

**PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALUMINA. APLICAÇÃO
COMO TROCADOR INORGÂNICO**

Wilson Roberto dos Santos e Alcídio Abrão

**PUBLICAÇÃO IPEN 22
IPEN - Pub - 22 ,**

ABRIL/1981

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Profr. Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Prof. Dr. Waldyr Muniz Olive
Prof. Dr. José Augusto Martins

REPRESENTANTES

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios
Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALUMINA. APLICAÇÃO
COMO TROCADOR INORGÂNICO**

Wilson Roberto dos Santos e Alcídio Abrão

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE URÂNIO E TÓRIO**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

INIS Categories and Descriptors

B 12

ALUMINIUM OXIDES: Inorganic ion exchange

INORGANIC ION EXCHANGE: Aluminium oxides

ALUMINIUM OXIDES: Chromatography

CHROMATOGRAPHY: Aluminium oxides

ALUMINIUM OXIDES: Microspheres

MICROSPHERES: Aluminium oxides

CEQ - AUT 82

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALUMINA. APLICAÇÃO COMO TROCADOR INORGÂNICO *

Wilson Roberto dos Santos e Alcídio Abrão

RESUMO

Este trabalho descreve uma técnica para a produção experimental de microesferas de Al_2O_3 , especialmente destinadas ao uso em colunas cromatográficas. Uma solução coloidal, preparada com nitrato de alumínio, ureia e hexametilenotetramina como agente de gelificação, é nebulizada na forma de gotículas diretamente em óleo aquecido a $95^\circ C$. As microesferas sólidas são separadas, secadas e calcinadas a 600, 800, 1000 e $1200^\circ C$ e depois caracterizadas pela medida de esfericidade, pela classificação da granulometria e pela identificação de suas fases cristalinas, bem como por ensaios de solubilização com ácidos e hidróxidos.

Com o objetivo de usar as microesferas de alumina como trocador inorgânico, sua capacidade de troca iônica foi determinada usando-se a retenção de Cu-II em meio amoniacal e a fixação de tório-234 em meio ácido fluorídrico. Estas microesferas se comportaram como excelente trocador inorgânico.

1 – INTRODUÇÃO

Trocadores inorgânicos são bastante utilizados tanto em cromatografia de adsorção como em cromatografia de partição em coluna.

No campo da Energia Nuclear esses materiais adquiriram importância fundamental, principalmente devido à sua resistência aos danos provocados por radiação.

Óxidos hidrosos de alumínio são empregados nesse campo para produção de radioisótopos⁽¹⁵⁾, no tratamento de rejeitos radioativos, na obtenção de traçadores livres de carregadores⁽¹¹⁾, como geradores de radioisótopos de meia vida curta empregados em Medicina Nuclear⁽¹⁶⁾.

O problema da utilização de aluminas comerciais comuns (pó), quando do seu emprego em cromatografia de coluna, é o seu empacotamento, tornando-se difíceis e demoradas as operações através da coluna e, praticamente impossível, a utilização de colunas de grandes dimensões.

Com o objetivo de eliminar essas dificuldades, adaptou-se um processo de preparação de microesferas de combustíveis nucleares (UO_2 , ThO_2), para preparar microesferas de alumina.

Originalmente, as técnicas de preparação de microesferas foram desenvolvidas para a fabricação do elemento combustível de reatores nucleares. Posteriormente, demonstrou-se a versatilidade dessas técnicas, para a preparação de alguns trocadores inorgânicos⁽³⁾.

2 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS

São descritos na literatura vários métodos por via úmida para a fabricação de microesferas, visando sua utilização como combustíveis nucleares. Estes métodos podem ser subdivididos nas seguintes categorias:

(*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre, de 28 a 31 de outubro de 1980.

- a) Reações coloidais (Processo Sol-Gel com gelificação interna ou externa^(2,6,9,14,20)).
- b) Precipitação do material em forma de óxidos coloidais ou de hidróxidos pela ação do amoníaco, que se difunde de fora para dentro (Processo de precipitação do Gel⁽¹³⁾).
- c) Hidrólise homogênea por decomposição térmica de hexametilenotetramina (HMTA) no interior da gotícula (Processo - H⁽⁷⁾).
- d) Saturação de resinas trocadoras de íons com o íon do metal desejado e posteriormente combustão da matriz orgânica (Processo WAR - "Weak Acid Resin"⁽¹⁸⁾).

Utilizando-se o Processo Sol-Gel demonstrou-se sua aplicação para a preparação, na forma esférica, de alguns trocadores inorgânicos gerais⁽³⁾. Outros trocadores inorgânicos específicos também foram preparados por este processo^(10,17).

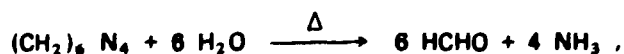
Neste trabalho mostra-se a aplicação do Processo-H, de hidrólise homogênea, para a preparação de microesferas de alumina, que será descrito em seguida.

