

SINTESIS CaO DARI CANGKANG KERANG HIJAU (*Perna viridis* L.) UNTUK FOTODEGRADASI LIMBAH MERAH ALLURA

Putri Handayani¹, Tutik², Putri Amalia³, Saddam Husein^{4*}

¹⁻⁴Program Studi Farmasi, Fakultas Ilmu Kesehatan, Universitas Malahayati

[*Email Korespondensi: saddam.husein@malahayati.ac.id]

Abstract: Synthesis of CaO From Green Shell Shells (*Perna viridis* L.) For Photodegradation of Red Waste Allura—Synthetic dyes such as Allura Red are widely used in food and pharmaceutical industries and may pose serious environmental risks due to their persistence and low biodegradability in aquatic systems. This study aimed to synthesize and evaluate calcium oxide (CaO) derived from green mussel shell waste (*Perna viridis* L.) as a low-cost and sustainable photocatalyst for the degradation of Allura Red. CaO was synthesized via calcination at 900 °C for 4 h and characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Photocatalytic experiments were conducted in a batch system using an Allura Red solution (20 mg/L, 100 mL) with a CaO dosage of 0.5 g at neutral pH under UV irradiation ($\lambda = 365$ nm, intensity ± 15 W). XRD analysis confirmed the formation of highly crystalline CaO with nanometer-scale crystallite size, while SEM revealed a porous and irregular surface morphology. FTIR spectra indicated dominant Ca–O lattice vibrations with minor surface hydroxyl and carbonate species. The photocatalytic performance demonstrated a significant increase in degradation efficiency with irradiation time, reaching 36.75% at 30 min, 71.56% at 60 min, 73.02% at 90 min, 81.84% at 120 min, and a maximum of 85.25% after 150 min. The degradation kinetics followed a pseudo-first-order model. Overall, CaO derived from green mussel shells exhibits high photocatalytic activity and represents a promising, economical, and environmentally friendly catalyst for the treatment of dye-contaminated wastewater.

Keywords: Calcium oxide (CaO), Green mussel shell, Photocatalysis, Allura Red

Abstrak: Sintesis CaO Dari Cangkang Kerang Hijau (*Perna viridis* L.) Untuk Fotodegradasi Limbah Merah Allura. Limbah zat warna sintesis, seperti Merah Allura, yang banyak digunakan dalam industri pangan dan farmasi berpotensi mencemari lingkungan perairan karena bersifat persisten dan sulit terdegradasi secara alami. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengevaluasi aktivitas fotokatalitik kalsium oksida (CaO) yang berasal dari limbah cangkang kerang hijau (*Perna viridis* L.) sebagai alternatif fotokatalis ramah lingkungan untuk degradasi Merah Allura. CaO disintesis melalui proses kalsinasi pada suhu 900 °C selama 4 jam dan dikarakterisasi menggunakan X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), dan Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Uji fotokatalitik dilakukan dalam sistem batch menggunakan larutan Merah Allura berkonsentrasi 20 mg/L (100 mL) dengan dosis katalis 0,5 g pada pH 7, di bawah penyinaran UV ($\lambda = 365$ nm, intensitas ± 15 W). Hasil XRD menunjukkan terbentuknya fase CaO dengan kristalinitas tinggi dan ukuran kristalit skala nanometer, sementara SEM memperlihatkan morfologi berpori dan permukaan kasar. FTIR mengonfirmasi dominasi ikatan Ca–O dengan keberadaan gugus hidroksil dan karbonat sebagai spesies permukaan. Aktivitas fotokatalitik CaO menunjukkan peningkatan degradasi Merah Allura secara signifikan seiring waktu iradiasi, yaitu 0% (0 menit), 36,75% (30 menit), 71,56% (60 menit), 73,02% (90 menit), 81,84% (120 menit), dan mencapai 85,25% pada 150 menit. Kinetika degradasi mengikuti model orde semu pertama. Secara keseluruhan, CaO berbasis cangkang kerang hijau

menunjukkan potensi tinggi sebagai fotokatalis ekonomis dan berkelanjutan untuk pengolahan limbah zat warna sintetis.

Kata Kunci: Kalsium oksida (CaO), Cangkang kerang hijau, Fotokatalisis, Merah Allura.

PENDAHULUAN

Zat warna sintetis merupakan bahan tambahan yang banyak digunakan dalam industri pangan dan farmasi untuk meningkatkan daya tarik visual produk. Salah satu zat warna azo yang umum digunakan adalah Merah Allura (*Allura Red*), yang diaplikasikan secara luas pada produk minuman, makanan, dan sediaan farmasi cair seperti obat sirup. Obat sirup sendiri merupakan sediaan cair oral yang umumnya mengandung sukrosa dalam konsentrasi tinggi sebagai pemanis dan pelarut zat aktif, serta ditambahkan pewarna yang larut dalam air dan stabil secara kimia agar produk tidak tampak pucat (Farmakope Indonesia III, 1979; Van, 1960). Meskipun penggunaannya diatur, pelepasan zat warna sintetis ke lingkungan melalui limbah industri farmasi berpotensi menimbulkan pencemaran perairan.

Berbagai studi melaporkan bahwa zat warna azo bersifat persisten, sulit terdegradasi secara biologis, dan dapat menghambat penetrasi cahaya matahari dalam badan air, sehingga mengganggu proses fotosintesis organisme akuatik (Robinson et al., 2001; Forgacs et al., 2004). Selain itu, beberapa zat warna azo dan produk degradasinya dilaporkan memiliki potensi toksik dan karsinogenik dalam jangka panjang (Chung & Cerniglia, 1992; Zollinger, 2003). Oleh karena itu, pengolahan limbah cair yang mengandung zat warna sintetis memerlukan teknologi yang mampu merusak struktur molekul zat warna secara efektif, bukan sekadar memindahkannya dari satu fase ke fase lain.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk pengolahan limbah zat warna, termasuk adsorpsi, koagulasi-flokulasi, oksidasi kimia, dan biodegradasi. Namun, metode konvensional tersebut umumnya memiliki keterbatasan, seperti

pembentukan lumpur sekunder, efisiensi yang rendah terhadap zat warna persisten, serta kebutuhan bahan kimia tambahan (Crini, 2006; Gupta & Suhas, 2009). Dalam beberapa kasus, adsorpsi hanya memindahkan polutan tanpa merusak struktur kimianya, sehingga memerlukan tahap pengolahan lanjutan.

