



Sintesis CeO₂ dengan Metode *Green Synthesis*: Studi Sifat Fluoresen

Tri Windarti^{1*}, Anita Listiyani Dewi¹, Cahaya Ratu Indra Bulan¹, dan Regita Pramesti¹

¹Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto S.H, Tembalang, Semarang 50275

*Corresponding author: tri.windarti@lecturer.undip.ac.id

Abstrak

Penelitian tentang sintesis Serium oksida (CeO₂) menggunakan metode *green synthesis* telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis Ce(NO₃)₃·6H₂O sebagai prekursor serium dan ekstrak teh hijau sebagai bioreduktor menggunakan *green synthesis*. Penelitian dilakukan dengan variasi perbandingan volume larutan Ce(NO₃)₃·6H₂O 0,05 M dan ekstrak teh hijau, untuk mengetahui pengaruhnya terhadap sifat fluoresen CeO₂ yang dihasilkan. Hasilnya dianalisis dengan ATR-FTIR dan spektroskopi fluoresensi. Berat produk sintesis meningkat dengan naiknya konsentrasi ion Ce³⁺ dalam prekursor. Kemurnian CeO₂ diketahui dari munculnya gugus-gugus pada spektra ATR-FTIR yang spesifik dengan flavonoid. Semakin tinggi kadar ion Ce³⁺ yang digunakan, semakin murni CeO₂ yang dihasilkan. Semua sampel CeO₂ mengabsorpsi gelombang elektromagnetik pada λ = 250 nm dan menghasilkan fluoresensi pada λ = 497 nm. Semakin murni CeO₂, maka semakin tinggi intensitas emisi fluoresensinya.

Kata Kunci: CeO₂; *green synthesis*; fluoresen

1. Pendahuluan

Serium oksida (CeO₂) merupakan salah satu oksida logam transisi penting yang berperan sebagai antioksidan [1], antibakteri [2] dan katalis [3]. CeO₂ memiliki struktur fluorit kubik, di mana setiap atom serium dikelilingi oleh delapan atom oksigen setara dan setiap atom oksigen dikelilingi oleh tetrahedron empat atom serium. Idealnya, CeO₂ harus memiliki muatan formal 2 dan jarak antara atom oksigen-oksigen harus 2,705, dimana muatan formal ion serium adalah +4. Karakteristik unik utama dari serium oksida melibatkan celah pita 3–3,6 eV, nilai konstanta dielektrik yang tinggi hingga = 23–26, indeks bias tinggi n: 2,2–2,8, dan kekuatan dielektrik yang tinggi mencapai 2,6 MV cm⁻¹ [4]. Pada skala nano diketahui bahwa ion Ce³⁺ dan Ce⁴⁺ berada pada permukaan kisi. Dengan demikian, kontak antara permukaan serium oksida dengan lingkungan tertentu, akan menyebabkan perubahan bilangan oksidasi Ce yang merupakan suatu siklus (regeneratif) sehingga dapat berfungsi sebagai antioksidan regeneratif [5].

Salah satu metode sintesis CeO₂ yang banyak dikembangkan adalah dengan metode *green synthesis*. Dalam metode ini digunakan bioreduktor yang diperoleh dari sumber daya hayati seperti tanaman, mikroba, enzim, alga, atau turunan biologis lainnya [6]. Ekstrak biologis diketahui memiliki sumber fitokimia yang kaya seperti asketon, amina, enzim, dan fenol yang

diyakini dapat mereduksi dan menstabilkan garam partikel nano. Selain mengurangi dampak negatif penggunaan bahan kimia yang berbahaya bagi lingkungan, metode ini diharapkan dapat menghasilkan produk dengan biokompatibilitas yang baik [7].

