

PELINDIAN LOGAM TANAH JARANG DARI TERAK TIMAH DENGAN ASAM KLOORIDA SETELAH PROSES FUSI ALKALI

RARE EARTH ELEMENTS LEACHING FROM TIN SLAG USING ACID CHLORIDE AFTER ALKALINE FUSION PROCESS

Kurnia Trinopiawan^{1,3*}, Mohammad Zaki Mubarak³, June Mellawati², Budi Yuli Ani¹

¹Pusat Teknologi Bahan Galian Nuklir – BATAN,

Jl. Lebak Bulus Raya No.09, Ps. Jumat, Jakarta 12440

²Pusat Kajian Sistem Energi Nuklir – BATAN,

Jl. Kuningan Barat, Mampang Prapatan, Jakarta 12710

³Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan – ITB,

Jl. Ganesha 10, Bandung, Jawa Barat 40132

*E-mail: kurnia.t@batan.go.id

Naskah diterima: 3 Mei 2016, direvisi: 31 Mei 2016, disetujui: 31 Mei 2016

ABSTRAK

Terak timah yang merupakan limbah peleburan timah memiliki potensi untuk dapat dimanfaatkan lebih lanjut dengan mengekstrak logam-logam berharga di dalamnya, seperti logam tanah jarang (LTJ). Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan kondisi optimal pelindian LTJ dari terak timah setelah proses fusi alkali. Struktur silika pada terak menyebabkan pelindian secara langsung menjadi tidak efektif. Oleh karena itu langkah *pre-treatment* dengan fusi alkali dibutuhkan untuk membuka struktur silika serta meningkatkan porositas terak. Fusi dilakukan selama 2 jam pada temperatur 700° C dengan perbandingan natrium hidroksida (NaOH) : terak = 2 : 1. Kemudian *frit* yang telah dilindi dengan air dilanjutkan dengan pelindian dengan asam klorida untuk melarutkan LTJ. Persen ekstraksi LTJ sebesar 87,5% diperoleh pada konsentrasi asam klorida (HCl) 2 M, temperatur 40° C, ukuran butiran -325 mesh, S/L = 15 g/100 ml, kecepatan pengadukan 150 rpm, dan waktu pelindian selama 5 menit.

Kata kunci: terak timah, logam tanah jarang, fusi alkali, pelindian

ABSTRACT

Tin slag, a waste product from tin smelting process, has a potency to be utilized further by extracting the valuable metals inside, such as rare earth elements(REE). The objective of this study is to determine the optimum leaching condition of REE from tin slag after alkali fusion. Silica structure in slag is causing the direct leaching uneffective. Therefore, pre-treatment step using alkali fusion is required to break the structure of silica and to increase the porosity of slag. Fusion is conducted in 2 hours at 700 °C, with ratio of natrium hydroxide (NaOH) : slag = 2 : 1. Later, frit which is leached by water then leached by chloride acid to dissolve REE. As much as 87,5% of REE is dissolved at 2 M on chloride acid (HCl) concentration, in 40° C temperature, -325 mesh particle size, 15g/100ml of S/L, 150 rpm of agitation speed, and 5 minutes of leaching time.

Keywords: tin slag, rare earth elements, alkali fusion, leaching

PENDAHULUAN

Unsur tanah jarang (LTJ) terdiri dari 15 unsur dalam grup lantanida, dan 2 unsur yang dapat dikategorikan sebagai LTJ yaitu Skandium (Sc) dan Itrium (Y). Unsur-unsur lantanida memiliki kemiripan sifat kimia seperti dimilikinya 4f orbital elektron di kulit terluar, dan reaktivitas yang tinggi [1]. Karakteristik

demikian menjadikan LTJ banyak digunakan sebagai bahan magnet, katalis, elektronik, dan optik.

Berdasarkan konfigurasi elektronnya, Rohr dan USGS membagi LTJ dalam 2 kelompok, yaitu *Light Rare Earth Elements* (LREE) dan *Heavy Rare Earth Elements* (HREE) [2].

H	Rare Earth Elements																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Light Rare Earth Element

Heavy Rare Earth Element

Gambar 1. LTJ dalam Tabel Periodik [1].

