

OPTIMASI KONDISI PEMBUATAN ZIRCONIUM BASIC SULPHATE (ZBS) DARI ZIRCONIUM OXYCHLORIDE (ZOC)

Endang Susiantini

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, Badan Tenaga Nuklir Nasional, Yogyakarta
email: endangsusiantini@yahoo.co.id

Diterima 29 Agustus 2012, diterima dalam bentuk perbaikan 14 Desember 2012, disetujui 17 Desember 2012

ABSTRAK

OPTIMASI KONDISI PEMBUATAN ZIRCONIUM BASIC SULPHATE (ZBS) DARI ZIRCONIUM OXYCHLORIDE (ZOC). Zirkonium merupakan bahan yang baik untuk dimanfaatkan dalam industri nuklir maupun industri non nuklir. Dalam industri nuklir, zirkonium adalah bahan yang strategis karena mempunyai tampang lintang absorpsi neutron rendah. Tujuan penelitian ini adalah untuk mencari kondisi optimum proses pengendapan ZBS agar mendapatkan endapan ZBS yang terbanyak. Metode pembuatan ZBS yaitu dengan menambahkan larutan sulfat dari H_2SO_4 ke dalam larutan ZOC, dipanaskan dan diaduk dalam kurun waktu tertentu sampai terbentuk endapan ZBS. Endapan disaring dan dicuci untuk menghilangkan pengotor-pengotor seperti Fe, Ti, U dan Th. Umpan ZOC yang digunakan adalah hasil proses dari peleburan pasir zirkon yang berkadar 72 g Zr/L ditambah H_2SO_4 di dalam refluk yang dilengkapi dengan pengatur suhu sampai reaksi sempurna.. Diperoleh endapan putih ZBS berbentuk slurry, endapan dipisahkan dari filtrat dan disaring, filtrat dianalisis kandungan zirkoniumnya dengan XRF untuk setiap variabel proses. Kondisi optimum proses adalah pH = 1,3 konsentrasi umpan = 0,2 M, suhu reaksi = 90 °C dan waktu pemanasan = 60 menit dan konversi endapan ZBS = 94,35% -96,78 %.

Kata kunci: Zirconium Basic Sulphate (ZBS), Zirconium Oxychloride (ZOC), XRF

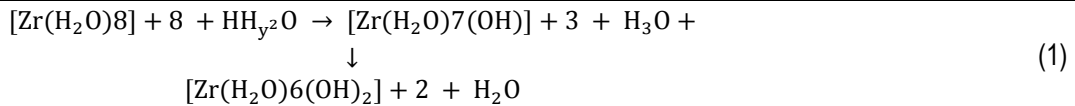
ABSTRACT

OPTIMIZATION CONDITIONS OF PREPARATION ZIRCONIUM BASIC SULPHATE (ZBS) FROM ZIRCONIUM OXYCHLORIDE (ZOC). Zirconium is a good material for use in the nuclear industry as well as non-nuclear industries. In the nuclear industry, zirconium is a strategic material because it has a low neutron absorption cross section. The purpose of this study is to find the optimum condition ZBS precipitation process in order to get the most precipitate ZBS. The method preparation of ZBS by adding a solution of H_2SO_4 to zirconium oxychloride into solution, heated and stirred in a certain period of time until it forms a precipitate ZBS. The precipitate is filtered and washed to remove impurities such as Fe, Ti, U and Th. Zirconium oxychloride (ZOC) used as feed for concentration Zr 72 g / L is the result of fusion zircon sand process added H_2SO_4 in refluxing equipped with temperature control until complete reaction. Zirconium Basic Sulphate (ZBS) a white precipitate slurry form obtained, the precipitate is separated from the filtrate and filtered, filtrate was analyzed by XRF for each variable zirconium content. The optimum process conditions were pH = 1.3 feed concentration = 0.2 M, the reaction temperature = 90 ° C and heating time = 60 min and the precipitation conversion of ZBS was 94.35% to 96.78%.