2.1 - Processo-H

Este processo foi originariamente desenvolvido para a fabricação de microesferas de material combustível (urânio) diretamente a partir de soluções concentradas de nitrato de urânio⁽⁵⁾.

Estudos sistemáticos, para o esclarecimento dos mecanismos envolvidos no Processo-H, foram feitos somente para o urânio⁽⁷⁾.

Este processo baseia-se na técnica de gelificação interna empregada nos processos Sol-Gel, onde o NH₃ gerado na gotícula por decomposição térmica do HMTA, segundo a reação:



reage com o metal dissolvido na gotícula, produzindo um composto insolúvel. Esta reação deverá ser muito lenta em temperatura ambiente e rápida em temperaturas elevadas.

Na prática este efeito é conseguido pela diminuição do coeficiente de atividade do íon do metal, aumentando sua concentração, bem como por sua complexação com agente complexantes apropriados, como por exemplo, uréia. A solução obtida é resfriada a 5-10°C e HMTA sólido é adicionado (solução-H). Após a solubilização do HMTA a solução-H é injetada em óleo aquecido a 95-100°C.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação de Microesferas de Alumina

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Microesferas do Centro de Engenharia Química (CEQ), especialmente equipado para a fabricação e caracterização de microesferas utilizadas como combustível nuclear.

Preparou-se a solução-H, adicionando-se para cada 100 g de nitrato de alumínio, 32 g de uréia e 40 ml de água. Resfria-se esta solução a 5-10°C e adicionam-se 80 g de HMTA sólido. Após dissolução

do HMTA, a solução-H é injetada, por meio de pressão de um gás inerte (N_2) e vibração, em uma coluna contendo óleo quente ($95-100^\circ C$).

Nestas condições, formam-se microesferas que são removidas da coluna. Inicialmente são lavadas com um solvente orgânico volátil (tetracloreto de carbono), para eliminação completa do óleo empregado como meio de gelificação. Em seguida, as microesferas são lavadas com hidróxido de amônio 12,5% para a eliminação de resíduos de uréia, HMTA e íons NO_3 . Finalmente, o material é submetido a um tratamento térmico que consiste em uma secagem a $60-70^\circ C$ e posterior calcinação. Foram calcinadas 4 partidas de microesferas, a $600, 800, 1000$ e $1200^\circ C$. O tetracloreto de carbono usado para a lavagem das microesferas é recuperado por destilação e reusado no processo.

O fluxograma do processo para fabricação de microesferas de alumina é ilustrado na Figura 1.

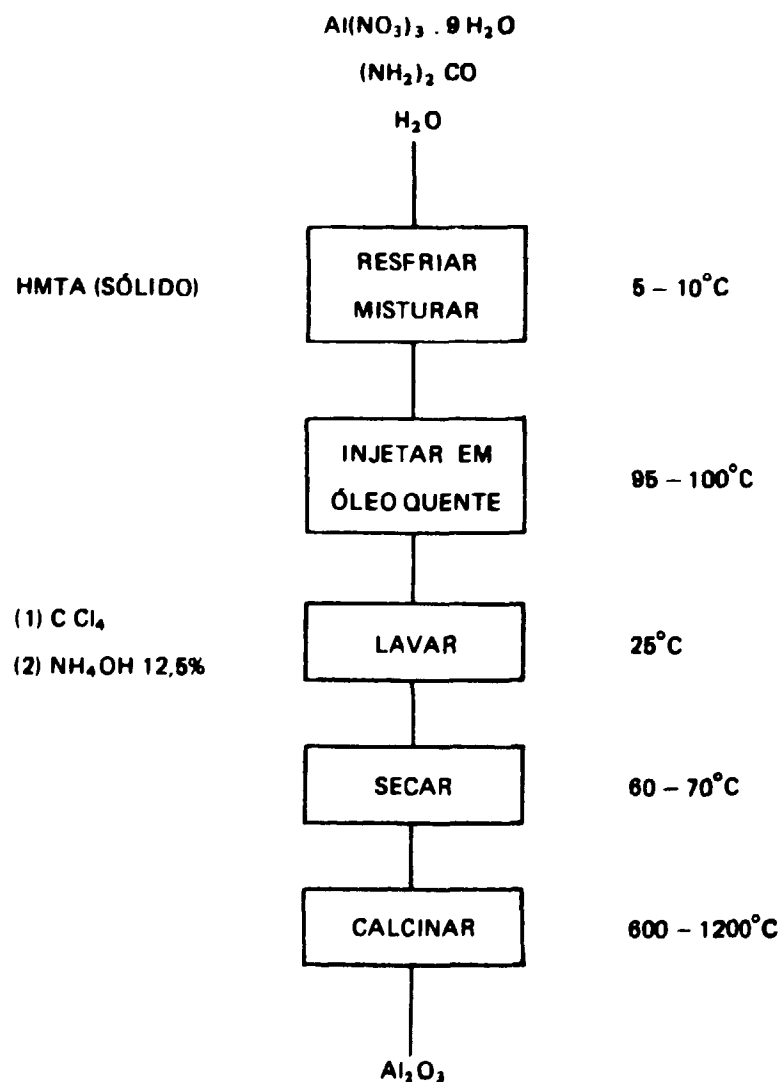


Figura 1 – Fluxograma do Processo-H para fabricação de microesferas de Al_2O_3 .

