

Studi Perbandingan Material Keramik *Stoneware* dan *Earthenware* Terlapisi Nanopartikel TiO_2 untuk Fotodegradasi Zat Warna Metilen Biru

Comparative Study of Stoneware and Earthenware Ceramic Materials Coated with TiO_2 Nanoparticles for the Photodegradation of Methylene Blue Dye

Asnan Rinovian^{1*}, Fuad Darul Muttaqin²

¹Pusat Riset Teknologi Pertambangan, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Jl. Sutami KM15, Tanjung Bintang, Lampung Selatan, 35361, Indonesia

²Direktorat Pengelolaan Laboratorium, Fasilitas Riset, dan Kawasan Sains dan Teknologi, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Gedung B.J. Habibie, Jalan M.H. Thamrin Nomor 8. Jakarta Pusat 10340, Indonesia

*corresponding author: asna002@brin.go.id

Abstrak. Pengolahan air limbah menjadi semakin mendesak dalam upaya menjaga keberlanjutan lingkungan dan kesehatan manusia. Dalam konteks ini, fotokatalisis dengan menggunakan material semikonduktor seperti TiO_2 telah muncul sebagai solusi menjanjikan dalam degradasi zat polutan, seperti zat warna metilen biru. Namun TiO_2 dalam bentuk serbuk cenderung mudah teraglomerasi, sehingga mengurangi luas permukaan aktif yang sangat penting dalam reaksi fotokatalisis. Sehingga melapisi TiO_2 pada substrat keramik menjadi alternatif yang menjanjikan untuk mencegah aglomerasi dan mempertahankan luas permukaan aktif TiO_2 . Dalam penelitian ini, dilakukan studi perbandingan antara dua jenis material keramik, yaitu *stoneware* dan *earthenware*, yang telah ditingkatkan kinerjanya melalui pelapisan dengan TiO_2 , untuk aplikasi dalam fotodegradasi zat warna metilen biru. Citra *scanning electron microscope* (SEM) memperlihatkan perbedaan morfologi dan struktur mikro antara *stoneware* dan *earthenware*, yang dapat memengaruhi kemampuan mereka dalam mendegradasi metilen biru. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dalam waktu kontak selama 3 jam, sampel material keramik *earthenware*/ TiO_2 dapat meningkatkan efisiensi fotodegradasi zat warna metilen biru dibandingkan dengan TiO_2 murni. Pada paparan sinar lampu UV, sampel TiO_2 murni, *stoneware*/ TiO_2 , dan *earthenware*/ TiO_2 masing-masing memiliki persen degradasi sebesar 61,18%; 31,32%; dan 79,59%. Pada paparan sinar matahari, sampel TiO_2 murni, *stoneware*/ TiO_2 , dan *earthenware*/ TiO_2 masing-masing memiliki persen degradasi sebesar 58,99%; 18,31%; dan 77,36%.

Kata-kata kunci: Fotokatalisis, nanopartikel TiO_2 , keramik, metilen biru.

Abstract. The treatment of wastewater has become increasingly urgent in efforts to maintain environmental sustainability and human health. In this context, photocatalysis utilizing semiconductor materials such as TiO_2 has emerged as a promising solution for degrading pollutants, such as methylene blue. However, TiO_2 in powder form tends to agglomerate easily, thereby reducing the active surface area crucial for photocatalytic reactions. Therefore, coating TiO_2 onto ceramic substrates has emerged as a promising alternative to prevent agglomeration and preserve the active surface area of TiO_2 . In this study, a comparative analysis was conducted between two types of ceramic materials, stoneware and earthenware, which were enhanced through TiO_2 coating for application in the photodegradation of methylene blue dye. Scanning electron microscope (SEM) images reveal differences in morphology and microstructure between stoneware and earthenware, which can impact their ability to degrade methylene blue. The research results indicate that within a contact time of 3 hours, the earthenware/ TiO_2 ceramic sample enhanced the efficiency of methylene blue dye photodegradation compared to pure TiO_2 . Under UV light exposure, the pure TiO_2 sample, stoneware/ TiO_2 , and earthenware/ TiO_2 exhibited degradation percentages of 61.18%, 31.32%, and 79.59%, respectively. Meanwhile, under sunlight exposure, the pure TiO_2 sample,

stoneware/TiO₂, and earthenware/TiO₂ showed degradation percentages of 58.99%, 18.31%, and 77.36%, respectively.

Keywords: Photocatalysis, TiO₂ nanoparticles, ceramics, methylene blue.

