

## Cerium, Neodimium, and Lanthanum Leaching from Rare Earth Oxides (REO) using Hydrochloric Acid

Muhammad Azmi Aulia<sup>a✉</sup>, Cepi Kurniawan<sup>a</sup>, Moch. Setyadjib

<sup>a</sup> Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang, Gedung D6 Lantai 2, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang, 50229, Indonesia

<sup>b</sup> PSTA-BATAN, Jl. Babarsari, Tambak Bayan, Caturtunggal, Depok, Sleman, Daerah Istimewa Yogyakarta, 55281, Indonesia

### Info Artikel

Diterima Februari 2021

Disetujui Maret 2021

Dipublikasikan Agustus 2021

Keywords:

REOH

Leaching

Kalsinasi

Asam Klorida

### Abstrak

Hidroksida logam tanah jarang (REOH) merupakan campuran dari unsur lantanida, itrium, dan skandium yang dihasilkan dari proses pengolahan pasir monasit. Campuran ini memiliki manfaat dalam industri teknologi modern terutama unsur Ce, La dan Nd. Pemisahan Ce, La, dan Nd dari campuran tersebut telah dilakukan, namun memiliki beberapa kekurangan dengan banyaknya penggunaan bahan kimia yang berdampak pada lingkungan dari hasil limbah pengolahannya serta lamanya waktu yang diperlukan, sehingga diperlukan solusi terbaik untuk mengatasinya. Solusi yang tepat dalam proses pemisahan Ce, La, dan Nd dari REOH adalah leaching. Leaching merupakan ekstraksi asam dengan basa membentuk garam dan air. Penelitian ini diawali dengan proses kalsinasi REOH pada suhu 1000° C selama 2 jam untuk menguapkan zat volatil dan mendekomposisi senyawa. Hasil kalsinasi di-leaching menggunakan asam klorida dengan variasi konsentrasi 0,3-1,2 M, temperatur 30-75° C, perbandingan REO dan pelarut 1: 5 dan variasi waktu 5-20 menit untuk menghasilkan optimasi efisiensi leaching. Hasil leaching dalam residu dianalisis dengan XRF. Leaching optimum dari variasi konsentrasi asam klorida 1,2 M selama 20 menit diperoleh hasil efisiensi leaching La dan Nd masing-masing 33,297% dan 26,503%, dan efisiensi leaching Ce sebesar 10,153% pada konsentrasi asam klorida 0,9 M selama 20 menit. Pada variasi suhu 75° C dan waktu 10 menit diperoleh efisiensi leaching La dan Ce masing-masing 55,87% dan 0,04%. Efisiensi Nd pada suhu 45°C selama 10 menit sebesar 26,93%.

### Abstract

Rare earth metal hydroxide (REOH) is a mixture of the elements lanthanide, yttrium, and scandium produced from the processing of monazite sand. This mixture has benefits in the modern technology industry, especially elements of Ce, La, and Nd. Separation of Ce, La, and Nd from the mixture has been carried out, but it has several drawbacks with the large use of chemicals that have an impact on the environment from the results of their processing waste and the length of time it takes, so the best solution is needed to overcome it. The perfect solution in the process of separating Ce, La, and Nd from REOH is leaching. Leaching is the extraction of acids with bases to form salt and water. This research begins with the REOH calcination process at a temperature of 1000° C for 2 hours to evaporate volatiles and decompose the compounds. The results of calcination were leached using hydrochloric acid with a concentration variation of 0.3-1.2 M, temperature 30-75 ° C, a ratio of REO and solvent 1:5, and time variation of 5-20 minutes to optimize leaching efficiency. The results of leaching in residues were analyzed by XRF. The optimum leaching of the variation of the concentration of hydrochloric acid 1,2 M for 20 minutes resulted in the leaching efficiency of La and Nd respectively 33,297% dan 26,503%, and the leaching efficiency of Ce was 10,153% of the concentration of hydrochloric acid 0,9 M for 20 minutes. At a temperature variation of 75° C and a time of 10 minutes, the leaching efficiency La and Ce were 55,87% dan 0,04%, respectively. The efficiency of Nd at 45°C for 20 minutes was 26,93%.