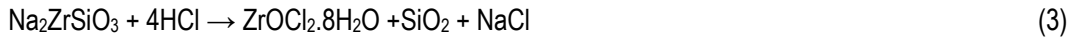
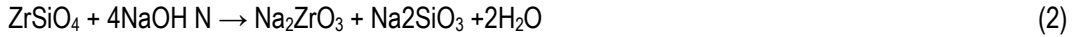
Keywords: Zirconium Basic Sulphate (ZBS), Zirconium oxychloride (ZOC),

PENDAHULUAN

Zirkonium adalah unsur kimia dengan simbol Zr, konfigurasi elektron adalah $[Kr] 4d^25s^2$ dengan nomor atom 40 dan massa atom adalah 91,224. Zirkonium ion dapat bermuatan +1, +3 dan yang paling tinggi adalah Zr^{+4} adalah muatan ion yang mempunyai radius paling besar yaitu 0.86 \AA dan tidak stabil dan larutan garam zirkonium dapat terjadi reaksi hidrolisis, polimerisasi dan hidrasi tergantung kondisinya. Garam zirkonium terdisosiasi di dalam air pada pH rendah sebagai contoh Zr^{+4} berikatan dengan ion hidrat dengan 8 molekul air dan di dalam larutan terhidrolisis membebaskan hidronium sebagai berikut:



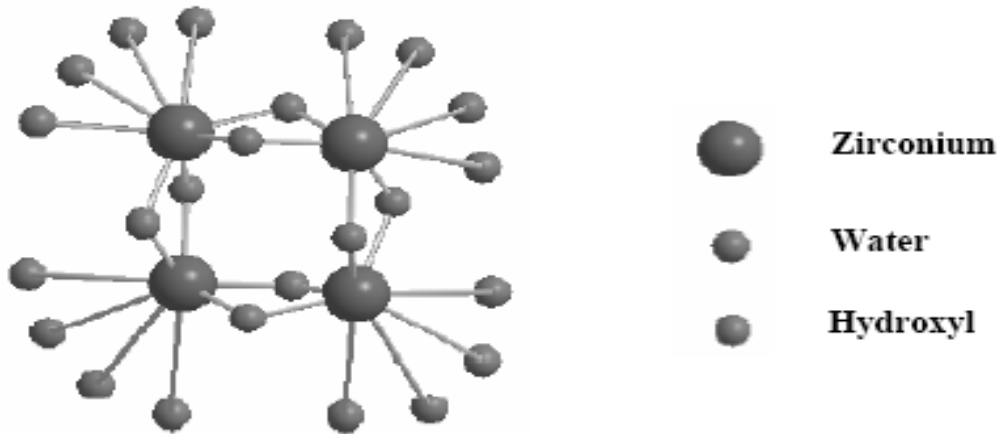
Ada 2 macam proses untuk mengubah konsentrasi zirkonium menjadi bahan jadi yaitu proses basah dan kering. Proses basah yaitu dengan melebur konsentrasi zirkonium dengan NaOH pada suhu (750-900 °C) dilindi dengan air, kemudian dilindi dengan HCl untuk mendapatkan $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dengan reaksi sebagai berikut⁽¹⁾:



Proses kering yaitu dengan karboklorinasi konsentrasi zirkonium dengan gas Cl_2 pada suhu 800-1100 °C menghasilkan gas SiCl_4 dan $(\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4)$. Kedua gas tersebut dipisahkan pada fraksi yang berbeda dan $(\text{ZrCl}_4 + \text{HfCl}_4)$ dihidrolisis menjadi Zr/HfOCl_2 dengan persamaan reaksi sebagai berikut:

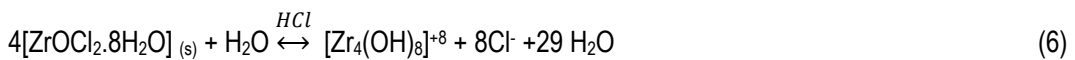


Struktur $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ telah ditentukan oleh Clearfield dan Cowokers dengan X-ray adalah kristal tunggal dengan komposisi $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{+8}$ seperti pada gambar 1.⁽¹⁻³⁾

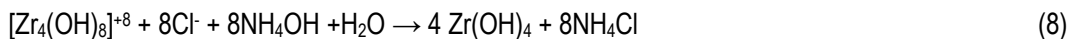


Gambar 1. Struktur dari $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{+8}$

Kristal $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ terhidrolisis dalam air sebagai berikut:



