ENRIQUECIMENTO DE ^{10}B POR CROMATOGRAPHIA DE TROCA ANIONICA

FRANCISCO CARNEIRO JUNIOR

Físico

Orientador: Prof. Dr. REYNALDO LUIZ VICTORIA

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Agronomia, Área de Concentração: Energia
Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
maio - 1989

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCAP/USP

C289e Carneiro Junior, Francisco
Enriquecimento de ^{10}B por cromatografia de troca
aniônica. Piracicaba, 1989.
80p.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Boro - Técnica de enriquecimento 2. Cromatografia
3. Troca iônica I. Escola Superior de Agricultura Luiz
de Queiroz, Piracicaba

CDD 546.671

ENRIQUECIMENTO DE ^{10}B POR CROMATOGRAFIA DE TROCA ANIONICA

FRANCISCO CARNEIRO JR.

Aprovado em: 05/05/89

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Reynaldo Luiz Victória

ESALQ/USP

Prof. Dr. Virgilio Franco do Nascimento

ESALQ/USP

Prof. Dr. Carlos Ducatti

IBC/UNESP

Prof. Dr. Reynaldo Luiz Victória
Orientador

A minha família,
a minha esposa Ana,
e aos meus filhos Pedro e Marina
DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reynaldo Luiz Victoria, pela orientação, confiança e condições proporcionadas.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), na pessoa do seu diretor Frederico Maximiliano Wlendi, pelas condições oferecidas.

Ao Dr. Eichi Matsui, Dr. Paulo Cesar Ocheuze Trivelin e Dr. Jefferson Mortatti, pelo apoio e cooperação.

Aos técnico especializados José Aurélio Bonassi, Geraldo de Arruda Junior, Bento Moçambique de Moraes Neto e Miguel Luiz Baldessin, pela cooperação.

Ao engenheiro químico José Albertino Bendassolli, pela cooperação.

À profª Maria Guiomar C. Tomazello pelo apoio e estímulo.

À CNEN, CNPq e ao FAP da UNIMEP, pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que de uma forma direta ou indireta, auxiliaram neste trabalho.

INDICE

	· página
RESUMO.....	ix
SUMMARY.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	03
3. MATERIAL E METODOS.....	12
3.1. Material.....	12
3.1.1. Equipamentos	12
3.1.2. Vidrarias	18
3.1.3. Reagentes.....	18
3.1.4. Preparo dos reagentes.....	18
3.1.4.1. Soluções estoques.....	18
3.1.4.2. Soluções de trabalho.....	19
3.2. Método.....	19
3.2.1. Parte teórica.....	19
3.2.1.1. Fracionamento dos isótopos de ^{10}B e ^{11}B por cromatografia de troca aniônica.....	19
3.2.1.2. Fixação de íon borato.....	20
3.2.1.3. Determinação da capacidade de troca.....	21
3.2.1.4. Determinação do fator de fracionamento por análise frontal.....	24
3.2.1.5. Determinação da altura de placa teórica equivalente "HETP".....	27

3.2.1.6. Separação dos isótopos ^{10}B e ^{11}B em sistema de colunas em série.....	28
3.2.1.7. Análise isotópica de ^{10}B por espectrometria de massas.....	29
3.2.1.7.1. Introdução.....	29
3.2.1.7.2. Síntese do gás borato de metila.....	31
3.2.1.7.3. Método de determinação da concentração em átomos % de ^{10}B	33
3.2.2. Parte experimental.....	34
3.2.2.1. Determinação do fator de fracionamento por análise frontal.....	34
3.2.2.2. Determinação da capacidade de troca.....	36
3.2.2.3. Enriquecimento de ^{10}B	37
3.2.2.4. Determinação da "HETP".....	40
3.2.2.5. Análise isotópica.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1. Fator de fracionamento.....	41
4.2. Capacidade de troca.....	50
4.3. Enriquecimento de ^{10}B	51
4.4. Altura equivalente de placa teórica "HETP".....	55
4.5. Análise isotópica.....	55
5. CONCLUSÕES.....	61
6. BIBLIOGRAFIA.....	62
APENDICE 1.....	66
APENDICE 2.....	70
APENDICE 3.....	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	página
1 Sistema de coluna unitária.....	14
2 Sistema de colunas em série.....	15
3 Linha de alto vácuo para síntese de borato de metila.....	16
4 Diagrama geral em blocos, do espectrômetro de massas.....	30
5 Varredura de uma amostra de borato de metila enriquecida em ^{10}B	31
6 Curva de análise frontal Dowex 1X8, ácido bórico 0,1N e $X = 16,9$...	43
7 Curva de análise frontal Dowex 1X8, ácido bórico 0,2N e $X = 17,2$...	44
8 Curva de análise frontal Dowex 2X8, ácido bórico 0,1N e $X = 16,8$...	45
9 Curva de análise frontal Dowex 2X8, ácido bórico 0,2N e $X = 16,9$...	46
10 Curva de análise frontal Dowex 2X8, ácido bórico 0,5N e $X = 17,8$...	47
11 Variação do fator de fracionamento em função da concentração de ácido bórico.....	49
12 Resina Dowex 1X8, concentração de ácido bórico 0,1N e deslocamento 1876cm	52
13 Resina Dowex 1X8, concentração de ácido bórico 0,2N e deslocamento 898cm	52
14 Resina Dowex 1X8, concentração de ácido bórico 0,1N e deslocamento 446cm	53
15 Resina Dowex 1X8, concentração de ácido bórico 0,1N e + 0,87N glicerina e deslocamento 449cm.....	53

FIGURA

página

16	Resina Dowex 2X8, concentração de ácido bórico 0,1N e deslocamento 1330cm	54
17	Resina Dowex 2X8, concentração de ácido bórico 0,2N e deslocamento 1340cm	54
18	Log (R_n/R) contra L. Resina Dowex 1X8 e concentração de ácido bórico 0,1N.....	59
19	Log (R_n/R) contra L. Resina Dowex 1X8 e concentração de ácido bórico 0,2N.....	59
20	Log (R_n/R) contra L. Resina Dowex 2X8 e concentração de ácido bórico 0,2N.....	60
21	Log (R_n/R) contra L. Resina Dowex 2X8 e concentração de ácido bórico 0,1N.....	60
22	Estrutura molecular do borato de metila.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA	página
1	Características de resinas aniônicas..... 17
2	Espéctro de massas do borato de metila..... 33
3	Condições experimentais de bandas deslocadas..... 39
4	Fator de fracionamento ou constante de equilíbrio, para diferentes concentrações de ácido bórico..... 48
5	Capacidade de troca das resinas Dowex 1X8 e Dowex 2X8..... 50
6	"HETP" para algumas situações de equilíbrio..... 57
7	Resultados de amostras de ácido bórico com concentrações distintas em átomos % de ^{10}B 58
8	Possíveis espécies iônicas do gás borato de metila..... 77

ENRIQUECIMENTO DE ^{10}B POR CROMATOLOGRAFIA DE TROCA ANIONICA

Autor: FRANCISCO CARNEIRO JR.

Orientador: REYNALDO L. VICTORIA

RESUMO

A separação dos isótopos do boro foi efetuada através da reação de troca isotópica entre o ácido bórico em solução aquosa e os ânions boratos e poliboratos adsorvidos em resinas de troca aniônica do tipo amônio quaternário (Dowex 1 e 2), em colunas de vidro de 100 cm de comprimento por 1,4 cm de diâmetro.

Foram feitos estudos da variação do fator de fracionamento, medido por análise frontal, em função da concentração do ácido bórico em solução. Foram também conduzidos experimentos sobre o fracionamento de ^{10}B e ^{11}B utilizando-se da técnica cromatográfica de deslocamento por desenvolvimento.

As determinações da composição isotópica do boro se realizaram com um espectrômetro de massas "Atlas Varian" modelo CH4, utilizando-se do gás borato de metila, obtido por reação direta do ácido bórico da amostra correspondente com metanol, em linha de vácuo.

ENRICHMENT OF ^{10}B BY ANION EXCHANGE CHROMATOGRAPH

Author: FRANCISCO CARNEIRO JR.

Adviser: REYNALDO L. VICTORIA

SUMMARY

The separation of boron isotopes was carried out through isotopic exchange reaction between boric acid in solution and borate and poliborate anions adsorbed on an ammonium quaternary (Dowex 1 and 2) anion exchange resin packed in a glass column, 100 cm length and 1.4 cm in diameter.

Isotope fractionation factors were calculated through the analysis of break through curves as a function of boric acid concentration in solution. ^{10}B and ^{11}B fractionation factors for the column were also studied using chromatographic displacement techniques.

Boron isotopic concentration analysis were performed in an Atlas-Varian CH4 model mass-spectrometer. Methyl borate gas, obtained through direct reaction between boric acid and methanol in a vacuum line, was used for the analysis.

1. INTRODUÇÃO

O boro natural é uma mistura de dois isótopos estáveis de número de massa 10 e 11, com concentrações naturais de 19,78 e 80,22 átomos %, respectivamente, segundo HEATH (1977).