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Ensaios de Esfericidade

A fim de se trabalhar com um produto uniforme, as microsferas foram selecionadas quanto à esfericidade. Os resultados em termos de porcentagem de microsferas esféricas e imperfeitas, são apresentados na Tabela I. Por imperfeitas entende-se aquelas que não são esféricas, ou que apresentam trincas ou quebras.

Tabela I
Esfericidade das Microesferas após Calcinação

Partidas Temperatura de Calcinação (°C)	Esféricas (% em Massa)	Imperfeitas (% em Massa)
600	82,0	18,0
800	83,7	22,3
1000	78,6	21,4
1200	65,1	34,9

4.2 – Ensaios Granulométricos

As partidas de microsferas calcinadas a 600, 800, 1000 e 1200°C, foram selecionadas quanto à granulometria e os resultados estão na Tabela II.

Tabela II
Classificação Granulométrica das Microesferas Esféricas Calcinadas a Diferentes Temperaturas

Faixa Granulométrica (mm)	PARTIDAS			
	600°C	800°C	1000°C	1200°C
	MASSA (%)			
– + 0,71	17,5	11,0	8,9	2,8
– 0,71 + 0,50	31,9	36,8	30,8	25,3
– 0,50 + 0,50	29,6	35,7	41,2	44,1
– 0,50 + 0,42	0,5	0,2	0,2	0,3
– 0,42 + 0,35	8,7	8,8	8,6	14,0
– 0,35 + 0,297	2,3	1,6	1,7	2,8
– 0,297 +	9,5	5,9	8,6	10,7

A granulometria das microesferas antes de sofrerem tratamento térmico, é função de parâmetros operacionais que podem ser variados por ocasião de preparação de cada partida. Esses parâmetros consistem na variação do diâmetro do bico de injeção, na pressão do gás durante a injeção e na frequência e amplitude do vibrador. A temperatura de calcinação influi posteriormente na granulometria, induzindo à formação de partículas menores à medida que as microesferas são calcinadas em temperaturas mais elevadas. Isso era de se esperar, devido à formação de uma alumina menos hidratada.

Nota-se que mais de 70% das microesferas estão numa faixa de tamanho menor que 0,71 e maior que 0,50 mm, sendo que para as calcinadas a 600 e 800°C a maior porcentagem está na faixa de $-0,71 + 0,50$ mm e para as calcinadas em 1000 e 1200°C a faixa de maior porcentagem é a de $-0,50 + 0,50$ mm.

4.3 – Ensaios de Densidade

As densidades das partidas de microesferas calcinadas a 600, 800, 1000 e 1200°C foram obtidas pelo método de picnometria, utilizando-se água para determinação do volume deslocado.

Para comparação, determinou-se também a densidade da alumina cromatográfica MERCK (pó) comercial. A Tabela III apresenta os resultados destes ensaios.

Tabela III
Densidade das Microesferas Calcinadas em Diferentes Temperaturas.
Comparação com Alumina Cromatográfica MERCK.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	Granulometria (mm)	Densidade (g/cm ³)
Microesfera	600	- 0,50 + 0,50	2,5 _g
Microesfera	800	- 0,50 + 0,50	3,2 _g
Microesfera	1000	- 0,50 + 0,50	3,5 _g
Microesfera	1200	- 0,50 + 0,50	3,6 _g
Alumina MERCK	2,9 _g

Como era esperado há um aumento da densidade com a elevação da temperatura de calcinação devido à obtenção de produtos mais anidros. A densidade da α -Al₂O₃ no seu estado puro é 3,98 g/cm³.

4.4 – Ensaios de Difração de Raios-X

Para classificação das microesferas de alumina quanto às fases cristalinas, fez-se a análise por difração de raios-X pelo método do pó.

A Tabela IV resume os resultados destas análises. Fica evidente que as microesferas calcinadas a 1000 e 1200°C são do tipo alfa-alumina.

Tabela IV
Caracterização por Difração de Raios-X das Microesferas de Alumina Calcinadas em 1000 e 1200°C.
Comparação com os Valores ASTM.

