

Oksidasi Serium Berdasarkan Agen Pengoksidasi

Oxidation of Cerium Based on Oxidizing Agents

Juliana Puteri, Anni Anggraeni, Ari Hardianto*, Husein H. Bahti

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Padjadjaran, Kabupaten Sumedang, Jawa Barat, Indonesia, 45363

*Email Korespondensi: a.hardianto@unpad.ac.id

Abstrak

Logam tanah jarang (LTJ) merupakan nama yang diberikan untuk 15 unsur dari kelompok lantanida serta 2 unsur memiliki sifat kimia yang sama sehingga termasuk dalam unsur LTJ, yaitu skandium dan yttrium. Penggunaan LTJ ini memicu berkembangnya material baru untuk diaplikasikan, salah satunya adalah logam serium. Saat ini, serium banyak diaplikasikan dalam bidang industri guna meningkatkan kualitas produk, salah satu contohnya sebagai katalis untuk meningkatkan power output dari baterai Ni-MH. Dalam dunia kesehatan, serium dikembangkan dalam penggunaan *sensing* elektrokimia serta biosensor elektrokimia, digunakan juga sebagai sistem penghantar obat, antioksidan, dan deteksi berbagai penyakit dengan memanfaatkan karakteristik serium. Pemisahan serium dari LTJ dapat dilakukan dengan metode oksidasi serium(III) menjadi serium(IV), sehingga sangat penting untuk memanfaatkan sifat valensi serium yang dapat diubah agar serium terpisah dari LTJ(III) lainnya. Dalam larutan asam, oksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) dapat terjadi melalui oksidasi kimia dengan oksidator kuat seperti persulfat, permanganat, atau perklorit dengan oksidasi elektrokimia atau dengan oksidasi secara langsung. Tinjauan ini membahas beberapa oksidator yang umum digunakan, seperti kalium permanganat (KMnO_4), natrium hipoklorit (NaOCl), hidrogen peroksida (H_2O_2), asam sulfat (H_2SO_4), dan caro's acid (H_2SO_5).

Kata Kunci: LTJ, Oksidasi, Pemisahan, Serium

Abstract

Rare earth elements (REEs) is the name given to 15 elements from the lanthanide group and 2 elements have the same chemical properties that make them included in the REEs, namely scandium and yttrium. The use of rare earths triggers the development of new materials for application, one of which is cerium metal. Currently, cerium is widely applied in industry to improve product quality, one

example is as a catalyst to increase the power output of Ni-MH batteries. In the world of health, cerium has been developed for use in electrochemical sensing and electrochemical biosensors, as well as drug delivery systems, antioxidants, and detection of various diseases by utilizing the characteristics of cerium. Separation of cerium from REEs can be done by oxidation of cerium(III) to cerium(IV), so it is very important to take advantage of the valence property of cerium which can be changed so that cerium is separated from other REEs(III). In acidic solutions, the oxidation of Ce(III) to Ce(IV) can occur by chemical oxidation with strong oxidizing agents such as persulfate, permanganate, or perchlorite by electrochemical oxidation or by direct oxidation. This review discusses some commonly used oxidizing agents, such as potassium permanganate (KMnO_4), sodium hypochlorite (NaOCl), hydrogen peroxide (H_2O_2), sulfuric acid (H_2SO_4), and caroic acid (H_2SO_5).

Keywords: REEs, Oxidation, Separation, Cerium

Received: 20 January 2023

Accepted: 31 May 2023

DOI: <https://doi.org/10.25026/jsk.v5i3.1722>



Copyright (c) 2023, Jurnal Sains dan Kesehatan (J. Sains Kes.). Published by Faculty of Pharmacy, University of Mulawarman, Samarinda, Indonesia. This is an Open Access article under the CC-BY-NC License.

How to Cite:

Juliana Puteri, J., Anggraeni, A., Hardianto, A., Bahti, H.H., 2023. Oksidasi Serium Berdasarkan Agen Pengoksidasi. *J. Sains Kes.*, 5(3). 409-419. DOI: <https://doi.org/10.25026/jsk.v5i3.1722>

1 Pendahuluan

Menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), Logam Tanah Jarang (LTJ) merupakan nama yang diberikan untuk unsur skandium (Sc), yttrium (Y), dan 15 unsur dari kelompok lantanida yang disebut lantanoid (Ln), yaitu mulai dari lantanum (La) hingga lutetium (Lu) [1]. Sc dan Y bukan termasuk golongan lantanida, namun memiliki sifat kimia dan fisika yang hampir sama sehingga termasuk dalam unsur LTJ [2]. LTJ memiliki sifat kimia dan fisika yang hampir sama disebabkan oleh konfigurasi elektronnya yang mempengaruhi tingkat valensinya. Kenaikan jumlah elektron pada suatu unsur akan disertai dengan bertambahnya kulit elektron. Namun untuk lantanoid, bukan kulit terluar yang terisi tetapi orbital yang terletak lebih dalam menampung elektron baru, yaitu orbital 4f. Sehingga, LTJ memiliki elektron terluar yang sama, yaitu 6s

dengan jumlah elektron pada kulit 4f dan 5d yang bervariasi [3].

Telah diketahui lebih dari 100 jenis mineral pembawa LTJ. Namun, hanya 3 mineral utama yang menjadi pembawa unsur ini dan dapat ditambang serta diekstrak kandungan LTJ-nya. Mineral tersebut adalah monasit [(Ce, La, Y, Th)PO₄], basnasit [(Y,Ce)(CO₃)F], dan senotim [YPO₄]. Namun, monasit dan basnasit saat ini merupakan dua sumber primer serium (Ce) yang lebih penting [4]. Hal tersebut dibuktikan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Virhdian dan Afrilinda pada tahun 2018 [5], analisis pengujian menggunakan *energy dispersive X-ray* (EDX) menunjukkan bahwa monasit memiliki rata-rata kandungan Ce sebesar 28,2 %, sedangkan pada konsentrat bastnasit mengandung sekitar 70-74% *rare earth oxides* (REO) yang memiliki 50% Ce dengan sejumlah besar neodimium

(Nd), praseodimium (Pr) bersama dengan samarium (Sm) dan gadolinium (Gd) [6]. Meskipun begitu, LTJ juga dapat diperoleh dari berbagai sumber sekunder Ce termasuk fosfogypsum, red mud, dan baterai NiMH [7].