© 2021 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang  
Gedung D6 Lantai 2, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229  
E-mail: mohazmiaulia@gmail.com

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

## Pendahuluan

Logam tanah jarang (LTJ) adalah kumpulan unsur-unsur lantanida, skandium dan itrium yang berasal dari pasir monasit, bastnasit, dan senotim (Xie *et al.*, 2014). Pasir monasit akan melalui proses pengolahan dengan reaksi hidroksida membentuk hidroksida logam tanah jarang (REOH) (Setyadi & Sediawan, 2017). Pasir monasit yang merupakan sejenis pasir mineral yang mengandung 50-70% REOH yang banyak ditemukan di Bangka dari hasil samping penambangan timah (Setyadi & Sediawan, 2017). Konsentrasi unsur-unsur dalam REOH dapat berubah sesuai dengan lokasi galian penambangan dan proses pengolahannya (Fabiani *et al.*, 2017). Proses yang dilakukan untuk memperoleh REOH dari pasir monasit dilakukan dengan metode *leaching* oleh  $H_2SO_4$  kemudian pemisahan Thorium (Th) dari REOH dengan peleburan menggunakan NaOH setelah itu diendapkan dengan  $NH_4OH$  untuk mendapatkan *Rare Earth Hidroksida* (REOH) (Abreu & Morais, 2010; Dan *et al.*, 2014; Suyanti & Purwani 2016). Unsur-unsur dalam REOH banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari, misalnya Serium (Ce), Neodimium (Nd), dan Lanthanum (La).

Serium digunakan sebagai bubuk *polishing* kaca, Lanthanum digunakan dalam mengkonversi gas buang mobil, meningkatkan ketahanan kaca terhadap serangan alkali, dan meningkatkan *power output* pada baterai NiMH dan pembuatan kaca optik (Setyadi & Sediawan, 2017), dan neodimium digunakan dalam industri kaca dan campuran neodimium dengan besi dan boron akan menghasilkan magnet yang bersifat permanen (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

Campuran LTJ sangat sulit untuk dipisahkan menjadi senyawa individual setiap masing-masing unsur karena kemiripan sifat kimianya. Namun pengolahannya dilakukan untuk memperoleh LTJ dengan kemurnian tinggi dengan dekomposisi termal, *leaching*, presipitasi, ekstraksi cair-cair dan pertukaran ion (Silva *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2014). *Leaching* merupakan proses ekstraksi antara asam dan basa membentuk garam dan air. Penggunaan asam klorida sebagai reagen dalam *leaching* menurut Stone (2016) penggunaan  $HClO_4$ , HCl,  $HNO_3$ , dan  $H_3PO_4$ . Ditinjau dari biaya reagen HCl lebih murah dapat digunakan untuk mengefisiensi *leaching* dari segi biaya. Berdasarkan efisiensinya  $HNO_3$  lebih baik, karena apabila dalam REO terdapat  $Ag^+$  maka  $NO_3^-$  akan melarutkan  $Ag^+$  dibandingkan dengan HCl yang akan mengendap menjadi AgCl, namun penggunaan HCl cukup efektif karena dalam *leaching* melibatkan pemanasan sehingga penggunaan HCl lebih aman dibandingkan  $HNO_3$  yang akan menghasilkan gas  $NO_2$ .

## Metode

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium laboratorium Pusat Sains dan Teknologi Akselerator-Badan Tenaga Nuklir Nasional (PSTA-BATAN), Yogyakarta.

### Alat dan Bahan

Peralatan dan bahan yang digunakan meliputi, beaker gelas, pipet ukur, pipet volume, labu ukur, erlenmeyer, neraca analitik, corong kaca, *hot plate*, magnetic stirrer, *stopwatch*, termometer merkuri, spatula, kertas saring *whatman*, bol pipet, *Furnace* VLDF-01, XRF Epsilon 4, dan FTIR ALPHA II. Bahan yang digunakan antara lain: REOH dari Pusat Teknologi Bahan Galian Nuklir (PTBGN), Asam Klorida teknis, dan aquades.

### Prosedur Kerja

Prosedur penelitian diawali dengan preparasi sampel sebanyak 1.000 g dikalsinasi dengan menggunakan *Furnace* VLDF-01 pada suhu  $1000^\circ C$  selama 2 jam. Pada suhu tersebut dapat terjadi dekomposisi senyawa, dan penggunaan waktu tanpa dilakukan variasi didasarkan pada penelitian Kurniawan (2019) menyatakan bahwa waktu kalsinasi tidak menghasilkan perubahan yang signifikan. Kemudian sampel yang dihasilkan ditimbang kembali.