Fotokatalisis sebagai bagian dari advanced oxidation processes (AOPs) telah banyak dikaji sebagai metode alternatif yang efektif untuk degradasi zat warna sintetis. Proses ini memanfaatkan katalis semikonduktor yang diaktifkan oleh cahaya untuk menghasilkan spesies oksidatif reaktif, terutama radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), yang mampu mengoksidasi senyawa organik hingga senyawa yang lebih sederhana dan relatif tidak berbahaya (Hoffmann et al., 1995; Fujishima et al., 2000). Fotokatalis yang paling banyak diteliti adalah TiO_2 dan ZnO , yang dilaporkan mampu mendegradasi berbagai zat warna azo dengan efisiensi tinggi (Chong et al., 2010; Herrmann, 2010). Namun, penggunaan material tersebut sering dibatasi oleh biaya produksi, kebutuhan pemurnian tinggi, serta keterbatasan aplikasi pada skala besar.

Beberapa tahun terakhir, perhatian penelitian mulai diarahkan pada pengembangan fotokatalis berbasis material murah dan berkelanjutan, termasuk oksida logam alkali tanah seperti kalsium oksida (CaO). CaO bersifat basa kuat, mudah diperoleh, dan memiliki potensi dalam pembentukan radikal hidroksil melalui interaksi dengan molekul air di permukaannya (Lee et al., 2014). Sejumlah penelitian melaporkan penggunaan CaO sebagai katalis dalam degradasi senyawa organik, baik melalui proses fotokatalitik maupun proses oksidasi lanjutan (Zhao et al., 2017; Wang et al., 2019). Meskipun aktivitas fotokatalitik CaO umumnya lebih rendah dibandingkan TiO_2 , keunggulan CaO terletak pada biaya rendah, kemudahan

sintesis, dan potensi aplikasinya pada sistem pengolahan limbah sederhana.

Sumber CaO yang semakin banyak dikaji adalah limbah biomineral seperti cangkang kerang, tiram, dan keong, yang sebagian besar tersusun atas kalsium karbonat (CaCO₃). Melalui proses kalsinasi pada suhu tinggi, CaCO₃ dapat dikonversi menjadi CaO dengan kristalinitas tinggi dan morfologi berpori akibat pelepasan gas CO₂ (Boynton, 1980; Nakatani et al., 2009). Beberapa studi melaporkan bahwa CaO berbasis limbah cangkang memiliki ukuran kristalit yang lebih kecil dan luas permukaan yang lebih besar dibandingkan CaO komersial, sehingga menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik (Boey et al., 2011; Kouzu & Hidaka, 2012; Lam et al., 2010).

Namun demikian, sebagian besar penelitian terdahulu lebih berfokus pada aplikasi CaO berbasis cangkang untuk reaksi transesterifikasi biodiesel atau adsorpsi, sementara kajian mengenai pemanfaatannya sebagai fotokatalis untuk degradasi zat warna azo masih terbatas. Selain itu, penelitian yang secara komprehensif mengaitkan sifat struktural (kristalinitas dan ukuran kristalit), morfologi permukaan, spesies permukaan, serta kinerja fotokatalitik CaO dalam satu sistem penelitian terpadu masih jarang dilaporkan, khususnya untuk zat warna Merah Allura yang relevan dengan limbah industri farmasi.

Berdasarkan celah penelitian tersebut, penelitian ini bertujuan untuk mensintesis katalis CaO dari limbah cangkang kerang hijau (*Perna viridis* L.) melalui proses kalsinasi, mengkarakterisasi sifat fisikokimianya menggunakan XRD, SEM, dan FTIR, serta mengevaluasi aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi zat warna Merah Allura di bawah penyinaran ultraviolet. Kebaruan (novelty) penelitian ini terletak pada (i) pemanfaatan CaO berbasis cangkang kerang hijau sebagai fotokatalis alternatif untuk degradasi zat warna Merah Allura, (ii) analisis terpadu hubungan antara karakteristik material dan kinerja fotokatalitik, serta (iii)

penyediaan pendekatan pengolahan limbah zat warna yang ekonomis dan berkelanjutan bagi industri farmasi dan pangan.

METODE

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimental dengan rancangan *true experimental design* yang bertujuan untuk mensintesis katalis kalsium oksida (CaO) dari limbah cangkang kerang hijau (*Perna viridis* L.), mengkarakterisasi sifat fisikokimianya, serta mengevaluasi aktivitas fotokatalitiknya dalam mendegradasi limbah zat warna Merah Allura di bawah penyinaran ultraviolet. Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Biologi FMIPA Universitas Lampung pada bulan Mei hingga Juni 2023.

Cangkang kerang hijau dibersihkan menggunakan akuades, dikeringkan, digerus, dan diayak hingga ukuran 200 mesh. Serbuk kemudian dikalsinasi dalam *muffle furnace* pada suhu 900 °C selama 4 jam untuk menghasilkan katalis CaO, yang selanjutnya didinginkan dan disimpan dalam wadah tertutup. Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk analisis struktur kristal, *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk pengamatan morfologi permukaan, dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk identifikasi gugus fungsi.

Uji fotokatalisis dilakukan menggunakan larutan Merah Allura berkonsentrasi awal 20 mg/L dengan volume 100 mL. Sebanyak 0,5 g katalis CaO ditambahkan ke dalam larutan dan pH disesuaikan pada pH 7. Suspensi diaduk pada kecepatan 300 rpm dan dikondisikan dalam gelap selama 30 menit sebelum penyinaran. Proses fotokatalisis dilakukan dalam reaktor batch menggunakan lampu UV dengan panjang gelombang 365 nm dan intensitas ±15 W, dengan jarak lampu 10 cm dan suhu reaksi pada suhu ruang. Sampel diambil pada interval waktu 0, 30, 60, 90, 120, dan 150 menit, kemudian disaring dan dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis

pada panjang gelombang maksimum Merah Allura (± 500 nm).