Baterai Ni-MH merupakan salah satu produk bentuk aplikasi dari pemanfaatan Ce, yaitu Ce digunakan sebagai katalis untuk meningkatkan power output dari baterai. Dalam kesehatan, Ce dikembangkan dalam penggunaan *sensing* elektrokimia dengan reaktivitas yang lebih baik karena struktur kristalnya, karakteristik konduktivitas ionik yang tinggi, kemampuan untuk mentransfer oksigen, aktivitas katalitik, sifat mimetik enzim, *coating* permukaan, dan reaktivitas permukaan yang memungkinkan penggunaannya dalam sensor elektrokimia. Titik isoelektriknya yang tinggi, kapasitas adsorpsi, kekuatan mekanik, non-toksitas, dan biokompatibilitas yang baik, memungkinkannya beradaptasi dengan kebutuhan sensor yang digunakan dengan matriks biologis [8]. Dalam sistem biosensor elektrokimia, Ce dapat digunakan pada seluruh bagian dari sensor atau pada bagian pengenalan ataupun bagian elemen transduser. Ce juga menjadi strategi baru dalam mensintesis biosensor berbasis DNA. Seperti pada penelitian Fajriyah, M., *et al.* pada tahun 2022 [9], telah memodifikasi permukaan elektrode *screen printed carbon electrode* (SPCE) dengan Ce untuk mendeteksi DNA mitokondria *Sus scrofa*. Selain itu, pada bidang biomedis, nanocerium banyak digunakan sebagai sistem penghantar obat, antioksidan, dan deteksi berbagai penyakit [9].

Melihat banyaknya manfaat Ce untuk diaplikasikan terutama dalam dunia kesehatan, sangat penting untuk memanfaatkan sifat valensi Ce yang dapat diubah dengan mengoksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) sehingga dapat memisahkan Ce dari LTJ(III) lainnya. Ada beberapa metode untuk mengoksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV), seperti oksidasi *roasting*, oksidasi udara (ozon), dan oksidasi dengan reagen kimia. Dalam larutan asam, oksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) dapat terjadi melalui oksidasi kimia dengan oksidan kuat seperti persulfat, permanganat, bismut, timbal dioksida atau oksida perak digunakan; dengan oksidasi elektrokimia atau dengan oksidasi fotokimia [10]. Sehingga pada tinjauan ini membahas beberapa oksidator yang umum digunakan

untuk mengoksidasi Ce, seperti kalium permanganat (KMnO_4), natrium hipoklorit (NaOCl), hidrogen peroksida (H_2O_2), asam sulfat (H_2SO_4), dan *caro's acid* (H_2SO_5).

2 Metode Penelitian

Pencarian literatur *review* dilakukan secara *online* dengan mesin pencarian *search engine* berupa Google Scholar, Science Direct, Portal Garuda, dan DOAJ, yang terakreditasi nasional maupun internasional. Dengan subjek penelitian, yaitu oksidasi Ce berdasarkan agen pengoksidasinya. Pemilihan literatur yang diambil yaitu berdasarkan kriteria jurnal yang relevan dengan oksidator yang dapat mengoksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) dengan kata kunci "LTJ", "Oksidasi", dan "Serium" dengan tahun yang digunakan dalam penyaringan daftar referensi pada tahun 1985 hingga 2022.

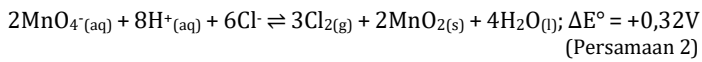
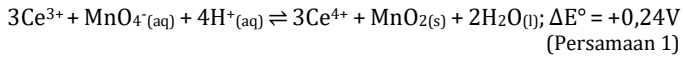
3 Hasil dan Pembahasan

3.1 Kalium Permanganat

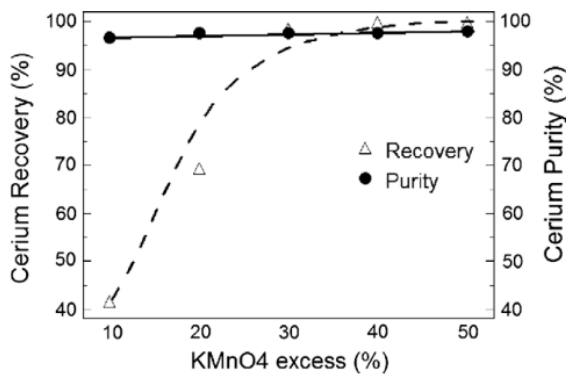
Kalium permanganat (KMnO_4) merupakan garam yang mengandung ion K^+ dan MnO_4^- . Sebagai agen pengoksidasi kuat, senyawa ini larut dalam air menghasilkan larutan berwarna merah muda atau ungu yang intens, penguapan larutan ini meninggalkan kristal prisma berwarna ungu kehitaman [11]. Pada suasana asam, zat ini akan mengalami reduksi menjadi ion Mn^{2+} yang tidak berwarna, sedangkan pada pH netral atau larutan alkali, hasil reaksi merupakan MnO_2 yang berupa padatan berwarna coklat [12].

