

PENGARUH PENAMBAHAN TiO_2 DALAM BAHAN GLASIR PRODUK KERAMIK TERHADAP FOTODEGRADASI METILEN BIRU

ENENG MARYANI^{1*}, NUNUNG SITI NURJANA², EKO PRABOWO HADISANTOSO²

¹ *Balai Besar Keramik
Jl. Jendral Ahmad Yani No.392, Bandung Indonesia*

² *Universitas Islam Negeri Sunan Gunung Djati
Jl. A.H. Nasution No.105, Cipadung, Kec. Cibiru, Jawa Barat 40614, Indonesia*

*email : maryani_eneng@yahoo.co.id

Abstrak. Glasir adalah lapisan pada permukaan produk keramik seperti ubin, saniter dan tableware. Salah satu fungsi glasir adalah pelindung dari bahan kimia berbahaya seperti zat warna. Untuk keperluan tersebut, bahan glasir ditambahkan bahan aditif lain seperti TiO_2 yang bersifat fotokatalis. Pada penelitian ini, pasir silika dan glasir komersial 107 dengan perbandingan 1:1 digunakan sebagai bahan baku utama glasir dengan penambahan serbuk titanium dioksida 0-5%. Bahan baku glasir digiling basah dalam potmill alumina selama 24 jam. Hasil penggilingan tersebut, dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C. Bahan glasir yang sudah kering mengandung kristal silika dengan fasa α -quartz dan TiO_2 anatase. Persen dekolorisasi (fotodegradasi) bahan glasir terhadap zat warna metilen biru setelah penyinaran UV selama 4 jam dilakukan melalui pengukuran serapan metilen biru yang tidak terdegradasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Bahan glasir tanpa penambahan TiO_2 menunjukkan persen dekolorisasi (fotodegradasi) metilen biru sebesar 71,55% yang terjadi terutama melalui reaksi adsorpsi metilen biru oleh silika yang banyak terkandung dalam bahan glasir. Nilai optimum persen dekolorisasi yaitu 88,49% diperoleh untuk bahan glasir dengan penambahan TiO_2 2%. Penambahan TiO_2 lebih dari nilai optimum tersebut, menyebabkan penurunan persen dekolorisasi (fotodegradasi) akibat terjadinya agregasi TiO_2 pada permukaan silika sebagai adsorben.

Kata kunci: glasir, TiO_2 , silika, metilen biru, fotodegradasi, dekolorisasi, fotokatalis, adsorpsi

Abstract. Glaze is a coating on the surface of ceramic products such as tiles, sanitary ware and tableware. One of the functions of the glaze is to protect ceramic products from harmful chemicals such as dyes. For this purpose, the glaze material is added with other additives such as TiO_2 which is a photocatalyst. In this study, silica sand and commercial glaze 107 with a ratio of 1: 1 were used as the main raw material for glaze with the addition of 0-5% titanium dioxide powder. The raw material for the glaze is wet ground in an alumina potmill for 24 hours. The results of these mills, dried in an oven at a temperature of 100 °C. The dried glaze contains silica as α -quartz and anatase TiO_2 . The percentage of decolorization (photodegradation) of the glaze to the methylene blue dye after 4 hours of UV exposure was carried out by measuring the absorption of non-degraded methylene blue using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 664 nm. Glaze without the addition of TiO_2 showed a percent decolorization (photodegradation) of methylene blue of 71.55% which occurred mainly through the adsorption reaction of methylene blue by silica which is mostly contained in the glaze. The optimum value of percent decolorization is 88.49% obtained for glaze materials with the addition of 2% TiO_2 . The addition of TiO_2 which exceeds the optimum value, causes a decrease in the percentage of decolorization (photodegradation) due to TiO_2 aggregation on the surface of the silica adsorbent.

Keywords: glaze, TiO₂, silica, methylene blue, photodegradation, decolorization, photocatalyst, adsorption

1. Pendahuluan

Glasir merupakan lapisan pada permukaan produk keramik seperti ubin, saniter, dan tableware. Glasir berfungsi untuk meningkatkan nilai estetika, lapisan pelindung, dan sanitasi. Penyusun glasir adalah campuran bahan oksida asam, amfoter, dan basa (fluks). Oksida asam yang digunakan biasanya mineral silikat dan boron, berfungsi sebagai pembentuk efek seperti kaca (*glass formers*). Senyawa TiO₂, SnO₂ dan ZrO₂ juga berfungsi sebagai oksida asam. Oksida amfoter seperti Al₂O₃ berperan sebagai pengeras dan pengental suspensi glasir (*stabilizer*). Fluks atau oksida basa misalnya PbO, K₂O, dan B₂O₃, digunakan sebagai pelebur yang dapat menurunkan titik lebur bahan glasir [1].