A separação do isótopo ^{10}B tem importância considerável no campo da energia nuclear, em razão deste apresentar alta seção eficaz de choque, atuando como moderador de neutrons térmicos e lentos em reações nucleares do tipo $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$.

O particular interesse na separação do isótopo leve ^{10}B , é devido ao fato que este, apresenta uma seção eficaz de choque de 3840 barns ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$), enquanto que para ^{11}B é de 0,005 barns. O valor desta para o boro natural é de 759 barns, segundo HEATH (1977).

Após a separação do elemento boro altamente enriquecido em seu isótopo leve, o ^{10}B é preparado na forma BF_3 (trifluoreto de boro) ou B_4C (carbeto de boro), os quais podem ser utilizados em barras de controle em reatores nucleares.

Vários métodos têm sido propostos para a separação isotópica do ^{10}B : separação eletromagnética, difusão térmica, destilação de trifluoreto e cromatografia de troca iônica. Embora a difusão térmica seja um método universal na separação isotópica de espécies gasosas de baixos números atômicos, a cromatografia de troca iônica tem sido atualmente a

mais utilizada em escala semi-industrial.

Além da utilização do isótopo ^{10}B na energia nuclear, é interessante também frisar, a importância do ^{10}B como traçador em pesquisas biológicas e em detectores de neutrons. Nestes detectores, os neutrons reagem muito facilmente com o núcleo de ^{10}B na forma de BF_3 gasoso, produzindo ^7Li e partícula alfa, capaz de sensibilizar o detector proporcional a gás. Pode-se também detectar os neutrons de maneira análoga, com um detector por cintilação, adicionando-se um composto enriquecido em ^{10}B a um cintilador alfa sensível. Os detectores de neutrons, podem ser largamente utilizados na neutroterapia e em pesquisas científicas.

O presente trabalho visa estudar os principais parâmetros que envolvem o enriquecimento de ^{10}B por cromatografia de troca aniônica.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.

Vários métodos tem sido propostos para a separação isotópica de diferentes elementos químicos: a destilação, difusão gasosa, centrifugação gasosa, eletrólise, separação eletromagnética, troca química, cromatografia de troca iônica, etc., e entre eles, alguns são utilizados em escala industrial.

O método cromatográfico de troca iônica em coluna de resina tem sido empregado, em escala semi-industrial, para as espécies de Li, B, C, N, O, Na, S, Ca, Fe, e U, em virtude de sua característica econômica, eficiência e simplicidade, frente a outros métodos utilizados industrialmente, que se caracterizam pelo alto custo de instalação e complexidade, segundo ROSSET *et alii* (1964b) e LONDON (1961). No caso do elemento boro, vários métodos de enriquecimento tem sido propostos.

MAKISHIMA *et alii* (1957) determinaram a estabilidade térmica e a viscosidade do vapor do borato de trimetila, verificando ser excelente para o enriquecimento isotópico por difusão térmica.

STEINBERG e HUNTER (1957) avaliaram a possibilidade de propagação de ésteres estáveis de ácido bórico, considerando as condições estéreo-químicas de hidrólise, através da reação de ácido bórico com alcóois, glicóis e fenóis primários, secundários e terciários.

LONDON (1961) descreve um resumo sobre a técnica de troca

isotópica por destilação, apresentando alguns fatores de fracionamento para reações químicas entre BF_3 e $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Tais fatores de fracionamento, variam com o composto empregado na faixa de 1,001 a 1,009, sendo reconhecidamente baixos.

PALKO *et alii* (1962), determinaram a constante de equilíbrio isotópica para a troca entre BF_3 e $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$ em sistema de destilação de multi-estágio. Os resultados encontrados, foram $1,029 \pm 0,003$; $1,033 \pm 0,002$ e $1,036 \pm 0,002$ para 22° , 4° e -8°C , respectivamente.

O fracionamento isotópico por cromatografia em coluna de resina de troca iônica foi pela primeira vez desenvolvida para o enriquecimento de ^{15}N , por SPEDDING *et alii* (1955), os quais, trabalhando na separação de terras raras, constataram a possibilidade de obter a separação isotópica de nitrogênio.

Estes autores, verificaram que a admissão de uma solução (S) de hidróxido de amônio em uma coluna de resina aniônica (R) na forma H^+ , originava uma banda adsorvida (a) de ions NH_4^+ , de acordo com a equação:

A eluição dos ions NH_4^+ adsorvidos (a), procedia-se de acordo com a reação abaixo, confinando uma banda de NH_4^+ entre dois limites bem definidos na coluna de resina.

SPEDDING *et alii* (1955) verificaram que a separação isotópica

do nitrogênio ocorria durante o deslocamento da banda até alcançar o equilíbrio isotópico, definido por:

Através da técnica cromatográfica de análise frontal, os autores verificaram que a concentração isotópica ($[]$) no equilíbrio, era constante, e que a constante de equilíbrio isotópica (K), fornecia o seguinte valor:

$$K = \frac{[^{15}\text{N}]_{\text{R}} [^{14}\text{N}]_{\text{S}}}{[^{14}\text{N}]_{\text{R}} [^{15}\text{N}]_{\text{S}}} = 1,0257 \quad (4)$$

, para a qual, a simbologia $[]_{\text{R}}$ e $[]_{\text{S}}$ expressam a concentração em átomos %, na fase resina e solução, respectivamente.

SPEDDING *et alii* (1955), constataram que, durante o deslocamento da banda de radical amônio a separação isotópica do nitrogênio se processava, enriquecendo a parte da frente da banda em ^{14}N e a parte de trás em ^{15}N . Estes autores estudaram a concentração isotópica da amônia em função da altura equivalente da placa teórica ("HETP"). Considerando a situação de equilíbrio, aplicaram o equacionamento matemático de placas teóricas às suas condições experimentais, os quais se expressaram por:

$$R_n = K^n R$$

, onde R e R_n , referem-se as razões isotópicas ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) em dois pontos da banda distanciada de um comprimento L ; K a constante de equilíbrio e n o número de placas teóricas, definido por:

$$n = \frac{L}{\text{"HETP"}}$$

Assim sendo, os autores chegaram a seguinte expressão:

$$\log \left(\frac{R_n}{R} \right) = \frac{L}{\text{"HETP"}} \log K \quad (5)$$

, na qual, o valor de "HETP" é determinado a partir do coeficiente angular da reta representativa da equação (5), desde que, tenha o conhecimento da constante de equilíbrio K .

Deve ser ressaltado que o valor de "HETP" é definido, segundo LONDON (1961), como uma unidade de comprimento em que as concentrações isotópicas da fase resina e solução se mostram uniformes nesta dimensão, mas não iguais. A cromatografia é uma técnica analítica para a separação de compostos, baseada na diferença de afinidade por uma fase móvel e uma fase estacionária. Na técnica cromatográfica de análise frontal, uma solução contendo uma mistura de íons de diferentes afinidades é passada em uma coluna trocadora em quantidade suficiente para exceder a capacidade da resina, na qual, o íon menos retido ou seja, o de menor afinidade, aparece primeiro no efluente, (vide apêndice 1, definições específicas).

TRIVELIN (1973) utilizou o método cromatográfico de troca

iônica no estudo de enriquecimento isotópico de ^{15}N em colunas de resinas catiônicas. A constante de equilíbrio para os isótopos ^{15}N e ^{14}N foi determinado através da reação de troca envolvendo hidróxido de amônio na fase solução e íons NH_4^+ adsorvidos em resinas catiônicas: Dowex 50W-X8 e X12, 100 - 200 "mesh". Desenvolveu também estudos para a produção de sulfato de amônio enriquecido na concentração de 5 átomos % em ^{15}N .

YONEDA *et alii* (1959), estudaram pela primeira vez a separação dos isótopos de boro usando o método cromatográfico de troca aniônica em reações de troca entre solução aquosa de ácido bórico e resina aniônica de base forte (Amberlite CG - 400 - I 100 - 200 "mesh"). O procedimento experimental e a metodologia de análise foi semelhante ao método desenvolvido por SPEDDING *et alii* (1955) na separação de isótopos de nitrogênio. Trabalhando com soluções de ácido bórico 0,03M e de ácido bórico 0,1M, contendo 8% em peso de glicerol, os autores obtiveram fatores fracionamento 1,010 e 1,016, respectivamente. Os resultados preliminares mostraram que o fator de fracionamento aumenta com o decréscimo da concentração da solução e que provavelmente a presença do glicerol foi responsável pela diferença no K obtido para 0,1M em ácido bórico. A constante de equilíbrio para a reação de troca

, foi calculada como sendo:

$$K = (^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{R}} / (^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{S}} \quad (7)$$

, onde R e S, expressam as fases resina e solução, respectivamente. As análises isotópicas dos isótopos de boro foram realizadas a partir de B_2O_3 fluoretados com CoF_3 para dar BF_3 . A razão dos isótopos foi medida por espectrometria de massas.