1. Pendahuluan

Dalam era modern ini, kebutuhan akan pengolahan air limbah dan perlindungan lingkungan semakin mendesak. Zat-zat polutan seperti zat warna metilen biru telah menjadi perhatian utama karena dampak negatifnya terhadap ekosistem dan kesehatan manusia. Metilen biru (MB) adalah pewarna yang beracun dan persisten yang banyak digunakan dalam industri tekstil, kertas, dan percetakan [1]–[3]. Dalam upaya mengatasi tantangan ini, penelitian ilmiah tentang pengembangan material dan teknologi yang ramah lingkungan menjadi semakin penting.

Salah satu pendekatan yang menjanjikan adalah penerapan fotokatalisis dalam pengolahan air limbah [4]–[7]. Fotokatalisis melibatkan penggunaan katalis semikonduktor seperti TiO₂ untuk menguraikan zat-zat polutan di dalam air menjadi senyawa yang lebih aman dan mudah terurai melalui reaksi fotokimia [8]–[10]. Dalam konteks ini, penelitian ini mengusulkan sebuah studi perbandingan yang sangat relevan, yaitu perbandingan antara dua jenis material keramik, yaitu *stoneware* dan *earthenware*, yang telah dilapisi dengan TiO₂ untuk aplikasi dalam fotodegradasi zat warna metilen biru.

Keramik *stoneware* dan *earthenware* memiliki sifat-sifat unik yang dapat mempengaruhi efisiensi fotokatalisis. *Stoneware* dikenal dengan sifat ketahanannya terhadap panas dan kekerasan, sementara *earthenware* lebih dikenal dengan daya bentuk dan teksturnya yang baik [11], [12]. Dengan melapisi kedua jenis keramik ini dengan TiO₂, diharapkan bahwa sifat-sifat ini dapat ditingkatkan, sehingga menghasilkan material yang optimal untuk fotodegradasi zat warna metilen biru.

Penelitian ini bertujuan memahami perbedaan kinerja fotokatalitik antara keramik *stoneware* dan *earthenware* terlapisi TiO₂ dalam fotodegradasi zat warna metilen biru. Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan wawasan baru tentang potensi aplikasi material keramik termodifikasi dalam bidang pengolahan air limbah dan perlindungan lingkungan.

2. Alat, Bahan, dan Metode

1.1. Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain alat-alat gelas, *magnetic stirrer*, *muffle furnace* (merk *Nabertherm*; Tmax 1300 °C), *ultrasonic cleaner* (merk *Krisbow*; 1,4 L; 70 W), *scanning electron microscope* (SEM) merk Hitachi SU3500, dan spektrofotometer UV-Vis (merk *B-One*, model UV VIS 100 DA-X).

1.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain TiO₂ P25 degussa, tetraethyl ortosilikat (TEOS), metilen biru, *noodle clay* Kalimantan, kaolin, *ball clay*, bentonit, feldspar Tiongkok, *talk*, kuarsa Belitung, lempung Darmasaba (Bali), dan air.