Analisis kuantitatif degradasi dilakukan melalui kurva kalibrasi berdasarkan hukum Lambert-Beer dengan persamaan linier $A = aC + b$. Efisiensi degradasi fotokatalitik dihitung menggunakan persamaan **degradasi** = $(C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$, di mana C_0 merupakan konsentrasi awal dan C_t adalah konsentrasi zat warna pada waktu tertentu. Kinetika reaksi dianalisis menggunakan model orde semu pertama dengan memplot $\ln(C_0/C_t)$ terhadap waktu iradiasi untuk menentukan konstanta laju reaksi fotokatalitik.

HASIL

1. Hasil Sintesis CaO dengan Karakterisasi SEM

Hasil pengamatan *Scanning Electron Microscope* (SEM) pada perbesaran $500\times$, $1000\times$, $1500\times$, dan $2000\times$ menunjukkan bahwa katalis CaO hasil kalsinasi cangkang kerang hijau memiliki morfologi yang tidak beraturan (*irregular morphology*) dengan struktur berpori dan membentuk aglomerat. Pada perbesaran rendah ($500\times$), permukaan katalis tampak kasar dengan partikel-partikel yang saling menggumpal, mengindikasikan terjadinya aglomerasi selama proses kalsinasi pada suhu tinggi.

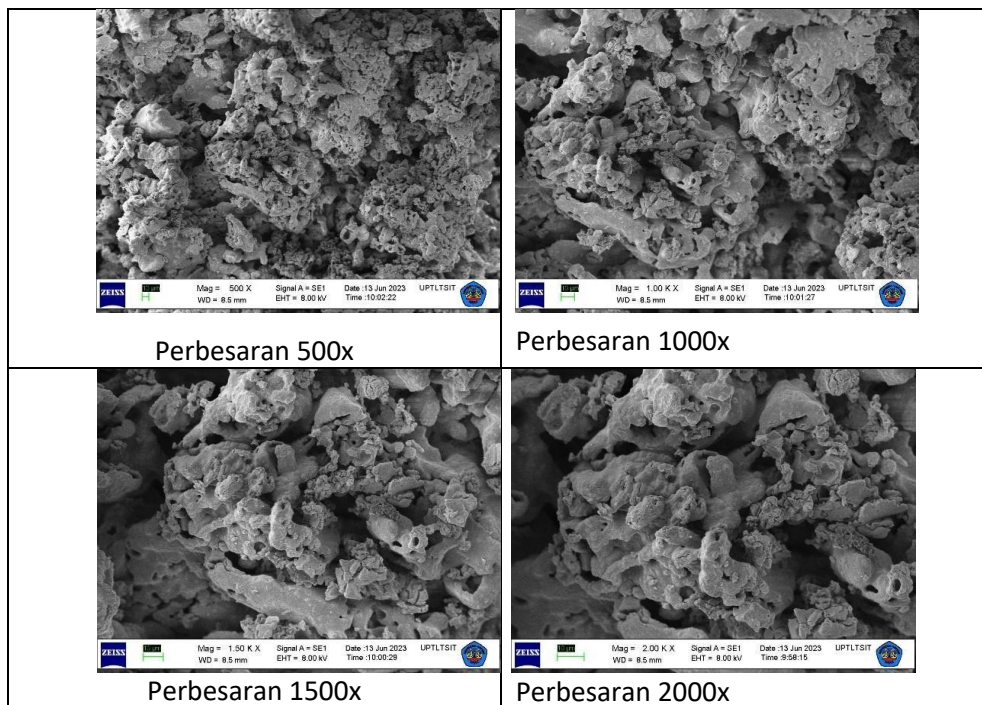
Pada perbesaran $1000\times$ dan $1500\times$, struktur pori mulai terlihat lebih jelas. Partikel CaO menunjukkan bentuk menyerupai fragmen tidak beraturan dengan banyak rongga dan celah antarpartikel. Pori-pori ini terbentuk akibat pelepasan gas CO_2 selama dekomposisi $CaCO_3$ menjadi CaO pada proses kalsinasi, yang menyebabkan

terbentuknya struktur berongga. Morfologi seperti ini umumnya menguntungkan bagi aplikasi katalitik karena meningkatkan akses reaktan ke permukaan aktif katalis.

Pada perbesaran tertinggi ($2000\times$), terlihat bahwa permukaan partikel CaO memiliki tekstur yang sangat kasar dengan pori terbuka dan dinding partikel yang tidak homogen. Ukuran partikel primer berada pada skala mikrometer, namun tersusun dari agregat partikel yang lebih kecil, sehingga menghasilkan luas permukaan efektif yang relatif besar. Aglomerasi yang terjadi tidak sepenuhnya menutup pori, sehingga masih tersedia jalur difusi bagi molekul zat warna.

Secara umum, morfologi berpori dan ukuran partikel yang relatif kecil berkontribusi terhadap peningkatan luas permukaan spesifik katalis CaO. Luas permukaan yang besar berperan penting dalam meningkatkan jumlah situs aktif yang tersedia untuk adsorpsi molekul Merah Allura serta pembentukan spesies oksidatif reaktif selama proses fotokatalisis. Dengan demikian, karakteristik morfologi yang teramati melalui SEM mendukung kinerja fotokatalitik CaO yang efektif dalam mendegradasi zat warna.

Hubungan antara struktur berpori, aglomerasi partikel, dan luas permukaan ini menjelaskan mengapa katalis CaO mampu menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang baik. Pori-pori berfungsi sebagai lokasi adsorpsi awal zat warna, sedangkan permukaan kasar memperbesar kontak antara katalis dan reaktan, sehingga mempercepat proses degradasi di bawah penyinaran UV.