ASTM (α -Al ₂ O ₃)		Microesferas (1000°C)		Microesferas (1200°C)	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
3,479	75	3,45	69	3,49	61
2,552	90	2,54	90	2,55	90
2,379	40	2,37	37	2,38	40
2,085	100	2,08	100	2,09	100
1,740	45	1,74	45	1,73	45
1,601	80	1,59	87	1,60	86
1,546	3	1,54	2	1,55	3
1,514	6
1,510	7	1,51	9	1,51	9
1,404	30	1,40	36	1,41	34
1,374	50	1,37	51	1,37	50
1,276	3
1,239	15	1,24	15	1,24	16
1,234	7
1,190	7	1,19	5	1,19	7
1,147	5	1,14	4	1,15	5
1,125	5	1,12	4	1,12	5
1,099	7	1,10	6	1,10	7
1,083	3
1,078	7	1,08	7	1,08	8
1,043	13	1,04	13	1,04	13

As microesferas calcinadas a 600 e 800°C são aluminas de transição, mas não estão bem caracterizadas como uma dessas fases, podendo ser uma mistura de fases.

A alumina de transição que mais se identifica com os resultados obtidos para as microesferas calcinadas a 600 e 800°C é a γ -Al₂O₃. Na Tabela V são comparados esses resultados.

Tabela V
Caracterização por Difração de Raios-X das Microesferas de Alumina Calcinadas em 600 e 800°C.
Comparação com os Valores ASTM

ASTM (γ -Al ₂ O ₃)		Microesferas (600°C)		Microesferas (800°C)	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
.....	6,44	16	6,56	14
4,6	40	4,55	15	4,53	15
2,8	20	2,81	38	2,74	37
2,40	60	2,42	68	2,42	61
2,27	30	2,28	51	2,29	46
.....	2,17	16
1,97	80	1,98	84	1,98	82
1,52	20	1,53	24	1,53	21
1,40	100	1,40	100	1,39	100
1,21	10
1,14	20	1,14	11	1,14	11
1,03	10

4.5 – Ensaio de Solubilidade

Foram feitos ensaios de solubilidade das microesferas em HCl, HNO₃, H₂SO₄ e NaOH, nas concentrações 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0N.

Para comparação, fizeram-se também os mesmos ensaios em alumina cromatográfica MERCK, grau de atividade II-III, sem que este material sofresse qualquer tratamento térmico.

Uma quantidade de 4,500 g do material a ser ensaiado é deixado, em temperatura ambiente, em contato com 25 ml do solvente durante uma hora, com agitação de 15 em 15 minutos.

O sólido é então separado por decantação. Do líquido utilizaram-se alíquotas de 5,0 ml para a determinação do Al³⁺ solubilizado.

Os resultados obtidos podem ser vistos nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