ROSSET *et al* (1964a) estudaram a separação dos isótopos de boro utilizando a reação de troca entre o ácido bórico em solução aquosa e resinas trocadoras de ânions tipo amônio quaternário (Dowex 1 e 2). A constante de equilíbrio medida por análise frontal decresce de 1,018 a 1,009 enquanto a concentração de ácido bórico cresce de 0,01M a 0,75M. Essa variação foi interpretada como sendo devida a penetração do ácido bórico nos grãos de resina, por equilíbrio de Donnan, e a formação consecutiva de ânions poliboratos fixados pela troca. Os ensaios experimentais foram realizados em colunas de 8 a 13 m de comprimento.

URGELL *et al* (1965) estudaram a separação dos isótopos de N e B por cromatografia de troca iônica, descrevendo as experiências para a determinação do fator de fracionamento pelo método do ponto de ruptura. No caso do boro, estudaram o comportamento de soluções de ácido bórico de diversas concentrações frente a resinas aniônicas fortemente básicas (Dowex 1X8 e Dowex 2X8, na forma OH^-). Utilizando soluções de H_3BO_3 de 0,1 a 0,5M o fator de fracionamento variou de 1,035 a 1,027, sendo da mesma ordem de grandeza dos fatores obtidos com complexos em solução de manitol (1,024) e glicerina (1,027).

Aplicando o método cromatográfico de troca iônica, estes autores conseguiram obter ^{10}B enriquecido a 60%, utilizando colunas de "plexiglass" de 19 mm de diâmetro interno e 1,5 m de comprimento. Mantendo um circuito de colunas ligadas em série, fixaram na primeira

coluna uma banda de ácido bórico contendo 0,85 moles deste composto. Neste sistema a banda foi deslocada de 25 m com solução de ácido acético 0,1N. Para a determinação da composição isotópica de boro por espectrometria de massas, utilizaram borato de metila obtido por reação direta do ácido bórico com metanol.

CONRARD *et alii* (1972) aplicaram a teoria de placas cromatográficas, no desenvolvimento por deslocamento, sobre trocadores iônicos de uma banda contendo uma mistura de duas espécies químicas íntimas. As considerações teóricas sobre a distribuição da concentração de uma espécie química ao longo de uma banda no estado de equilíbrio, podem ser analisadas pela expressão:

$$X = \frac{1}{1 + \frac{1 - X_0}{X_0} \exp(-2p\epsilon)} \quad (8)$$

, na qual, p é o número total de placas da banda, X é a média da fração molar em uma placa, X_0 a fração molar inicial e $\epsilon = \alpha - 1$, onde α é o fator de fracionamento. A parte experimental foi realizada com um ensaio da separação dos isótopos de boro; o fator de fracionamento obtido foi de 1,012 para a concentração de 0,1M em ácido bórico, sendo o número total de placas da banda igual a 29 e "HETP" igual a 1cm. Segundo os autores, a frente da banda proposta teoricamente mostrou-se de pleno acordo com os resultados experimentais.

CHRISTOPH *et alii* (1976) estimaram a constante de equilíbrio K para a reação de troca isotópica entre o ácido bórico em solução e íons

borato na fase resina, expressa por:

Os autores, verificaram uma dependência quantitativa do fator de fracionamento com a concentração de ácido bórico. Através das medidas dos coeficientes da reação de troca isotópica, determinaram a altura equivalente de uma placa teórica, e verificaram que o valor da "HETP" depende da taxa de migração da frente cromatográfica. A comparação, das curvas cromatográficas teóricas com as experimentais, mostrou-se, segundo os autores, excelente. Na parte prática foi montado um sistema em série de colunas de resina aniônica Wofatit L 150.

SAKUMA *et alii* (1980) enriqueceram ^{10}B a 91,00% partindo da concentração de 19,84% pelo simples processo de eluição de uma banda de ácido bórico 0,1M por 256 m com água destilada. Através da técnica cromatográfica de troca aniônica em colunas de resina aniônica de base fraca Diaion WA 21 80-100 "mesh", ligadas em série, com um fluxo de $20 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a 40°C , obtiveram o seguinte valor para a constante de equilíbrio: $K=1,0105 \pm 0,0005$. Verificaram que a constante de equilíbrio não depende da migração da frente cromatográfica.

ITOH *et alii* (1985) estudaram a influência da concentração da solução alimentadora de ácido bórico e da temperatura de operação na separação de isótopos de boro por cromatografia de troca aniônica em colunas de resina aniônica de base fraca Diaion WA 21, ligadas em série. O fator de fracionamento diminui com o aumento da temperatura e da concentração do ácido bórico. Encontraram valores que oscilam de 1,013 a

1,0073, enquanto que a temperatura de operação e a concentração do ácido bórico variaram respectivamente de 25°C (0,1M) a 76°C (1,6M).

MIERA *et alii* (1985) estudaram a separação dos isótopos de boro por cromatografia de troca aniônica visando a instalação de um projeto, em escala semi-industrial, utilizando resinas trocadoras de ânions tipo amônio quaternário (Dowex 1 e 2). O fator de fracionamento medido por análise frontal varia de acordo com a concentração do ácido bórico, decrescendo de 1,0296 (H_3BO_3 0,1N + HF 0,1N) à 1,0078 (H_3BO_3 0,5N).

As análises isotópicas foram realizadas por espectrometria de massas, analisando os picos de ^{10}B e ^{11}B , com erro de leitura de 0,5%, no borato de metila. Este composto foi obtido, reagindo diretamente as frações de ácido bórico coletadas na saída das colunas com metanol anidro. Para a purificação do borato de metila, utilizaram CaCl_2 (cloreto de cálcio) e LiCl (cloreto de lítio).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados foram:

Espectrômetro de massas (Atlas-Varian, modelo CH4), empregado para as determinações das concentrações de ^{10}B em átomos %.

Registrador gráfico linear (Equipamento Científico do Brasil modelo RB 101), empregado para o registro das intensidades dos picos relativos as espécies de ^{10}B e ^{11}B .

Balança analítica (Bosch), utilizada para a pesagem dos reagentes químicos.

Medidor de pH (Radiometer), empregado para monitorar as passagens de soluções nas colunas trocadoras.

Coletor de frações (Toyo Seisakusho Co; LTD - SF 160 K), utilizado para fracionar as amostras para análise.

Espectrofotômetro (Penkin-Elmer Coleman 295), empregado para a determinação da concentração das amostras de ácido bórico.

Armadilha (modelo 7728, "trap vacuum", separable), utilizada na linha de vácuo, com a finalidade de proteger a bomba mecânica, estando mergulhada em nitrogênio líquido, para reter principalmente o vapor d'água.

Agitador e aquecedor magnético (Fanem, modelo 258) utilizado

para o preparo de soluções.

Medidor de vácuo (Hastings Vacuum Gauge, modelo SV-1, série 2551), utilizado com a finalidade de indicar o vácuo no interior da linha e acusar os possíveis vazamentos.

Bomba mecânica de vácuo (Edwards Hocchvakuum GMBH, modelo Speedivac Ed 35), empregado para estabelecer vácuo na linha de vácuo e no balão de reação.

Resinas aniônicas (Dowex 1X8 e Dowex 2X8). Foram utilizadas resinas aniônicas de base forte do tipo poliestireno divinilbenzeno, cujas características estão apresentadas na Tabela 1.

Sistema de coluna unitária. O sistema consta de uma coluna de vidro com 110 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno, preenchidas até 90 cm de altura com resina aniônica, possuindo na sua extremidade superior um tubo cilíndrico móvel de PVC com 30 cm de altura, 1,3 cm de diâmetro externo e 1 mm de diâmetro interno envolvido em sua base, por um "O-ring" de vedação. Na extremidade inferior da coluna, encontra-se adaptada internamente uma placa porosa de vidro sinterizado, acoplada a um registro de vidro com duas saídas por meio de um tubo de latex. Este sistema está esquematizado na Figura 1.

Sistema de colunas em série. O sistema consta de seis colunas unitárias ligadas em série por meio de tubos de nylon com 1mm de diâmetro interno, como mostra a Figura 2. Nesta figura se encontra também esquematizado os galões de soluções localizados a 3 m acima da coluna.

Linha de vácuo construída em vidro pirex, utilizada para o preparo do gás borato de metila, esquematizada na Figura 3.

1 - Extremidade superior:

a) - tubo cilíndrico móvel de PVC

b) - orifício interno do tubo para passagem de solução

c) - "O-ring" para vedação

2 - Resina aniônica

3 - Extremidade inferior:

d) - placa de vidro sinterizado para permitir o fluxo das soluções e impedir o escoamento da resina

e) - tubo de junção de latex

f) - registro de 2 saídas

Figura 1 - Sistema de coluna unitária

1- Depósito de soluções

2- Registro da conexão entre o depósito e a coluna

3a- Registro da conexão para o esgoto ou Registro da conexão para H_2O deionizado em contra corrente

3b- Registro da conexão entre colunas

4- Coluna de resina

5- Pistão de pressão

6- Tubos de ligação

Figura 2 - Sistema de colunas em série

Figura 3 - Linha de vácuo para a síntese de borato de metila.

Tabela 1. Características de resinas aniônicas.