Bahan baku utama untuk membuat glasir biasanya lempung/kaolin, feldspar, pasir kuarsa, dan batu kapur. Untuk menambah nilai jualnya, bahan baku glasir ditambahkan zat aditif sesuai kebutuhannya seperti zat pewarna Fe₂O₃ untuk menghasilkan permukaan produk keramik berwarna hijau, coklat atau kemerahan; kobalt oksida (CoO) menghasilkan warna biru; mangan dioksida (MnO₂) memberikan warna coklat, merah muda atau ungu; serta opacifier seperti SnO₂, ZrSiO₄, TiO₂ dan abu tulang (*bone ash*) untuk memberikan efek opak putih [1,2]. Senyawa TiO₂, selain berfungsi sebagai glass former dan opacifier, juga dapat digunakan sebagai pelapis hidrofilik, antibakteri, fotokatalis, *self cleaning* dan pembentuk glasir kristal, sehingga fungsi glasir makin berkembang untuk berbagai aplikasi [3-10]. Pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh TiO₂ terhadap sifat fotodegradasi dari bahan glasir dengan bahan utama pasir silika dan glasir komersial 107. Untuk pengujian sifat fotodegradasi tersebut digunakan zat warna metilen biru. Penggunaan metilen biru harus dilakukan secara hati-hati karena dapat mengganggu kesehatan kita, seperti menyebabkan iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh [11-12]. Menurut Kepmen LH No. KEP-51/MENLH/10/1995 menyatakan bahwa konsentrasi nilai ambang batas metilen biru yang diperbolehkan dalam perairan sekitar 5-10 mg/L [12].

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan untuk pembuatan suspensi glasir adalah 500 gram campuran serbuk padat yang terdiri dari 50% glasir komersial 107 dan 50% serbuk silika, akuades 400 mL dan bahan aktif TiO₂ yang divariasikan dari 0% - 5%. Bahan glasir komersial 107 dan serbuk TiO₂ diuji kandungan kimianya menggunakan alat XRF (*X-Ray Fluorescence*). Ketiga bahan tersebut digiling selama 24 jam menggunakan *potmill* yang di dalamnya telah berisi bola alumina sebanyak 1 kg. Hasil gilingan tersebut, disaring sehingga lolos saringan 400 mesh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C.

Bahan hasil penggilingan yang sudah kering, dikarakterisasi dengan alat XRD (*X-Ray Diffraction*) dan diuji sifat fotokatalisnya untuk mendegradasi pewarna metilen biru (uji dekolorisasi). Pengujian dekolorisasi metilen biru dilakukan dua tahap yaitu pembuatan kurva kalibrasi serapan pewarna metilen biru dan pengujian dekolorisasi metilen biru dengan bahan glasir. Pada pembuatan kurva kalibrasi,

pertama-tama metilen biru ditimbang sebanyak 0,1gram kemudian dilarutkan dengan akuades dalam labu takar 100 mL sehingga didapatkan larutan induk metilen biru 1000 ppm. Larutan induk diencerkan menjadi 100 ppm dan diencerkan kembali menjadi 10 ppm. Setelah itu, dibuat larutan deret standar metilen biru dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, dan 5 ppm. Larutan deret standar tersebut diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm.

Untuk uji dekolourisasi metilen biru digunakan serbuk glasir dengan variasi TiO_2 0, 1, 2, 3, 4, dan 5%. Serbuk glasir ditimbang 10 mg kemudian dimasukkan ke dalam botol vial. Lalu, dilarutkan dengan larutan metilen biru 10 ppm sebanyak 10 mL dan dilakukan sonikasi selama 1 menit. Setelah sonikasi, larutan tersebut disinari selama 4 jam oleh lampu UV merk Phillips 500 watt yang memiliki panjang gelombang 380 – 700 nm. Residu serbuk glasir dipisahkan dari filtrat, lalu filtrat diukur penurunan intensitas warnanya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Analisa Kimia Bahan Baku Glasir

Bahan glasir yang digunakan adalah silika, glasir komersial 107 dan serbuk TiO_2 yang bervariasi 0%-5%. Serbuk silika memiliki titik lebur yang tinggi yaitu 1610-1710 °C, sehingga pada bahan glasir perlu ditambahkan bahan lain yang berfungsi sebagai fluks untuk menurunkan titik lebur bahan glasir, stabilizer suspensi glasir dan bahan lainnya.