Selama ini LTJ diproduksi dengan cara mengolah mineral *bastnasite*, *xenotime*, atau monasit. Pada tahun 2010, produksi LTJ dunia didominasi oleh China yang mencapai 95% dengan persentase cadangan LTJ yang lebih rendah, yaitu 38%. Indonesia yang memiliki potensi sumber daya LTJ yang cukup melimpah [3,4], hingga saat ini masih merintis industrialisasi LTJ melalui pengolahan mineral monasit yang merupakan *tailing* dari penambangan timah [5–7].

Sebagian wilayah Indonesia termasuk dalam jalur *The Southeast Asia Tin Belt*, dimana ketersediaan mineral kasiterit (SnO_2) cukup melimpah. Umumnya kasiterit berasosiasi dengan mineral-mineral yang mengandung logam tanah jarang, seperti *xenotime* dan

monasit. Dalam industri timah, bijih timah yang dilebur memiliki kandungan timah dalam kasiterit $\geq 70\%$. Dengan demikian mineral-mineral pengotor, termasuk yang mengandung LTJ, akan ikut dalam proses peleburan. Material pengotor tersebut keluar dari proses peleburan sebagai terak. Hingga saat ini, terak dianggap sebagai limbah dan belum dimanfaatkan dengan optimal. Beberapa keuntungan yang diperoleh dengan mengolah terak timah diantaranya adalah meningkatkan nilai tambah terak timah, mendukung industrialisasi LTJ di Indonesia, serta mengurangi limbah industri pertambangan timah.

Penelitian *pre-treatment* terak dengan fusi alkali meningkatkan persen ekstraksi U, Th, dan

LTJ dalam media asam sulfat [8]. Melalui penelitian ini diharapkan diperoleh alternatif proses pemisahan LTJ dari terak timah setelah fusi alkali.

Dalam penelitian ini dilakukan pelindian LTJ dari terak timah menggunakan reagen asam klorida (HCl) setelah proses fusi alkali. Pelindian ini dimaksudkan agar LTJ dari terak timah terlarut dalam bentuk larutan klorida, dimana LTJ dalam larutan klorida dapat diendapkan menjadi LTJ hidroksida dengan menggunakan reagen sodium hidroksida ataupun ammonium hidroksida. Pengendapan secara bertahap dapat dilakukan untuk mengurangi kadar impuritas dalam produk LTJ hidroksida. LTJ hidroksida ini merupakan bahan *intermediate* yang selanjutnya akan diproses menjadi oksida LTJ ataupun unsur LTJ sesuai peruntukan penggunaannya. Beberapa penelitian hilir yang sedang dilakukan dalam penggunaan LTJ diantaranya pembuatan magnet permanen berbasis Nd, cat anti radar berbasis La, *MRI contrast agent* berbasis Gd, dan nanomaterial LTJ.

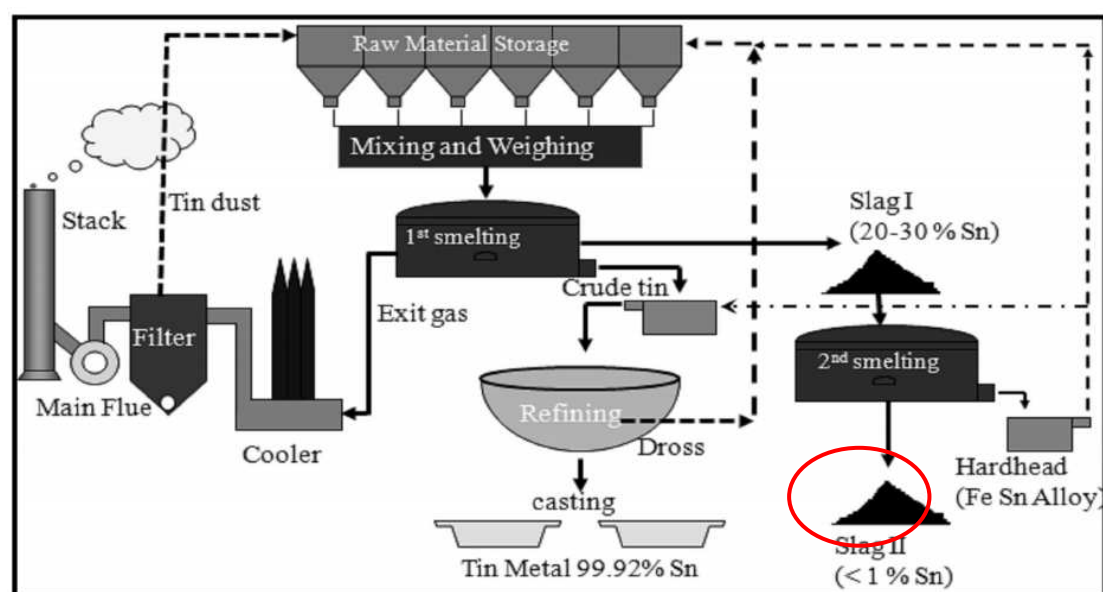
LTJ yang diamati dalam penelitian ini terbatas pada LREE yang terdiri dari La, Ce, Pr,