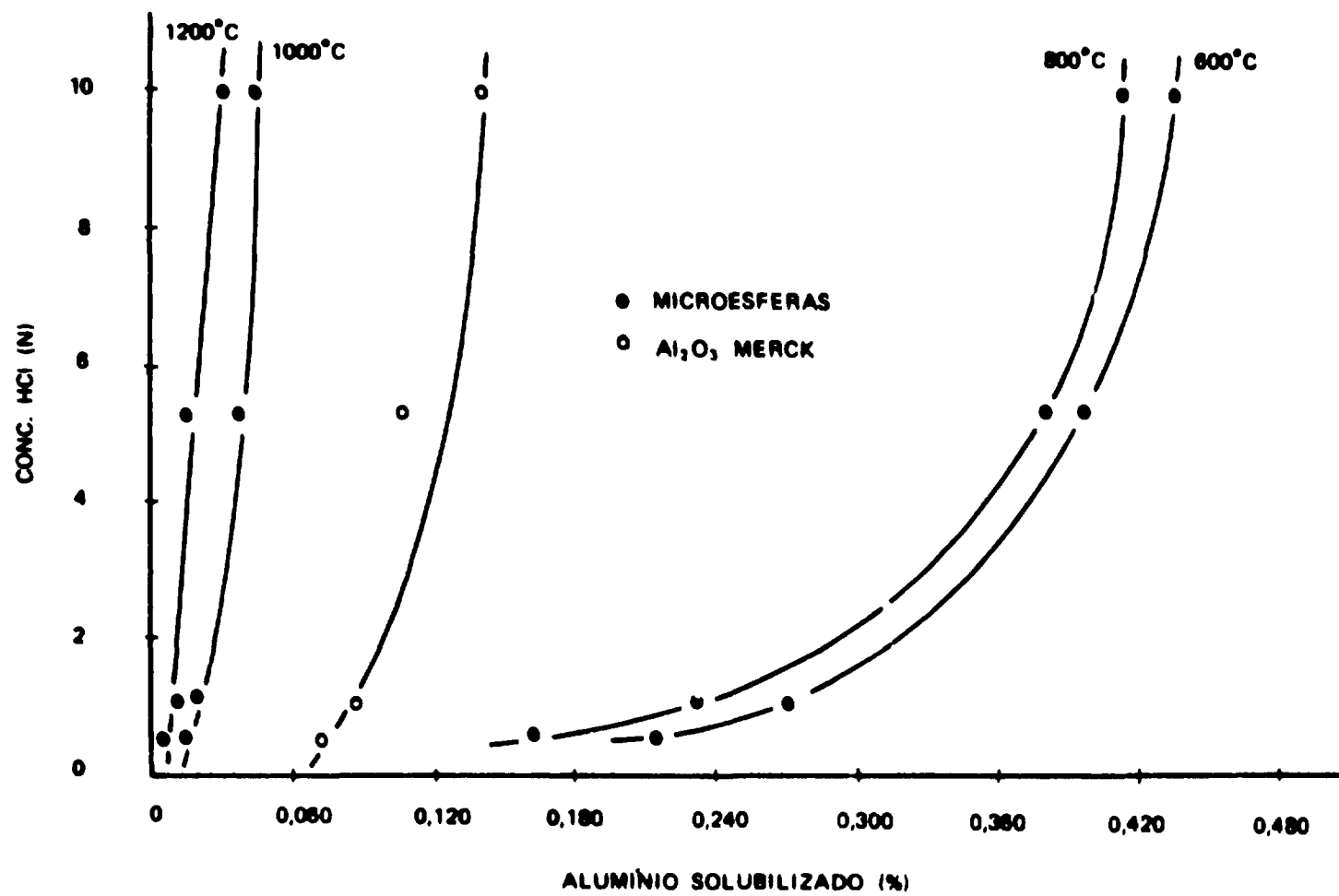


Figura 2 - Solubilidade em HCl de microsferas de alumina calcinadas. Comparação com alumina cromatográfica Merck (pó).

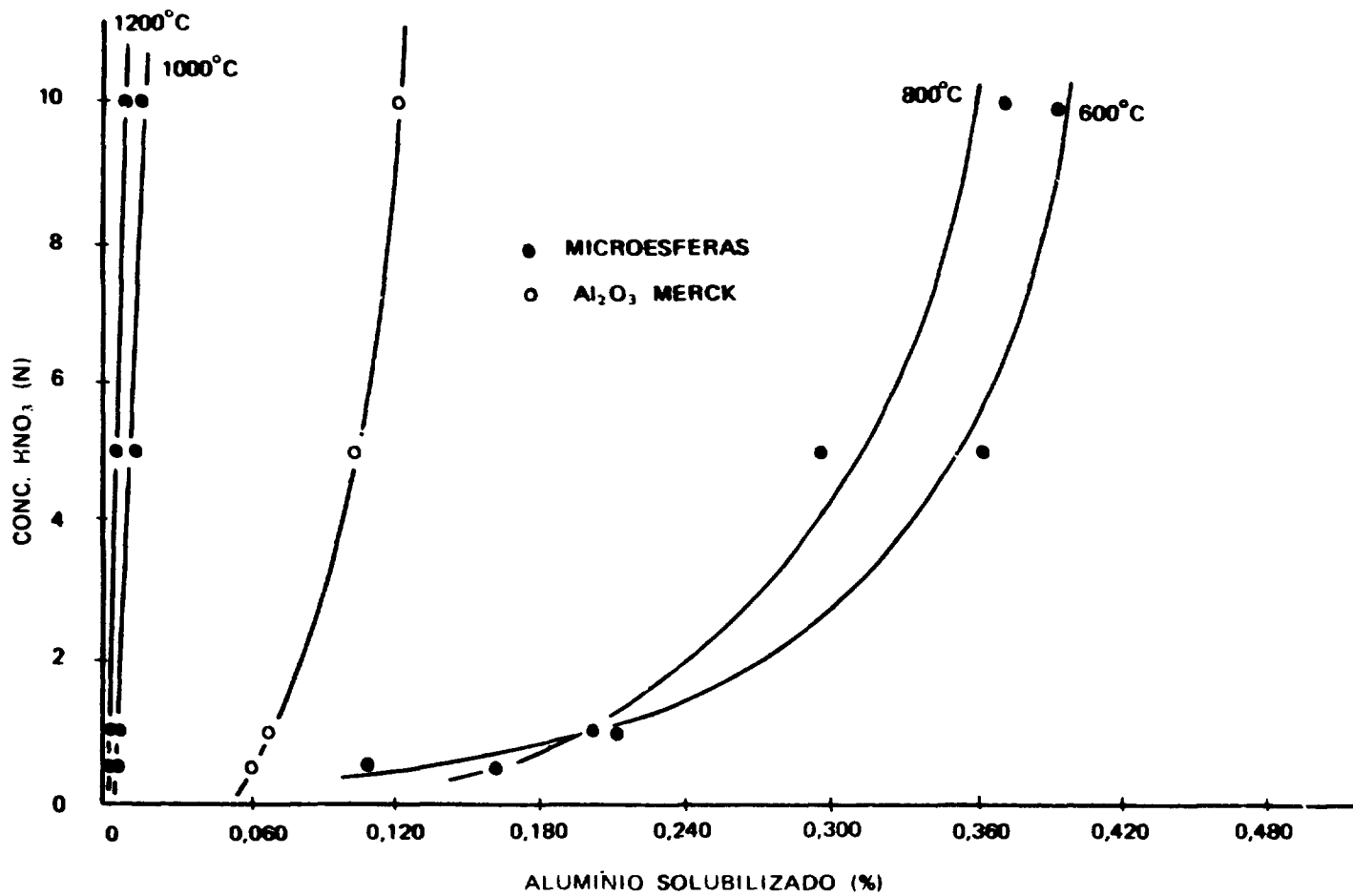


Figura 3 - Solubilidade em HNO₃ de microesferas de alumina calcinadas. Comparação com alumina cromatográfica Merck (pó).