Recovery Ce dari monasit menggunakan oksidator kalium permanganat dilakukan oleh Abreu dan Morais pada tahun 2010 [13]. Penelitian dilakukan dengan mengoksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) sekaligus pengendapan Ce(IV) yang dilakukan melalui penambahan campuran kalium permanganat dan natrium karbonat (Na_2CO_3) 0,2 M dalam kondisi suhu ruang (25 ± 1 °C) dan kontrol pH 3 selama 150 menit. Setelah pengendapan, padatan disaring dalam filter vakum Buchner dan dicuci dengan air suling dan kemudian dikeringkan pada suhu 100°C. *Recovery* Ce melalui dua fenomena, yaitu oksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) oleh MnO_4^- (Persamaan (1)), dan pengendapan Ce(IV) sebagai hidroksida. Sebagai oksidator dalam

media klorida, MnO_4^- mampu mengoksidasi ion klorida menjadi gas Cl_2 menurut Persamaan (2):



Dalam penelitian ini, kelebihan permanganat diselidiki dalam kisaran antara 10% dan 50%. Setelah pemurnian diperoleh produk antara 99% dan 99,5% murni Ce oksida (CeO_2), dengan hasil *recovery* Ce lebih besar dari 98% (Gambar 1).



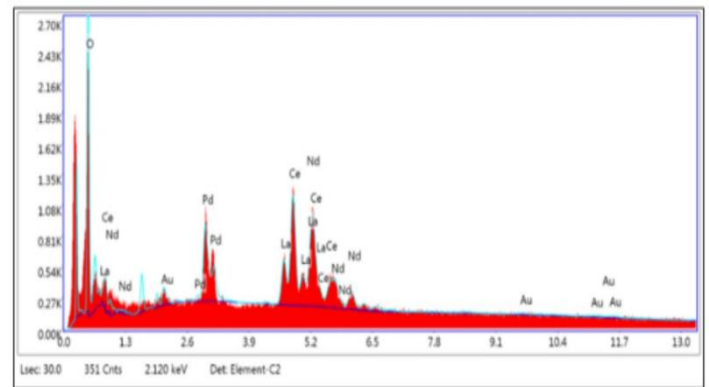
Gambar 1 Pengaruh kelebihan permanganat pada *recovery* dan kemurnian Ce [13].

Berdasarkan keberhasilan tersebut, Purwani *et al.* [14] melakukan penelitian yang sama dengan sampel berbeda, yaitu dari *Rare Earth Hydroxide* (REOH). Diperoleh hasil *recovery* Ce sebesar 93% dengan penggunaan rasio antara kalium permanganat dengan REOH (1,25:10), pada suhu 120 °C, dan waktu oksidasi 75 menit. Sehingga, kalium permanganat dapat digunakan untuk mengoksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) serta menyebabkan pengendapan $Ce(OH)_4$ dan MnO_2 secara simultan. Berdasarkan keberhasilan dari kedua penelitian tersebut, dirancang percobaan dengan proses oksidasi yang sama untuk membentuk Ce oksida (CeO_2) yang di analisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Hasil SEM-EDX pada

Tabel 1 dan Gambar 2 menunjukkan sampel tidak hanya terdiri dari Ce, tetapi Nd dan La. Hal ini menunjukkan bahwa oksidasi dan presipitasi selektif kimiawi tidak akurat dan efektif [15].

Tabel 1 Hasil SEM untuk produk akhir CeO_2 [15].

Logam	La	Ce	Nd
Berat%	21,50	44,82	14,32



Gambar 2 Hasil SEM-EDX untuk produk akhir CeO_2 [15].

Berbeda dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhao *et al.* pada tahun 2020 [16]. Kalium permanganat selain digunakan untuk meningkatkan laju oksidasi, digunakan juga untuk mengurangi efek reduksi larutan organik sehingga meningkatkan efisiensi ekstraksi Ce. Fasa organik dapat mereduksi Ce^{4+} menjadi Ce^{3+} selama ekstraksi, sehingga mengurangi efisiensi ekstraksi Ce^{4+} , dimana pengurangan Ce^{4+} tersebut disebabkan oleh komponen pengencer ekstraktan yang tidak jenuh [17]. Ce dipisahkan sebagai ion tetravalen dari cairan pelindian menggunakan ekstraksi pelarut D2EHPA. Volume yang sama (masing-masing 10 mL) larutan berair dan organik dicampur lalu dikocok dalam corong pisah selama 15 menit pada suhu kamar (25 ± 1 °C), kemudian ditambahkan kalium permanganat (20%) selama ekstraksi. Dua parameter eksperimen divariasikan: konsentrasi D2EHPA (0,2–1,0 mol/L) dan jumlah stoikiometrik kalium permanganat (100–200%). Hasil penelitian menunjukkan bahwa 87,23% Ce^{4+} diekstraksi ke dalam larutan D2EHPA-minyak tanah dengan konsentrasi 0,8 mol/L D2EHPA dan

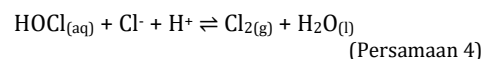
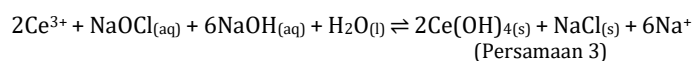
kuantitas stoikiometri KMnO_4 175%. Efisiensi ekstraksi Ce meningkat dengan meningkatnya jumlah kalium permanganat, ketika jumlah kalium permanganat meningkat dari 175 menjadi 200%, efisiensi ekstraksi Ce tidak berubah secara signifikan. Mempertimbangkan peningkatan kandungan unsur pengotor, kuantitas stoikiometrik kalium permanganat = 175% dipilih sebagai jumlah optimal untuk ekstraksi.