Nd, dan Sm, serta Dy dan Y yang merupakan HREE.

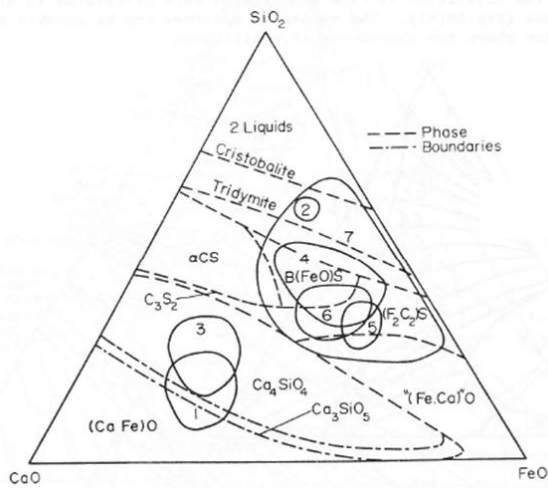
TEORI/PERHITUNGAN

Terak merupakan gabungan beberapa oksida dan silikat yang membentuk persenyawaan kimia. Terkadang terak juga mengandung sulfida, karbida, dan halida [9]. Dalam peleburan bijih timah, selain menghasilkan logam timah juga akan diperoleh terak (*slag*). Terak yang digunakan dalam penelitian ini adalah terak akhir atau *slag II*. Terak ini memiliki densitas $3,076 \text{ kg/cm}^3$. Dengan tingkat kepadatan sebesar itu, terak dapat dimanfaatkan sebagai bahan pengganti agregat/split/batu pecah yang biasa digunakan pada bahan campuran aspal maupun beton [10], namun terdapatnya kandungan material radioaktif dalam terak perlu dijadikan pertimbangan tersendiri.

Peleburan timah menghasilkan terak tipe $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$, dengan komposisi tipikalnya sebagaimana terlihat pada Gambar 2 di daerah 7 [12].



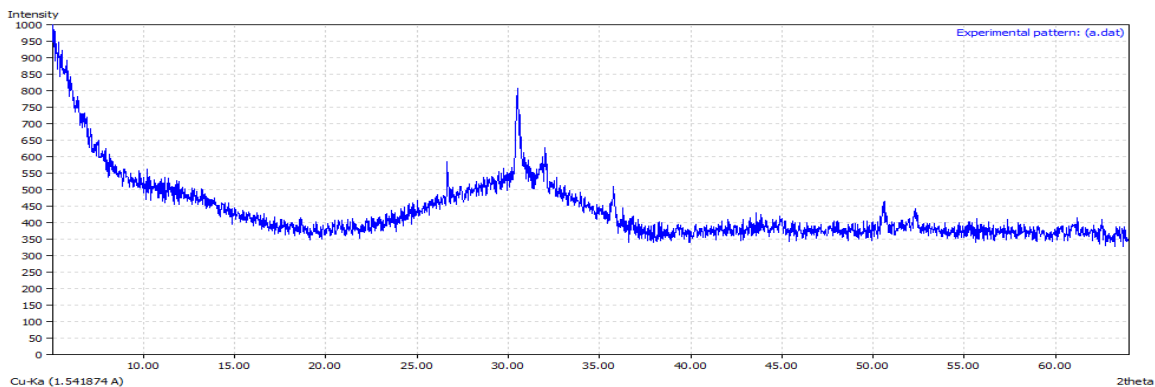
Gambar 2. Proses Peleburan Timah di PT Timah (Persero) Tbk. [11].