Daun teh hijau (*Camellia sinensis*) merupakan bahan alam yang dikenal memiliki aktivitas anti-kanker, anti-obesitas, anti-aterosklerosis, antidiabetes dan antimikroba [8]. Tanaman ini banyak dibudidayakan di daerah dataran tinggi. Daun teh hijau mengandung polifenol dalam jumlah yang tinggi yaitu 30-40%, lebih tinggi dari teh hitam yang mengandung polifenol sebanyak 3-10% [9]. Polifenol yang ditemukan dalam teh hampir semuanya merupakan senyawa flavonoid [10]. Flavonoid memiliki kemampuan bioreduktor karena memiliki gugus -OH yang mampu untuk mendonorkan proton. Flavonoid (Fl-OH) mempunyai nilai potensial reduksi yang rendah (0.23 – 0.75 V) sehingga mampu mereduksi Ce yang mempunyai potensial reduksi sebesar 1,61 V. Dengan demikian ekstrak teh hijau dapat digunakan sebagai reduktor alami pada sintesis CeO₂.

Pada penelitian ini, CeO₂ disintesis dengan menggunakan ekstrak daun teh hijau yang diperoleh dari daerah Kemuning, di lereng Gunung Lawu Jawa Tengah. Studi dilakukan

Doi:

dengan mengamati pengaruh perbandingan volume larutan prekursor serium dan ekstrak teh hijau terhadap sifat fluoresen CeO_2 yang dihasilkan. Sifat fluoresen sangat berpengaruh terhadap aplikasi CeO_2 karena berkaitan dengan jumlah situs katalitik pada permukaan CeO_2 [11]. Intensitas fluoresen berbanding terbalik dengan jumlah kekosongan oksigen pada CeO_2 [12].

2. Metode Penelitian

Sintesis CeO_2 dilakukan dengan variasi volume larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M dan ekstrak daun teh hijau. Selanjutnya dilakukan analisis FTIR untuk mengetahui apakah sisa ekstrak masih ditemukan pada produk dan dilakukan uji sifat fluoresen CeO_2 yang dihasilkan.

2.1. Alat dan Bahan

Alat: Instrumen yang digunakan adalah ATR-FTIR (*The Agilent Cary 630 FTIR spectrometer*) dan Spektrofotometer Fluorescences (*The Agilent Cary Eclipse*).

Bahan: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), Akuabides dan Teh Hijau Mbok Karti Kemuning.

2.2. Cara Kerja

Sebanyak 20 gram daun teh hijau ditambah ke dalam 100 ml aquabides yang telah dipanaskan pada temperatur 100°C . Pemanasan dilanjutkan sampai 20 menit. Setelah dingin dilakukan penyaringan dan ekstrak yang diperoleh disimpan selama 24 jam pada suhu 4°C .

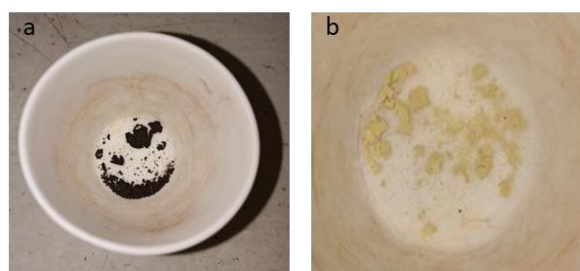
Campuran ekstrak teh hijau dan larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M dengan perbandingan volume seperti pada tabel 1 diaduk dengan pengaduk magnetik selama 2 jam pada temperatur 80°C . Campuran kemudian di sentrifugasi selama 30 menit dengan kecepatan 6000 rpm. Hasil sentrifugasi kemudian disaring untuk memisahkan endapan. Endapan yang diperoleh kemudian dioven selama 1-2 jam pada suhu 80°C dan dilanjutkan proses kalsinasi selama 2 jam pada temperatur 600°C . Kemudian dilakukan karakterisasi dengan menggunakan ATR-FTIR dan spektroskopi fluoresen.