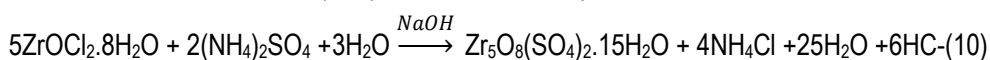
Zirkonium oksiklorid $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ baik proses kering maupun basah masih mengandung pengotor-pengotor yaitu Fe, Ti, Al, U dan Th. Pengotor-pengotor tersebut dapat dihilangkan dengan cara pengendapan menjadi Zirconium Basic Sulphate (ZBS)⁽⁴⁾. Namun jika tidak melalui jalur ZBS maka dilanjutkan dengan pengendapan menjadi zirkonium hidroksid sebagai berikut⁽⁵⁾



Zirconium Basic Sulphate (ZBS) adalah merupakan senyawa antara yang merupakan kristal berwarna putih, tidak larut dalam air, tidak berbau, pH = 3-5, bulk density = 0,7 dengan rumus molekul $\text{Zr}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2$. Metode pembuatan ZBS⁽⁶⁻⁷⁾, yaitu dengan menambahkan larutan sulfat dapat dari H_2SO_4 atau $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ke dalam larutan zirkonium oxyklorid, dipanaskan dan diaduk dalam kurun waktu tertentu sampai terbentuk endapan ZBS. Endapan disaring dan dicuci untuk menghilangkan pengotor-pengotor seperti Fe, Ti, U dan Th. Reaksi yang terjadi bila digunakan sumber sulfat dari H_2SO_4 adalah seperti disajikan pada persamaan (9).



Dari literatur⁽⁷⁻⁸⁾, kondisi reaksi (9), adalah suhu = 80-90 °C, pH = 1,1-1,55, Zr/SO₄, 5/2, [ZrOCl₂] = 0,2 M dan [HCl]=1,0N. Jika sumber sulfat dari (NH₄)₂SO₄ maka reaksinya adalah⁽⁸⁾:



Dari literatur⁽⁶⁻⁸⁾, kondisi reaksi (10), adalah suhu = 80-90 °C, pH = 1,8-2,0, Zr/SO₄ = 5/2.

Reaksi (9), reaktannya adalah H₂SO₄ sehingga untuk membuat pH sekitar 1,1-1,55 dengan penambahan NH₄OH yang cukup banyak. Reaksi (10), reaktannya adalah (NH₄)₂SO₄ sehingga untuk mencapai pH sekitar 2,0 tidak terlalu banyak membutuhkan reaktan tersebut dan (NH₄)₂SO₄ relatif lebih murah daripada H₂SO₄. Kegunaan ZBS adalah sebagai bahan cat kering, pelapis kertas dan sebagai *starting material* untuk senyawa zirkon lainnya⁽⁸⁻⁹⁾. Ada bermacam-macam spesifikasi produk ZBS dipasaran, sebagai contoh spesifikasi yang dihasilkan dari Cina disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Komposisi spesifikasi ZBS⁽⁹⁻¹¹⁾.

ZrO ₂ +HfO ₂ (min)	Fe ₂ O ₃ (max)	SiO ₂ (max)	Na ₂ O (max)	TiO ₂ (max)	SO ₄ (max)
35 – 42 %	0,002 %	0,01 %	0,1 %	0,002 %	17 – 19%

Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan kondisi optimum proses pembuatan ZBS dengan konversi endapan ZBS yang terbanyak. *Zirkonium Basic Sulphate* (ZBS) merupakan senyawa antara pada proses pembuatan zirkonia karena dengan menggunakan jalur ZBS tersebut diharapkan dapat mengurangi pengotor-pengotor Fe, Ti, Th dan U. Selain itu, jalur ZBS ini sangat diperlukan dalam pembuatan umpan pada pemisahan Zr-Hf dengan *Continuous Annular Chromatography* (CAC)⁽¹²⁾. Umpan pada pemisahan Zr-Hf dengan CAC berbentuk spesies Zr(SO₄)₃⁻² dengan pengotor sekecil mungkin karena jika terlalu banyak pengotor akan membebani resin penukar anion Dowex 1-X-8.⁽¹³⁻¹⁴⁾ Diharapkan pada kondisi tersebut dapat mengurangi atau menghilangkan pengotor Fe, Ti, Th dan U.