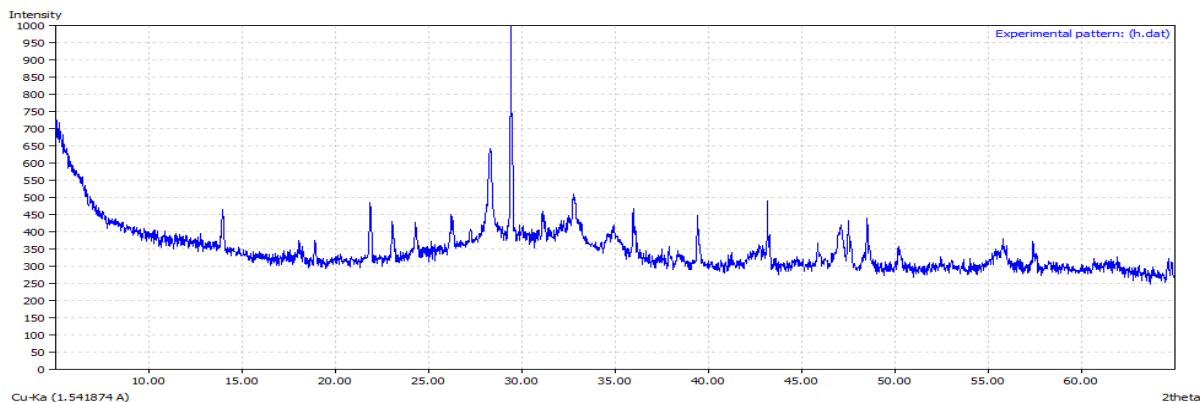
Gambar 3. Diagram fasa SiO₂-FeO-CaO [12].

Umumnya, terak dari tanur didinginkan dengan teknik *quenching* ataupun pendinginan dengan udara, sehingga terbentuk terak amorf.

Untuk membuka struktur silika serta meningkatkan porositas terak, dapat dilakukan *pre-treatment* pada terak. Salah satu teknik yang dapat digunakan adalah fusi alkali menggunakan natrium hidroksida [13]. Fusi dilakukan dengan kondisi operasi yang direkomendasikan, yaitu pada temperatur 700^o C selama 2 jam [8]. Penghilangan sisa natrium hidroksida yang tidak bereaksi beserta pengotor-pengotor yang dapat terlarut dalam air dilakukan dengan cara melindi *frit* dengan air selama 1 jam pada temperatur kamar. Hasil analisis *frit* dengan XRD memperlihatkan terjadinya perubahan struktur terak dari amorf menjadi kristalin dengan cara fusi.

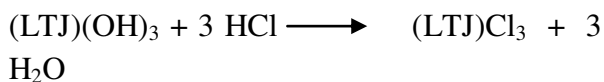


Gambar 4. Data analisis XRD terak timah.

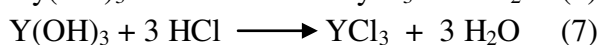
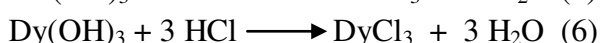
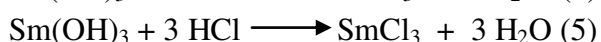
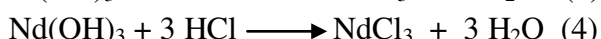
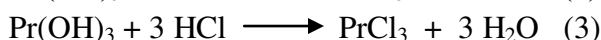
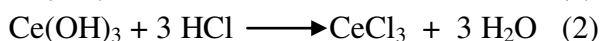
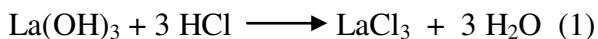


Gambar 5. Data analisis XRD *frit*.

LTJ hidroksida yang terkandung di dalam pelindiannya secara umum adalah sebagai *frit* dilindi dengan asam klorida. Reaksi berikut [14]:



Sehingga untuk reaksi masing-masing unsur LTJ yang diamati, antara lain:



Berikut ini adalah data termodinamika reaksi (pada temperatur 25°C) di atas berdasarkan simulasi menggunakan perangkat lunak HSC 6.0:

Tabel 1. Data Termodinamika Reaksi Pelindian

Reaksi No.	ΔH (kJ)	ΔS (J/K)	ΔG (kJ)
1	-3,53	559,90	-170,46
2	7,77	562,83	-160,04
3	8,59	567,69	-160,67
4	15,13	564,46	-153,16
5	21,58	571,70	-148,88
6	59,23	563,04	-108,64
7	83,92	606,85	-97,01

Persen ekstraksi dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ekstraksi} = \frac{\text{Massa LTJ dalam filtrat}}{\text{Massa LTJ dalam umpan}} \times 100\%$$

Dalam proses pelindian, beberapa faktor yang dapat mempengaruhi persen ekstraksi antara lain: konsentrasi reagen, temperatur, ukuran butiran, rasio solid/liquid (S/L), kecepatan pengadukan, dan waktu pelindian.