Pada penelitian ini digunakan glasir komersial 107 yang komposisinya sudah komplit sebagai bahan glasir. Glasir 107 memiliki kandungan silika (SiO_2) dan Al_2O_3 sebesar 70,55% dan 13,09%, seperti terlihat pada Tabel 1. Kedua oksida ini merupakan komponen utama penyusun glasir. Silika (SiO_2) merupakan oksida asam yang berfungsi sebagai pembentuk gelas [1]. Senyawa Al_2O_3 (oksida amfoter) dapat dijadikan sebagai bahan pengeras dan pengental suspensi glasir agar terbentuk lapisan glasir yang lebih keras dan tahan pengaruh mekanik [1]. Pada glasir 107 juga mengandung oksida basa yang dapat berperan sebagai bahan pelebur dalam glasir (fluks). Bahan pelebur tersebut yaitu: K_2O 4,25%, CaO 3,04%, Na_2O 2,12%, dan MgO 0,19%. Bahan glasir 107 juga memiliki warna kuning kecokelatan seperti tanah liat karena terdapat senyawa kimia Fe_2O_3 sebanyak 0,772%.

Tabel 1. Hasil uji analisa kimia glasir 107

No	Komponen	Kadar (%berat)
1	SiO_2	70.55
2	Al_2O_3	13.09
3	CaO	3.40
4	MgO	0.109
5	Na_2O	2.12
6	K_2O	4.25
7	Fe_2O_3	0.772
8	TiO_2	0.0810
9	P_2O_5	0.0205
10	SO_3	0.0204
11	MnO	0.0109

Selain bahan utama yaitu pasir silika dan glasir 107, pada penelitian ini juga ditambahkan zat aditif serbuk TiO_2 yang diharapkan memberikan efek fotokatalis pada bahan glasir yang dihasilkan. Serbuk TiO_2 yang digunakan mengandung senyawa TiO_2 sebesar 98,18% seperti terlihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji analisa kimia serbuk TiO_2

No	Komponen	Kadar (%berat)
1	TiO_2	98.18
2	Al_2O_3	0.0193
3	CaO	0.0143
4	MgO	0.0832
5	SiO_2	0.138
6	K_2O	0.238
7	Fe_2O_3	0.0205
8	Na_2O	0.0575
9	SO_3	0.0282
10	P_2O_5	0.261

3.2 Hasil Penggilingan Bahan Glasir

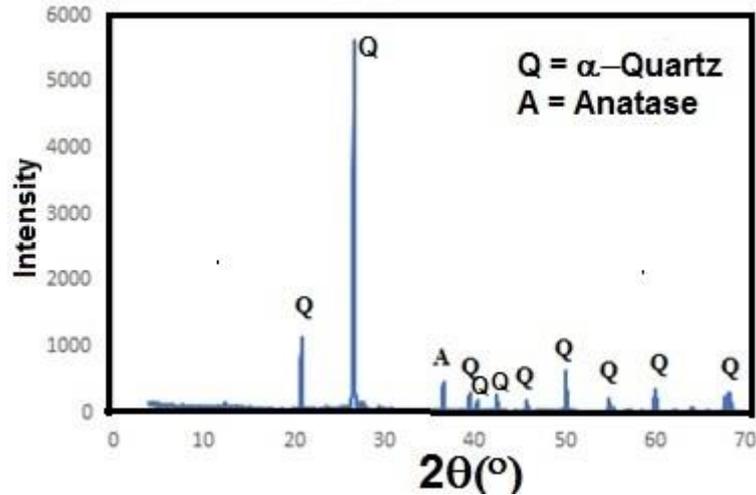
Hasil dari penggilingan, didapatkan suspensi glasir seperti terlihat pada Gambar 1. Semakin banyak TiO_2 yang ditambahkan pada glasir maka warna suspensinya pun semakin putih. Hal ini disebabkan TiO_2 merupakan material yang sering dijadikan sebagai pigmen/ pewarna putih pada cat, kertas, produk kosmetik, terutama fasa kristal rutil dari TiO_2 [13-14].