Reaksi kimia terjadi bila terjadi tumbukan antar molekul yang mempunyai energi yang cukup untuk memecah ikatan dalam suatu reaktan. Pada umumnya reaksi kimia dipengaruhi oleh suhu, waktu, konsentrasi dan pH. Kenaikan suhu menyebabkan gerakan molekul lebih cepat sedang kenaikan konsentrasi menyebabkan kebolehjadian bertumbukan menjadi lebih besar sehingga menaikkan kecepatan reaksi⁽¹⁵⁾. Dalam penelitian ini digunakan konsentrasi umpan adalah 0,2 M, karena pada konsentrasi tersebut larutan umpan zirkonium oxychloride (ZOC) terdissosiasi sempurna menjadi kation yang stabil. Pengaruh pH pengendapan, literatur⁽¹⁶⁾ menyebutkan jika dalam asam sulfat, uranium mengendap sebagai UO₂SO₄ pada pH kurang lebih 1,03-1,6 sedangkan sebagai U(SO₄)₂ pada pH 0,1-1,95. Thorium mengendap sebagai Th(SO₄)₄ pada pH sekitar 2,8-5,2 dan Ti(SO₄)₄ pada pH 3,55-4 dan feri/fero sulfat mengendap pada pH = 8. Diharapkan dengan menggunakan jalur pengendapan dalam asam sulfat serta pada kondisi optimum proses pengendapan ZBS diperoleh zirkonia yang lebih murni.

METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan adalah: ZOC hasil proses, H₂SO₄ pekat 97%, ZrOCl₂·8H₂O semua bahan kimia dari MERCK, NH₄OH, H₂SO₄ pekat air bebas mineral (ABM).

Alat

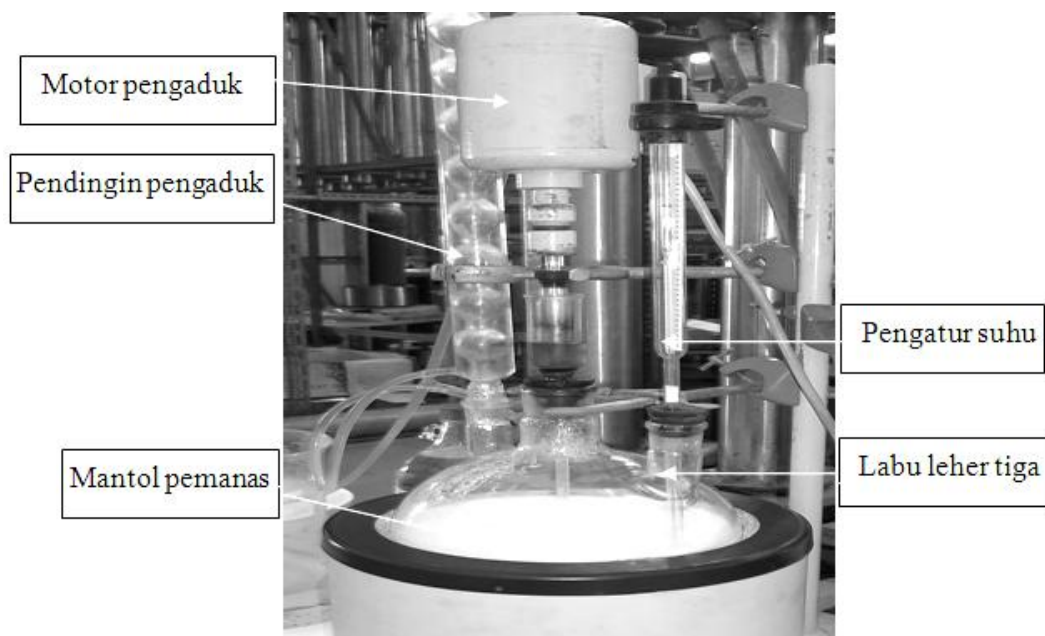
Alat yang digunakan adalah: Gelas beker, Neraca analitik, Pipet gondok, Pipet volume, Mikro pipet, Labu ukur, Kaca Arloji, pH meter, Pengaduk, Milar, Botol sampel, oven, XRF, seperangkat alat pembuatan ZBS (Gambar.2).

Persiapan umpan

Ditimbang sejumlah tertentu ZOC hasil proses, dilarutkan dalam ABM diaduk sampai hampir jenuh. Diambil sebanyak 5 ml dianalisis dengan XRF.

Pembuatan larutan ZBS

Diambil volume tertentu umpan ZOC, masukkan dalam gelas beker, tambahkan H_2SO_4 dengan volume tertentu diaduk dan pHnya ditepatkan dengan menambah NH_4OH/HCl sampai pH yang dikehendaki kemudian volume ditepatkan menjadi 250 ml.