METODOLOGI

1. Bahan Baku

Bahan baku berupa terak timah berasal dari peleburan timah di Pulau Bangka dengan komposisi dan distribusi ukuran sebagai berikut:

Tabel 2. Komposisi terak timah (%).

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	(LTJ) ₂ O ₃	ThO ₂
32,86	9,20	15,46	10,88	3,11	0,47

Tabel 3. Distribusi ukuran butiran terak timah

Ukuran Butiran (mesh)	Persen Berat (%)
+20	3,81
-20 +48	54,85
-48 +65	34,78
-65	6,56

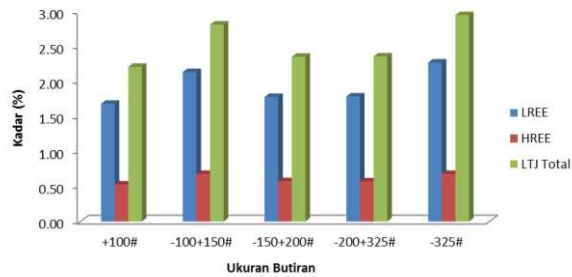
2. Prosedur Percobaan

Pembuatan umpan pelindian.

Terak sebanyak 250 gram dicampur dengan NaOH sebanyak 500 gram, kemudian dipanaskan pada temperatur 700 °C selama 2 jam di dalam *muffle furnace*. *Frit* hasil fusi dimasukkan ke dalam gelas kimia 2000 ml dan ditambahkan air 1 L, lalu diaduk selama 1 jam. *Slurry* di filtrasi, dan residu digerus dalam *rod mill* selama 1 jam. Hasil penggerusan tersaji dalam tabel berikut:

Tabel 4. Distribusi ukuran butiran umpan pelindian.

Ukuran Butiran (mesh)	Persen Berat (%)
+100	10,75
-100 +150	4,74
-150 +200	5,40
-200 +325	3,36
-325	75,75



Gambar 6. Kadar LTJ dalam Fraksi Ukuran Butiran

Percobaan Pelindian

Percobaan ini berlangsung dalam gelas kimia 400 ml yang dilengkapi dengan motor pengaduk digital dan hot plate. Pengaduk menggunakan jenis impeller *4-blade radial turbine* dengan material PTFE/teflon.

Sejumlah umpan pelindian dengan berat tertentu dimasukkan ke dalam 100 ml larutan HCl dengan konsentrasi tertentu. Kemudian dilakukan pengadukan selama waktu yang diinginkan dengan mengatur kecepatan pengadukan serta temperatur operasi. Setelah waktu pelindian tercapai, *slurry* difiltrasi menggunakan *centrifuge* sehingga diperoleh filtrat pelindian. Pengenceran filtrat dilakukan untuk mencegah terbentuknya semi padatan (*gel*).

Untuk mengetahui pengaruh variabel proses terhadap persen ekstraksi dilakukan variasi dari masing-masing variabel proses.

Tabel 5. Variasi Variabel Proses Pelindian.

Konsentrasi HCl (M)	Temperatur (°C)	Ukuran butiran (mesh)	S/L (mg:ml)	Kecepatan pengadukan (rpm)	Waktu pelindian (menit)
0,5; 1; 1,5; 2; 2,5	30; 40; 50; 60; 70	+100; -100+150; -150+200; -200+325;-325	5:100; 10:100; 15:100; 20:100; 25:100; 30:100.	100; 150; 200; 250; 300; 350	3; 5; 15; 30; 60; 120; 180; 240

3. Analisis

Analisis filtrat pelindian dilakukan dengan *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)* untuk mengetahui kandungan LREE yang meliputi unsur La, Ce, Nd, Pr, Sm, serta kandungan Dy, dan Y yang merupakan HREE. Data analisis filtrat digunakan untuk perhitungan persen ekstraksi.