Gambar 1. Hasil penggilingan bahan glasir dengan persentase penambahan TiO_2 0, 1, 2, 3, 4, dan 5%

3.3 Uji Mineral Bahan Glasir

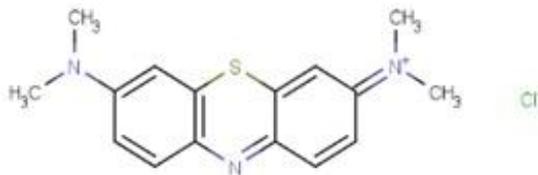
Bahan glasir yang mengandung TiO_2 1% mengandung mineral α -quartz dan anatase seperti terlihat pada Gambar 2. Mineral α -quartz atau kuarsa berasal dari serbuk silika (pasir kuarsa) yang digunakan sebagai bahan baku glasir. Bahan baku serbuk titania yang digunakan mengandung mineral anatase seperti terlihat pada Gambar 2. Anatase adalah salah satu fasa kristal dari TiO_2 , selain rutil dan brookite. Fasa kristal TiO_2 yang paling stabil dan banyak digunakan adalah anatase dan rutil. Namun untuk aktivitas adsorpsi permukaan, fasa rutil tidak sebaik anatase karena luas permukaan rutil lebih kecil sehingga aktivitas fotokatalitiknya juga lebih rendah. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan fasa TiO_2 anatase untuk mendapatkan bahan glasir yang bersifat fotokatalis.



Gambar 2. Difraktogram bahan glasir dengan TiO₂ 1%

3.4 Hasil uji Dekolorisasi atau Fotokatalis

Hasil penggilingan bahan glasir, dikeringkan dan dilakukan uji dekolourisasi. Dekolorisasi adalah penurunan intensitas warna dari suatu pewarna akibat terdegradasi oleh suatu material. Jika degradasi tersebut dapat dilakukan oleh material dengan bantuan adanya sinar, maka prosesnya disebut fotodegradasi atau fotokatalis. Material yang digunakan untuk proses tersebut adalah TiO₂. Zat warna yang akan didegradasi adalah metilen biru dengan struktur kimia seperti terlihat pada Gambar 3.

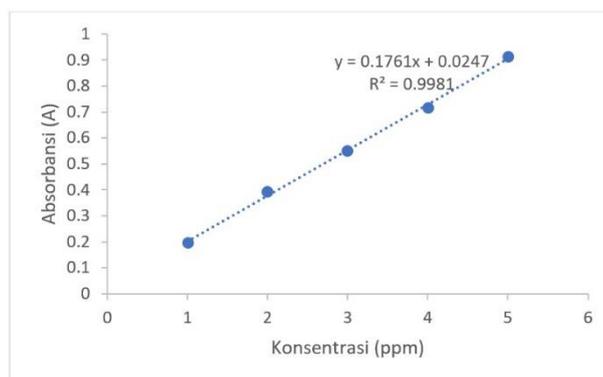


Gambar 3. Struktur kimia metilen biru [15]

Sebelum melakukan pengukuran serapan dari metilen biru sisa yang tidak terdegradasi, dilakukan pembuatan kurva kalibrasi serapan metilen biru dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, 5 ppm dan diukur pada panjang gelombang sinar tampak yaitu pada 664 nm. Kurva kalibrasi serapan metilen biru dapat dilihat pada Gambar 4, memiliki koefisien korelasi / R^2 sebesar 0,9981, sudah mendekati nilai 1 dan termasuk garis linear yang ideal karena nilai koefisien korelasinya $\geq 0,995$.

Proses dekolourisasi dilakukan dengan menyinari dengan sinar UV terhadap bahan glasir yang disuspensikan dalam larutan metilen biru 10 ppm. Penampakan visual suspensi bahan glasir dengan penambahan 0-5% TiO₂ setelah disinari UV dapat dilihat pada Gambar 5. Suspensi bahan glasir tanpa penambahan TiO₂ (TiO₂ 0%) nampak berwarna biru paling pekat dibandingkan yang ditambah TiO₂, apalagi kalau dibandingkan serbuk TiO₂ 100% yang tanpa bahan baku glasir lain. Hal ini menunjukkan secara kualitatif, bahwa TiO₂ berperan dalam mendegradasi metilen biru. Proses fotokatalisis terjadi saat TiO₂ memperoleh energi akibat terserapnya cahaya dari lampu UV/sinar tampak. Energi yang diperoleh tersebut akan

digunakan untuk eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Proses eksitasi ini mengakibatkan terbentuknya *hole* pada pita valensi yang mampu memecah air untuk membentuk suatu hidroksi radikal. Hidroksi radikal inilah yang mampu memecah senyawa organik menjadi senyawa yang lebih sederhana. Selain itu elektron yang tereksitasi akan membentuk spesi super oksida saat bereaksi dengan oksigen. Anion super oksida ini mampu bereaksi dengan senyawa-senyawa hasil pemecahan molekul organik [16].