Gambar 2. Seperangkat labu untuk pembuatan ZBS

Pengendapan ZBS

Ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan reflux, pendingin, pengatur suhu dan pengaduk dimasukkan larutan ZBS, diaduk pada kecepatan 150 rpm dan dipanasi pada suhu tertentu selama waktu tertentu.

Variasi pH, konsentrasi umpan, suhu, waktu

Variasi pH dari 1,1- 2,0, variasi ini dilakukan pada saat pembuatan larutan ZBS yaitu dengan menambah NH_4OH/HCl ke dalam umpan sampai pH yang dikehendaki. Digunakan pH meter poket yang sebelumnya telah dikalibrasi dengan larutan standar pH 4 dan 7.

Variasi konsentrasi umpan (0,1-0,5M), variasi ini dilakukan pada saat pembuatan larutan umpan ZOC dengan cara pengenceran dari larutan induk ZOC yang berkadar 72.0 g Zr/L.

Variasi suhu dari 70-100 °C, variasi ini dilakukan pada saat pemanasan yaitu dengan cara mengatur suhu pada mantol pemanas sampai suhu yang ditunjukkan pada termometer stabil. Dengan cara yang sama dilakukan variasi waktu pemanasan yaitu dari 15-60 menit.

Penyaringan dan Pencucian endapan

Endapan ZBS disaring, filtrat dikumpulkan untuk dianalisis konsentrasi Zirconiumnya dengan XRF, endapan ZBS dicuci 3 x dengan ABM dan keringkan.

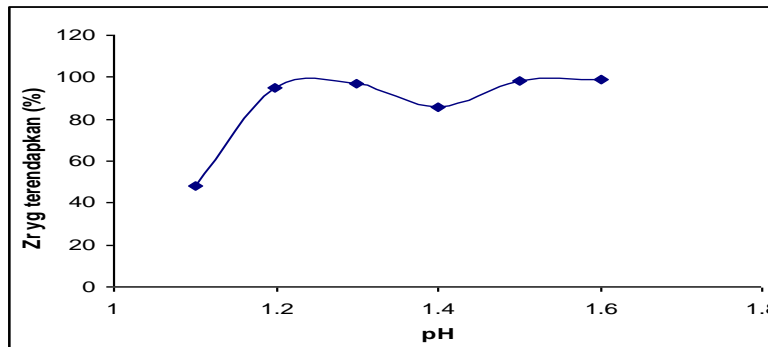
HASIL DAN PEMBAHASAN

Persiapan umpan

Diperoleh umpan ZOC berkadar = 72.0 g Zr/L (analisis dengan XRF).

Variasi pH 1,1-2,0

Umpan yang digunakan dari ZOC kristal berwarna kuning dilarutkan dalam ABM kadar Zr = 72 g/L (analisis XRF) dijadikan 0,2 M = 5,14 g Zr/L; Perbandingan Zr/SO₄ = 5/2; Waktu reflux =1 jam; Volume =250 ml. Pengaruh variasi pH terhadap pengendapan ZBS disajikan pada gambar 3.

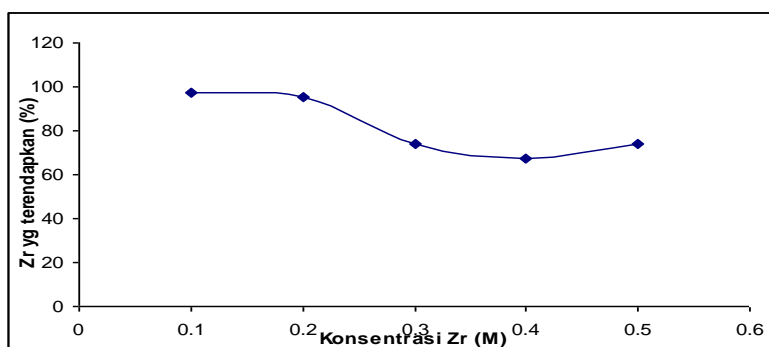


Gambar 3. Grafik hubungan antara perubahan pH dengan jumlah Zr yang terendapkan (%) .