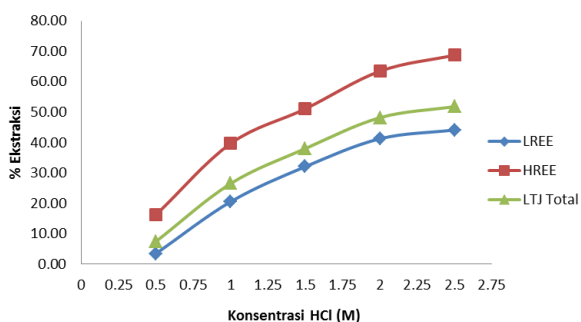
ml, kecepatan pengadukan 150 rpm, dan waktu pelindian 5 menit.

Hasil analisis filtrat pelindian pada berbagai konsentrasi asam klorida yang tersaji pada Gambar 7 menunjukkan bahwa persen ekstraksi LTJ meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi asam klorida. Namun, kenaikan persen ekstraksi semakin rendah dengan meningkatnya konsentrasi asam klorida. Kenaikan persen ekstraksi secara signifikan terjadi hingga konsentrasi asam klorida 2 M.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pengaruh konsentrasi HCl terhadap persen ekstraksi.

Pelindian dengan variasi konsentrasi asam klorida dilakukan pada temperatur kamar, ukuran butiran -325 mesh, S/L = 10 gr/100

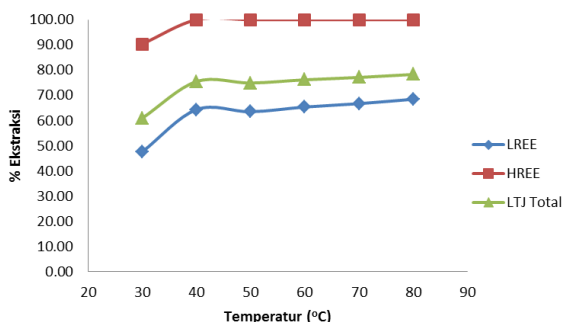


Gambar 7. Grafik persen ekstraksi pada berbagai konsentrasi HCl.

2. Pengaruh temperatur terhadap persen ekstraksi.

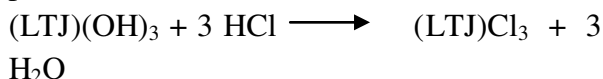
Pelindian dengan variasi temperatur dilakukan pada konsentrasi HCl 2 M, ukuran butiran -325 mesh, S/L = 10 gr/100 ml, kecepatan pengadukan 150 rpm, dan waktu pelindian 5 menit.

Hasil percobaan pelindian pada berbagai temperatur yang tersaji pada Gambar 8 menunjukkan bahwa persen ekstraksi LTJ meningkat seiring dengan kenaikan temperatur.



Gambar 8. Grafik persen ekstraksi pada berbagai temperatur.

Berdasarkan termodinamika, untuk reaksi pelarutan:

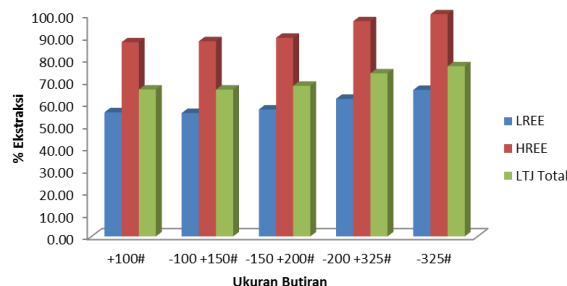


memiliki ΔG yang bernilai negatif, sehingga reaksi tersebut dapat berlangsung secara spontan. Pemanasan diketahui dapat meningkatkan persen ekstraksi yang lebih

besar, karena reaksi bersifat endotermis. Namun, perlu diperhatikan bahwa penggunaan temperatur yang tinggi akan meningkatkan biaya operasi. Oleh karena itu, temperatur 40 °C ditentukan sebagai temperatur operasi optimum karena pada 40 °C diperoleh peningkatan persen ekstraksi yang signifikan.

3. Pengaruh ukuran butiran terhadap persen ekstraksi.

Pelindian dengan variasi ukuran butiran dilakukan pada konsentrasi HCl 2 M, temperatur 40 °C, S/L = 10 gr/100 ml, kecepatan pengadukan 150 rpm, dan waktu pelindian 5 menit. Grafik persen ekstraksi LREE, HREE, dan LTJ total pada berbagai variasi ukuran butiran tersaji pada Gambar 9.