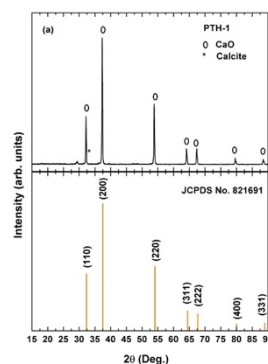


Gambar 1. Hasil SEM Katalis CaO Cangkang Kerang Hijau

2. Hasil Sintesis Katalis CaO Cangkang Kerang Hijau

Pola difraksi sinar-X katalis CaO menunjukkan kesesuaian yang baik dengan standar JCPDS No. 82-1691, yang merupakan referensi fase kristalin CaO berstruktur kubik. Puncak-puncak difraksi utama teramati pada sudut 2θ sekitar 32° , 37° , 54° , 64° , dan 67° , yang masing-masing berkaitan dengan bidang kristal khas CaO. Tidak terdeteksinya puncak difraksi dari fase CaCO_3 maupun Ca(OH)_2 mengindikasikan bahwa proses kalsinasi pada suhu tinggi berlangsung efektif dan

menghasilkan CaO dengan kemurnian fase yang tinggi. Puncak difraksi yang tajam dan intens menunjukkan tingkat kristalinitas CaO yang baik, yang mencerminkan keteraturan struktur kristal akibat transformasi CaCO_3 menjadi CaO selama proses kalsinasi disertai pelepasan gas CO_2 . Selain mempengaruhi struktur kristal, proses ini juga berperan penting dalam pembentukan morfologi permukaan katalis, sebagaimana terlihat pada hasil pengamatan SEM.



Gambar 2. Pola XRD standar JCPDS dan Hasil Sintesis Katalis CaO

Ukuran kristalit CaO selanjutnya dianalisis menggunakan persamaan Scherrer, yang dinyatakan sebagai $D = K\lambda/\beta \cos \theta$ di mana D adalah ukuran kristalit, K merupakan faktor bentuk (0,9), λ adalah panjang gelombang sinar-X Cu K α (1,5406 Å), β adalah lebar puncak pada setengah tinggi maksimum (FWHM), dan θ adalah sudut Bragg. Berdasarkan perhitungan dari puncak difraksi utama, ukuran kristalit CaO berada pada skala nanometer, yang menunjukkan bahwa material tersusun dari unit kristalin berukuran kecil meskipun secara morfologi membentuk partikel berukuran mikrometer.

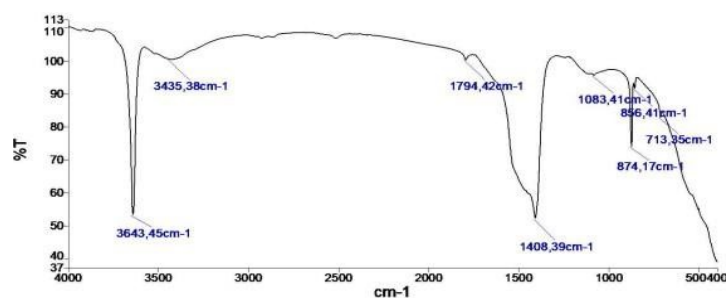
Keterkaitan antara hasil XRD dan SEM terlihat jelas dari hubungan antara kristalinitas dan morfologi katalis. Kristalinitas yang tinggi menghasilkan partikel CaO yang bersifat kaku dan stabil, sementara pelepasan CO₂ selama pertumbuhan kristalit menyebabkan terbentuknya rongga dan pori pada partikel. Hal ini menghasilkan struktur berpori dengan permukaan kasar, sebagaimana teramati pada citra SEM dalam bentuk aglomerat partikel yang tersusun dari kristalit berukuran nano. Ukuran kristalit yang relatif kecil berkontribusi terhadap peningkatan luas permukaan spesifik katalis, karena semakin kecil ukuran kristalit maka

semakin besar rasio luas permukaan terhadap volume. Kombinasi antara kristalinitas yang baik dan morfologi berpori menghasilkan jumlah situs aktif yang tinggi serta mempermudah difusi molekul Merah Allura menuju permukaan katalis. Kondisi ini mendukung interaksi yang lebih efektif antara katalis dan reaktan selama proses fotokatalisis.

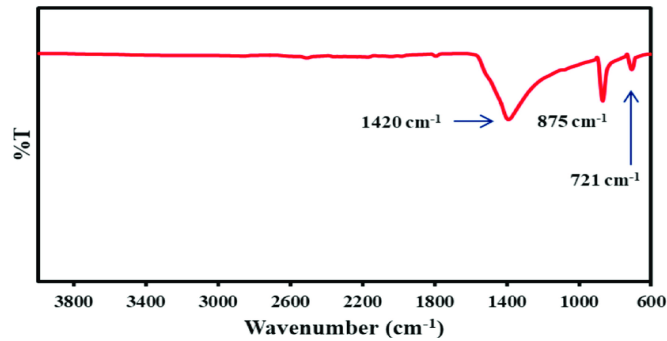
Secara keseluruhan, hasil XRD dan SEM menunjukkan bahwa katalis CaO memiliki struktur kristalin yang baik, ukuran kristalit nano, dan morfologi berpori yang saling mendukung. Kristalinitas yang tinggi memberikan kestabilan struktural, sementara ukuran kristalit kecil dan permukaan kasar meningkatkan luas permukaan serta aktivitas katalitik. Kombinasi karakteristik ini menjelaskan kinerja fotokatalitik CaO yang efektif dalam mendegradasi zat warna Merah Allura di bawah penyinaran UV.

3. Hasil Karakterisasi Katalis CaO dengan FTIR

Hasil serapan FTIR sampel katalis CaO cangkang kerang hijau yang didapatkan memiliki hasil serapan yang serupa dengan serapan FTIR CaO standar, hasil tersebut diperlihatkan pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 4. Serapan FTIR Katalis CaO Standar



Gambar 3. Hasil Serapan FTIR Katalis CaO Cangkang Kerang Hijau

Spektrum FTIR katalis CaO dianalisis untuk mengidentifikasi vibrasi kisi dan spesies permukaan yang terbentuk. Sebagai material oksida anorganik, CaO tidak memiliki gugus organik intrinsik, sehingga pita serapan yang teramati terutama dikaitkan dengan ikatan Ca-O serta spesies permukaan akibat interaksi dengan uap air dan karbon dioksida dari lingkungan.