Resina	%DVB "Gross linkage"	diâmetro (μ)	Grupo funcional	Capacidade de troca	
				meq/g para resina seca	meq/ml para resina hidratada
DOWEX 1X8 100-200 "mesh"	X 8	74-149	$\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$	3,2	1,4
DOWEX 2X8 100-200 "mesh"	X 8	74-149	$\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \text{Cl}^-$	3,2	1,4

Fonte: Bio-Rad Laboratories, 1974

3.1.2. Vidrarias

As principais vidrarias utilizadas foram: balões volumétricos, buretas, provetas, pipetas, copos, frascos e recipientes de 4 litros.

3.1.3. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de qualidade P.A. marca Merck, Bacher ou Carlo Erba. Os reagentes empregados foram: ácido bórico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, metanol, pentóxido de fósforo, cloreto de lítio, azometina-H, ascarite e nitrato de prata.

3.1.4. Preparo dos reagentes

3.1.4.1. Soluções estoques

No preparo de soluções estoques, foi utilizada a seguinte sistemática:

a) Solução de ácido bórico, H_3BO_3 (1N).

Pesa-se exatamente 61,84 g de ácido bórico puro; (H_3BO_3 ; equivalente: 61,84) deixa-se dissolver em água e completa-se o volume total até 1 litro a 15°C.

b) Solução de ácido clorídrico HCl ; 2N (7,15%).

Adiciona-se água em 17 ml de ácido clorídrico, (HCl ;

equivalente 36,465), concentrado e completa-se o volume a 1000 ml a 15°C.

c) Solução de hidróxido de sódio NaOH ; 2N (7,4%).

Dissolve-se 80,02 g de hidróxido de sódio, (NaOH ; equivalente 40,01), P.A. em água (isenta de gás carbônico) e completa-se a 1000 ml a 15°C.

3.1.4.2. Soluções de trabalho

Nas soluções de trabalho foi utilizada as soluções estoques diluídas convenientemente, de acordo com a concentração pretendida.

3.2. Método

Com o objetivo de dar maior clareza ao trabalho, este item foi dividido em dois sub-itens: parte teórica e parte experimental.

3.2.1. Parte teórica

3.2.1.1 Fracionamento dos isótopos de ^{10}B e ^{11}B por cromatografia de troca iônica.

O fracionamento de isótopos de boro tem sido efetuada com resinas de troca aniônica do tipo amônio quaternário na forma OH^- , utilizando-se da reação de equilíbrio de troca aniônica entre o ácido bórico

em solução aquosa, e os íons boratos e poliboratos fixados na fase resina.

A reação do equilíbrio cinético de troca aniônica ainda não está definitivamente estabelecida, mas a maioria dos autores estão basicamente de acordo em considerar que o processo pode ser descrito pela reação de equilíbrio isotópico, esquematizada na expressão (10) de acordo com YONEDA *et alii* (1959), URGEL *et alii* (1965), CRISTOPH *et alii* (1976) e MIERA *et alii* (1985).

Nesta reação de equilíbrio isotópico assume-se que o íon borato é fixado na resina por forças eletrostáticas e os índices R e S indicam a fase resina e solução, respectivamente. Os autores supra citados denominam de K a constante de equilíbrio, sendo igual ao fator de fracionamento (α), as quais, são definidas pela expressão (11), adimensional:

$$K = \frac{|\text{}^{10}\text{B}|_R |\text{}^{11}\text{B}|_S}{|\text{}^{10}\text{B}|_S |\text{}^{11}\text{B}|_R} \quad (11)$$

Nesta expressão, o símbolo | | representa as concentrações totais dos dois isótopos na fase resina e solução, representadas pelas letras R e S, respectivamente.

3.2.1.2. Fixação de íon borato

Em uma coluna de resina amônio quaternário, inicialmente na forma Cl^- , esquematicamente representada na Figura (1), adiciona uma solução de NaOH de concentração conhecida até que a regeneração na forma OH^- se torne completa, ou seja, até que não se detecta nenhuma reação positiva do íon Cl^- das frações da solução efluente da base da coluna com nitrato de prata. Sendo o coeficiente de seletividade da resina Dowex 1x8 $E_{\text{OH}}^{\text{Cl}} = 25$ e da Dowex 2x8 $E_{\text{OH}}^{\text{Cl}} = 1,5$ torna-se necessário passar pela coluna várias vezes a quantidade teórica de NaOH para se conseguir um nível de regeneração aceitável. Comprova-se que quando a concentração do íon Cl^- da fração da solução for menor que 0,004 N, a resina está regenerada em mais de 99,5% de acordo com ROSSET *et alii* (1964a) e MIERA *et alii* (1985).

Depois da resina regenerar-se na forma OH^- , deixa-se fluir água deionizada pela coluna, para a lavagem e a eliminação do hidróxido de sódio do volume intersticial que ocupa cerca de 35% da coluna, até que a solução eluente alcance o pH 7. Subsequentemente introduz-se no topo da coluna uma solução de concentração conhecida de ácido bórico. O íon borato fixa-se na resina deslocando o íon OH^- , pois possui uma maior afinidade pela resina, fornecendo uma frente de banda nítida que progredirá pela coluna a medida que se introduz mais ácido. Com o fluxo da ordem de 1ml/min.cm^2 torna-se possível seguir visualmente o avanço da frente da banda fixada de ácido bórico na coluna, devido a diferença de coloração da resina.

3.2.1.3. Determinação da capacidade de troca

Em cada ensaio determina-se a capacidade de troca da coluna a respeito do ácido bórico, uma vez que, a capacidade da coluna varia com a concentração do ácido. Esta variação deve-se principalmente a penetração do íon borato e a formação consecutiva de íons poliboratos nos agrupamentos funcionais de troca da resina por equilíbrio de Donnan, segundo ROSSET *et alii* (1964a). Como exemplo, observa-se que, a fixação de um íon BO_2^- corresponde a um átomo de boro por agrupamento funcional, e a fixação de um íon $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ corresponde a dois átomos de boro por agrupamento funcional, assim como, a fixação de um íon B_3O_5^- a três átomos de boro por agrupamento, etc.

A teoria de equilíbrio de membrana de Donnan prevê uma distribuição desigual de um eletrólito difusível em duas fases aquosas separadas por uma membrana semi-permeável se uma das fases contém um eletrólito contendo uma espécie iônica que não difunde através da membrana. Embora no caso de troca iônica com resinas não haja membrana, a superfície de um grão de resina pode ser considerada como uma membrana e os pontos fixos de troca como íons não difusíveis.

Após a fixação da banda de H_3BO_3 de concentração conhecida na coluna, desloca-se o ácido bórico da coluna (o fixado e o do volume intersticial) com um ácido que possua uma constante de dissociação maior que o do ácido bórico ($K_d = 6,5 \times 10^{-15}$), como por exemplo, o ácido acético ($K_d = 1,76 \times 10^{-5}$) ou o ácido clorídrico ($K_d = 2,95 \times 10^{-8}$). Recolhe-se o efluente, até que não se encontre H_3BO_3 na fração do recolhido onde se determina o volume total e o conteúdo em ácido bórico. O íon borato fixado na fase resina poderá ser deslocado, por exemplo, pelo ácido clorídrico em

solução, como expressa a reação (12), segundo ROSSET *et al* (1964a).

Subsequentemente a este procedimento, calcula-se o volume intersticial da coluna, regenerando-a na forma OH^- com NaOH de concentração conhecida C^1 , lavando-a com água deionizada e recolhendo as frações do efluente, até que alcance o pH 7, onde se encontra todo o NaOH do volume intersticial. A seguir calcula o número de moles (N) do NaOH coletado.

O volume intersticial dado pela expressão (13), será expresso em ml.

$$V_{\text{int}} = \frac{N}{C^1} \quad (13)$$

A capacidade de troca da coluna em ácido bórico Q_B , expressa em meq, será a diferença entre a quantidade total de moles de H_3BO_3 na coluna Q_{tot} e o número de moles de H_3BO_3 do volume intersticial Q_{int} , expresso por:

$$Q_B = Q_{\text{tot}} - Q_{\text{int}} \quad (14)$$

O valor de Q_{int} será determinado por:

$$Q_{\text{int}} = V_{\text{int}} \times C_o \quad (15)$$

, na qual, o símbolo C_o refere-se a concentração do ácido bórico introduzido na coluna.

De posse do valor da massa total M_r , em gramas da resina da coluna, pode-se expressar a capacidade de troca do ácido bórico C_r por

grama de resina de acordo com a equação (16), dada em meq/g de resina seca:

$$Cr = \frac{Q_B}{M_T} \quad (16)$$

3.2.1.4. Determinação do fator de fracionamento por análise frontal

O fator de fracionamento para o caso do boro, difere pouco da unidade, variando com a concentração do ácido bórico em solução e a reação de equilíbrio considerada. De acordo com a literatura estes valores estão compreendidos entre 1,001 e 1,030. Segundo ROSSET *et alii* (1964a) a penetração do ácido bórico na resina por equilíbrio de Donnan é insuficiente para explicar esta variação e torna-se necessário admitir que a constante aparente de equilíbrio, que caracteriza a troca entre o ácido bórico e os diferentes íons condensados, é maior quando os íons boratos trocáveis estão menos condensados ou seja, quando os íons poliboratos fixados estão em menor número.