Gambar 4. Kurva kalibrasi metilen biru

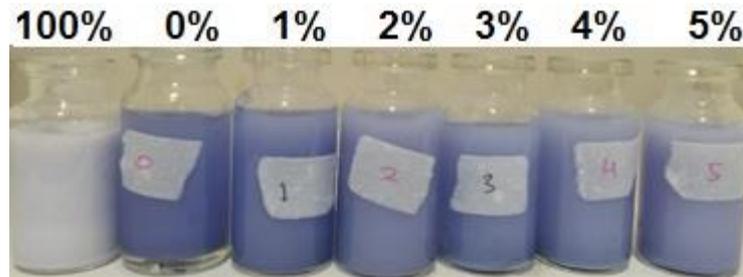


Gambar 5. Suspensi bahan glasir dengan penambahan TiO₂ 0, 1, 2, 3, 4, dan 5% serta serbuk TiO₂ 100% setelah disinari UV

Konsentrasi metilen biru yang tersisa (yang tidak terfotodegradasi) diukur berdasarkan kurva kalibrasi serapan metilen biru pada Gambar 4. Dari data tersebut dapat dihitung konsentrasi metilen biru yang terfotodegradasi dan persentase metilen biru yang terdegradasi atau persen dekolorisasi. Hasil penentuan persen dekolorisasi metilen biru dapat dilihat pada Gambar 6. Pada bahan glasir tanpa TiO₂ (TiO₂ 0%) menunjukkan persen dekolorisasi yang cukup tinggi yaitu 71,55%. Sebenarnya pada bahan glasir tanpa TiO₂ tersebut, tidak sepenuhnya tidak terdapat TiO₂ karena pada bahan glasir 107 sudah mengandung TiO₂ sebesar 0,0810% seperti disebutkan pada Tabel 1.

Oleh karena bahan utama glasir adalah serbuk silika maka dalam proses dekolorisasi metilen biru dengan bahan glasir TiO₂ 0 – 5% sebenarnya terjadi melalui 2 (dua) reaksi. Reaksi tersebut meliputi reaksi adsorpsi oleh silika amorf dan fotokatalis oleh TiO₂. Silika amorf sebagai adsorben berasal serbuk silika dan glasir 107. Material SiO₂ memiliki bentuk bulat sehingga jika partikelnya saling bersinggungan/ berikatan akan menimbulkan celah yang disebut pori, sehingga senyawa organik metilen biru dapat terjebak pada permukaan pori silika amorf.

Untuk bahan glasir tanpa penambahan TiO_2 , proses adsorpsi metilen biru oleh silika amorf lebih dominan terjadi. Hal ini dibuktikan dari endapan bahan glasir hasil penyinaran UV berubah menjadi berwarna biru keunguan lebih pekat untuk bahan glasir TiO_2 0% dibandingkan bahan glasir dengan TiO_2 3-5%, padahal persen dekolorisasinya lebih besar, seperti terlihat pada Gambar 7.



Gambar 6. Grafik pengaruh penambahan TiO_2 0 – 5% pada bahan glasir terhadap persen dekolorisasi metilen biru



Gambar 7. Endapan bahan glasir hasil penyinaran UV untuk penambahan TiO_2 0-5% dan serbuk TiO_2 100%

Persen dekolorisasi metilen biru meningkat dengan semakin bertambahnya TiO_2 pada bahan glasir, namun pada penambahan TiO_2 3% menunjukkan nilai yang menurun (Gambar 6). Nilai persen dekolorisasi metilen biru oleh bahan glasir menunjukkan nilai optimum sebesar 88,49% yang diperoleh oleh bahan glasir dengan TiO_2 2%. Penurunan persen dekolorisasi metilen biru untuk bahan glasir dengan TiO_2 3-5%, dimungkinkan terjadi karena agregasi TiO_2 pada permukaan padatan silika sebagai adsorben sehingga menutupi pori-pori silika tersebut. Akibatnya kinerja silika sebagai adsorben dan aktivitas TiO_2 sebagai fotokatalis menjadi terhambat. Fenomena ini mirip dengan terhambatnya aktivitas degradasi metilen biru oleh komposit TiO_2 -zeolit pada konsentrasi TiO_2 minimal 0,24M [17].