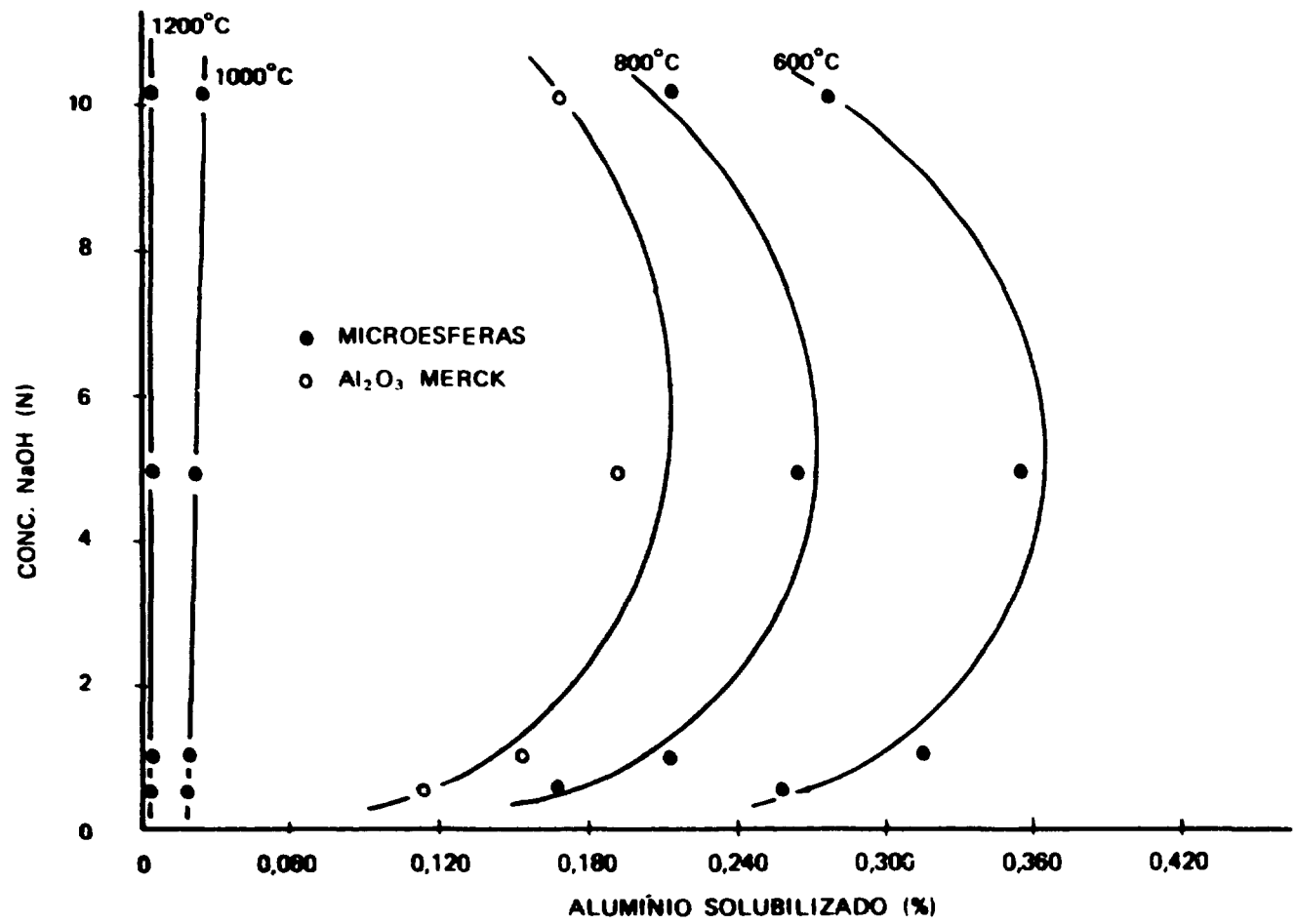


Figura 5 - Solubilidade em NaOH de microesferas de alumina calcinadas. Comparação com alumina cromatográfica Merck (pó).

O comportamento das microesferas de alumina em relação às suas solubilidades em HCl, HNO₃ e H₂SO₄, pode ser considerado normal, isto é, a resistência à solubilização diminui com o aumento de concentração do ácido e aumenta com a elevação da temperatura de calcinação.