Proses *leaching* dilakukan dengan menggunakan *water bath heater* dan *magnetic stirrer* yang diputar dengan kecepatan 150 rpm. Penelitian tahap pertama pertama pada waktu *leaching* 5, 10, 15, dan 20 menit dengan variasi Konsentrasi asam klorida 0,3 M; 0,6 M; 0,9 M; dan 1,2 M. Kemudian penelitian kedua pada waktu yang sama dengan variasi suhu  $30^\circ C$ ,  $45^\circ C$ ,  $60^\circ C$ , dan  $75^\circ C$  pada konsentrasi optimum hasil dari variasi konsentrasi-waktu. Masing-masing sampel dari semua variasi disaring kemudian dikeringkan. Asam Klorida digunakan dalam proses metalurgi, salah satu proses metalurgi yaitu *leaching*. Menurut Stone (2016) penggunaan HCl lebih efisien dibandingkan dengan asam sulfat. Kemudian masing-masing sampel dianalisis dengan menggunakan XRF Epsilon 4 dan FTIR ALPHA II.

Perhitungan efisiensi *leaching* dilakukan dengan formula :

$$\text{Efisiensi Leaching} = \frac{W_o - W_f}{W_o} \times 100\%$$

Perhitungan efisiensi *leaching* dilakukan dengan mengalikan kadar masing-masing unsur hasil XRF dengan berat REO, sehingga diketahui berat masing-masing unsur yang disimbolkan dengan  $W_o$ .

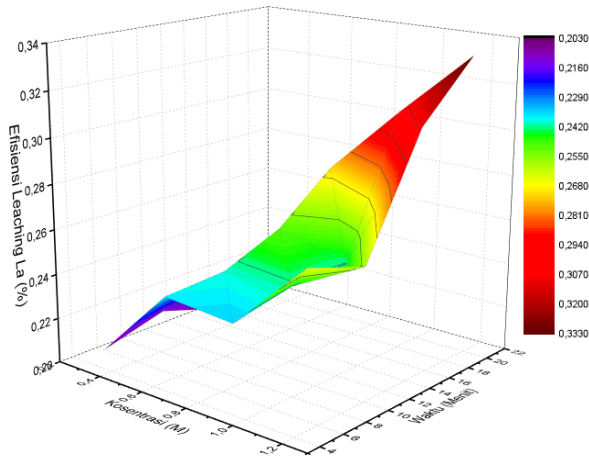
### Hasil dan Pembahasan

#### Kalsinasi REOH

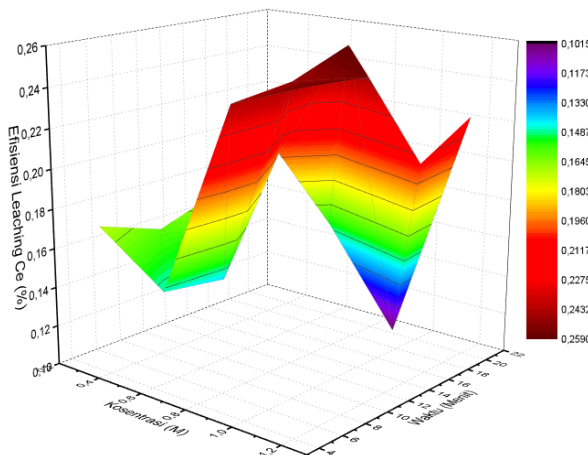
Kalsinasi bertujuan untuk menguapkan air dan zat volatil dalam proses dekomposisi senyawa serta membentuk senyawa oksida. Proses kalsinasi juga bertujuan untuk mengoksidasi serium dari  $Ce^{3+}$  menjadi  $Ce^{4+}$ , proses oksidasi tersebut memiliki efisiensi tinggi dan teknik pemisahan yang bersih tanpa menimbulkan limbah polusi. Berat sampel setelah dikalsinasi mengalami pengurangan sebesar 170 g.

#### Leaching REO

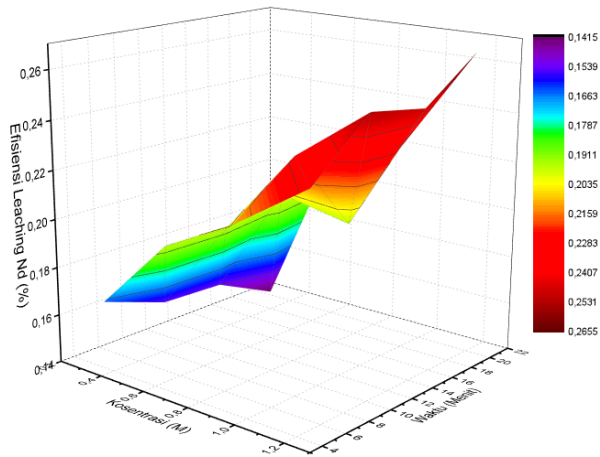
Proses *leaching* dilakukan pada masing-masing variasi konsentrasi dengan waktu dan suhu dengan waktu, sehingga didapatkan kondisi optimum *leaching* REO pada konsentrasi, suhu dan waktu tertentu. Pengaruh waktu *leaching* dan konsentrasi HCl terhadap efisiensi *leaching* Ce, La dan Nd pada proses *leaching* REO ditunjukkan pada Gambar 1 sampai 3.