McNeice melakukan penelitian *recovery* Ce selama 2 tahun berturut-turut, yaitu pada tahun 2019 dan 2020 dengan metode yang sama. Larutan Ce dibuat dengan melarutkan Ce nitrat heksahidrat (99,9%), dalam larutan asam klorida (HCl) 0,1 M. Kemudian, dioksidasi dengan kalium permanganat 0,4 M. Reaksi berlangsung selama 180 menit dengan beberapa faktor dan parameter berbeda, seperti stoikiometri permanganat 100, 125, dan 150%, kontrol pH 1-4, konsentrasi Ce 2, 8, dan 16 g/L dan suhu reaksi 25, 45, dan 65°C. Kalium permanganat bereaksi cepat dengan Ce dalam larutan, setiap kelebihan permanganat dalam larutan perlahan-lahan akan tereduksi menjadi Mn^{2+} dan membentuk MnO_2 . Pada penelitian ini reaksi oksidasi terjadi dengan cepat dan menunjukkan peningkatan *recovery* ketika dosis mendekati 150% stoikiometri teoritis dan peningkatan lajur reaksi dengan meningkatnya suhu, tetapi peningkatan konsentrasi tidak terlalu berpengaruh. Berbeda dengan pH yang di mana ada sedikit perbedaan dalam reaksi di atas pH 3. Kalium permanganat relatif stabil dalam larutan di atas pH 2,5. Pada pH yang lebih rendah, Persamaan (2) tidak berlangsung seperti yang diharapkan dan permanganat tetap berada dalam larutan atau tereduksi menjadi ion Mn^{2+} , ditunjukkan dengan larutan tetap berwarna ungu pada pH lebih rendah dari 2,5 tetapi kembali menjadi tidak berwarna setelah reaksi pengendapan pada pH 3 atau lebih. Hasil *recovery* pada 2 tahun berturut-turut sebesar 100 dan 98,4 % [18], [19].

Berdasarkan hasil beberapa penelitian tersebut, kalium permanganat memberikan persentase *recovery* yang sangat baik, yaitu dari 87,23% hingga 100%. Hal tersebut menjadikan kalium permanganat banyak disukai sebagai larutan pengoksidasi atau oksidator.

3.2 Natrium Hipoklorit

Natrium hipoklorit (NaOCl) merupakan senyawa yang tersusun dari kation natrium (Na^+) dan anion hipoklorit (OCl^- atau ClO^-). Senyawa ini juga dikenal sebagai garam natrium dan asam hipoklorit (HOCl). Menurut *National Fire Protection Association* (NFPA), senyawa natrium hipoklorit dianggap sebagai pengoksidasi berbahaya jika konsentrasinya $\geq 40\%$ sedangkan konsentrasi di bawah itu dikategorikan tidak berbahaya. Reaksi antara Ce dan natrium hipoklorit telah diusulkan dalam penelitian sebelumnya sebagai Persamaan (3) [20]. Hipoklorit terurai dalam lingkungan asam untuk membentuk gas klor dengan bereaksi dengan ion klorida menurut Persamaan (4) bersaing dengan reaksi oksidasi.



Pemisahan LTJ ringan menggunakan metode pengendapan kimia untuk menghilangkan Ce. *Recovery* Ce dilakukan dengan sederhana, Ce(III) dioksidasi menjadi Ce(IV) menggunakan natrium hipoklorit (4%) pada suhu 75°C dan selanjutnya diendapkan sebagai Ce hidroksida $\text{Ce}(\text{OH})_4$ menggunakan natrium hidroksida menurut Persamaan (7) dari campuran LTJ ringan pada pH 2. Hasil yang didapat adalah *recovery* Ce sebesar 52,4% dengan kemurnian 78,7% [21].

Penelitian yang sama dilakukan menggunakan komposisi larutan sintetik LTJ dalam penelitian, yaitu La-7.8 g/L, Ce-12.4 g/L, Pr-1.19 g/L, dan Nd-3.3 g/L pada pH 5. Eksperimen dilakukan dengan menambahkan natrium hipoklorit ke dalam 1 L larutan sintetik LTJ dalam bejana reaksi 2 L pada suhu kamar ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) dan 75°C . Setelah penambahan reagen pengoksidasi dengan volume yang sesuai, diaduk secara menyeluruh selama 30 menit dengan kontrol pH (pH=5). Setelah itu, residu padat dicuci dengan air deionisasi dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C untuk karakterisasi kimia dengan XRD. Pemisahan Ce

dengan oksidasi dikatakan berhasil, dilihat dari komposisi akhir hasil ekstraksi dari larutan klorida sintetik sudah tidak terdapat Ce, yaitu La-7,56 g/L, Pr-1,17 g/L, dan Nd-3,28 g/L [22].

McNeice tahun 2019 dan 2020, dilakukan juga penelitian menggunakan oksidator natrium hipoklorit 13% dengan prosedur yang sama. Ketika bereaksi, hipoklorit berevolusi menjadi gas klor (Cl_2) dengan laju yang lebih tinggi saat pH diturunkan, menyisakan jumlah yang lebih kecil untuk bereaksi dengan ion Ce. Hal ini dapat diamati pada penurunan oksidasi secara bertahap ketika pH menurun. Pada stoikiometri natrium hipoklorit 150% hanya dapat mengoksidasi 30% atau kurang Ce dalam larutan. Kemungkinan oksidator habis sebelum mengoksidasi ion Ce (III) dalam larutan. Perbedaan rasio Ce(IV) dengan (III) hanya 0,981 hingga 0,979 ketika suhu dinaikkan dari 25 ke 60 °C untuk uji hipoklorit. Hasil Ce (IV) ini hampir dua kali lipat yang menunjukkan bahwa suhu merupakan faktor yang signifikan pada oksidasi Ce menggunakan hipoklorit. Sehingga, Persamaan (3) tetap relatif konstan, sedangkan Persamaan (4) menurun, memungkinkan lebih banyak hipoklorit untuk berinteraksi dengan Ce. Namun, peningkatan konsentrasi tidak terlalu berpengaruh pada tingkat oksidasi. Hasil *recovery* pada 2 tahun berturut-turut sebesar 49,05 dan 35,8 % dengan oksidasi maksimum yang dicapai pada stoikiometri 150% dan 60 °C [18], [19].

Berdasarkan hasil beberapa penelitian tersebut, natrium hipoklorit memberikan persentase *recovery* kurang baik dari 50% hingga menurun menjadi 35%. Natrium hipoklorit kurang stabil pada saat direaksikan, hal tersebut dapat diatasi dengan menaikkan suhu reaksi.