Em hidróxido de sódio (Figura 5) a solubilidade das microesferas e da alumina MERCK apresentam resultados diferentes do esperado, pois em NaOH 10,0 N a solubilidade é menor do que em NaOH 5,0 N.

Um estudo da solubilidade do corundum (α -Al₂O₃)⁽⁴⁾ em NaOH de 0,5 a 10 N mostra que esta aumenta linearmente até 10 N.

4.6 – Ensaio de Retenção de Íons

Para caracterização das microesferas de alumina como material cromatográfico, fizeram-se retenções de cobre em meio amoniacal e a separação de tório-234 de soluções de nitrato de urânio em meio HF 0,3 M.

Determinou-se a capacidade de retenção total das microesferas nos testes com cobre e a eficiência de separação do radioisótopo tório-234, gerado em concentração traços em soluções de nitrato de urânio.

Determinações idênticas também foram feitas em alumina cromatográfica MERCK.

As determinações quantitativas foram feitas por titulação complexométrica com EDTA^(1,2) para o cobre e por espectrometria de raios gama para o tório-234.

As Tabelas VI e VII mostram os resultados destes ensaios.

Tabela VI

Capacidade de Retenção de Cobre em Microesferas Calcinadas. Comparação com Alumina para Cromatografia MERCK (pó). Coluna: 8mm Diâmetro Interno. Quantidade Material: 2,00 g. Concentração Influyente: 203 mg Cu²⁺/l, pH = 10,6. Fluxo: 1 a 2 ml/min.

Coluna de Microesferas	Massa de Cu ⁺⁺ Retido (mg Cu ⁺⁺ /2 g Al ₂ O ₃)	Capacidade de Retenção (meq Cu ⁺⁺ /g Al ₂ O ₃)
800°C (- 0,59 + 0,50 mm)	53,98	0,85
800°C (- 0,59 + 0,50 mm)	50,95	0,80
1000°C (- 0,59 + 0,50 mm)	4,60	0,07
1200°C (- 0,59 + 0,50 mm)	1,05	0,03
* Alumina MERCK (pó)	34,29	0,64

(*) Usada como recebida do fabricante.

Como era esperado, a capacidade de retenção de cobre diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Nota-se que a capacidade de retenção em alumina cromatográfica MERCK (pó) está mais próxima das microesferas calcinadas a 800°C.

Apesar de as dimensões de partículas nos adsorventes comerciais estarem na faixa de 44 a 70 μ ^(8,18) e de que em um óxido de alumínio, adequado para cromatografia, a distribuição granulométrica seria de 44 a 200 μ ⁽¹¹⁾, as microesferas de alumina calcinadas a 600 e 800°C, com granulometria de 500 a 590 μ , mostraram melhores resultados que a alumina para cromatografia MERCK.

Tabela VII

Eficiência da Separação de Tório-234 de Soluções de Nitrato de Urânio utilizando Microesferas de Alumina. Comparação com Alumina Cromatográfica MERCK (pó).

Coluna: 8mm Diâmetro interno. Quantidade Material: 1,00 g. Influyente: Solução de $UO_2(NO_3)_2$ (50ml) Concentração em $U_3O_8 = 100$ g/l, HF 0,3, pH = 1,5

Fluxo: 1,5 a 1,5 ml/min

Coluna de Microesferas (Temperatura de Calcinação)	- 0,71 + 0,59 mm		- 0,59 + 0,50 mm	
	Primeiros 10 ml	Últimos 10 ml	Primeiros 10 ml	Últimos 10 ml
Eficiência de Separação do Tório-234 (%)				
600°C	49,3	55,0	83,5	68,7
800°C	49,7	55,0	81,8	72,3
1000°C	55,7	50,3	76,3	65,8
1200°C	21,6	9,9	26,1	18,8
	Primeiros 10 ml	Últimos 10 ml	Primeiros 10 ml	Últimos 10 ml
Eficiência de Separação do Tório-234 (%)				
* Alumina MERCK (pó)	100	100	100	100

(* Usada como recebida do fabricante.

Também como era esperado observa-se que a retenção de tório-234 em microesferas de alumina decresce com o aumento da temperatura de calcinação, sendo que em 600, 800 e 1000°C esse decréscimo é relativamente pequeno.

Note-se que a granulometria tem grande influência nessa retenção. Microesferas com maior granulometria causam uma sensível diminuição na retenção. Pode-se tentar melhorar a retenção, utilizando-se microesferas de granulometria menor.

Em alumina MERCK a eficiência de separação foi 100%, não havendo variação na retenção do tório-234 à medida que o efluente passa através da coluna.

5 – CONCLUSÃO

O processo que se utilizou para obtenção das microesferas de alumina (Processo-H) mostrou ser versátil, de modo tal que microesferas com diferentes granulometrias podem ser obtidas com variação em alguns parâmetros operacionais. Isto vem solucionar o problema do empacotamento que ocorre quando se trabalha com alumina em pó. Além disso, pode-se obter microesferas de granulometria pré-estabelecida, de maneira a solucionar melhor o problema de retenção.