Variasi pH bertujuan untuk memisahkan Fe,Ti, U dan Th. Secara teori ZBS berwarna putih berbentuk *slurry* mengendap pada pH di bawah 2⁽¹⁶⁾. Pengamatan menunjukkan bahwa endapan ZBS berwarna putih hampir koloid (*slurry*). Pada pH >1,3 larutan ZBS sudah mulai putih keruh, mungkin dikarenakan terbentuk endapan *zirconium hydroxide* yang mulai mengendap sekitar pH = 2 untuk 0,01 M larutan zirkonium⁽¹⁷⁻¹⁸⁾. Dengan menganggap bahwa konsentrasi Zr yang bereaksi dengan H₂SO₄ (membentuk endapan ZBS) adalah hasil pengurangan dari konsentrasi Zr mula-mula dikurangi konsentrasi Zr di setiap perubahan pH maka diperoleh gambar 3. Dari gambar 3 terlihat endapan ZBS pada pH 1,2, Zr yang terendapkan 94,74%, pH optimum adalah 1,3 dengan Zr terendapkan 96,78%. Pada pH optimum tersebut diharapkan U, Th, Fe dan Ti tidak ikut mengendap dan berada dalam filtrat karena adanya sulfat, uranium mengendap sebagai UO₂SO₄ pada pH kurang lebih 1,03-1,6 sedangkan sebagai U(SO₄)₂ pada pH 0,1-1,95. Thorium mengendap sebagai Th(SO₄)₄ pada pH sekitar 2,8-5,2 dan Ti(SO₄)₄ pada pH 3,55-4 dan feri/fero sulfat mengendap pada pH = 8.

Variasi konsentrasi umpan

Konsentrasi umpan ZOC divariasi dari 0,1-0,5 M; perbandingan Zr/SO₄ = 5/2; Waktu reflux =1 jam; Volume = 250 ml, pH 1,3. Variasi konsentrasi umpan bertujuan untuk mendapatkan efisiensi pengendapan. Hasil pengamatan terhadap konsentrasi Zr dalam filtrat disetiap perubahan konsentrasi umpan (0,1-0,5M) disajikan pada Gambar 4.

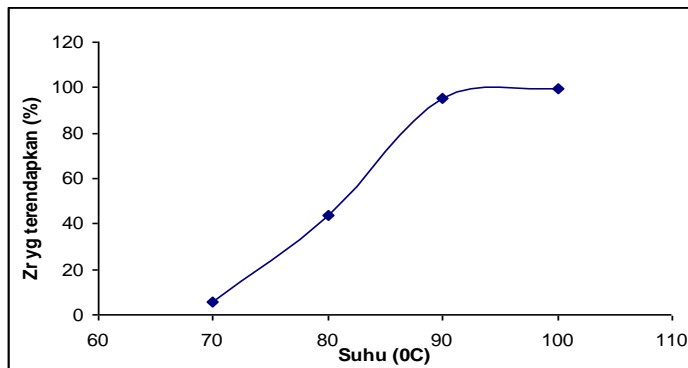


Gambar 4. Grafik hubungan antara perubahan konsentrasi umpan dengan jumlah Zr yang terendapkan (%) .

Dari gambar 4, prosentase Zr yang terendapkan setelah konsentrasi umpan 0,2 M menurun dan naik lagi tetapi yang optimum pada konsentrasi 0,2 M. Pada konsentrasi umpan = 0,2 M terjadi reaksi yang sempurna karena tumbukan antar molekul atau antar partikel lebih sempurna sehingga reaksi juga lebih sempurna dan menghasilkan konversi yang terbesar.

Variasi suhu pengendapan

Suhu reaksi divariasi dari 70-100°C, umpan ZOC berkadar 72 g Zr/L, dijadikan 0,2 M = 5,14 g Zr/L; Perbandingan $Zr/SO_4 = 5/2$; Waktu reflux =1 jam; pH = 1,3; Volume =250 ml. Konsentrasi Zr dalam filtrat terhadap perubahan suhu disajikan pada Gambar 5.

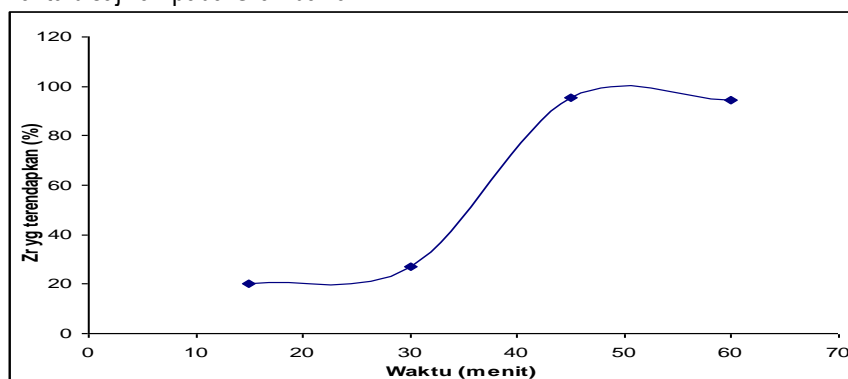


Gambar 5. Grafik hubungan antara perubahan suhu (°C) dengan jumlah Zr yang terendapkan (%).