Pita serapan yang lebar pada daerah bilangan gelombang sekitar 3640–3430 cm^{-1} dikaitkan dengan vibrasi regangan O-H, yang menunjukkan keberadaan gugus hidroksil pada permukaan CaO. Gugus hidroksil ini terbentuk akibat adsorpsi kelembapan atau hidrasi parsial CaO selama penyimpanan dan penanganan sampel. Mengingat sifat CaO yang higroskopis, kemunculan pita O-H ini merupakan fenomena yang umum dan terbatas pada permukaan material. Pita serapan pada kisaran 1408–1420 cm^{-1} serta pita pada sekitar 875 cm^{-1} dan 713–721 cm^{-1} dikaitkan dengan vibrasi asimetris, simetris, dan tekuk dari gugus karbonat (CO_3^{2-}). Gugus karbonat tersebut terbentuk akibat proses karbonasi permukaan CaO melalui interaksi dengan CO_2 di udara setelah proses kalsinasi. Kehadiran pita karbonat ini tidak menunjukkan terbentuknya fase karbonat sebagai fase utama, melainkan merupakan spesies permukaan yang umum dijumpai pada material CaO.

Daerah bilangan gelombang rendah, khususnya di bawah 700 cm^{-1} , berhubungan dengan vibrasi ikatan Ca-O yang merupakan ciri khas struktur

CaO. Keberadaan pita Ca-O ini menegaskan bahwa CaO tetap menjadi fase dominan dalam material yang dihasilkan. Tidak ditemukannya pita serapan lain yang berkaitan dengan gugus organik semakin menguatkan sifat anorganik dan kemurnian material.

Secara keseluruhan, hasil FTIR menunjukkan bahwa katalis yang disintesis didominasi oleh fase CaO dengan keberadaan gugus hidroksil dan karbonat sebagai spesies permukaan akibat paparan lingkungan. Interpretasi ini konsisten dengan hasil XRD yang menunjukkan kemurnian fase CaO serta hasil SEM yang memperlihatkan morfologi berpori. Keberadaan gugus hidroksil permukaan berpotensi berkontribusi dalam pembentukan radikal hidroksil selama proses fotokatalisis, sehingga mendukung aktivitas degradasi zat warna Merah Allura di bawah penyinaran ultraviolet.

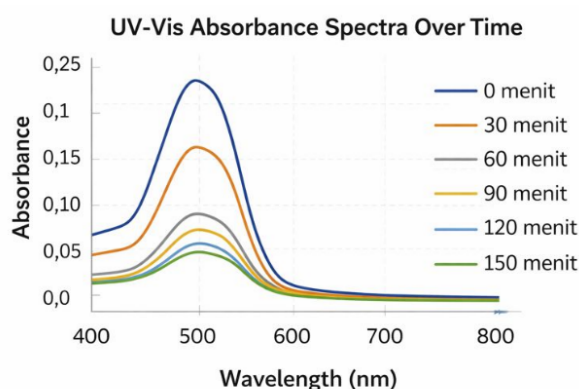
4. Hasil Fotokatalisis Limbah Merah Allura menggunakan katalis CaO

Gambar 5. menunjukkan perubahan spektrum serapan UV-Vis larutan limbah zat warna Merah Allura selama proses fotokatalisis menggunakan katalis CaO pada berbagai waktu penyinaran (0–150 menit). Pada waktu awal (0 menit), terlihat puncak serapan maksimum yang tajam pada panjang gelombang sekitar $\approx 500\text{--}510$ nm, yang merupakan karakteristik khas gugus kromofor azo ($-\text{N}=\text{N}-$) pada Merah Allura. Intensitas serapan yang tinggi menandakan konsentrasi awal zat warna yang masih besar dan struktur molekul yang utuh. Seiring bertambahnya waktu iradiasi (30, 60,

90, hingga 150 menit), terjadi penurunan intensitas absorbansi secara signifikan pada puncak serapan tersebut. Fenomena ini mengindikasikan bahwa molekul Merah Allura mengalami degradasi secara bertahap akibat proses fotokatalitik.

Penurunan absorbansi yang konsisten menunjukkan berkurangnya konsentrasi zat warna di dalam larutan, yang selaras dengan prinsip hukum Lambert-Beer. Katalis CaO berperan penting dalam proses ini melalui pembentukan pasangan elektron-hole

ketika terpapar sumber cahaya. Elektron pada pita konduksi dan hole pada pita valensi CaO selanjutnya berinteraksi dengan molekul air dan oksigen terlarut untuk menghasilkan spesies oksidatif reaktif, seperti radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) dan radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$). Spesies reaktif ini memiliki daya oksidasi tinggi yang mampu menyerang ikatan azo dan cincin aromatik Merah Allura, menyebabkan pemutusan struktur kromofor dan menghasilkan senyawa antara yang lebih sederhana.



Gambar 5. Grafik Degradasi Merah Allura

Pada waktu penyinaran 120 hingga 150 menit, puncak serapan hampir menghilang dan spektrum menjadi relatif datar, menandakan bahwa sebagian besar molekul zat warna telah terdegradasi. Kondisi ini menunjukkan bahwa sistem fotokatalisis CaO memiliki efektivitas yang tinggi dalam menurunkan intensitas warna limbah Merah Allura. Tidak munculnya puncak serapan baru yang signifikan juga mengindikasikan bahwa produk antara hasil degradasi tidak menyerap kuat pada daerah tampak, yang mengarah pada proses mineralisasi parsial menuju senyawa yang lebih ramah lingkungan. Secara keseluruhan, hasil ini menegaskan bahwa CaO merupakan katalis yang potensial untuk aplikasi pengolahan limbah zat warna sintesis, khususnya Merah Allura.

Penurunan absorbansi yang progresif dengan bertambahnya waktu iradiasi mencerminkan kinerja fotokatalitik yang stabil dan

berkelanjutan. Temuan ini mendukung pemanfaatan CaO sebagai alternatif katalis yang ekonomis, mudah diperoleh, dan efektif dalam pengolahan limbah cair industri makanan dan tekstil berbasis zat warna azo. Gambar 5. menunjukkan perubahan spektrum serapan UV-Vis larutan limbah zat warna Merah Allura selama proses fotokatalisis menggunakan katalis CaO pada berbagai waktu penyinaran (0–150 menit). Pada waktu awal (0 menit), terlihat puncak serapan maksimum yang tajam pada panjang gelombang sekitar $\approx 500\text{--}510$ nm, yang merupakan karakteristik khas gugus kromofor azo ($-\text{N}=\text{N}-$) pada Merah Allura. Intensitas serapan yang tinggi menandakan konsentrasi awal zat warna yang masih besar dan struktur molekul yang utuh. Seiring bertambahnya waktu iradiasi (30, 60, 90, hingga 150 menit), terjadi penurunan intensitas absorbansi secara signifikan pada puncak serapan tersebut.