1.3. Pembuatan Keramik Terlapisi TiO₂

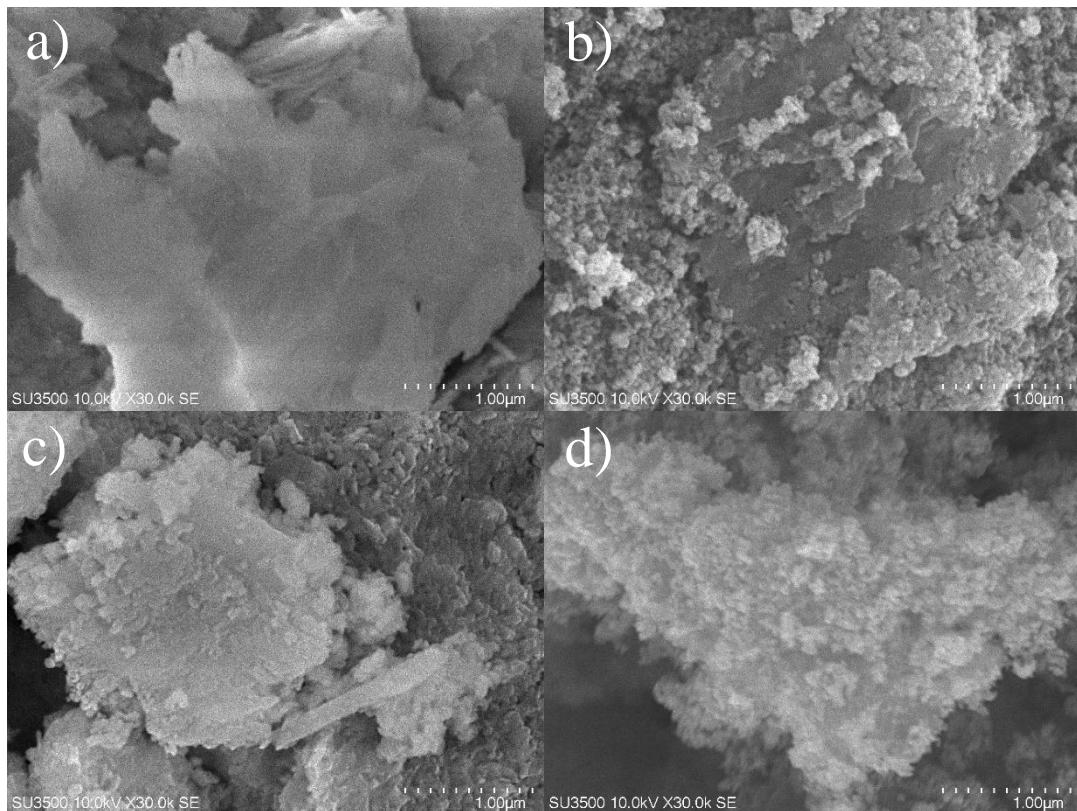
Keramik *stoneware* dibuat dengan mencampurkan 40% *noodle clay* Kalimantan; 13,5% kaolin; 10% *ball clay*; 1% bentonite; 13,5% feldspar Tiongkok; 2% *talk*; dan 20% kuarsa Belitung dengan penambahan sejumlah air. Adonan kemudian dicetak dan dibakar pada suhu 1250 °C. Sementara pembuatan keramik *earthenware* lebih sederhana, yaitu dengan membuat adonan dari lempung Darmasaba, Bali dengan air, kemudian dicetak dan dibakar pada suhu 900 °C. Keramik *stoneware* dan *earthenware* yang telah dibuat kemudian dilapisi TiO₂ dengan tambahan tetraethyl ortosilikat (TEOS) sebagai pengikatnya. Masing-masing material yang dibuat dikarakterisasi morfologinya menggunakan SEM.

1.4. Uji Fotodegradasi Metilen Biru

Uji fotodegradasi metilen biru dilakukan dengan mencelupkan material uji ke dalam air hingga jenuh. Kemudian material uji dipindahkan ke larutan metilen biru yang akan diuji. Pengujian dilakukan di bawah paparan sinar UV dan sinar matahari selama 3 jam sambil dilakukan pengadukan. Konsentrasi awal dan akhir metilen biru diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan citra SEM dari material yang dibuat. Hasil SEM untuk keramik *stoneware* (Gambar 1.a) menunjukkan permukaan yang halus dengan sedikit atau tanpa pori-pori besar, serta struktur mikro yang kompak dan homogen. Keramik *stoneware* terlapisi nano TiO₂ pada Gambar 1.b menunjukkan lapisan nano TiO₂ yang terdistribusi cukup merata di permukaannya. Di sisi lain, keramik *earthenware* (Gambar 1.c) memiliki tekstur permukaan yang lebih kasar dengan porositas yang lebih tinggi dan variasi ukuran butir yang lebih besar dalam strukturnya. Keramik *earthenware* terlapisi nano TiO₂ (Gambar 1.d) menggabungkan tekstur kasar keramik *earthenware* dengan lapisan nano TiO₂ yang merata di permukaannya, membantu mengurangi porositas alami keramik *earthenware*. Hasil SEM ini memberikan wawasan tentang perbedaan morfologi dan struktur mikro antara jenis keramik tersebut, yang dapat berdampak pada kemampuannya dalam mendegradasi metilen biru.