Tabel 1. Kode Sampel

Kode sampel	Vol. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M	Vol. ekstrak	Perbandingan Vol. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M: Vol. Ekstrak
CE-82	80 ml	20 ml	80:20
CE-73	70 ml	30 ml	70:30
CE-64	60 ml	40 ml	60:40
CE-55	50 ml	50 ml	50:50
CE-64	40 ml	60 ml	40:60

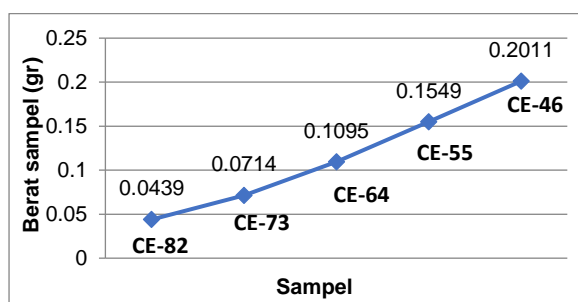
3. Hasil Dan Pembahasan

Sintesis yang dilakukan menghasilkan produk dengan penampakan yang sangat berbeda sebelum dan sesudah kalsinasi (Gambar 1). Sebelum dikalsinasi pada temperatur 600°C endapan berwarna hitam dan sesudah dikalsinasi endapan berubah menjadi kuning, sesuai dengan ciri fisik CeO_2 [13]. Terbukti bahwa temperatur 600°C merupakan temperatur pembentukan CeO_2 . Penelitian sebelumnya menyebutkan CeO_2 mulai terbentuk pada temperatur 450°C [13].



Gambar 1. Hasil Sintesis Serium Oksida sebelum (a) dan setelah kalsinasi (b).

Dari variasi perbandingan volume larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan ekstrak teh hijau diperoleh berat produk seperti pada Gambar 2. Terlihat bahwa berat produk semakin meningkat dengan naiknya volume larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hasil maksimal diperoleh pada perbandingan volume larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: ekstrak teh hijau = 40 : 60 dengan berat 0,2011 gram. Hal ini membuktikan bahwa situs -OH pada ekstrak teh hijau masih tersedia dengan cukup untuk mereduksi ion Ce^{3+} dalam larutan prekursor serium.

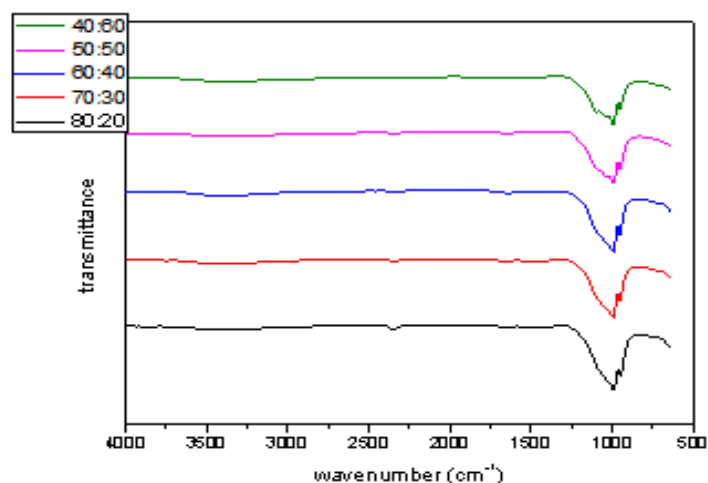


Gambar 2. Grafik berat produk

Error! Reference source not found. menunjukkan spektra ATR-FTIR sampel CeO_2 . Spektra berada pada rentang bilangan gelombang $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui keberadaan ekstrak teh hijau pada produk yang dihasilkan. Kemurnian CeO_2 sangat berpengaruh pada kinerja CeO_2 sebagai antioksidan maupun sebagai katalis. Terlihat bahwa spektra yang terbentuk antara satu variasi dengan variasi lain tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Puncak-puncak yang muncul pada spektra kemudian diringkas pada Tabel 2. Analisis puncak didasarkan pada literatur [14]. Hasilnya mengindikasikan puncak-puncak yang spesifik dari ekstrak teh hijau lebih

Doi:

banyak ditemukan pada kadar ekstrak teh hijau yang tinggi atau semakin banyak ion Ce^{3+} dalam prekursor, semakin murni produk CeO_2 yang dihasilkan.