Fenomena ini mengindikasikan bahwa molekul Merah Allura mengalami degradasi secara bertahap akibat proses fotokatalitik. Penurunan absorbansi yang konsisten menunjukkan berkurangnya konsentrasi zat warna di dalam larutan, yang selaras dengan prinsip hukum Lambert-Beer. Katalis CaO berperan penting dalam proses ini melalui pembentukan pasangan elektron-hole ketika terpapar sumber cahaya. Elektron pada pita konduksi dan hole pada pita valensi CaO selanjutnya berinteraksi dengan molekul air dan oksigen terlarut untuk menghasilkan spesies oksidatif reaktif, seperti radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) dan radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$). Spesies reaktif ini memiliki daya oksidasi tinggi yang mampu menyerang ikatan azo dan cincin aromatik Merah Allura, menyebabkan pemutusan struktur kromofor dan menghasilkan senyawa antara yang lebih sederhana.

Pada waktu penyinaran 120 hingga 150 menit, puncak serapan hampir menghilang dan spektrum menjadi relatif datar, menandakan bahwa sebagian besar molekul zat warna telah terdegradasi. Kondisi ini menunjukkan bahwa sistem fotokatalisis CaO memiliki efektivitas yang tinggi dalam menurunkan intensitas warna limbah Merah Allura. Tidak munculnya puncak serapan baru yang signifikan juga mengindikasikan bahwa produk antara hasil degradasi tidak menyerap kuat pada daerah tampak, yang mengarah pada proses mineralisasi parsial menuju senyawa yang lebih ramah lingkungan.

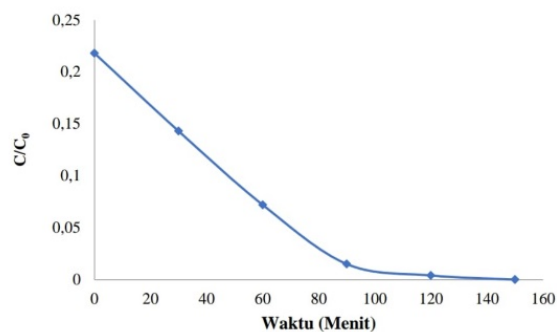
Secara keseluruhan, hasil ini menegaskan bahwa CaO merupakan

katalis yang potensial untuk aplikasi pengolahan limbah zat warna sintesis, khususnya Merah Allura. Penurunan absorbansi yang progresif dengan bertambahnya waktu iradiasi mencerminkan kinerja fotokatalitik yang stabil dan berkelanjutan. Temuan ini mendukung pemanfaatan CaO sebagai alternatif katalis yang ekonomis, mudah diperoleh, dan efektif dalam pengolahan limbah cair industri makanan dan tekstil berbasis zat warna azo.

5. Kinetika Reaksi Fotokatalisis Limbah Tetrasiklin dan Merah Allura

Gambar 6 menunjukkan hubungan antara rasio konsentrasi relatif Merah Allura (C/C_0) terhadap waktu iradiasi selama proses fotokatalisis menggunakan katalis CaO. Pada awal reaksi, nilai C/C_0 berada pada kondisi maksimum yang merepresentasikan konsentrasi awal zat warna sebelum terjadinya degradasi. Seiring bertambahnya waktu penyinaran, nilai C/C_0 menurun secara kontinu hingga mendekati nol pada waktu 120–150 menit, yang mengindikasikan terjadinya degradasi zat warna secara progresif dan efisien.

Penurunan C/C_0 yang tajam pada tahap awal reaksi (0–60 menit) menunjukkan laju degradasi yang relatif tinggi, yang berkaitan dengan ketersediaan molekul zat warna dalam jumlah besar serta masih optimalnya situs aktif pada permukaan katalis CaO. Pada kondisi ini, pembentukan spesies oksidatif reaktif berlangsung secara efektif sehingga mempercepat pemutusan struktur molekul Merah Allura.



Gambar 6. Grafik Kinetika Reaksi Fotokatalisis Limbah Merah Allura

Analisis kinetika menunjukkan bahwa pola degradasi mengikuti model kinetika orde semu pertama, yang dinyatakan dengan persamaan $\ln(C_0/C_t) = kt$, di mana k adalah konstanta laju reaksi fotokatalitik dan t merupakan waktu iradiasi. Kesesuaian data eksperimen dengan model ini mengindikasikan bahwa laju reaksi terutama dikendalikan oleh konsentrasi zat warna, sedangkan konsentrasi katalis dan intensitas cahaya dijaga konstan selama proses berlangsung.

Pada waktu iradiasi yang lebih panjang (≥ 90 menit), laju degradasi cenderung menurun, yang ditunjukkan oleh perubahan C/C_0 yang semakin kecil. Fenomena ini dapat dikaitkan dengan menurunnya konsentrasi zat warna dalam larutan, kemungkinan terbentuknya senyawa antara yang menutupi sebagian situs aktif katalis, serta berkurangnya frekuensi tumbukan efektif antara radikal reaktif dan molekul zat warna.

Aktivitas fotokatalitik CaO dikaitkan dengan pembentukan pasangan elektron-hole di bawah penyinaran UV yang menghasilkan radikal hidroksil dan spesies oksidatif lainnya. Spesies ini berperan dalam pemutusan ikatan azo dan degradasi struktur aromatik Merah Allura, sehingga konsentrasi zat warna menurun secara bertahap. Kemampuan CaO dalam mempertahankan laju degradasi yang tinggi pada tahap awal menegaskan perannya sebagai fotokatalis yang aktif dan stabil.

Secara keseluruhan, hasil kinetika ini menunjukkan bahwa fotokatalisis Merah Allura menggunakan CaO berlangsung secara efisien dan mengikuti kinetika orde semu pertama. Temuan ini menegaskan potensi CaO sebagai fotokatalis berbasis material alam yang aplikatif untuk pengolahan limbah cair mengandung zat warna, dengan waktu reaksi yang relatif singkat dan tingkat degradasi yang tinggi.