Gambar 1. Citra SEM (a) keramik *stoneware*, (b) keramik *stoneware* terlapisi nano TiO₂, (c) keramik *earthenware*, dan (d) keramik *earthenware* terlapisi nano TiO₂

Dalam era modern ini, penelitian tentang pengolahan air limbah dan perlindungan lingkungan menjadi semakin krusial. Salah satu pendekatan yang menjanjikan adalah penerapan fotokatalisis menggunakan material semikonduktor seperti TiO_2 untuk mengurai polutan dalam air. Studi ini menginvestigasi potensi penggunaan dua jenis material keramik, yaitu *stoneware* dan *earthenware*, yang dilapisi dengan TiO_2 untuk aplikasi dalam fotodegradasi zat warna metilen biru. Fokus penelitian adalah pada efisiensi fotodegradasi metilen biru di bawah sinar UV dan sinar matahari, dengan perbandingan antara material keramik yang dimodifikasi dan TiO_2 murni. Gambar 2 memperlihatkan fotoreaktor yang digunakan untuk uji fotodegradasi metilen biru di bawah sinar lampu UV. Salah satu tantangan utama dalam penggunaan TiO_2 sebagai fotokatalis adalah aglomerasi yang sering terjadi dalam bentuk serbuk [13]. Aglomerasi ini dapat mengurangi luas permukaan aktif TiO_2 , yang sangat penting dalam reaksi fotokatalisis karena area permukaan yang lebih besar meningkatkan kemampuan adsorpsi molekul target dan efisiensi reaksi fotokimia [14], [15]. Sehingga pada penelitian ini, pelapisan TiO_2 pada substrat keramik menjadi alternatif yang menjanjikan untuk mencegah aglomerasi dan mempertahankan luas permukaan aktif TiO_2 .



Gambar 2. Fotoreaktor Uji Fotodegradasi di Bawah Sinar Lampu UV

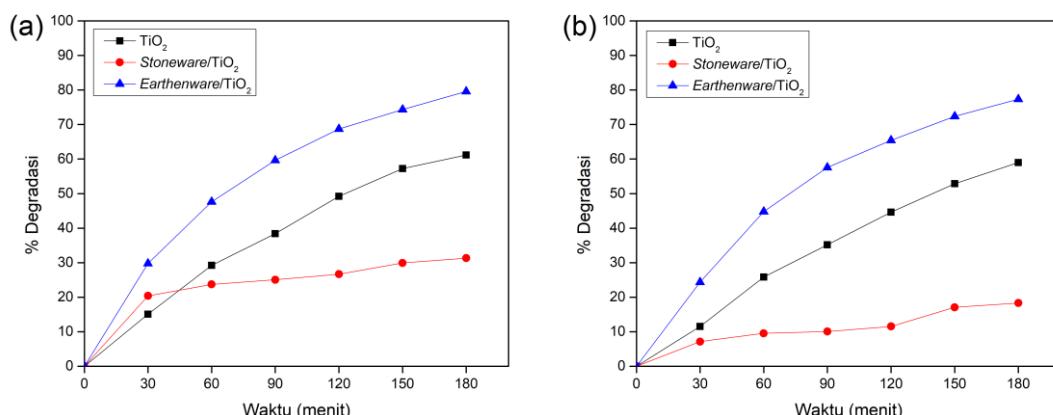
Gambar 2 menunjukkan hasil uji fotodegradasi metilen biru di bawah paparan sinar lampu UV dan sinar matahari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *earthenware*/ TiO_2 memiliki efisiensi fotodegradasi metilen biru yang lebih tinggi dibandingkan dengan *stoneware*/ TiO_2 dan TiO_2 murni. Pada paparan sinar UV, *earthenware*/ TiO_2 mencapai persentase degradasi sebesar 79,59%, sedangkan *stoneware*/ TiO_2 hanya mencapai 31,32%, dan TiO_2 murni sebesar 61,18%. Demikian pula, pada paparan sinar matahari, *earthenware*/ TiO_2 masih memiliki efisiensi degradasi yang tinggi sebesar 77,36%, sedangkan *stoneware*/ TiO_2 dan TiO_2 murni hanya mencapai 18,31% dan 58,99% masing-masing.

Reaksi fotokatalitik antara nano TiO_2 dan metilen biru terjadi dengan penyerapan sinar ultraviolet oleh nano TiO_2 yang terdistribusi di permukaan keramik. Proses ini menciptakan pasangan elektron lubang bebas di permukaan TiO_2 , di mana elektron bebas berperan sebagai agen reduksi, sedangkan lubang bebas berperan sebagai agen oksidasi yang sangat reaktif. Elektron lubang bebas berinteraksi dengan molekul oksigen dalam udara untuk menghasilkan radikal hidroksil yang kuat ($\cdot\text{OH}$). Radikal hidroksil ini kemudian berinteraksi dengan metilen biru, mengoksidasi dan memecahnya menjadi produk-produk reaksi yang lebih sederhana. Akhirnya, produk-produk reaksi tersebut larut dalam larutan, mengurangi konsentrasi metilen biru [16]–[18].