3.3 Hidrogen Peroksida

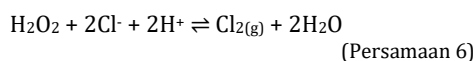
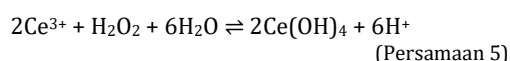
Hidrogen peroksida (H_2O_2) merupakan salah satu oksidator kuat yang bersifat lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan oksidator lain, karena akan terdekomposisi menjadi oksigen dan air sehingga menjadi ramah lingkungan. Penggunaan hidrogen peroksida dapat mengurangi kandungan karbon pada hasil digesti dan tidak meninggalkan residu yang berbahaya. Penambahan hidrogen peroksida juga berfungsi sebagai agen pengoksidasi yang dapat menyempurnakan reaksi [23].

Hidrogen peroksida dimanfaatkan sebagai oksidator dengan dua metode yang berbeda. Pertama, oksidasi secara langsung dengan mencampurkan 0,5 mL hidrogen peroksida dengan 5 mL Ce(III) klorida heptahidrat dengan kondisi berbeda, yaitu pH berbeda dari 1,5 sampai 7, volume hidrogen peroksida berbeda dari 0-3 mL, dan waktu berbeda dari 0-180 menit. Kedua, oksidasi elektrokimia hampir sama dengan oksidasi langsung tetapi ditambah aerasi dengan O_2 terlarut selama 1 jam pada 15 volt. Dengan pH berbeda dari 1,5 sampai 7, waktu berbeda dari 0-180 menit, dan voltase berbeda dari 4,5 - 20 V. Hasil oksidasi langsung menunjukkan bahwa pada penambahan langsung hidrogen peroksida ke Ce(III) hanya bertindak sebagai oksidan, mengubah Ce(III) menjadi Ce(IV) dalam larutan tanpa pembentukan gugus OH^- seperti Persamaan (10), sedangkan dengan oksidasi elektrokimia, pada Persamaan (11) menunjukkan jalur reduksi empat elektron di mana O_2 sepenuhnya direduksi menjadi ion hidroksida (OH^-) dan Persamaan (12) menunjukkan jalur dua elektron di mana O_2 direduksi menjadi ion OH^- dan H_2O_2 . Oksidasi langsung menghasilkan *recovery* Ce sebesar 2% pada pH 1,5 dan 50% pada pH 3, sedangkan *recovery* oksidasi elektrokimia: 67% pada pH 1,25 [24].

Bao *et al.* [25] melakukan penelitian dari sampel *rare earth polishing powder wastes* (REPPWs) yang mengandung komposisi limbah kimia, yang terutama mengandung Ce dan La, bersama dengan pengotor tertentu LTJ-karbonat dilarutkan menggunakan asam nitrat, oksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) dan pemisahan Ce(IV) dilakukan dengan menambahkan campuran hidrogen peroksida dan amonium hidroksida. pH dikontrol (pH=5,5-6) selama percobaan dengan penambahan larutan amonium hidroksida secara manual. Setelah didiamkan, endapan disaring dan dicuci sebanyak tiga kali hingga diperoleh $\text{Ce}(\text{OH})_4$ berwarna merah kecoklatan. Pada dasarnya, faktor-faktor spesifik yang mempengaruhi laju oksidasi Ce, seperti jumlah hidrogen peroksida, rasio molar hidrogen peroksida dan amonium hidroksida, suhu pemanasan, dan waktu reaksi. Hasil percobaan, lebih dari 98,3% Ce^{3+} dioksidasi menjadi $\text{Ce}(\text{OH})_4$ pada suhu reaksi 95 °C selama 1 jam dengan menambahkan 1,75 kali jumlah teoritis hidrogen peroksida dengan rasio molar

hidrogen peroksida dan amonium hidroksida sebesar 1,5 M.

McNeice tahun 2019 dan 2020, dilakukan juga penelitian menggunakan oksidator hidrogen peroksida 50% dengan prosedur yang sama. Reaksi berlangsung menurut Persamaan (5) Dalam asam klorida, hidrogen peroksida akhirnya dapat terurai menjadi gas klor, seperti yang ditunjukkan oleh Persamaan (6).



Sebaliknya, hidrogen peroksida mengoksidasi Ce dalam jumlah yang lebih besar, yaitu 10% lebih banyak pada 2 g/L. Ini terkait dengan dekomposisi hidrogen peroksida dengan adanya ion klorida, dan perubahan interaksinya dengan Ce pada konsentrasi yang berbeda. Hasil ini menunjukkan bahwa hidrogen peroksida dalam media asam klorida dapat mencapai oksidasi Ce yang lebih efisien dalam larutan encer. Berbanding terbalik dengan peningkatannya suhu reaksi, hidrogen peroksida tidak menunjukkan respon dalam hal hasil oksidasi. Hal ini sebagian mungkin merupakan hasil dari laju dekomposisi hidrogen peroksida yang meningkat dengan suhu. Endapan yang terkumpul berwarna putih keabu-abuan, bukan oranye yang dihasilkan pada suhu kamar. Pada stoikiometri hidrogen peroksida 150% hanya dapat mengoksidasi 30% atau kurang Ce dalam larutan. Kemungkinan oksidator habis sebelum mengoksidasi ion Ce(III) dalam larutan. Berdasarkan Persamaan (9), hidrogen peroksida sangat terurai pada semua kondisi pH, sehingga oksidasi Ce tidak melebihi 50% bahkan pada pH 4. Sehingga hasil terbaik diperoleh pada stoikiometri 150% dan pH 4,0, menghasilkan oksidasi pada 2 tahun berturut-turut sebesar 40,19 dan 35% [18], [19].

Berdasarkan hasil beberapa penelitian tersebut, hidrogen peroksida memberikan hasil yang sangat berbeda dari setiap penelitiannya dengan rentang persentase *recovery* Ce sebesar

35% - 98% di pH 4. Kecilnya persentase *recovery* Ce disebabkan oleh ketidakstabilannya hidrogen peroksida yang habis terlebih dahulu bereaksi sebelum mengoksidasi Ce(III). Hidrogen peroksida dapat distabilkan dengan adanya bantuan asam seperti asam sulfat.