O procedimento utilizado para a determinação do fator de fracionamento por análise frontal é o descrito por SPEDDING *et alii* (1955) para os isótopos de nitrogênio. Nesse caso foi adaptado para o boro por ROSSET *et alii* (1964a) onde basicamente o fundamento é o descrito abaixo.

Para se determinar a constante de equilíbrio entre o ácido bórico e os íons boratos torna-se necessário fixar uma banda de ácido bórico na coluna e posteriormente desloca-se por eluição através do ácido clorídrico favorecendo a equação de equilíbrio cinético de troca isotópica.

Assim se procedendo, fixa-se o isótopo ^{10}B na trazeira da banda e consequentemente enriquece em ^{11}B a frente da banda. Considerando-se (m) a quantidade total de ácido bórico na zona enriquecida (expressa em meq), determina-se a fração atômica (X) de ^{10}B pela equação (17).

$$X = \frac{\text{número de átomos de } ^{10}\text{B}}{\text{número total de átomos de B}} \quad (17)$$

Admitindo-se a seguinte simbologia:

X_i = fração atômica de ^{10}B no ácido bórico natural

Y_i = fração atômica de ^{10}B na fase resina

Q_B = capacidade total da coluna

, tem-se que: $X < X_i$ e $Y_i > X_i$ uma vez que a resina enriquece em ^{10}B .

Em função do equilíbrio de massa e em termos de concentração de ^{11}B , ROSSET *et alii* (1964a) exprimem que, a quantidade total de ^{11}B na zona enriquecida é igual a quantidade de ^{11}B introduzida na coluna, menos a quantidade de ^{11}B fixado na resina, segundo a equação (18):

$$m(1 - X) = (Q_B + m) (1 - X_i) - Q_B (1 - Y_i) \quad (18)$$

Através da expressão (18) percebe-se que:

$$X_i - X = \frac{Q_B}{m} (Y_i - X_i) \quad (19)$$

ou que:

$$X_i = Y_i - \frac{m}{Q_B} (X_i - X) \quad (20)$$

Nestas expressões as grandezas determinadas experimentalmente são X_i , X , Q_B e m .

Expressando Y_i em função da constante de equilíbrio ou do fator de fracionamento e sendo por definição $\alpha = 1 + \epsilon$, tem-se que:

$$\epsilon = \alpha - 1 = \frac{1 - \frac{X}{X_i}}{\frac{Q_B}{m} (1 - X_i) - (X_i - X)} \quad (21)$$

Para a dedução da expressão (21), vide apêndice 2.

A precisão da medida do enriquecimento relativo (ϵ) e consequentemente o fator de fracionamento, depende sobretudo da diferença $X_i - X$. Torna-se necessário que X seja o mais diferente possível de X_i , pois para os pequenos deslocamentos na fase da resina, o fator de fracionamento total (E) será muito pequeno, além de que, a precisão das análises isotópicas é da mesma ordem de grandeza do enriquecimento obtido.

3.2.1.5. Determinação da altura da placa teórica equivalente ("HETP")

O processo de enriquecimento isotópico não depende somente do fator de fracionamento mas também de uma segunda variável importante, a altura da placa teórica equivalente ("HETP"). A "HETP" está relacionada com o equilíbrio cinético de troca iônica entre as duas fases de separação do sistema: a líquida e a fase da resina. As colunas cromatográficas podem ser comparadas com as colunas de destilação e portanto, os parâmetros pertinentes, são expressos em termos de "HETP" ou número de placas teóricas n , que em última análise, medem a eficiência de uma coluna de troca iônica.

A altura da placa teórica é definida segundo LONDON (1961) como uma unidade de comprimento, em que as diferentes concentrações isotópicas da fase resina e solução se mostram uniformes, mas não iguais.

Para a determinação da "HETP", SPEDDING *et alii* (1955) partiram da suposição de que no equilíbrio entre dois pontos considerados de uma banda enriquecida, a "HETP" seria constante. Sendo: R e R_n as razões isotópicas dos dois isótopos nos dois pontos considerados e K a constante de equilíbrio, n o nº de placas = $L/\text{"HETP"}$, L a distância entre os dois pontos, os autores obtiveram o seguinte equacionamento:

$$\log R_n = \left(\frac{\log K}{\text{"HETP"}} \right) L + \log R \quad (22)$$

Em um gráfico, cuja ordenada exprime-se por $\log (R_n/R)$ e a abcissa por L , a "HETP" é determinada pelo coeficiente angular da reta,

desde que K seja determinado pela expressão (21).

3.2.1.6. Separação dos isótopos ^{10}B e ^{11}B em sistema de colunas em série.

Quando se pretende a separação isotópica por meio de uma reação de troca entre uma solução e uma resina de troca iônica, a mais eficiente técnica cromatográfica é a de desenvolvimento por deslocamento. No caso de uma mistura isotópica de duas espécies B e C esta técnica consiste no deslocamento de uma banda da mistura fixada em uma coluna de íon trocável, inicialmente na forma A por uma solução de uma espécie D , chamada de desenvolvedor, sob as condições da seguinte ordem de afinidade $D > C > B > A$, assumindo que C tenha uma maior afinidade pela resina do que B .

A banda, a medida que é deslocada para a próxima coluna de resina na forma A ligada em série, conserva um comprimento constante durante o deslocamento e é enriquecida em B a frente e em C a trazeira. Se o fator de fracionamento é superior a unidade, depois de um deslocamento L da banda, pode-se ter, dependendo das condições de separação (valor da constante de troca, número de placas da banda, composição da mistura a ser separada) um estado de equilíbrio em que a frente de permutação entre B e C podem assumir desde uma forma de distribuição linear ($K \sim 1$) até a forma de distribuição bilogarítmica ($K \gg 1$). Segundo CONRARD *et alii* (1972) estes são evidentemente os dois limites de distribuição.

No caso do boro esta técnica consiste em fixar numa coluna de resina aniônica uma banda de ácido bórico de composição isotópica natural

e desloca-la com HCl em solução por várias colunas de resina sob a forma OH^- . Depois de deslocar a banda fixada de H_3BO_3 por várias vezes o seu comprimento, este pode apresentar um estado de equilíbrio em que a distribuição do isótopo ^{10}B ao longo da banda pode assumir uma forma de distribuição que não é, nem linear e nem bilogaritmica, estando portanto, compreendida entre os dois limites de distribuição.

3.2.1.7. Análise isotópica de ^{10}B por espectrometria de massas

3.2.1.7.1. Introdução

A análise isotópica realizada por espectrometria de massas, basicamente consiste em transformar o ácido bórico à borato de metila, cuja síntese é descrita com detalhes no item 3.2.1.7.2, e analisar depois o espectro de massas deste composto.

O esquema da Figura 4, ilustra as principais unidades do espectrômetro de massas, Atlas-Varian modelo CH4.

FIGURA 4 - Diagrama geral em blocos, do espectrômetro de massas: (DUCATTI *et alii* (1982)).

Genericamente, o espectrômetro de massas da Figura 4, consta de 4 unidades principais: o sistema de admissão, no qual se introduz a amostra a ser analisada na fase gasosa; a fonte de ionização na qual as moléculas transformam-se em íons por impactos de elétrons; o analisador pela qual os feixes de íons são separados e focalizados para o detector, de acordo com a razão massa/carga.

O valor desta razão, expressa-se por:

$$\frac{m}{e} = \frac{\text{unidade atômica (massa)}}{\text{carga elétrica elementar}} \cong \frac{A}{e} = \frac{\text{número de massa}}{\text{carga elétrica elementar}}$$

No detector, cada feixe de íons produz uma corrente elétrica cuja intensidade é proporcional à intensidade do próprio feixe. A intensidade dos impulsos elétricos registrados graficamente, corresponde a cada número de massa. Para efeito de simplicidade são denominados

picos. Para a sua determinação, multiplica-se a altura do mesmo (em milímetro) pela sensibilidade de detecção (em volt ou milivolt). Ao valor obtido desconta-se o valor do pico correspondente do "back-ground" do aparelho, segundo DUCATTI (1985). A Figura 5 ilustra a varredura de uma amostra de borato de metila registrada graficamente com as intensidades dos picos correspondentes as espécies de números de massas 102 a 105.

Figura 5. Varredura de uma amostra de borato de metila enriquecida em ^{10}B , na qual, observa-se a sensibilidade de detecção em 0,2 V e a imagem das espécies iônicas de número de massas 102, 103, 104 e 105.

3.2.1.7.2. Síntese do gás borato de metila

Das frações coletadas na saída das colunas de troca iônica, após sofrerem diluição para 0,1N em ácido bórico, toma-se 1ml e evapora-se sob vácuo, no balão de reação número 1 da linha de vácuo mostrada na Figura 3. Quando atinge o vácuo da ordem de 0,1mm de Hg em toda a linha, a torneira 1 é fechada e o resíduo, cerca de 6 mg de ácido

bórico totalmente seco, é conservado sob vácuo. A seguir introduz-se no balão de reação número 2, 10µl de metanol e imediatamente envolve-se o balão com uma armadilha de N₂ líquido, efetuando-se novamente vácuo na linha. Fecha-se a torneira 2 e abre-se a torneira 1 e a armadilha de N₂ é transferida para o balão 1. Após realizada a transferência do metanol do balão 2 para o balão 1, fecha-se novamente a torneira 1, retira-se a armadilha de N₂ líquido e introduz-se um banho a 60°C durante 1 hora, para favorecer a reação (23).

