyebabkan peningkatan luas permukaan yang signifikan. Ukuran pori material campuran tidak mengalami perubahan, masih tergolong dalam ukuran mesopori, akan tetapi volume pori meningkat 10 kali lipat dari pasir puya tanpa TiO₂.

Pembahasan

Hasil ini sesuai dengan hasil pengamatan pengujian pengurangan konsentrasi metilen biru yang dalam kondisi gelap pasir puya saja tidak mampu mengurangi konsentrasi metilen biru namun lain hal pada campuran pasir puya/TiO₂ 10% yang menunjukkan pengurangan metilen biru yang diduga melalui mekanisme adsorpsi. Dalam campuran pasir puya/TiO₂ 10% (b/v) dimana rasio berat/berat TiO₂ : pasir puya adalah 1 : 2,65, kemampuan fotokatalitiknya menurun seiring dengan penambahan pasir puya yang tidak fotoaktif, namun mulai memperlihatkan kemampuan adsorpsi. Kemampuan degradasi dari fotokatalis dapat ditingkatkan dengan mengemban semikonduktor pada mineral alam. Logam semikonduktor yang diembankan pada mineral alam akan menyebabkan fotokatalis memiliki fungsi ganda yaitu sebagai adsorben dan fotokatalis (Sriyana, 2023; Widyardari, 2018). Mineral alam yang seringkali digunakan

sebagai pengemban fotokatalis. Kemampuan fotokatalitik campuran diuji melalui reaksi dengan metilen biru di bawah cahaya UV. Sifat fotokatalitik titania berasal dari reaksi fotoeksitasi yang menghasilkan elektron bebas dan *holes* yang menginisiasi reaksi selanjutnya dengan berbagai substrat. Fase TiO₂ anatase adalah fase kristal yang bersifat fotokatalitik dengan energi celah pita sekitar 3.2 eV (panjang gelombang, $\lambda < 387,5$ nm). Efektivitas fotokatalitik TiO₂ masih terus menjadi kajian karena beberapa kekurangannya terkait dengan efisiensi pembuatan, pengurangan biaya sintesis dan optimasi performa katalitik ditinjau dari metode preparasinya (Hsu et al., 2024; Mao et al., 2024). Metilen biru adalah molekul organik yang merupakan salah satu molekul dalam limbah tekstil. Limbah metilen biru yang mencemari lingkungan bersifat toksik yang tinggi, dapat menyebabkan gangguan kesehatan seperti alergi, iritasi kulit, dan dapat menyebabkan perubahan genetik (Zaharah et al., 2024). Kemampuan campuran pasir puya/TiO₂ untuk mengurangi kadar metilen biru dalam larutan berair dibandingkan dengan hanya TiO₂ dipaparkan dalam publikasi ini, kemudian karakteristik mineral, komposisi unsur dan sifat permukaan campuran dikaji dan didiskusikan.

4. SIMPULAN

Pasir puya/TiO₂ dapat disintesis melalui metode sol-gel menghasilkan material yang mengandung mineral titania anatase dan zirkonium silikat berdasarkan analisis XRD. Pasir puya bersifat tidak aktif, namun campuran pasir puya/ TiO₂ bersifat fotoaktif di bawah iradiasi sinar UV, dalam mengurangi konsentrasi metilen biru dalam larutan berair, dimana campuran optimum pasir puya/ TiO₂ hanya memerlukan waktu 90 menit untuk mengkonsumsi 50% metilen biru. Material fotokatalis pasir puya/ TiO₂ optimum mengandung unsur-unsur O, Ti, Zr, Si dan Fe berdasarkan analisis EDX, memiliki permukaan halus, homogen dan tidak menunjukkan aglomerasi berdasarkan fotografer SEM. Penambahan pasir puya dalam campuran memperlihatkan kemampuan fotokatalitik yang menurun seiring dengan penambahan pasir puya yang tidak fotoaktif, namun mulai memperlihatkan kemampuan adsorpsi dengan bertambahnya luas permukaan berdasarkan analisis gas sorpsi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah. (2018). Effect of Incorporating TiO₂ Photocatalyst in PVDF Hollow Fibre Membrane for Photo-Assisted Degradation of Methylene Blue. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13(3), 588–591. <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/2909/1939>.
- Alif, L. (2022). Photodegradation of Indigosol Blue Dye Using TiO₂/Natural Zeolite Photocatalyst. *Jurnal Kimia Valensi*, 8(1), 54–59. <https://journal.uinjkt.ac.id/index.php/valensi/article/view/24558/pdf>.
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.
- Chen, W., Tian, Y., Wang, X., Ma, R., Ding, H., Tu, Y., & Zhang, H. (2023). Preparation and characterization of Zr-containing silica residue purification loaded nano-TiO₂ composite photocatalysts. *Chemical Physics*, 570, 111889. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111889>.
- Hsu, C.-Y., Mahmoud, Z. H., Abdullaev, S., Ali, F. K., Ali Naeem, Y., Mzahim Mizher, R., Morad Karim, M., Abdulwahid, A. S., Ahmadi, Z., Habibzadeh, S., & Kianfar, E. (2024). Nano titanium oxide (nano-TiO₂): A review of synthesis methods, properties, and applications. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100626. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100626>.
- Kartika, N., Silalahi, I. H., Zaharah, T. A., & Aritonang, A. B. (2024). Peningkatan Kadar Zirkonium Silikat dalam Pasir Puya, Residu Penambangan Emas dari Kecamatan Monterado Kabupaten Bengkayang Provinsi Kalimantan Barat. *Positron*, 14(1), 68–76.
- Kumar Patnaik, R., & Divya, N. (2023). A brief review on the synthesis of TiO₂ thin films and its application in dye degradation. *Materials Today: Proceedings*, 72, 2749–2756. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.064>.
- Lestari, A. D., Risa, N., & Silalahi, I. H. (2021). Komposisi Unsur dan Karakteristik Mineral Pasir Puya dari Sintang, Kalimantan Barat. *Indonesian Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4(1), 11–16.
- Li, X., Wei, H., Song, T., Lu, H., & Wang, X. (2023). A review of the photocatalytic degradation of organic pollutants in water by modified TiO₂. *Water Science and Technology*, 88(6), 1495–1507. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.288>.
- Mao, T., Zha, J., Hu, Y., Chen, Q., Zhang, J., & Luo, X. (2024). Research Progress of TiO₂ Modification and Photodegradation of Organic Pollutants. *Inorganics*, 12(7).