Dari gambar 5, pada suhu 70°C ternyata masih sedikit sekali Zr yang terendapkan (5,5%) artinya reaksi sangat dipengaruhi oleh suhu reaksi. Pada suhu 80 °C konsentrasi Zr yang terendapkan sudah langsung naik menjadi sekitar 50% sedang pada suhu 90 °C sudah sekitar 95 %. Jadi, semakin tinggi suhu reaksi semakin banyak Zr yang terendapkan karena tumbukan molekul semakin cepat dan banyak atau energi aktivasinya semakin tinggi dan reaksi semakin sempurna. Pada suhu sekitar 100 °C konsentrasi Zr yang terendapkan adalah tertinggi yaitu sekitar 99,8 %. Namun demikian dipilih suhu 90 °C karena membuat suhu 100°C sangat sulit meskipun sudah menggunakan kompor pemanas yang dilengkapi dengan direfluk.

Variasi waktu pengendapan

Waktu pengendapan divariasi dari 15-60 menit, umpan ZOC kadar Zr = 72 g /L dijadikan 0,2 M = 5,14 g Zr/L; Perbandingan $Zr/SO_4 = 5/2$; pH = 1,3; Volume =250 ml, 90 °C. Hasil pengukuran konsentrasi Zr dalam filtrat terhadap perubahan waktu disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Grafik hubungan antar perubahan waktu (menit) dengan jumlah Zr yang terendapkan (%).

Dari gambar.6, .kesempurnaan reaksi sangat dipengaruhi oleh waktu yaitu pada waktu pengendapan 15–30 menit prosentase Zr yang terendapkan masih di bawah 50%. Setelah waktu pengendapan 45-60 menit prosentase pengendapan dapat mencapai (94-95) % sehingga dipilih waktu 45 menit atau lebih (1jam) agar tercapai kesempurnaan reaksi. Setelah waktu pemanasan tersebut diperkirakan waktu pemanasan tidak begitu efektif karena reaktan telah habis bereaksi. Kondisi optimum pengendapan Zr yang diteliti disajikan disajikan pada tabel 2.

Pada kondisi optimum (Tabel 2), selain untuk mendapatkan prosentase pengendapan Zr diharapkan akan mengurangi/menghilangkan pengotor U, Th, Fe dan Ti karena secara teori pengotor-pengotor tersebut tidak

ikut mengendap dan berada dalam filtrat. Pengotor-pengotor U, Th, Fe dan Ti diharapkan tidak terendapkan karena uranium mengendap sebagai UO_2SO_4 pada pH kurang lebih 1,03-1,6 sedangkan sebagai $U(SO_4)_2$ pada pH 0,1-1,95. Thorium mengendap sebagai $Th(SO_4)_4$ pada pH sekitar 2,8-5,2 dan $Ti(SO_4)_4$ pada pH 3,55-4 dan feri/fero sulfat mengendap pada pH 8.

Tabel.2. Kondisi optimum pengendapan ZBS.

Kondisi optimum	Zr terendapkan (%)
pH optimum =1,3	96,78
Konsentrasi Umpan =0,2 M	95,56
Suhu = 90 °C	95,56
Waktu = 45-60 (menit)	95,33-94,35

KESIMPULAN

Pengendapan ZBS dipengaruhi oleh beberapa faktor di antaranya adalah pH, konsentrasi umpan, suhu pengendapan dan waktu. Diperoleh kondisi optimum proses pengendapan ZBS adalah pH = 1,3 konsentrasi umpan = 0,2 M, suhu reaksi =90 °C dan waktu pemanasan = 45-60 (menit) diperoleh Zr yang terendapkan 95,33 - 94,35 %.