Gambar 3. Spektra ATR-FTIR hasil sintesis CeO_2

Tabel 2. Puncak spektra ATR-FTIR

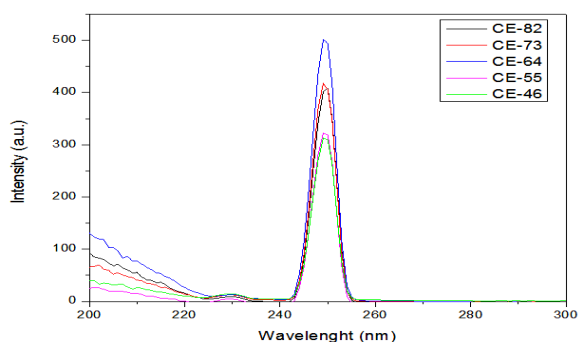
Sampel	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Gugus
CE-82	991,47	C-O; C-C; C-O-C; C-O-P (<i>stretching vibrations</i>)
	1520,75	N-H (<i>bending vibrations</i>)
	1647,48	C = O (<i>stretching vibrations in carbonyl group</i>)
	2340,76	bonded water molecules (-OH groups)
	3399,33	N-H (<i>non-bonded</i>) of primary amine (<i>stretching</i>)
	3742,24	O-H (<i>stretching vibrations</i>)
CE-73	998,92	C-O; C-C; C-O-C; C-O-P (<i>stretching vibrations</i>)
	1461,11	C-H <i>bending vibrations</i> of CH ₃ , CH ₂ and CH
	1647,48	C = O (<i>stretching vibrations in carbonyl group</i>)
	3421,69	N-H (<i>non-bonded</i>) of primary amine (<i>stretching</i>)
	3742,24	O-H (<i>stretching vibrations</i>)
CE-64	998,92	C-O; C-C; C-O-C; C-O-P (<i>stretching vibrations</i>)
	1647,48	C = O (<i>stretching vibrations in carbonyl group</i>)
	3421,69	N-H (<i>non-bonded</i>) of primary amine (<i>stretching</i>)
CE-55	998,92	C-O; C-C; C-O-C; C-O-P (<i>stretching vibrations</i>)
	3399,33	N-H (<i>non-bonded</i>) of primary amine (<i>stretching</i>)
CE-46	998,92	C-O; C-C; C-O-C; C-O-P (<i>stretching vibrations</i>)
	3399,33	N-H (<i>non-bonded</i>) of primary amine (<i>stretching</i>)

Hasil pengukuran panjang gelombang eksitasi memperlihatkan bahwa semua produk memiliki panjang gelombang eksitasi yang sama yaitu pada rentang 249 nm (**Gambar 4**). Hal ini berarti bahwa CeO_2 membutuhkan gelombang elektromagnetik dengan $\lambda = 249$ nm untuk mengalami eksitasi elektronik. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya dimana eksitasi CeO_2 terjadi pada emitter dengan $\lambda = 250$ nm [15]. Sesuai dengan tingkat kemurnian sampel, CeO_2 yang dihasilkan dengan kandungan ion Ce^{3+} tertinggi memiliki intensitas adsorpsi yang paling tinggi. Dapat disimpulkan bahwa keberadaan sisa ekstrak teh hijau mengurangi penyerapan radiasi pada $\lambda = 249$ nm.