4. Kesimpulan

Bahan glasir produk keramik menunjukkan sifat fotodegradasi metilen biru, baik ditambah maupun tidak ditambah TiO_2 . Hal ini disebabkan fotodegradasi (dekolorisasi) metilen biru pada bahan glasir terjadi melalui reaksi fotokatalis oleh TiO_2 dan adsorpsi oleh silika. Bahan glasir tanpa penambahan TiO_2 menunjukkan persen dekolorisasi (fotodegradasi) metilen biru sebesar 71,55% yang terjadi terutama melalui reaksi adsorpsi oleh silika yang banyak terkandung dalam bahan glasir. Nilai optimum persen dekolorisasi yaitu 88,49% diperoleh untuk bahan

glasir dengan penambahan TiO₂ 2%. Penambahan TiO₂ lebih dari nilai optimum tersebut, menyebabkan penurunan persen dekolorisasi (fotodegradasi) akibat terjadinya agregasi TiO₂ pada permukaan silika sebagai adsorben.

Daftar Pustaka

1. Henrik Norsker & James Danish, Glazes – for the Self-Reliant Potter, Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien -GATE in: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 1993
2. B. Karasu, S. Turan, “Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2002, 1447-1455
3. F. Knies, K. Schrantz, C. Aneziris, L. Gauckler, T. Graule, “Superhydrophilic Ceramic Glazes for Sanitaryware”, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 07(01), 2016, 53-64
4. E.S. Lončar, M.M. Radeka, S.B. Petrović, A.S. Skapin, O.Lj. Rudić, & J.G. Ranogajec, “Determination of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Coating on Clay Roofing Tile Substrates – Methylene Blue as Model Pollutant”, *APTEFF*, 40(1-220), 2009, 125-133
5. S. Teixeira & A.M. Bernardin “Development of TiO₂ White Glazes for Ceramic Tiles”, *Dyes and Pigments*, 80, 2009, 292-296
6. X. Liu, Y. Tong, J. Chen, “Surface Curing and Properties of Titanium Dioxide Self-Cleaning Ceramics”, *Ceramic Sciences and Engineering*, 2018, 1-6
7. Z. Chen, H. Liu, & J. Su, “Titanium Oxide Photocatalytic Materials and Their Applications in Ceramics”, *Ceramic Sciences and Engineering*, 2018, 7-17
8. C.L. Bianchi, E. Colombo, S. Gatto, M. Stucchi, G. Cerrato, S. Morandi, & V. Capucci, “Photocatalytic Degradation of Dyes in Water with Micro-sized TiO₂ as Powder or Coated on Porcelain-grès Tiles”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 280, 2014, 27-31
9. M. Hasmaliza, H.S. Foo & K. Mohd, “Anatase as Antibacterial Material in Ceramic Tiles”, *Procedia Chemistry*, 19 (2016) 828-834
10. C. Sciancalepore, T. Manfredini, & F. Bondioli, “Antibacterial and Self-Cleaning Coatings for Silicate Ceramics: A Review”, *Adv. Sci. Technol.*, 92 (2014) 90-99
11. Widihati, I.A.G., Diantariani, N.P., & Nikmah, Y.F., “Fotodegradasi Metilen Biru dengan Sinar UV dan Katalis Al₂O₃”, *Jurnal Kimia* 5(1), 31-42, 2011
12. Hamdaoui, O. & Chiha, M, “Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran”, *Acta Chim.*, 54, 407-418, 2006
13. S. Middlemas, Z. Zak Fang & P. Fan, “A New Method for Production of Titanium Dioxide Pigment”, *Hydrometallurgy*, 131-132, 2013, 107-113
14. Y. Wang, J. Li, L. Wang, T. Qi, D. Chen, W. wang, “Preparation of Rutile Titanium Dioxide White Pigment by a Novel NaOH Molten-Salt Process: Influence of Doping and Calcination”, *Chemical & Engineering Technology*, 34, 6, 2011, 905-913
15. methylene blue – IARC Monographs, <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono108-06.pdf>. Diakses tanggal 25 Oktober 2018
16. T. Ohno, “Crystal Faces of Rutile and anatase TiO₂ Particles and Their Roles in Photocatalytic Reactions”, 2002

17. I. Fatimah & K. Wijaya, "Sintesis TiO₂/Zeolit sebagai Fotokatalis pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka secara Adsorpsi-Fotodegradasi", *Teknoin*, 10(4), 2005, 257-267