Gambar 1. Hubungan konsentrasi dan waktu terhadap efisiensi *leaching* lanthanum



Gambar 2. Hubungan konsentrasi dan waktu terhadap efisiensi *leaching* serium

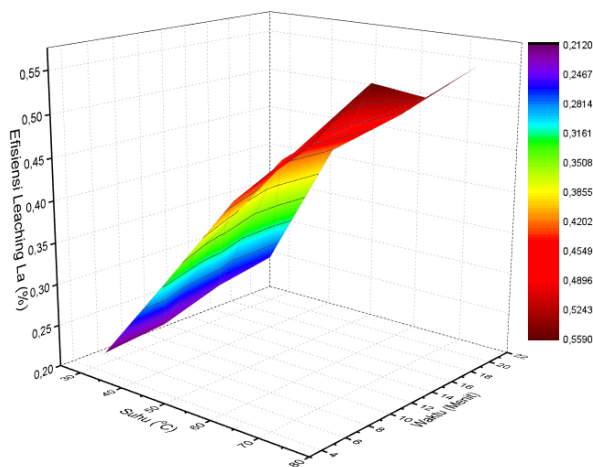


**Gambar 3.** Hubungan konsentrasi dan waktu terhadap efisiensi *leaching* neodimium

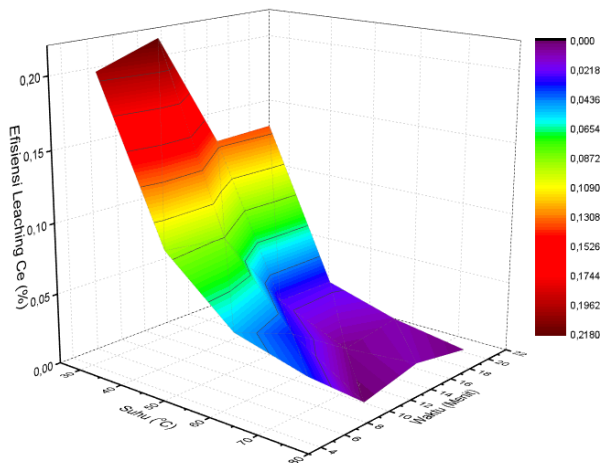
Berdasarkan Gambar 1 sampai 3 dapat dilihat bahwa konsentrasi HCl dan waktu sangat berpengaruh terhadap efisiensi *leaching* lanthanum, serium dan neodimium. Semakin besar konsentrasi asam maka efisiensi semakin besar begitupun dengan semakin lama waktu pemrosesan selaras dengan bertambahnya efisiensi *leaching*. Hal tersebut juga diungkapkan menurut Chi *et al.* (2006) efisiensi *leaching* cenderung meningkat dengan meningkatnya konsentrasi HCl dan lama waktu reaksi. Berdasarkan Gambar 2, Menurut Wiley & Co (2012) dan Chi *et al.* (2006) bahwa serium memiliki kelarutan dalam asam klorida encer, semakin besar konsentrasi asam maka serium akan teroksidasi membentuk serium (IV) akan tetapi, semakin besar konsentrasi HCl hingga melewati batas konsentrasi optimum *leaching*, maka serium bereaksi dengan asam klorida pekat membentuk senyawa terlarut (Chi *et al.*, 2006). Hasil tersebut sesuai ditunjukkan pada konsentrasi HCl 1,2 M dengan meningkatnya konsentrasi HCl maka efisiensi *leaching* serium semakin tinggi, yang berarti terjadi kelarutan pada serium (Silva *et al.*, 2019).