PEMBAHASAN

Pemanfaatan cangkang kerang hijau (*Perna viridis* L.) sebagai sumber kalsium oksida (CaO) dalam penelitian

ini menunjukkan potensi yang signifikan untuk aplikasi fotokatalisis zat warna sintesis. Keunggulan CaO berbasis biomineral tidak hanya terletak pada ketersediaan bahan baku dan biaya produksi yang rendah, tetapi juga pada karakteristik struktural dan kimia permukaan yang terbentuk selama proses kalsinasi, yang secara langsung memengaruhi aktivitas fotokatalitiknya.

Karakteristik Struktural CaO dan Hubungannya dengan Aktivitas Fotokatalitik

Hasil XRD mengonfirmasi bahwa CaO yang dihasilkan memiliki kristalinitas tinggi dengan fase dominan CaO berstruktur kubik, sebagaimana ditunjukkan oleh kesesuaian pola difraksi dengan standar JCPDS No. 82-1691. Kristalinitas yang baik berperan penting dalam menjaga kestabilan struktur katalis selama penyinaran UV, mengurangi kemungkinan rekombinasi pasangan elektron-hole, serta mempertahankan aktivitas katalitik dalam waktu reaksi yang relatif lama. Estimasi ukuran kristalit menggunakan persamaan Scherrer menunjukkan bahwa CaO tersusun dari kristalit berukuran nanometer, yang mengindikasikan rasio luas permukaan terhadap volume yang tinggi.

Ukuran kristalit nano ini memiliki implikasi langsung terhadap kinerja fotokatalitik, karena semakin kecil ukuran kristalit maka semakin besar jumlah situs aktif yang tersedia untuk adsorpsi molekul zat warna dan pembentukan spesies oksidatif reaktif. Hasil ini sejalan dengan laporan Boey et al. (2011) dan Lam et al. (2010), yang menyatakan bahwa CaO berbasis limbah cangkang umumnya menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik dibandingkan CaO komersial akibat ukuran kristalit yang lebih kecil dan struktur yang lebih reaktif.

Morfologi Permukaan, Luas Permukaan, dan Difusi Reaktan

Citra SEM memperlihatkan bahwa CaO memiliki morfologi tidak beraturan dengan struktur berpori dan membentuk aglomerat. Struktur berpori ini terbentuk akibat pelepasan gas CO_2 selama dekomposisi $CaCO_3$ menjadi CaO pada

suhu tinggi. Meskipun terjadi aglomerasi pada skala mikrometer, agregat tersebut tersusun dari kristalit nano dengan pori terbuka yang memungkinkan difusi molekul Merah Allura menuju permukaan katalis. Morfologi seperti ini telah dilaporkan secara luas pada CaO berbasis biomineral dan diketahui mampu meningkatkan luas permukaan efektif serta memperbaiki interaksi katalis-reaktan (Kouzu & Hidaka, 2012; Nakatani et al., 2009). Dibandingkan dengan CaO sintesis konvensional yang cenderung lebih padat, CaO dari kerang hijau menunjukkan struktur permukaan yang lebih kasar dan reaktif, yang berkontribusi terhadap tingginya aktivitas fotokatalitik.

Peran Spesies Permukaan Berdasarkan Analisis FTIR

Hasil FTIR menunjukkan bahwa material yang dihasilkan didominasi oleh ikatan Ca-O, dengan keberadaan gugus hidroksil dan karbonat sebagai spesies permukaan akibat adsorpsi H₂O dan CO₂ dari lingkungan. Keberadaan gugus hidroksil permukaan memiliki peran penting dalam mekanisme fotokatalisis, karena gugus ini dapat berinteraksi dengan hole yang terbentuk di permukaan CaO untuk menghasilkan radikal hidroksil (•OH). Radikal ini dikenal sebagai spesies oksidatif utama dalam degradasi zat warna azo (Hoffmann et al., 1995).

Fenomena serupa juga dilaporkan oleh Lee et al. (2014) dan Zhao et al. (2017), yang menyatakan bahwa keberadaan gugus hidroksil permukaan pada CaO dan oksida logam lainnya dapat meningkatkan efisiensi degradasi senyawa organik melalui peningkatan pembentukan •OH.

Aktivitas Fotokatalitik dan Pengaruh Waktu Penyinaran

Hasil uji fotokatalitik menunjukkan bahwa degradasi Merah Allura meningkat secara signifikan seiring bertambahnya waktu penyinaran UV. Pada waktu 0 menit, degradasi belum terjadi (0%), yang menegaskan bahwa proses degradasi tidak berlangsung tanpa energi cahaya. Setelah 30 menit penyinaran, degradasi mencapai 36,75%, kemudian meningkat

tajam menjadi 71,56% pada 60 menit. Pada waktu 90 menit, degradasi mencapai 73,02%, meningkat kembali menjadi 81,84% pada 120 menit, dan mencapai nilai maksimum sebesar 85,25% pada 150 menit.

Peningkatan persentase degradasi ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu penyinaran, semakin besar jumlah pasangan elektron-hole dan spesies oksidatif reaktif yang terbentuk, sehingga meningkatkan peluang pemutusan ikatan azo dan degradasi molekul Merah Allura. Pola peningkatan yang melambat pada waktu iradiasi lanjut mengindikasikan berkurangnya konsentrasi zat warna dalam larutan serta kemungkinan terjadinya saturasi parsial permukaan katalis oleh produk antara. Pola ini konsisten dengan perilaku fotokatalisis yang dilaporkan oleh Chong et al. (2010) dan Herrmann (2010).

Pengaruh pH, Intensitas UV, dan Saturasi Larutan

pH larutan merupakan faktor penting dalam fotokatalisis CaO, mengingat sifat basa kuat dari material ini. Pada kondisi pH netral hingga basa, permukaan CaO cenderung bermuatan negatif, yang dapat meningkatkan interaksi dengan molekul zat warna anionik seperti Merah Allura. Selain itu, kondisi basa mendukung pembentukan ion OH⁻ yang bereaksi dengan hole untuk menghasilkan radikal •OH. Intensitas UV yang memadai juga diperlukan untuk mempertahankan laju pembentukan pasangan elektron-hole, sementara pada konsentrasi zat warna yang tinggi dapat terjadi saturasi permukaan katalis yang menurunkan efisiensi degradasi pada tahap akhir reaksi.