UCAPAN TERIMAKASIH

Dengan terselesainya penelitian ini kami ucapkan terimakasih kepada Drs. Agus Sulistyono dan teman-teman kelompok persiapan umpan zirkonium yang telah dengan tekun membuat umpan ZOC dari peleburan pasir zircon. Tak lupa juga kami ucapkan kepada Ibu Endang Nawangsih AMd dan Bapak Rohyanto yang telah dengan tekun membantu sampai terselesainya penelitian ini. Mahasiswi UNY Ratna Maysari yang telah dengan rajin membantu penelitian ini serta bapak Mulyono yang telah membantu dalam bidang analisis dengan XRF.

SARAN

Penelitian ini dilanjutkan dengan analisis kadungan U, Th, Fe dan Ti baik didalam filtrat maupun dalam hasil ZBS.

DAFTAR PUSTAKA

1. ZOLA KWELA., "The Chemistry of Zirconium", University of Pretoria etd (2006)
2. HENDRIK THEODORUSRIJNTEN, *Zirconia*, Drukkerij Gebr Janssen N.V, Nijmegen, (1971)
3. SOLOVKIN.A.S. and TAVETKOVA.S.V., "The Chemistry Of Aqueous Solutions Of Zirconium salt (Does The zirconyl Ion Exist)", *Russian Chemical reviews* 31 655, (1962)
4. NIELSEN R.H AND GOVRO R.L., "Zirconium Purification, using A Basic Sulfate Precipitation", United States Department of Interior (1956)
5. ARAQ MANHIQUE., "Optimisation Of Alkali-Fusion Process For Zircon Sands: A Kinetic Study Of The Process," University of Pretoria etd (2003)
6. EDWADR J.PUGH., "Basic sulfate of and Methode of Making The Same", Patent, Sept. 16, (1919)
7. NGO VAN TUYEN, VU THANH QUANG, TRINH GIANG HUONG AND VUONG HUU ANH., "Preparation of High Quality Zirconium Oxychloride From Zircon of Vietnam", Institute for Technology of radioactive and Rare Element, VAEC, Vietnam, (2007)
8. NO NAME., "Experimental Design-Chemistry", *Engineering Depatrment, Preparation of Zirconia, Chapter III. Zirconium Sulfate Chemistry* www.che.utah.edu./ Amerika Serikat. Diunduh Juli 2010
9. LUO FANGCHENG, LU WENGUANG, LUO XINWEN (JIANGXI KINGAN HI TECH CO , LTD NANCHANG. *Chinese Journal of Rare Metals*, 01 (2003)
10. Deqing Xinkang Chemical Co.,Ltd. All Rights Reserved. Supported by ChemNet ChinaChemNet Toocle Copyright Notice, Copyright © 2002
11. ZHEJIANG Zr-Valley Science & Technology Co Ltd All Rights Reserved. Supported by ChemNet ChinaChemNet Toocle Copyright Notice Copyright(C)2011

12. GDE PANDHE WISNU SUYANTARA, "Migrasi Zirkonium dan Hafnium Pada Tumpukan Resin Anion Dalam rangka Simulasi Pemisahannya Dengan Kromatografi Anular", Thesis PascaSarjana, Universitas Gadjah Mada (2012).
13. ENDANG SUSIANTINI, M.SETYADJI, SUNARDJO, "Pembuatan Spesies anion Zr-Hf-Sulfat sebagai umpan pada pemisahan Zr-Hf dengan sistem kromatografi anular kontinyu", Proseding Seminar Nasional ke-17 Teknologi dan Keselamatan PLTN Serta Fasilitas Nuklir, Yogyakarta, (2011)
14. ENDANG SUSIANTINI, "Adsorpsi $Zr(SO_4)_3^{2-}$ Dalam Resin Penukar anion (DOWEX-1X8) Pada Kromatografi Anular", Proseding Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN (2012)
15. STEPHEN LOWER, The Chem1 Virtual, www.chem1.com/acad/.../dynamics-3.html, (2011)
16. RONEMABUT, GENTLY, YOSEPH MULLER at.all., "Method of Separation Uranium and Thorium From each other", Patent, sept, 22 (1959)
17. MOHAMMED H.AL-HAZMI, "Synthesis, Characterization, and Application of Zirconia and Sulfated Zirconia derived from Single Source", Thesis Doctor of Philosophy, King Saud University Riyadh, Saudi Arabia, May, (2005)
18. ALKANE EXPLORATION LTD., "Dubbo Zirconia Project New South Wales", Hargreave Hale Ltd and LM Associates- European Mining Conference Australia, January (2005)