Ada beberapa faktor yang mungkin menjelaskan perbedaan dalam efisiensi degradasi antara kedua jenis material keramik yang dimodifikasi. Salah satunya adalah perbedaan dalam struktur mikro dan porositas antara *earthenware* dan *stoneware*. *Earthenware* cenderung memiliki struktur mikro yang lebih terbuka dan pori yang lebih besar dibandingkan dengan *stoneware*, yang dapat meningkatkan penyerapan metilen biru dan memungkinkan akses yang lebih baik bagi TiO_2 ke molekul target [19].

Selain itu, interaksi antara TiO_2 dan keramik substrat juga dapat mempengaruhi efisiensi fotodegradasi. Adanya perbedaan sifat permukaan antara *earthenware/TiO*₂ dan *stoneware/TiO*₂ dapat mempengaruhi kemampuan TiO_2 untuk melekat pada substrat keramik dan berpartisipasi dalam reaksi fotokatalisis [20], [21].

Penting untuk dicatat bahwa sinar matahari memiliki spektrum cahaya yang lebih luas daripada sinar UV, sehingga efek fotodegradasi dapat bervariasi tergantung pada sumber cahaya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *earthenware/TiO*₂ tetap efektif dalam fotodegradasi metilen biru di bawah paparan sinar matahari, meskipun dengan efisiensi yang sedikit lebih rendah daripada di bawah sinar UV. Ini menunjukkan bahwa material *earthenware/TiO*₂ memiliki potensi aplikasi yang baik dalam berbagai kondisi pencahayaan.



Gambar 3. Grafik Hasil Uji Fotodegradasi Metilen Biru di Bawah Paparan Sinar (a) Lampu UV dan (b) Matahari

Dalam konteks aplikasi praktis, penelitian ini memiliki implikasi yang penting dalam pengembangan teknologi fotodegradasi zat warna dalam air. Efisiensi yang lebih tinggi dari *earthenware/TiO*₂ dalam fotodegradasi metilen biru menunjukkan bahwa material ini dapat menjadi pilihan yang lebih baik untuk pengolahan limbah industri yang mengandung zat warna. Selain itu, penelitian ini juga menggarisbawahi pentingnya pemilihan substrat yang tepat untuk pelapisan TiO_2 dalam upaya meningkatkan kinerja fotokatalisis.

Dalam rangkaian penelitian selanjutnya, dapat dilakukan investigasi lebih lanjut untuk memahami mekanisme yang mendasari perbedaan dalam efisiensi fotodegradasi antara *earthenware/TiO*₂ dan *stoneware/TiO*₂. Selain itu, penelitian dapat diperluas untuk menguji efisiensi fotodegradasi terhadap berbagai jenis zat warna dan polutan lainnya, serta mengoptimalkan kondisi eksperimen untuk mencapai kinerja yang lebih tinggi.

4. Kesimpulan

Penelitian ini membandingkan efisiensi fotodegradasi zat warna metilen biru menggunakan dua jenis material keramik yang dilapisi dengan TiO_2 , yaitu *stoneware* dan *earthenware*, dibandingkan dengan TiO_2 murni. Hasilnya menunjukkan bahwa *earthenware/TiO₂* memiliki efisiensi fotodegradasi yang lebih tinggi di bawah sinar UV dan sinar matahari dibandingkan dengan *stoneware/TiO₂* dan TiO_2 murni. Perbedaan ini dapat disebabkan oleh perbedaan dalam struktur mikro, porositas, dan interaksi antara TiO_2 dan substrat keramik. Penelitian ini memiliki implikasi penting dalam pengolahan limbah industri yang mengandung zat warna, dengan potensi aplikasi yang baik dalam berbagai kondisi pencahaayaan. Untuk penelitian selanjutnya, perlu diinvestigasi lebih lanjut mekanisme yang mendasari perbedaan efisiensi dan mengoptimalkan kondisi eksperimen untuk kinerja yang lebih baik dalam fotodegradasi zat warna. Diharapkan penelitian ini memberikan wawasan penting tentang penggunaan pelapisan TiO_2 pada keramik untuk aplikasi fotokatalisis yang efektif.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) atas dukungan pendanaan dan fasilitas yang telah diberikan untuk penelitian ini, melalui skema pendanaan DIPA kegiatan kerekayasaan ‘Keramik Seni Berkemampuan Fotokatalis’ tahun 2021.