Perbandingan dengan Penelitian Sebelumnya

Jika dibandingkan dengan fotokatalis konvensional seperti TiO₂ dan ZnO, efisiensi degradasi CaO dalam penelitian ini berada pada kisaran yang kompetitif, khususnya mengingat kondisi reaksi yang relatif sederhana dan bahan baku yang digunakan. Beberapa penelitian melaporkan degradasi zat

warna azo menggunakan TiO_2 berkisar antara 80–95% dalam waktu 120–180 menit, tergantung kondisi reaksi (Fujishima et al., 2000; Chong et al., 2010). Meskipun efisiensi CaO sedikit lebih rendah, keunggulan CaO terletak pada biaya rendah, kemudahan sintesis, dan potensi aplikasi skala besar berbasis limbah biomineral.

Signifikansi dan Implikasi

Secara keseluruhan, tingginya aktivitas fotokatalitik CaO dari cangkang kerang hijau merupakan hasil sinergi antara kristalinitas tinggi, ukuran kristalit nano, morfologi berpori, luas permukaan besar, serta sifat kimia permukaan yang mendukung pembentukan spesies oksidatif reaktif. Peningkatan degradasi Merah Allura dari 0% hingga 85,25% seiring bertambahnya waktu penyinaran menegaskan bahwa sistem fotokatalisis ini bekerja secara efektif dan stabil. Hasil ini memperkuat potensi CaO berbasis limbah biomineral sebagai alternatif fotokatalis yang ekonomis dan berkelanjutan untuk pengolahan limbah cair industri berbasis zat warna sintesis.

KESIMPULAN

Penelitian ini berhasil mensintesis katalis kalsium oksida (CaO) dari limbah cangkang kerang hijau (*Perna viridis* L.) melalui proses kalsinasi dan membuktikan potensinya sebagai fotokatalis alternatif untuk degradasi zat warna sintesis Merah Allura. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa CaO yang dihasilkan memiliki fase kristalin dominan CaO dengan tingkat kristalinitas yang baik dan ukuran kristalit pada skala nanometer, sebagaimana dikonfirmasi oleh analisis XRD. Morfologi permukaan yang tidak beraturan dan berpori, hasil dari pelepasan gas CO_2 selama kalsinasi, memberikan luas permukaan efektif yang tinggi, seperti ditunjukkan oleh hasil SEM. Analisis FTIR mengonfirmasi dominasi ikatan Ca–O dengan keberadaan gugus hidroksil dan karbonat sebagai spesies permukaan akibat paparan lingkungan, yang tidak mengganggu kemurnian fase CaO dan

berpotensi mendukung pembentukan spesies oksidatif reaktif.

Uji aktivitas fotokatalitik menunjukkan bahwa CaO mampu mendegradasi Merah Allura secara efektif di bawah penyinaran ultraviolet, dengan persentase degradasi yang meningkat signifikan seiring bertambahnya waktu iradiasi, yaitu dari 0% pada menit ke-0 menjadi 36,75% (30 menit), 71,56% (60 menit), 73,02% (90 menit), 81,84% (120 menit), dan mencapai 85,25% pada 150 menit. Pola degradasi ini menunjukkan bahwa proses fotokatalisis berlangsung secara progresif dan stabil, dengan laju reaksi yang mengikuti model kinetika orde semu pertama. Penurunan laju degradasi pada tahap akhir reaksi dikaitkan dengan berkurangnya konsentrasi zat warna serta kemungkinan terjadinya saturasi parsial permukaan katalis oleh produk antara.

Tingginya aktivitas fotokatalitik CaO berbasis cangkang kerang hijau merupakan hasil sinergi antara ukuran kristalit nano, morfologi berpori, luas permukaan yang besar, serta sifat kimia permukaan yang mendukung pembentukan radikal hidroksil dan spesies oksidatif lainnya. Dibandingkan fotokatalis konvensional, CaO menunjukkan keunggulan dari sisi ketersediaan bahan baku, biaya produksi, dan keberlanjutan, meskipun efisiensinya masih dapat ditingkatkan melalui modifikasi lebih lanjut.

Secara keseluruhan, penelitian ini menegaskan bahwa CaO yang disintesis dari limbah biomineral cangkang kerang hijau berpotensi dikembangkan sebagai fotokatalis ramah lingkungan dan ekonomis untuk pengolahan limbah cair yang mengandung zat warna sintesis, khususnya yang relevan dengan industri farmasi dan pangan. Temuan ini memberikan kontribusi ilmiah terhadap pengembangan material katalitik berbasis limbah serta membuka peluang penelitian lanjutan terkait optimasi kondisi reaksi, modifikasi material, dan evaluasi mineralisasi total polutan.

DAFTAR PUSTAKA

- Boey, P. L., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2011). Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: Optimization using response surface methodology. *Energy*, 36(5), 3062–3068. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.002>
- Boynton, R. S. (1980). *Chemistry and technology of lime and limestone* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Chung, K. T., & Cerniglia, C. E. (1992). Mutagenicity of azo dyes: Structure–activity relationships. *Mutation Research*, 277(3), 201–220. [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(92\)90025-Y](https://doi.org/10.1016/0165-1218(92)90025-Y)
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Farmakope Indonesia. (1979). *Farmakope Indonesia* (Edisi III). Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Forgacs, E., Cserhati, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-2)
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Herrmann, J. M. (2010). Fundamentals and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.025>
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- Kouzu, M., & Hidaka, J. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Lee, S. L., Wong, Y. C., Tan, Y. P., & Yew, S. Y. (2014). Photocatalytic degradation of azo dyes: A review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, Article 1814. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1814-9>
- Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., & Sakugawa, H. (2009). Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresource Technology*, 100(3), 1510–1513. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.007>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255.

- [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- Van Valkenburg, M. E. (1960). *Pharmaceutical syrup formulations*. McGraw-Hill.
- Wang, J., Chen, Y., Wang, X., Zhang, Y., & Li, R. (2019). Photocatalytic degradation of organic pollutants using alkaline earth metal oxides: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103127. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103127>
- Zhao, X., Liu, S., Tang, Z., Niu, H., Cai, Y., & Meng, W. (2017). Degradation of organic contaminants by photocatalysis using CaO-based materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.047>
- Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments* (3rd ed.). Wiley-VCH.