Este processo fornece como produto, uma mistura azeotrópica com borato de metila, metanol e vapor d'água, de acordo com SCHLESINGER *et alii* (1953).

Em seguida, introduz-se no balão 2 agentes dessecantes com a finalidade de separar o borato de metila da mistura azeotrópica. Estes agentes referem-se ao pentóxido de fósforo (0,25 g) para reter água, e o cloreto de lítio (0,25 g) para reter o excesso de metanol. Novamente abre-se para o vácuo a torneira 2. Quando o vácuo se estabiliza, fecha-se a torneira 2 e abre-se lentamente a torneira 1, permitindo que a mistura azeotrópica fique em contato direto com os agentes dessecantes por 1 hora. Desta forma será retido o excesso de metanol e vapor d'água da mistura, ficando o borato de metila purificado. Em continuação a sistemática de trabalho, se faz vácuo no balão 3, fecha-se a torneira 4 e abre-se a torneira 2, para permitir a lenta expansão do gás borato de metila para o balão 3. Assim se procedendo, o gás está pronto para a

análise no espectrômetro de massas.

3.2.1.7.3. Método de determinação da concentração em átomos% de ^{10}B

Quando se introduz borato de metila no espectrômetro de massas vários íons são formados. A Tabela 2 mostra os possíveis pares dos picos do espectro de massas deste composto.

Tabela 2: Espectro de massas do borato de metila

MASSA	IONS MEDIDOS		
103 e 104	$^{10}\text{B}(\text{OCH}_3)_3^+$	e	$^{11}\text{B}(\text{OCH}_3)_3^+$
72 e 73	$^{10}\text{B}(\text{OCH}_3)_2^+$	e	$^{11}\text{B}(\text{OCH}_3)_2^+$
41 e 42	$^{10}\text{B}(\text{OCH}_3)^+$	e	$^{11}\text{B}(\text{OCH}_3)^+$
10 e 11	$^{10}\text{B}^+$	e	$^{11}\text{B}^+$

Fonte: MIEIRA *et alii*, 1985.

O borato de metila é introduzido no espectrômetro de massas, Atlas-Varian modelo CH-4, na forma gasosa, no qual analisam os picos 103 e 104 levando em consideração a intensidade dos picos 102 e 105, devido a interferência de outros isótopos do H, C e O e também devido a quebra de alguma ligação C-H. A Figura 5 mostra o espectro das respectivas massas de uma amostra de borato de metila enriquecida em ^{10}B .

A determinação das concentrações de ^{10}B em átomos% é calculada pela equação (24).

$$A\% \text{ de } ^{10}\text{B} = \frac{I_{102} + I_{103} - \frac{I_{102}}{I_{103}} I_{104} + \frac{I_{105}}{I_{104}} I_{103}}{I_{102} + I_{103} + I_{104} + I_{105}} \quad (24)$$

Nesta expressão, I_{102} , I_{103} , I_{104} e I_{105} , significam as intensidades relativas dos picos correspondentes às espécies de número de massas 102, 103, 104 e 105, enquanto, $A\% \text{ } ^{10}\text{B}$, refere-se a concentração em átomos % de ^{10}B (Vide apêndice 3).

3.2.2. Parte experimental

3.2.2.1. Determinação do fator de fracionamento por análise frontal

Os fatores de fracionamento para as diferentes concentrações de ácido bórico em solução e para os dois tipos de resina (Dowex 1X8 e Dowex 2 X 8), foram determinados por análise frontal, utilizando-se do sistema de colunas em série, como esquematizado na Figura 2.

As cinco colunas ligadas em série foram preenchidas cada uma com 69 g de resina seca Dowex 1X8. A primeira coluna, como pode ser observado no esquema da Figura 2, ligada diretamente no galão de solução de NaOH com 100 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno, foi preenchida com 200 g de resina seca Dowex 1X8.

As colunas de resina inicialmente na forma Cl^- foram desempacotadas com água deionizada em contra corrente. Após o acamamento, foram regeneradas até a saturação na forma OH^- , ou seja, até que não se detectou reação positiva do íon Cl^- com solução de AgNO_3 a 1% na fração do efluente. Obteve-se a regeneração total após passar vários litros de uma solução NaOH 2N, com um fluxo da ordem de 1 ml/min.cm^2 . Tomou-se o cuidado de passar previamente a solução pela coluna de resina ligada diretamente ao depósito da solução de NaOH 2N, com a finalidade de reter o excesso de carbonato presente na solução.

Procedeu-se a lavagem do volume intersticial de todas as colunas com água deionizada, com fluxo em torno de 1 ml/min.cm^2 , até que a fração do efluente atingiu o pH 7, e efetuou-se em seguida, a ligação de três colunas em série. O próximo passo, consistiu em introduzir na primeira coluna uma solução de ácido bórico de concentração e volume conhecido, com fluxo em torno de 1 ml/min.cm^2 .

Quando a banda fixada de ácido bórico se aproximou da saída da terceira coluna, uma quarta coluna de resina na forma OH^- foi ligada em série e simultaneamente foi desconectada da primeira coluna e subsequentemente, a solução de ácido bórico, foi ligada diretamente na segunda coluna.

Após estas três colunas estarem ligadas em série, procedeu-se para que a frente da banda de ácido bórico percorresse as cinco colunas com uma velocidade em torno de 2 cm/h .

Quando a primeira fração contendo ácido bórico foi detectada na saída da quinta coluna, através de análise por espectrofotometria com azometina-H, segundo KRUG *et alii* (1981), analisaram-se o conteúdo das

amostras, fracionadas em 5 ml pelo coletor de frações acoplado na saída da quinta coluna, em átomos % de ^{10}B . Quando a concentração em átomos % de ^{10}B alcançou o valor natural, determinou-se o conteúdo em meq das respectivas amostras e os valores encontrados foram tabelados e lançados em gráficos.

Para a determinação dos fatores de fracionamento entre soluções de concentrações distintas de ácido bórico em resina Dowex 2X8, as 5 colunas do sistema em série esquematizada na Figura (2), foram preenchidas cada uma com 65,5 g de resina seca Dowex 2X8 e todo o procedimento experimental, foi semelhante ao descrito para o sistema de colunas de resina Dowex 1X8.

3.2.2.2. Determinação da capacidade de troca.

Para a determinação da capacidade de troca em H_3BO_3 , utilizou-se de uma coluna unitária, como pode ser observado no esquema da Figura (1). Esta coluna foi preenchida com 69 g de resina seca Dowex 1 X 8.

Após a regeneração total da coluna de resina na forma OH^- e lavado o volume intersticial com água deionizada, fixou-se na coluna com um fluxo de 1 ml/min.cm^2 , uma banda de ácido bórico de concentração conhecida. Em seguida, injetou-se diretamente no topo da coluna uma solução de HCL 0,05 N, com um fluxo de 1 ml/min.cm^2 , recolhendo o efluente, até que todo o ácido bórico fosse deslocado, onde se determinou o volume total e o conteúdo em H_3BO_3 .

Após a lavagem com água deionizada, regenerou-se novamente a coluna com NaOH 2N com fluxo de 1 ml/min.cm^2 .

Quando a coluna se encontrava totalmente regenerada, na forma OH^- , injetou-se diretamente água deionizada no topo da coluna, recolhendo o efluente até que a fração do recolhido alcance o pH 7, de onde se determinou o número de moles de NaOH coletado.

Como a capacidade de troca da coluna de resina varia em função da concentração da solução, o procedimento experimental descrito acima, foi repetido para várias concentrações de H_3BO_3 e os dados obtidos foram tabelados.

Para a determinação da capacidade de troca de soluções de concentrações distintas de H_3BO_3 em colunas de resina Dowex 2 X 8, uma coluna unitária foi preenchida com 65,5 g de resina seca Dowex 2 X 8 e todo o procedimento experimental, foi semelhante ao descrito para coluna de resina Dowex 1 X 8.

3.2.2.3. Enriquecimento de ^{10}B

Com a finalidade de obter o enriquecimento de ^{10}B , as 5 colunas do sistema de colunas em série foram preenchidas cada uma com 69 g de resina seca Dowex 1 X 8. Em seguida foram regeneradas até a saturação na forma OH^- com uma solução de NaOH 2N com um fluxo de 1 ml/min.cm^2 .

Após a lavagem das 5 colunas com água deionizada fixou-se na primeira coluna uma banda de ácido bórico de concentração conhecida. Em seguida, injetou-se na primeira coluna, uma solução de HCl 0,05 N com um fluxo da ordem de 1 ml/min.cm^2 , deslocando a banda fixada de ácido bórico para a segunda coluna na forma OH^- ligada em série.