Berdasarkan perhitungan formula efisiensi *leaching* REO dengan variasi konsentrasi dan waktu dengan perbandingan sampel dengan pelarut 1:5 pada kecepatan pengadukan 150 rpm, pada Gambar 1 sampai 3 menunjukkan kondisi optimum proses *leaching* REO pada konsentrasi 1,2 M waktu 20 menit, dihasilkan efisiensi *Leaching* La dan Nd pada konsentrasi 1,2 M selama 20 menit sebesar 33,297% dan 26,503%, serta kondisi optimum efisiensi *leaching* serium dengan terbentuk endapan dalam residu sebesar 10,153% pada konsentrasi HCl 0,9 M selama 20 menit.

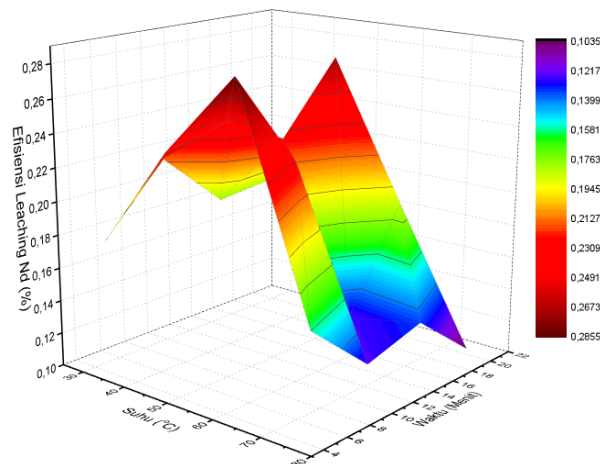
Pengaruh waktu *leaching* dan suhu terhadap efisiensi *leaching* Ce, La dan Nd pada proses *leaching* REO ditunjukkan pada Gambar 4 sampai 6.



**Gambar 4.** Hubungan suhu dan waktu terhadap efisiensi *leaching* lanthanum



**Gambar 5.** Hubungan suhu dan waktu terhadap efisiensi *leaching* serum



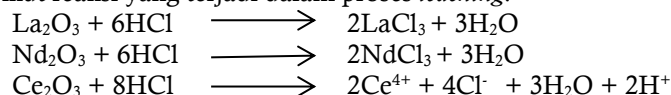
**Gambar 6.** Hubungan suhu dan waktu terhadap efisiensi *leaching* neodimium

Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat bahwa efisiensi *leaching* semakin besar selaras dengan kenaikan suhu *leaching* yang semakin tinggi. Setelah suhu 75° C pada waktu 10 menit, terjadi penurunan efisiensi *leaching* pada waktu 15 dan 10 menit. Pada suhu tersebut asam klorida akan bereaksi dengan unsur-unsur dalam REO khususnya lanthanum, sedangkan CeO<sub>2</sub> tidak akan mengalami kelarutan (Chi *et al.*, 2006). Hal tersebut sesuai pada Gambar 5 yang menunjukkan bahwa efisiensi *leaching* serum akan menurun seiring dengan kenaikan suhu. Serum yang direaksikan setelah proses kalsinasi telah mengalami oksidasi dari Ce<sup>3+</sup> menjadi Ce<sup>4+</sup> sehingga tidak akan terjadi reaksi dengan asam klorida membentuk senyawa terlarut, semakin kecil efisiensi serum maka serum akan mengendap bersama residu sehingga dihasilkan pemurnian serum dari unsur-unsur REO lain (Silva *et al.*, 2019).

Berdasarkan grafik pada Gambar 6 efisiensi tersebut cenderung menurun dengan waktu yang semakin lama dan suhu semakin tinggi. Setelah mencapai suhu 45° C, terjadi penurunan efisiensi *leaching* neodimium hingga mencapai suhu 75° C, sehingga suhu 45° C merupakan suhu optimum proses *leaching* REO dengan efisiensi *leaching* neodimium sebesar 26,928%.

Berdasarkan perhitungan efisiensi *leaching* REO dengan variasi suhu dan waktu seperti pada Gambar 4 sampai 6 dihasilkan kondisi optimum pada suhu 75° C waktu 10 menit dengan perbandingan sampel dan pelarut 1:5 pada kecepatan pengadukan 150 rpm, dihasilkan efisiensi *leaching* La dan Ce sebesar 55,87% dan 0,04%. Efisiensi *leaching* neodimium pada suhu 45° C selama 20 menit sebesar 26,93%. Hasil tersebut lebih baik dibandingkan dengan menggunakan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pada penelitian Stone (2016) pada kondisi suhu 75° C dengan konsentrasi 2,28 M dengan perbandingan sampel dan pelarut 1:5 menghasilkan efisiensi *leaching* La, Ce, dan Nd masing-masing sebesar 2,29%, 1,51%, dan 1,91%.