3.4 Asam Sulfat

Asam sulfat (H_2SO_4) merupakan salah satu asam kuat yang bersifat oksidator jika dalam keadaan suasana pekat dan panas. Asam sulfat korosif, tidak berwarna, tidak berbau, sangat reaktif dan mampu melarutkan berbagai logam. Asam sulfat termasuk ke dalam asam kuat karena merupakan asam yang dapat terurai sempurna di dalam air dan menghasilkan ion H^+ dan SO_4^{2-} .

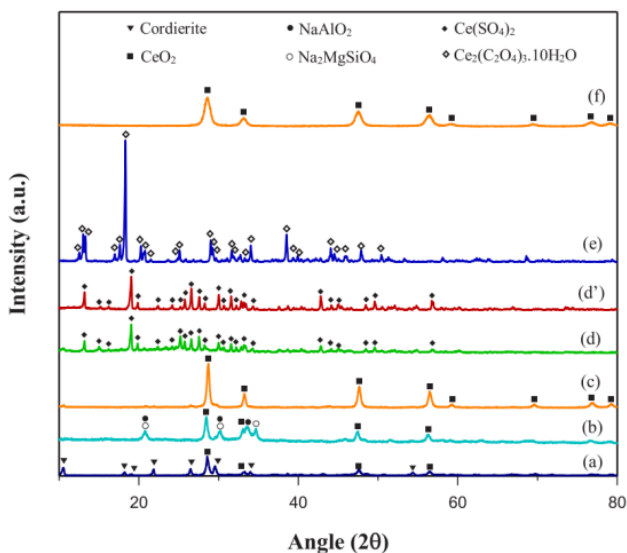
Trinh, *et al.* [26], melakukan penelitian untuk *recovery* serta memurnikan Ce dari sampel autokatalis bekas. Alur dari sampel sampai terbentuk produk selama proses *recovery* Ce ditunjukkan pada Gambar 3, yaitu (a) Sampel sutokatalis bekas, (b) Produk hasil roasting dengan natrium hidroksida, (c) Residu setelah pemisahan *platinum group metal* (PGM), (d) Produk oksidasi dengan asam sulfat, (e) Endapan oksalat, dan (f) Produk yang dikalsinasi, yang kemudian produk di analisis dengan *X-ray Diffraction* (XRD) dan *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS).



Gambar 3. Alur dari sampel sampai terbentuk produk selama proses *recovery* Ce [26].

Residu setelah pemisahan PGM dicampur dengan H_2SO_4 pekat dalam jumlah yang sesuai (rasio molar bervariasi dari 1:1 hingga 1:15) untuk mengubah Ce oksida menjadi garam

sulfat sambil dipanggang pada suhu 200 hingga 400 °C. Ce(IV) sulfat kemudian dilarutkan dalam 50 mL larutan H₂SO₄ dengan konsentrasi mulai dari 0,5 hingga 5,0 M, suhu 25–90 °C, densitas pulp 5–20% selama 15–300 menit, dan pada kecepatan pengadukan konstan 300 rpm. Perubahan Ce oksida menjadi sulfat paling efektif pada suhu 250 °C dan rasio molar 1:7 (Ce oksida/konsentrasi asam sulfat) selama 120 menit. Dengan efisiensi *recovery* mencapai 95% produk, Ce sulfat diperoleh pada kondisi pelindian: 1,0 M asam sulfat, 75 °C, 180 menit, dan densitas pulp 5%. Ce dalam larutan dapat dipisahkan dan diperoleh kembali hingga 98% yang kemudian diendapkan dan dikalsinasi membentuk Ce oksida dengan kemurnian tinggi (~99,9%). Pola XRD pada Gambar 4 dengan jelas memprediksi perubahan Ce selama proses dari Ce oksida menjadi Ce sulfat, Ce oksalat, dan menjadi Ce oksida hasil kalsinasi. Pola XRD saat Ce(III) sudah teroksidasi dengan asam sulfat pekat pada 250 °C mengubahnya menjadi fase Ce(IV) sulfat(d) menunjukkan kemiripan dengan pola XRD dari Ce(IV) sulfat murni (d'). Ini menunjukkan perubahan sempurna Ce oksida menjadi garam Ce-sulfat melalui reaksi dengan asam sulfat pekat.

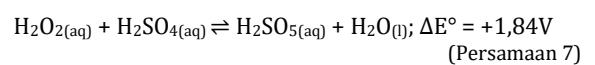


Gambar 4 Pola sinar-X selama transformasi Ce selama proses pemulihan. (a) Sampel autokatalis bekas. (b) Produk dipanggang dengan NaOH. (c) konsentrasi CeO₂ setelah pemulihan PGM (d) produk Ce(IV) sulfat setelah pemangangan dengan H₂SO₄ pekat. (d') Ce(IV) sulfat [26].

Hasil *recovery* Ce yang cukup tinggi pun dihasilkan menggunakan oksidator asam sulfat sebesar 95% dengan perbandingan rasio dan suhu yang cukup tinggi serta waktu reaksi yang cukup lama.

3.5 Caro's Acid

Caro's acid atau biasa dikenal dengan larutan piranha (H₂SO₅), merupakan oksidator kuat ($\Delta E^\circ = +1,84$ V), yang dibentuk dengan mencampurkan hidrogen peroksida pekat dan asam sulfat pekat menurut Persamaan (7) [27].