A medida que a banda deslocada de H_3BO_3 se aproximava do fim da coluna, procedeu-se a ligação de uma terceira coluna na forma OH^- e desligou-se a primeira que se encontrava totalmente na forma Cl^- . As colunas que não estavam em uso eram novamente regeneradas na forma OH^- .

Desta forma, no sistema com duas colunas em série, deslocou-se a banda de ácido bórico continuamente por vários metros com velocidade da frente de permutação em torno de 2 cm/h, sendo então amostrada.

Para se proceder a amostragem da banda, acoplou-se um coletor de frações na saída da última coluna. Quando a frente da banda se aproximou da saída da coluna, as amostras foram fracionadas em 5 ml pelo coletor de frações até a saída total da banda de H_3BO_3 da coluna. Assim sendo determinou-se o conteúdo em meq e em átomos % de ^{10}B das respectivas amostras. A Tabela 3, ilustra as condições experimentais de algumas bandas de ácido bórico deslocadas.

Para se obter o enriquecimento de ^{10}B em colunas de resina Dowex 2 X 8, as 5 colunas do sistema de colunas em série foram cada uma preenchidas com 65,5 g de resina seca Dowex 2 X 8, e o procedimento experimental foi semelhante ao descrito para as colunas de resina Dowex 1 X 8.

Tabela 3 – Condições experimentais de bandas deslocadas

Resina	DOWEX 1 X 8	DOWEX 1 X 8	DOWEX 1 X 8	DOWEX 1 X 8	DOWEX 2 X 8	DOWEX 2 X 8
Concentração de ácido bórico (eq./l)	0.2	0.1	0.1	.1 + 0,87N glicerina	0.1	0.2
Deslocamento da banda (cm)	898	1876	446	449	1330	1340
Comprimento da banda (cm)	42.0	34.5	37.0	36.0	38.0	43.0
ácido bórico na banda (meq)	197.0	102.0	95.0	101.5	120.0	210.0
Velocidade de deslocamento cm/h	1.9	2.0	2.0	1.6	2.0	1.9

3.2.2.4. Determinação da "HETP"

Para a determinação da "HETP", utilizou-se dos perfis das bandas enriquecidas do item anterior, sendo os cálculos efetuados de acordo com o procedimento teórico descrito no item 3.2.1.5.

3.2.2.5. Análise isotópica.

Para a determinação da concentração em átomos % de ^{10}B , utilizou-se 1 ml da amostra, coletada diretamente com seringa de 1 ml na junção de latex da base da coluna, sendo que, o procedimento experimental de análise foi efetuado de acordo com o método descrito no item 3.2.1.7.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fator de fracionamento

As Figuras 6 a 10 ilustram os dados obtidos pelo método de análise frontal, da variação da composição isotópica contra a quantidade de boro recolhido no efluente; bem como o tipo de resina e as concentrações de ácido bórico utilizadas.

Os resultados obtidos para o fator de fracionamento, assim como, as demais condições experimentais, estão explicitas na Tabela 4, onde: $\bar{X}$ (fração atômica média ^{10}B da frente empobrecida) foi avaliada graficamente; Q_B (capacidade total em H_3BO_3 da coluna) foi medida em função da concentração; m (quantidade total de H_3BO_3 presente na frente empobrecida) foi avaliada graficamente e a constante de equilíbrio K calculada de acordo com o item 3.2.1.4., expressão (21).

A Figura 11 ilustra a variação do fator de fracionamento em função da concentração do ácido bórico em solução. Os resultados obtidos para a resina Dowex 2 X 8 e 1 X 8 são semelhantes, mantendo fixas as demais condições experimentais, apesar de haver maior facilidade de regeneração da resina Dowex 2 X 8. O volume de NaOH 2 N necessário para a regeneração total da coluna unitária foi de aproximadamente 1100 ml enquanto que para a coluna unitária da resina Dowex 1 X 8 foi 6 vezes maior.

O método de determinação do fator de fracionamento por análise frontal não apresenta boa precisão, pois além do desvio de m e $\bar{X}$,

este apresenta erro na medida da capacidade de troca da coluna Q_B , tornando o valor K obtido, um valor estimado para as condições experimentais.

Durante o cálculo do valor dos parâmetros experimentais e suas relações para a expressão (21), levou-se em consideração o desvio padrão de cada parâmetro, através da teoria dos erros segundo os conceitos de Furtado (1967).

Para o cálculo do desvio padrão de K , na expressão (21), consideram-se as seguintes equações:

$$A = 1 - \frac{X}{X_i} \quad \sigma_A = 1 - \frac{\sqrt{(\sigma X)^2}}{X_i}$$

$$B = \frac{Q_B}{m} (1 - X_i) \quad \sigma_B = (1 - X_i) \sqrt{(Q_B)^2 (m)^{-4} (\sigma m)^2 + (m)^{-2} (\sigma Q_B)^2}$$

$$C = (X_i - X) \quad \sigma_C = X_i - \sqrt{(\sigma X)^2}$$

$$D = B - C \quad \sigma_D = \sqrt{(\sigma_B)^2 + (\sigma_C)^2}$$

$$K - 1 = \frac{A}{D} \quad \sigma_{K-1} = \sqrt{(A)^2 (D)^{-4} (\sigma D)^2 + (D)^{-2} (\sigma A)^2}$$

Figura 6 - Curva de análise frontal Dowex 1 X 8, ácido bórico 0,1N e $X = 16,9$ (fração atômica média na frente empobrecida)

Figura 7 - Curva de análise frontal Dowex 1 X 8, ácido bórico 0,2N e $X = 17,2$ (fração atômica média na frente empobrecida)

Figura 8 - Curva de análise frontal Dowex 2 X 8, ácido bórico 0,1N e $X = 16,8$ (fração atômica na frente empobrecida)

Figura 9 - Curva de análise frontal Dowex 2 X 8, ácido bórico 0,2N e $X = 16,9$ (fração atômica média na frente empobrecida)

Figura 10 - Curva de análise frontal Dowex 2 X 8, ácido bórico 0,5N e $X=17,8$ (fração atômica média na frente empobrecida)

Tabela 4 – Fator de fracionamento ou constante de equilíbrio, obtido para as diferentes concentrações de ácido bórico

Concentração do H ₃ BO ₃ (eq./l)	Resina Dowex 1X8		Resina Dowex 2X8		
	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5
a)	168 ± 2	215 ± 2	136 ± 2	167 ± 2	262 ± 2
b)	16,9 ± 0,1	17,2 ± 0,1	16,8 ± 0,1	16,9 ± 0,1	17,8 ± 0,1
c)	2650 ± 26	3250 ± 32	2250 ± 22	2800 ± 28	3600 ± 36
d)	1,0115 ± 0,0004	1,0108 ± 0,0004	1,0114 ± 0,0004	1,0108 ± 0,0004	1,0091 ± 0,0005

a) $m \pm \sigma m^*$; quantidade de boro na frente empobrecida (meq.)

b) $x \pm \sigma x^*$; fração atômica média em átomos % ¹⁰B

c) $Q_B \pm \sigma Q_B^{**}$; capacidade total da coluna (meq.)

d) $K \pm \sigma K^{***}$; fator de fracionamento ou constante de equilíbrio.

* desvio obtido graficamente

** erro experimental avaliado em 1%

*** Furtado (1967)

Figura 11 - Variação do fator de fracionamento em função da concentração do ácido bórico

4.2. Capacidade de troca

A capacidade de troca das resinas varia com a concentração do ácido bórico em solução. A Tabela 5 ilustra os valores obtidos em meq H_3BO_3 por grama de resina seca em função das diferentes concentrações de ácido bórico em soluções.

Tabela 5. Capacidade de troca das resinas Dowex 1X8 e Dowex 2X8

Dowex 1X8		Dowex 2X8	
Concentração de H_3BO_3 (moles/l)	Capacidade de troca (meq/g)	Concentração de H_3BO_3 (moles/l)	Capacidade de troca (meq/g)
0,1	7,7	0,1	7,2
0,2	9,4	0,2	8,9
		0,5	11,8

4.3. Enriquecimento de ^{10}B

Na Tabela 3, explicitam-se as condições experimentais de algumas bandas de ácido bórico deslocadas.

As Figuras 12 a 17 ilustram os perfis das bandas de ácido bórico amostradas de acordo com as condições experimentais especificadas na Tabela 3.

Mesmo tomando todo o cuidado para impedir a formação de carbonatos na solução de hidróxido de sódio injetada nas colunas. Verificou-se, com o deslocamento contínuo da banda de ácido bórico, verificou-se a liberação de CO_2 na trazeira da banda de H_3BO_3 . Este cuidado, refere-se a passagem prévia da solução por um coluna de resina Dowex 1X8 e adaptando no galão de solução um tubo de respiro contendo ascarite para reter o CO_2 do ar atmosférico. Mesmo assim, nota-se um limite difuso no plano de separação, provocando uma diluição isotópica. Assim sendo, impede-se o prosseguimento, pois o efeito é acumulativo. Uma possível solução para o problema seria obtido com a aplicação de uma pressão maior no sistema por meio de uma bomba peristáltica, que impediria a liberação do gás, permitindo um infinito deslocamento da banda.