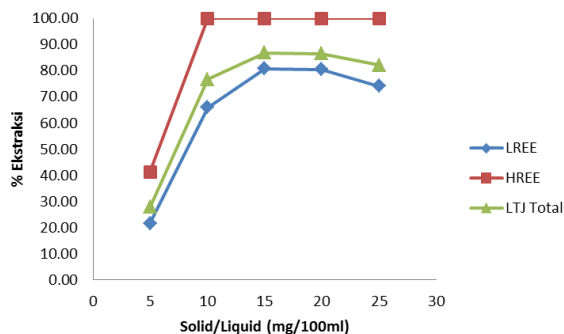
Gambar 9. Grafik persen ekstraksi pada berbagai ukuran butiran.

Pada grafik terlihat bahwa semakin halus ukuran butiran, persen ekstraksi juga semakin tinggi. Hal ini dimungkinkan karena luas permukaan kontak antara padatan dengan reagen asam klorida semakin besar.

4. Pengaruh Solid/Liquid terhadap persen ekstraksi

Pelindian dengan variasi S/L dilakukan pada konsentrasi HCl 2 M, temperatur 40 °C, ukuran butiran -325 mesh, kecepatan pengadukan 150 rpm, dan waktu pelindian 5 menit.

Hasil percobaan pelindian pada berbagai konsentrasi asam klorida yang tersaji pada Gambar 10.

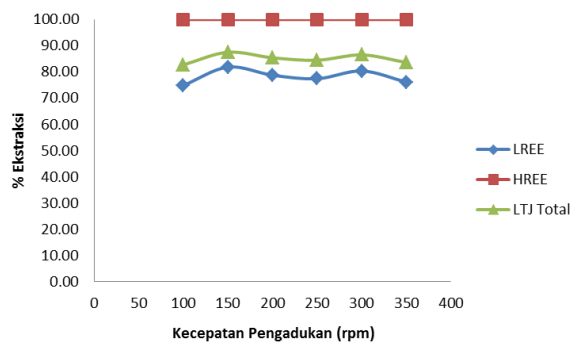


Gambar 10. Grafik persen ekstraksi pada berbagai solid/liquid.

Grafik di atas memperlihatkan bahwa peningkatan rasio S/L meningkatkan persen ekstraksi hingga rasio S/L = 15 g/100 ml, dan mengalami penurunan setelahnya. Pada rasio S/L yang tinggi, konsentrasi asam juga tinggi meskipun rasio mol asam terhadap LTJ tetap sama. Oleh karena itu, kenaikan persen ekstraksi dimungkinkan terjadi seiring dengan kenaikan konsentrasi asam. Namun pada tingkat rasio S/L tertentu persen ekstraksi akan menurun, karena peningkatan rasio S/L juga meningkatkan densitas slurry, sehingga mobilitas ion Cl^- menurun dan proses transport ion LTJ^{3+} ke ruah larutan juga melambat.

5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap persen ekstraksi.

Pelindian dengan variasi kecepatan pengadukan dilakukan pada konsentrasi HCl 2 M, temperatur 40 °C, ukuran butiran -325 mesh, 150 S/L = 15 gr/100 ml, dan waktu pelindian 5 menit (Gambar 11).

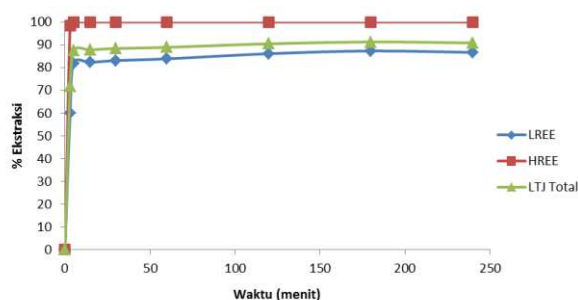


Gambar 11. Grafik persen ekstraksi pada berbagai kecepatan pengadukan.

Hasil percobaan sebagaimana ditunjukkan pada grafik di atas memperlihatkan bahwa kecepatan pengadukan tidak memberikan pengaruh yang berarti terhadap persen ekstraksi LTJ.

6. Pengaruh waktu pelindian terhadap persen ekstraksi.

Pelindian dengan variasi waktu pelindian dilakukan pada konsentrasi HCl 2 M, temperatur 40 °C, ukuran butiran -325 mesh, 150 S/L = 15 gr/100 ml, dan kecepatan pengadukan 150 rpm (Gambar 12).