Berikut reaksi yang terjadi dalam proses *leaching*:



Prinsip HSAB digunakan dalam reaksi kimia logam lantanida dari penelitian ini. Prinsip HSAB menyatakan bahwa asam keras akan bereaksi dengan basa keras, dan asam lunak akan bereaksi dengan basa lunak. Dalam suatu reaksi HCl encer dapat mengoksidasi Ce dari  $\text{Ce}^{3+}$  menjadi  $\text{Ce}^{4+}$  namun secara tidak sempurna karena perbedaan potensial redoks yang sedikit antara Ce dan  $\text{Cl}^-$  1,28 V dan 1,4 V (Dan *et al.*, 2014) dan apabila Ce teroksidasi menjadi  $\text{Ce}^{4+}$  maka lebih stabil berikatan dengan  $\text{O}^{2-}$  karena  $\text{Ce}^{4+}$  menjadi asam yang lebih keras dibandingkan dengan  $\text{Ce}^{3+}$  dan akan berikatan dengan oksigen yang lebih keras dibandingkan dengan klorida, hal tersebut membuat serum sulit larut dalam asam klorida. Oksidasi Ce paling efektif yaitu pada proses pemanggangan atau kalsinasi (Silva *et al.*, 2019).

### Simpulan

Kondisi optimum *Leaching* lanthanum dan neodimium dari REO menggunakan HCl dengan variasi konsentrasi HCl dan waktu pada konsentrasi HCl 1,2 M selama 20 menit, dan serum pada konsentrasi 0,9 M selama 20 menit. Sedangkan kondisi optimum *Leaching* serum, lanthanum variasi suhu *leaching* dan waktu suhu *leaching* 75° C selama 10 menit, neodimium pada suhu 45° C selama 20 menit

### Daftar Referensi

- Abreu, R.D. & Morais, C. A. 2010. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Journal of Minerals Engineering*, 23(6): 536–540. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2010.03.010>.
- Chi, R., Li, Z., Peng, C., Gao, H., & Xu, Z. 2006. Preparation of enriched cerium oxide from bastnasite with hydrochloric acid by two-step leaching. *Journal of Metallurgical and Materials Transactions*. 37(April): 155–160.
- Dan, Z., Jie, C. & Daqian, L. 2014. Separation chemistry and clean technique of Cerium(IV): a review. *Journal of Rare Earths*, 32(8): 681–685. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60125-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60125-3)
- Fabiani, V.A., Pitulima, J., & Nurhadini. 2017. Pengaruh Penambahan Natrium Hidroksida Terhadap Komposisi Logam Tanah Jarang Pasir Monazit Pulau Bangka. Prosiding Seminar Nasional Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Fakultas Teknik, Universitas Bangka Belitung, 43-46
- Gupta, C.K. & Krishnamurthy, N. 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Boca Raton Florida: CRC Press.
- Setyadi, M. & Sediawan, W.B. 2017. *Desain Konsep Pilot Plant Pengolahan Reoh Menjadi  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  Dan Konsentrat  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  Kapasitas 25 Kg/Hari*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.
- Silva, R. G. S., Antonio, C., Domingos, É., Mineral, V., Centre, D., Br, R., Industrial, D., & Luzia, C. E. P. S. 2019. Selective Cerium Removal By Thermal Treatment Of Mixed Rare Earth Oxalates Or Carbonates Obtained From Non-Purified Rare Earth Sulphate Liquor. *Journal of Minerals Engineering*. 139(April): 105865. <https://doi.org/10.1016/J.Mineng.2019.105865>.
- Stone, K., Bandara, A. M. T. S., Senanayake, G., & Jayasekera, S. 2016. Processing of rare earth phosphate concentrates: a comparative study of pre-leaching with perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids and deportment of minor/major elements. *Hydrometallurgy*, 163:137-147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.014>
- Trinopiawan, K., Purwani, M. V., Anggraeni, M., dan Prassanti, R. 2019. Pemisahan Cerium dari Logam Tanah Jarang Hidroksida Melalui Kalsinasi dan Pelindian Menggunakan  $\text{HNO}_3$  Encer. *Eksplorium*, 40(1): 63–74. <https://doi.org/10.17146/eksplorium.2019.40.1.5411>
- Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, W. 2012. Cerium Compounds. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/14356007.a06>
- Xie, F., Zhang T. A., Dreisinger D., & Doyle, F. 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56: 10-28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>