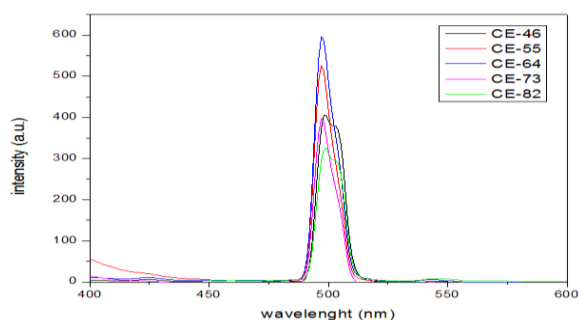
Pada **Gambar 4** terlihat spektra emisi yang dihasilkan oleh CeO_2 . Cahaya emitter pada $\lambda = 249$ nm menyebabkan elektron-elektron pada ion Ce^{3+} tereksitasi dari orbital 4f ke 5d, kemudian keadaan tidak stabil pada orbital 5d mendorong elektron untuk mengalami rekombinasi ke orbital 4f dengan mengemisikan cahaya di daerah UV dekat [12]. Seperti halnya pada eksitasi, emisi fluoresensi terjadi pada panjang gelombang yang sama, namun berbeda intensitas. Pada semua sampel terjadi emisi dengan $\lambda = 497$ nm. Berbeda dengan penelitian sebelumnya dimana emisi terjadi pada panjang gelombang lebih rendah dari 400 nm [11]. Kemurnian produk mempengaruhi kemampuan CeO_2 untuk mengemisikan gelombang elektromagnetik. Karena keberadaan senyawa

Doi:

organik pada permukaan CeO_2 menghalangi adsorpsi gelombang elektromagnetik dan intensitas fluoresensi berbanding lurus dengan intensitas adsorpsi, maka kemurnian CeO_2 berpengaruh terhadap intensitas fluoresensinya. Namun, bisa juga terjadi radiasi yang dilepaskan ditangkap oleh senyawa organik sehingga menurunkan intensitas fluoresen yang diemisikan. Sama halnya dengan keberadaan cacat kristal dan kekosongan oksigen, dimana pada saat elektron tereksitasi ke orbital 5d, sebagian elektron tersebut terjebak di dalam kekosongan oksigen atau cacat kristal. Akibatnya, jumlah elektron yang mengalami rekombinasi ke orbital 4f menjadi berkurang [16]. Dengan demikian, semakin banyak substitusi isomorfis Ce ke dalam struktur β -TCP, maka sifat luminesensinya semakin turun. Aktivitas antioksidan berbanding terbalik dengan intensitas luminesen. Jika produk sintesis memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi, maka intensitas luminesensinya akan rendah. Pada penelitian ini sampel dengan perbandingan volume larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: ekstrak teh hijau = 40 : 60 menghasilkan intensitas fluoresensi yang paling tinggi.



Gambar 4. Hasil spektrum eksitasi fluoresensi



Gambar 5. Hasil spektrum emisi fluoresensi

Kesimpulan

Dapat disimpulkan bahwa perbandingan volume larutan $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan ekstrak teh hijau pada sintesis CeO_2 dengan metode *green synthesis* berpengaruh terhadap berat dan kemurnian produk. Kemurnian produk berpengaruh terhadap intensitas adsorpsi CeO_2 pada $\lambda = 250$ nm dan emisi fluoresensi pada $\lambda =$

497 nm. Semakin murni CeO_2 , maka semakin tinggi intensitas emisi fluoresensinya.