Gambar 12. Grafik persen ekstraksi pada berbagai waktu pelindian.

Dari grafik di atas diketahui bahwa reaksi pelindian berlangsung sangat cepat, karena LTJ memiliki nilai keelektronegatifan yang tinggi (mudah melepaskan elektron), sehingga mudah larut dalam asam. HREE memiliki tingkat keelektronegatifan yang lebih tinggi, dan radius atomik yang lebih

kecil dibanding LREE [15]. Oleh karena itu HREE lebih reaktif daripada LREE.

KESIMPULAN

Persen ekstraksi LTJ terbesar untuk pelindian selama 5 menit adalah 87,5%. Pelindian berlangsung pada konsentrasi HCl 2 M, temperatur 40 °C, ukuran butiran -325 mesh, S/L = 15 g/100 ml, dan kecepatan pengadukan 150 rpm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Pusat Teknologi Bahan Galian Nuklir – BATAN, Jakarta yang telah menyediakan bahan penelitian serta fasilitas laboratorium proses dan analisis.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] C.-J. Kim, H.-S. Yoon, K. W. Chung, J.-Y. Lee, S.-D. Kim, S. M. Shin, S.-J. Lee, A.-R. Joe, S.-I. Lee, S.-J. Yoo, and S.-H. Kim, "Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element (REE) slag," *Hydrometallurgy*, vol. 146, pp. 133–137, May 2014.
- [2] V. Zepf, "Rare Earth Elements: What and Where They Are," in *Rare Earth Elements - A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pp. 11–39.
- [3] Ngadenin, H. Syaeful, K. S. Widana, and M. Nurdin, "Potensi Thorium dan Uranium di Kabupaten Bangka Barat," *Eksplorium*, vol. 35, no. 2, pp. 69–84, 2014.
- [4] Ngadenin, F. D. Indrastomo, and Widodo, "Prospek Thorium pada Endapan Aluvial di Daerah Koba dan Sekitarnya," *Eksplorium*, vol. 33, no. 2, pp. 73–82, 2012.
- [5] M. Anggraini, Sumarni, Sumiarti, Rusyidi, and S. Waluyo, "Pengendapan Unsur Tanah Jarang Hasil Digesti Monasit Bangka Menggunakan Asam Sulfat," *Eksplorium*, vol. 33, no. 2, pp. 121–128, 2012.
- [6] R. Prassanti, "Digesti Monasit Bangka dengan Asam Sulfat," *Eksplorium*, vol. 33, no. 1, pp. 41–54, 2012.
- [7] Hafni Lissa Nuri, Prayitno, A. Jami, and M. Pancoko, "Kebutuhan Desain Awal pada Pilot Plant Pengolahan Monasit Menjadi Thorium Oksida (ThO₂)," *Eksplorium*, vol. 35, no. 2, pp. 131–141, 2014.
- [8] M. Anggraini, S. Waluyo, and Rusydi., "Kondisi Optimal Peleburan Slag II," Jakarta, 2013.
- [9] T. Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy 2nd Edition*. Tapir Academic Press, 2004.
- [10] S. J. Suprpto, "Potensi, Prospek, dan Pengusahaan Timah Putih di Indonesia," *Bul. Sumber Daya Geol.*, vol. 3, no. 2, 2008.
- [11] E. Zunianto and A. Adhiutama, "Analysis of Material Handling Flow Process on Tin Smelting: a Case Study in Indonesia," *J. Apl. Manaj.*, vol. 11, no. 3, pp. 407–416, 2013.
- [12] L. Coudurier, D. W. Hopkins, I. Wilkomirsky, and D. W. Hopkins, *Fundamental of Metallurgical Processes, 2nd Edition*. Pergamon Internasional Library, 1985.
- [13] C. Subramanian and A. K. Suri, *Recovery of Niobium and Tantalum from Low Grade Tin Slag - A Hydrometallurgical Approach*. Jamshedpur: NML Jamshedpur, 1998.

- [14] F. L. Cuthbert, *Thorium Production Technology*. Massachusetts USA: Addison Wesley Publishing Company Inc, 1958.
- [15] Nagaiyar Krishnamurthy and C. K. Gupta, *No Title*. CRC Press, 2004.