Daya oksidasi *Caro's acid* digunakan dalam proses penghancuran sianida industri karena kecepatan reaksinya. Menurut McNeice, *et al.* pada tahun 2019 [18], oksidasi Ce oleh *Caro's acid* belum pernah dilaporkan sebelumnya dalam literatur. McNeice melakukan penelitian *recovery* Ce selama 2 tahun berturut-turut, yaitu pada tahun 2019 dan 2020 dengan metode yang sama. Larutan Ce dibuat dengan melarutkan Ce nitrat heksahidrat (99,9%), dalam larutan asam klorida (HCl) 0,1 M. Kemudian, dioksidasi dengan *caro's acid* (20-22%) yang dibuat dengan mencampurkan hidrogen peroksida pekat dengan asam sulfat pekat (1:3) dalam berbagai kondisi parameter. Berdasarkan hasil penelitian, *caro's acid* adalah oksidan paling efektif di bawah pH 3, menunjukkan kepekaan paling rendah terhadap pH, mengoksidasi lebih dari 90% Ce dalam larutan di seluruh rentang pengujian. *Caro's acid* mengoksidasi 92 – 96% Ce yang ada dalam larutan pada semua dosis stoikiometri, dengan reaksi berjalan lebih cepat pada dosis yang lebih tinggi. Kemampuan oksidasi yang meningkat ketika suhu reaksi dinaikkan. Dapat disimpulkan bahwa *caro's acid* jarang terdekomposisi sebelum terjadi oksidasi Ce dan dapat mengoksidasi Ce secara efisien. Hasil *recovery* Ce yang ditunjukkan dari penelitian 2 tahun berturut-turut sebesar 90% dan 71,9% [18], [19].

Tabel 2 Hasil penelitian terkait *recovery* Ce dengan oksidasi berdasarkan agen pengoksidasi.

No.	Sampel	Reagen	pH	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Recovery (%)	Referensi
1	Monasit	KMnO ₄	Campuran KMnO ₄ dan Na ₂ CO ₃ 0,2 M	3	25±1	15-150	98 [13]
2	REOH		KMnO ₄ (0,25 – 1,25 gram)	4	90-120	15-75	93 [14]
3	LTJ klorida		KMnO ₄ (0,25 – 1,25 gram)	4	105±1	60±5	- [15]
4	Katalis knalpot otomotif		KMnO ₄ 20%	-	25±1	15	87,23 [16]
5	Cerium nitrate hexahydrate (99.9%)		KMnO ₄ 0,4 M	1-4	25, 45, dan 65	180	>98 [18]
6							98,4 [19]
7	Rare Earth Oxide (REO)	NaOCl	NaOCl 4%	2	75	-	52,4 [21]
8	RE-Cl synthetic		NaOCl	2,8	75	30	- [22]
9	Cerium nitrate hexahydrate (99.9%)		NaOCl 13%	1-4	25, 45, dan 65	180	49,05 [18]
10							35,8 [19]
11	Cerium chloride heptahydrate	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ 50%	1,5-7	25±1	15-180	1) 50 [24]
12	Re ₂ (CO ₃) ₃		H ₂ O ₂ :NH ₃ :H ₂ O 1,5 M	5,5–6,0	95	60	2) 67 [25]
13	Cerium nitrate hexahydrate (99.9%)		H ₂ O ₂ 50%	1-4	25, 45, dan 65	180	98,3 [18]
14							40,19 [19]
15	Autokatalis	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ 95%	-	200-400	15-300	35 [26]
16	Cerium nitrate hexahydrate (99.9%)	Caro's Acid	Caro's Acid 20-22%	1-4	25, 45, dan 65	180	95-98 [18]
17							90 [19]
							71,9 [19]

4 Kesimpulan

Melihat banyaknya manfaat Ce untuk diaplikasikan terutama dalam dunia kesehatan, sangat penting untuk memanfaatkan sifat valensi Ce yang dapat diubah dengan mengoksidasi Ce(III) menjadi Ce(IV) sehingga dapat memisahkan Ce dari LTJ(III) lainnya. Telah dibahas beberapa oksidator yang umum digunakan, seperti kalium permanganat, natrium hipoklorit, hidrogen peroksida, asam sulfat, dan *caro's acid*. Hasil dari beberapa penelitian tersebut memperlihatkan bahwa oksidator kalium permanganat masih menjadi oksidator yang menghasilkan *recovery* Ce tertinggi sekitar 87 – 100% dan cukup stabil di semua kondisi. Hasil *recovery* Ce yang cukup tinggi pun dihasilkan menggunakan oksidator asam sulfat sebesar 95% dengan perbandingan rasio dan suhu yang cukup tinggi serta waktu yang lama. Diikuti dengan oksidator hidrogen peroksida sebagai oksidator kuat yang lebih ramah lingkungan karena hanya terdekomposisi menjadi oksigen dan air serta tidak menghasilkan residu berbahaya. Namun, hasil dari *recovery* Ce menggunakan hidrogen peroksida sangat berbeda dari setiap penelitiannya dengan rentang persentase *recovery* Ce sebesar 35% – 98% di pH 4. Natrium hipoklorit pun memberikan hasil yang kurang baik dengan *recovery* Ce sekitar 35% – 50%, dapat stabil jika suhu reaksi dinaikkan. Kecilnya persentase *recovery* Ce disebabkan oleh ketidakstabilannya hidrogen peroksida yang habis terlebih dahulu bereaksi sebelum

mengoksidasi Ce(III). Hidrogen peroksida dapat distabilkan dengan adanya bantuan asam seperti asam sulfat, hal tersebut dibuktikan dengan *caro's acid* yang menghasilkan *recovery* Ce cukup tinggi sekitar 71,9% dan 90% dengan pH efektif dibawah 3.

5 Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas dukungannya kepada penelitian ALG. No 2202/UNG.3.1/PM.00/2022.

6 Pernyataan

6.1 Penyandang Dana

Penelitian ini mendapatkan dana dari Universitas Padjadjaran.

6.2 Konflik Kepentingan

Tidak ada konflik kepentingan yang terjadi.

7 Daftar Pustaka

- [1] F. Wall, 'Rare earth elements', *Critical metals handbook*, pp. 312–339, 2014.
- [2] A. Jordens, Y. P. Cheng, and K. E. Waters, 'A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals', *Miner Eng*, vol. 41, pp. 97–114, 2013.
- [3] V. Zepf, 'Rare Earth Elements: What and where they are', *In Rare earth elements*, no. Springer, Berlin, Heidelberg., pp. 11–39, 2013, doi: 10.1007/978-3-642-35458-8_2.