Daftar Pustaka

- [1] Pugachevskii, Maxim Alexandrovich, Andrey Nikolaevich Chibisov, Vladimir Alexandrovich Mamontov, Alexander Pavlovich Kuzmenko, Antioxidant properties of stabilized CeO_2 nanoparticles, *physica status solidi (a)*, 218, 20, (2021), 2100355
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100355>
- [2] Dai, Xiusong, Xiaopan Wang, Xiaotian Chen, Longfei Ye, Min Wu, Precise engineering of ultrasound-mediated cerium oxide nanoparticles: Investigations on antioxidant, antibacterial activity and human osteomyelitis, (2021),
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-238469/v1>
- [3] Mahabadi, Ali Ganbarianzade, Abbas Mirzakhani, Amir Azizi, Saied Chavoshi, Shahab Khaghani, Low-cost, simple and eco-friendly biosynthesis of CeO_2 -NPs using extract of *Pelargonium hortorum* for the photocatalytic and antioxidant applications, (2021),
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-161201/v1>
- [4] Mishra, Soumya Ranjan, Md Ahmaruzzaman, Cerium oxide and its nanocomposites: Structure, synthesis, and wastewater treatment applications, *Materials Today Communications*, 28, (2021), 102562
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102562>
- [5] Reshma, P, K Ashwini, Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Study of Antimicrobial Activity. *J Nanomater Mol Nanotechnol* 6: 3, of, 4, (2017), 1-4
- [6] Fatimah, Is, Synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using plant extract: a review, *EKSAKTA: Journal of Sciences and Data Analysis*, (2017), 66-85
<https://doi.org/10.20885/eksakta.vol17.iss1.art7>
- [7] Samuel, Melvin S, Madhumita Ravikumar, Ashwini John J, Ethiraj Selvarajan, Himanshu Patel, P Sharath Chander, J Soundarya, Srikanth Vuppala, Ramachandran Balaji, Narendhar Chandrasekar, A Review on Green Synthesis of Nanoparticles and Their Diverse Biomedical and Environmental Applications, *Catalysts*, 12, 5, (2022), 459
<https://doi.org/10.3390/catal12050459>
- [8] Khan, Hamayun, Momen Khan, Muhammad Subhan Qureshi, Ahmad Shakoor, Ali Gohar, Hameed Ullah, Arab Hussain, Pershotam Khatri, Said Sajjad Ali Shah, Hamid Rehman, Effect of green tea extract (*Camellia sinensis*) on fertility indicators of post-thawed bull spermatozoa, *Pakistan journal of zoology*, 49, 4, (2017),
<http://dx.doi.org/10.17582/journal.pjz/2017.49.4.1243.1249>

Doi:

- [9] Zowail, M, H Khater, M EL-Asrag, Protective effect of green tea extract against cytotoxicity induced by enrofloxacin in rat, (2019),
- [10] Jia, Xinxin, Weiyi Zhang, Alisdair R Fernie, Weiwei Wen, *Camellia sinensis* (Tea), *Trends in Genetics: TIG*, (2020),
- [11] Lozano, IB, J Roman-Lopez, R Sosa, JAI Díaz-Góngora, J Azorín, Preparation of cerium doped calcium pyrophosphate: study of luminescent behavior, *Journal of Luminescence*, 173, (2016), 5-10
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.032>
- [12] Ciobanu, Carmen Steluta, Cristina Liana Popa, Daniela Predoi, Cerium-doped hydroxyapatite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81, 4, (2016),
<https://doi.org/10.2298/JSC150824007C433-446-433-446>
- [13] Naz, Sania, Syeda Tayyaba Batool Kazmi, Muhammad Zia, CeO₂ nanoparticles synthesized through green chemistry are biocompatible: In vitro and in vivo assessment, *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 33, 5, (2019), e22291
<https://doi.org/10.1002/jbt.22291>
- [14] D'Souza, Lisette, Prabha Devi, MP Divya Shridhar, Chandrakant G Naik, Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy to study cadmium-induced changes in *Padina tetrastrum* (Hauck), *Analytical Chemistry Insights*, 3, (2008), 117739010800300001
<https://doi.org/10.4137/117739010800300001>
- [15] Khan, Raju, Marshal Dhayal, Electrochemical studies of novel chitosan/TiO₂ bioactive electrode for biosensing application, *Electrochemistry communications*, 10, 2, (2008), 263-267
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.12.001>
- [16] Huang, Wenjie, Zhou Mao, Li Chen, Yuling Chi, Hao Jiang, Bhahat Lawley Zimba, Guoxi Xiong, Qingzhi Wu, Synthesis and characterisation of fluorescent and biocompatible hydroxyapatite nanoparticles with cerium doping, *Micro & Nano Letters*, 13, 5, (2018), 699-703
<https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0729>