- <https://doi.org/10.3390/inorganics12070178>.
- Ngulube, K. F., Abdelhaleem, A., Osman, A. I., Peng, L., & Nasr, M. (2024). Advancing sustainable water treatment strategies: harnessing magnetite-based photocatalysts and techno-economic analysis for enhanced wastewater management in the context of SDGs. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32680-9>.
- Nisah. (2022). Laundry waste treatment with photodegradation method using photocatalyst nanoparticle TiO₂-SiO₂. *Journal of Aceh Physics Society*, 11(2), 59–64. <http://www.jurnal.unsyiah.ac.id/JAcPS/article/view/24924/15564>.
- Poernomo, H., Sajima, & Pusporini, N. D. (2020). Synthesis of Zirconium Oxychloride and Zirconia Low TENORM by Zircon Sand from Landak West Kalimantan. *Journal of Physics: Conference Series*, 1436(1), 12106. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1436/1/012106>.
- Samin, Astuti, W., Poernomo, H., Daulay, A., Sajima, & Rozana, K. (2024). Synthesis of Environmentally Friendly Oxide Zirconium from Zircon Sand. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 10(2), 903–913. <https://doi.org/10.1007/s40831-024-00845-y>.
- Sari. (2020). Degradation of Methyl Violet Using TiO₂-Bayah Natural Zeolite Photocatalyst. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, 15(1), 10–20. <https://jurnal.usk.ac.id/RKL/article/view/11953/12353>.
- Sboui, M., Nsib, M. F., Rayes, A., Swaminathan, M., & Houas, A. (2017). TiO₂-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, 60, 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.024>.
- Sriyana. (2023). Color Degradation of Naphthol Jeans with TiO₂-SiO₂ Photocatalyst from Karangwuni Beach Sand, Kulon Progo. *Eksergi*, 20(1). <http://jurnal.upnyk.ac.id/index.php/eksergi/article/view/8990/pdf>.
- Sun, H., Song, J., Sun, S., Qu, J., Lü, W., & Qi, T. (2019). Decomposition kinetics of zircon sand in NaOH sub-molten salt solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(9), 1948–1955. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65102-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65102-2).
- Van Thuan, D., Ngo, H. L., Thi, H. P., & Chu, T. T. H. (2023). Photodegradation of hazardous organic pollutants using titanium oxides -based photocatalytic: A review. *Environmental Research*, 229, 116000. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116000>.
- Widyandari, E. (2018). Synthesis and Photoactivity of Fe₃O₄/TiO₂-Co as a Magnetically Separable Visible Light Responsive Photocatalyst. *Journal of Chemistry*, 18(3), 403–410. <https://journal.ugm.ac.id/ijc/article/view/26831/20504>.
- Zaharah, T. A., Silalahi, I. H., Lestari, A. D., & Sembiring, A. (2024). Penentuan Komposisi Unsur Pasir Puya Melalui Reaksi Fusi Alkali dengan Natrium Hidroksida. *Alchemy: Journal of Chemistry*, 12(1), 49–58. <https://ejournal.uin-malang.ac.id/index.php/Kimia/article/view/23017/11173>.
- Zhou, B., Zhao, X., & Liu, Y. (2024). The latest research progress on the antibacterial properties of TiO₂ nanocomposites. *The Journal of The Textile Institute*, 1–27. <https://doi.org/10.1080/00405000.2024.2349324>.