Os ensaios de solubilidade mostraram uma resistência relativamente grande aos ataques ácidos e alcalinos, assim como os ensaios de retenção mostraram boa eficiência, principalmente para o cobre.

Isto demonstra a possibilidade da utilização de microesferas de alumina como trocador inorgânico, principalmente devido à sua forma e às dimensões controladas, que facilitam as operações em colunas.

ABSTRACT

~~This paper outlines a technique for the experimental production of Al_2O_3 microspheres specially fitted to chromatographic columns operations. A colloidal solution prepared with aluminum nitrate, urea and hexamethylenetetraamine as gelation agent is sprayed as droplets directly into warmed oil (95°C). The solid spheres are washed, dried and calcined at temperatures of 600, 800, 1000 and 1200°C and then characterized through sphericity, size classification and crystalline phases identification, behavior against acid and hydroxides.~~

As an ion-exchanger the capacity of the alumina microspheres is assayed using Cu-II in ammoniacal solution and thorium-234 tracer in hydrofluoric acid media, they exhibit an excellent performance as chromatographic material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ABRÃO, A. *Chromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid: Preparation of carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Jun. 1970. (IEA-Pub-217).
2. BARAN, V. *Sol-gel processes for ceramic nuclear fuels*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1968.
3. BARAN, V.; CALETKA, R.; TYMPL, M.; URBÁNEK, V. Application of the sol-gel method for the preparation of some inorganic ion-exchangers in spherical form. *J. Radioanal. Chem.*, **24**:353-359, 1975.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas

4. BARNES, R. L.; LAUDISE, R. A.; SHIELDS, R. M. The solubility of corundum in basic hydrothermal solvents. *J. Phys. Chem.*, 67:835-39.
5. BRUGGHEN, F. W. *Sol-gel processes and reactor fuel cycles*. Gatlimburg, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, 1970. (CONF-700502).
6. FÖRTHMANN, R. *Die chemischen Grundlagen des Hydrolyseverfahrens zur Herstellung sphaerischer Kernbrennstoffteilchen*. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich G.m.b.H., Inst. Reaktorwerkstoffe, 1973. (JÜL-950-RW).
7. FÖRTHMANN, R.; NAOUMIDIS, A.; NICKEL, H.; BURCK, W. *Investigations on the preparation of UO₂ microspheres by internal gelation of a UO₂ Sol and from a Uranium (VI) solution*. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich G.m.b.H., Institut für Reaktorwerkstoffe, Apr. 1970. (JÜL-665-RW).
8. HEFTMANN, E. *Chromatography*. 2 ed. New York, Reinhold, 1967.
9. HERMANS, M. E. A. *Sol-gel processes for ceramic nuclear fuels*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1968.
10. KEPÁK, F.; CALETKA, R.; NOVÁ, I. Retention of ⁸⁵Sr and ¹⁴⁷Pm on insoluble hydroxides and phosphates prepared by the sol-gel procedure. *J. Radioanal. Chem.*, 25:247-254.
11. LEDERER, E. & LEDERER, M. *Chromatography*. 2 ed. Amsterdam, Elsevier, 1957.
12. MERCK, E. *Métodos complexométricos de valoración con tritriplex*. 3 ed.
13. MAEFE, P. & ZIMMER, E. Preparation of uranium kernels by an external gelation process. *Nucl. Technol.*, 42(2):163-171.
14. NICKEL, H. *Entwicklung von Beschichteten Brennstoffteilchen*. Jülich, Kernforschungsanlage Jülich G.m.b.H., Inst. für Reaktorwerkstoffe und Heisse Zellen, 1970. (JÜL-687-RW).
15. STANG JR., L. G.; RICHARDS, P.; HILLMAN, M.; BARANOSKY, J.; GREENE, M. W.; WEISS, A. J. *Manual of isotope production processes in use at Brookhaven National Laboratory*. Upton, N. Y., Aug. 1964. (BNL-864).
16. STANG, JR., L. G.; TUCNER, W. D.; DOERING, R. F.; WEISS, A. J.; GREENE, M. W.; BANKS, H. O. *Radioisotopes in scientific research*. New York, Pergamon, 1958. V.1, p.50-76.
17. ULLRICH, J.; TYMPL, M.; PEKÁREK, V.; VESELY, V. Preparation and sorption properties of zirconium phosphate spherical particles. *J. Radioanal. Chem.*, 24:361-8, 1975.
18. WALDI, D. *Chromatography*. 2 ed. Darmstadt, MERCK.
19. WEBER, G. W.; BEATTY, R. L.; TENNERY, V. J. Processing and composition control of weak-acid-resin-derived fuel microspheres. *Nucl. Technol.*, 35(2):217-226, 1977.
20. ZIFFERENO, M. *Sol-gel processes for ceramic nuclear fuels*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1968.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR
Telex – (011) 23602 - IPEN - BR