Daftar Pustaka

- [1] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” *Water* 2022, Vol. 14, Page 242, vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: 10.3390/W14020242.
- [2] J. Fito *et al.*, “Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater using activated carbon developed from *Rumex abyssinicus* plant,” *Scientific Reports* 2023 13:1, vol. 13, no. 1, pp. 1–17, Apr. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-32341-w.
- [3] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” *Results in Engineering*, vol. 16, p. 100678, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.RINENG.2022.100678.
- [4] H. Prasetya, L. Agustina, A. Rinovian, and F. D. Muttaqin, “Assessment of ceramic based photocatalytic as indoor air purifier during covid-19 pandemic,” *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 986, no. 1, p. 012002, Feb. 2022, doi: 10.1088/1755-1315/986/1/012002.
- [5] J. Mei, X. Gao, J. Zou, and F. Pang, “Research on Photocatalytic Wastewater Treatment Reactors: Design, Optimization, and Evaluation Criteria,” *Catalysts* 2023, Vol. 13, Page 974, vol. 13, no. 6, p. 974, Jun. 2023, doi: 10.3390/CATAL13060974.
- [6] S. Mishra and B. Sundaram, “A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment,” *Mater Today Proc*, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.MATPR.2023.07.147.
- [7] M. A. Al-Nuaim, A. A. Alwasiti, and Z. Y. Shnain, “The photocatalytic process in the treatment of polluted water,” *Chemical Papers* 2022 77:2, vol. 77, no. 2, pp. 677–701, Oct. 2022, doi: 10.1007/S11696-022-02468-7.
- [8] S. I. S. Mashuri *et al.*, “Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society,” *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 1260, vol. 10, no. 11, p. 1260, Oct. 2020, doi: 10.3390/CATAL10111260.
- [9] S. K. Loeb *et al.*, “The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset?,” *Environ Sci Technol*, vol. 53, no. 6, pp. 2937–2947, Mar. 2019, doi: 10.1021/ACS.EST.8B05041/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2018-05041U_0004.JPG.

- [10] G. Ren *et al.*, “Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, p. 1804, Jul. 2021, doi: 10.3390/NANO11071804.
- [11] G. Monrós, M. Llusrà, J. Badenes, and R. Galindo, “Sol-Gel ceramic glazes with photocatalytic activity,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 102, no. 3, p. 535, Jun. 2022, doi: 10.1007/S10971-022-05787-Z.
- [12] A. L. da Silva, M. Dondi, M. Raimondo, and D. Hotza, “Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 4, pp. 1002–1017, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.11.039.
- [13] F. Pellegrino *et al.*, “Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles,” *Appl Catal B*, vol. 216, pp. 80–87, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.05.046.
- [14] H. Chen, C. E. Nanayakkara, and V. H. Grassian, “Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 11, pp. 5919–5948, Nov. 14, 2012. doi: 10.1021/cr3002092.
- [15] F. Pellegrino *et al.*, “Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles,” *Appl Catal B*, vol. 216, pp. 80–87, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2017.05.046.
- [16] R. S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali, and S. Dehghanpour, “Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles,” *Optik (Stuttgart)*, vol. 127, no. 18, pp. 7143–7154, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.04.026.
- [17] C. Hou, B. Hu, and J. Zhu, “Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO₂ Pretreated with Varying Concentrations of NaOH,” *Catalysts 2018, Vol. 8, Page 575*, vol. 8, no. 12, p. 575, Nov. 2018, doi: 10.3390/CATAL8120575.
- [18] U. Mahanta, M. Khandelwal, and A. S. Deshpande, “TiO₂@SiO₂ nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light,” *Appl Surf Sci*, vol. 576, p. 151745, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2021.151745.
- [19] E. Kamseu, T. Bakop, C. Djangang, U. C. Melo, M. Hanuskova, and C. Leonelli, “Porcelain stoneware with pegmatite and nepheline syenite solid solutions: Pore size distribution and descriptive microstructure,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 33, no. 13–14, pp. 2775–2784, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.028.
- [20] H. Sun *et al.*, “Photocatalytic titanium dioxide immobilized on an ultraviolet emitting ceramic substrate for water purification,” *Mater Lett*, vol. 240, pp. 100–102, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.MATLET.2018.12.135.
- [21] S. Danfá, R. C. Martins, M. J. Quina, and J. Gomes, “Supported TiO₂ in Ceramic Materials for the Photocatalytic Degradation of Contaminants of Emerging Concern in Liquid Effluents: A Review,” *Molecules*, vol. 26, no. 17, Sep. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26175363.