- [4] M. L. T. Shwe, M. N. N. Soe., and K. T. Lwin., 'Study on extraction of ceric oxide from monazite concentrate.', *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 2, no. 12, pp. 370–72, 2008.
- [5] S. Virdhian and E. Afrilinda, 'Karakterisasi Mineral Tanah Jarang Ikutan Timah dan Potensi Pengembangan Industri Berbasis Unsur Tanah Jarang', *Metal Indonesia*, vol. 36(2), pp. 61–69, 2018.
- [6] N. Krishnamurthy and C. K. Gupta., 'Rare earth metals and alloys by electrolytic methods', *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 22, no. 4–6, pp. 477–507, 2002, doi: 10.1080/08827500208547426.
- [7] P. Meshram and Abhilash, 'Recovery and recycling of cerium from primary and secondary resources-a critical review', *Mineral processing and extractive metallurgy review*, vol. 41, no. 4, pp. 279–310, Jul. 2020, doi: 10.1080/08827508.2019.1677647.
- [8] Y. W. Hartati, S. N. Topkaya, S. Gaffar, H. H. Bahti, and A. E. Cetin, 'Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications', *RSC Adv*, vol. 11, no. 27, pp. 16216–16235, 2021.
- [9] M. Fajriyah, Y. W. Hartati, A. Anggraeni, S. Gaffar, and Y. Rohmatullah, 'Modifikasi Screen Printed Carbon Electrode Menggunakan Cerium dan Optimasi Kondisi Percobaan Biosensor Elektrokimia untuk Deteksi DNA Mitokondria Sus Scrofa', *journal2.um.ac.id*, vol. 6, no. 1, pp. 32–39, 2022, doi: 10.17977/um0260v6i12022p032.
- [10] Hirai T and Komazawa I, 'Separation of Ce from La/Ce/Nd mixture by photooxidation and liquid-liquid extraction', *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 29, no. 4, p. 731, 1996.
- [11] F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, and J. Hernández, 'Química Analítica Cualitativa', vol. 688, 1985.
- [12] Harris and Daniel C, 'Quantitative Chemical Analysis Eighth edition', *New York: WH. Freeman and Company.*, 2010.
- [13] R. D. Abreu and C. A. Morais, 'Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide', *Miner Eng*, vol. 23, no. 6, pp. 536–540, 2010, doi: 10.1016/j.mineng.2010.03.010.
- [14] M. v. Purwani, K. Trinopiawan, H. Poernomo, N. D. Pusporini, and R. A. Amiliana, 'Separation of Ce, La and Nd in rare earth hydroxide (REOH) by oxidation with potassium permanganate and precipitation', *In Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1198, No.3, p.032003, no. IOP Publishing, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1198/3/032003.
- [15] P. H. A. U. Rasanjalee *et al.*, 'Feasibility of extraction of cerium dioxide (CeO₂) from monazite at Pulmoddai.', 2020.
- [16] Z. Zhao *et al.*, 'Recovery of rare earth element cerium from spent automotive exhaust catalysts using a novel method', *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, no. 9, pp. 4967–4976, 2020.
- [17] J. Zhao, Z. Yong, D. Li, and S. Liu, 'Extraction and separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and rare earths(III) by DEHEHP.', *J. Alloys Compd.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 438–441, 2004.
- [18] J. McNeice, R. Kim, and A. Ghahreman, 'Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: part I–Fundamentals and thermodynamics.', *Hydrometallurgy*, vol. 184, pp. 140–150, 2019.
- [19] J. McNeice, R. Kim, and A. Ghahreman, 'Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: Part II–oxidation in a mixed REE system', *Hydrometallurgy*, vol. 194, 2020.
- [20] E. Ho, D. Wilkins, and K. Soldenhoff, 'Recovery of Cerium from Chlorine Solution by Oxidation with Sodium Hypochlorite.', *Hydrometallurgy 2014 – Proceedings of the 7th International Symposium.*, pp. 303–313, 2014.
- [21] J. Soo Kim, B. Nagaphani Kumar, J. Young Lee, M. Lakshmi Kantam, and B. Ramachandra Reddy, 'Separation and recovery of light rare-earths from chloride solutions using organophosphorus based extractants', *Sep Sci Technol*, vol. 47, no. 11, pp. 1644–1650, Jul. 2012, doi: 10.1080/01496395.2011.654170.
- [22] R. Banda, H. S. Jeon, and M. S. Lee, 'Separation of Ce and La from synthetic chloride leach solution of monazite sand by precipitation and solvent extraction', *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 45, no. 6, pp. 2009–2017, Dec. 2014, doi: 10.1007/s11663-014-0124-x.
- [23] A. Tanase, C. Niculae, C. Patroescu, and A. Vamanu, 'Optimized Microwave Digestion method for Iron and Zinc determination by Flame Absorption Spectrometry in Fodder yeasts obtained from Paraffin', *Methanol and Ethanol.*, pp. 117–124, 2004.
- [24] E. H. Borai, A. M. S. El-Din, E. A. El-Sofany, A. A. Sakr, and G. O. El-Sayed, 'Electrochemical generation of hydrogen peroxide for oxidation and separation of trivalent cerium in acidic medium', 2014.
- [25] X. J. Bao *et al.*, 'Conversion of cerium and lanthanum from rare earth polishing powder wastes to CeO₂ and La₂O₃', *Hydrometallurgy*, vol. 193, no. 105317, 2020.
- [26] H. B. Trinh, J. C. Lee, S. Kim, and J. Kim, 'Recovery of Cerium from Spent Autocatalyst by Sulfatizing-Leaching-Precipitation Process',

ACS Sustain Chem Eng, vol. 8, no. 41, pp. 15630–15639, Oct. 2020, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C05136.

[27] L. A. C. Teixeira, J. P. Andia, and L. Yokoyama, 'Oxidation of cyanide solutions using Caro's acid.', *2nd Mercosur Congr on Chemical Engineering, Rio de Janeiro, ENPROMER.*, 2005.