Figura 12 - Resina DOWEX 1 X 8 concentração de ácido bórico 0,1N e deslocamento 1876 cm.

Figura 13 - Resina DOWEX 1 X 8 concentração de ácido bórico 0,2N e deslocamento 898 cm

Figura 14 - Resina DOWEX 1 X 8, concentração de ácido bórico 0,1N e deslocamento 446 cm

Figura 15 - Resina DOWEX 1 X 8 concentração de ácido bórico 0,1N + 0,87N glicerina, deslocamento 449 cm

Figura 16 - Resina DOWEX 2 X 8 concentração do ácido bórico 0,1N e deslocamento 1330 cm

Figura 17 - Resina DOWEX 2 X 8 concentração do ácido bórico 0,2N e deslocamento 1340 cm

4.4. Altura equivalente de placa teórica "HETP"

Na Tabela 6 explicitam-se os dados obtidos de "HETP" calculados pela expressão (22), na região enriquecida, para algumas situações de equilíbrio.

Os valores encontrados para "HETP" mostram-se da mesma ordem do encontrado na literatura. As pequenas diferenças podem ser explicadas pela dificuldade em se conseguir uma boa distribuição das camadas de resina em colunas de pequeno diâmetro, inclinação da frente da banda e outras irregularidades do plano de separação entre os ânions adsorvidos.

Nas Figuras 18 a 21 explicitam-se $\text{Log}(R_N/R)$ versus L para as resinas Dowex 1 X 8 e 2 X 8, para as respectivas concentrações de ácido bórico.

4.5. Análise isotópica

As amostras de ácido bórico de concentração distintas em átomos % de ^{10}B foram preparadas e analisadas de acordo com o método descrito no item 3.2.1.7.

Os resultados obtidos com 3 repetições e 9 varreduras de duas amostras de ácido bórico, A 24 e A 32, cedidas pelo IEN-CNEN/RJ e analisadas pelo IPEN-CNEN/SP, com média final de 8 varreduras e 3 repetições, explicitam-se na Tabela 7. As amostras, A 24 e A 32, foram analisadas pelo IPEN-CNEN/SP com espectrômetro de massas sólido Atlas-Varian CH5 onde basicamente, deposita-se a amostra diretamente no

filamento termoiônico do aparelho e analisa os picos referentes a ^{10}B e ^{11}B .

Verifica-se pela Tabela 7 que o método de análise proposto apresenta um coeficiente de variação (Δ/X) da ordem de 1,63% para amostra A24 e 1,22% para a amostra A32. Sendo o desvio médio relativo entre os dois métodos de análise $\Delta_R \% = |X - X'| / X| \times 1000$ da ordem de 9,28‰ para a amostra A24 e 10,06‰ para a amostra A32. Resultados aceitáveis para o caso do boro, cuja análise isotópica é de reconhecida dificuldade. Entretanto, existe um inconveniente para análise de rotina. Os gás borato de metila sendo uma molécula polar, fica aderida nas unidades de análise do espectrômetro, fazendo com que o aparelho apresente um "back-ground" detectado em volt. Para minimizar este problema são necessárias várias horas de vácuo para que a sensibilidade de detecção seja determinada em milivolt, eliminando a possível interferência na próxima análise.

Para as amostras de rotina, adotou-se o desvio de $\pm 0,5\%$ em três análises da mesma amostra.

Tabela 6 - "HETP" para algumas situações de equilíbrio.

Resina DOWEX 1 X 8	
ácido bórico = 0,1N	K = 1,0115 ± 0,0004
átomos % do boro 10	Pontos de coleta (cm)
43.69	34.5
41.49	33.5
40.71	32.7
39	31.7
35.4	30
31.76	27
"HETP" = 0,27 ± 0,01 (cm)	

Resina DOWEX 1 X 8	
ácido bórico = 0,2N	K = 1,0108 ± 0,0004
átomos % do boro 10	Pontos de coleta (cm)
35.78	42
34.48	41.6
27.31	35.8
23.21	30.7
"HETP" = 0,28 ± 0,01 (cm)	

Resina DOWEX 2 X 8	
ácido bórico = 0,2N	K = 1,0108 ± 0,0004
átomos % do boro 10	Pontos de coleta (cm)
38	43
31.7	39
26.1	36.8
20	28.8
"HETP" = 0,24 ± 0,01 (cm)	

Resina DOWEX 2 X 8	
ácido bórico = 0,1N	K = 1,0114 ± 0,0004
átomos % do boro 10	Pontos de coleta (cm)
39.9	38
31.4	31.5
30.1	28.5
22.5	23.5
"HETP" = 0,30 ± 0,01 (cm)	

Tabela 7 - Resultados de amostras de ácido bórico com concentrações distintas em átomos % de ^{10}B

	A 32	A 24
	átomos % de ^{10}B	átomos % de ^{10}B
Resultado do	65,20	67,82
método proposto	65,07	68,90
	66,82	66,23
	$\bar{X} \pm \sigma^a = 65,7 \pm 0,8$	$\bar{X} \pm \sigma^a = 67,6 \pm 1,1$
Resultado do espectrômetro	65,09	68,28
sólido IPEN	$\sigma^a = 6 \times 10^{-4}$	$\sigma^a = 8 \times 10^{-4}$

a) refere-se ao desvio padrão $\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2 - n\bar{x}^2}{n}}$

Figura 18. Log (RN/R) contra L . Resina Dowex 1X8 concentração de ácido bórico 0,1N.

Figura 19. LOG (RN/R) contra L . Resina Dowex 1X8 concentração de ácido bórico 0,2N

Figura 20. $\text{LOG}(RN/R)$ contra l . Resina Dowex 2x8
concentração de ácido bórico 0,2N

Figura 21. $\text{LOG}(RN/R)$ contra l . Resina Dowex 2x8
concentração de ácido bórico 0,1N

5. CONCLUSÕES

Dos experimentos desenvolvidos pode-se concluir que:

a) É possível a separação dos isotopos ^{10}B e ^{11}B em colunas de troca aniônica, utilizando-se da reação de troca isotópica entre o ácido bórico em solução aquosa e os ions boratos e poliboratos adsorvidos em resina de troca aniônica, do tipo amônio quaternário.

b) O fator de fracionamento ou a constante de equilíbrio K independe do tipo de resina empregada e diminue com o aumento da concentração do ácido bórico.

c) O deslocamento contínuo de uma banda de H_3BO_3 com o objetivo de alto enriquecimento, necessita de um sistema que trabalhe sob uma pressão que impeça a liberação do CO_2 acumulado na trazeira da banda, e os espaços mortos ou seja, a ligação de uma coluna para outra deve ser a menor possível, para dificultar a diluição isotópica.

6. BIBLIOGRAFIA

BIO-RAD LABORATORIES. Chromatography Electrophoresis and Membrane Technology, Richmond, 1974. 94p.

CHRISTOPH, G.; HEY BEY, J.; SCHUTZE, H.; WEISE, G.; WETZEL, K. Theoretical and experimental investigations for enrichment of Boron-10 by ion-exchange chromatography. Isotopenpraxis, Berlin, 12 : 17-21, 1976.

CONRARD, P.; CAUDE, M.; ROSSET, R. Separation of close species by displacement development on ion exchangers. I. A theoretical equation of steady-state permutation front. Experimental verification in the case of the separation of boron isotopes. Separation Science, New York, 7 (5): 465 - 86, 1972.

DALL'OLIO, A. A composição isotópica das precipitações do Brasil: modelos isotérmicos e a influência da evapotranspiração na Bacia Amazônica. Piracicaba, 1976. 180p. (Mestrado ESALQ/USP).

DUCATTI, C. Análise teórica e experimental do enriquecimento isotópico de nitrogênio-15, no sistema monóxido de nitrogênio e ácido nítrico. São Carlos, 1985. 188p. (Doutorado - IFQSC/USP).

DUCATTI, C. & MATSUI, E. Fundamentos teóricos da separação isotópica em coluna de contracorrente. Piracicaba, CENA, 1988. 37p. (Boletim técnico 011).

DUCATTI, C.; MATSUI, E.; SALATI, E. Fundamentos teóricos dos fatores de correção, para a análise das variações relativas das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, por espectrometria de massa. Energ. Nucl. Agric., Piracicaba, 4(1): 41-58, 1982.

FURTADO, N. F. Sistema de unidades: Teoria dos erros. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1967.

ITOH, S.; AIDA, M.; OKAMOTO, M.; NOMURA, M.; FUJII, Y.; MAEDA, M. Boron isotopes separation by ion exchange chromatography using weakly basic anion exchange resin. Isotopenpraxis, Berlin, 21 (6) : 204 - 8, 1985.

HEATH, R.L. Table of isotopes. In: WEAST, R.C., ed., Handbook of Chemistry and Physics. 57ed. Cleveland, Chemical Rubber. 1977. p. B-271.

KRUG, F.J.; MORTATTI, J.; PESSENDA, L.C.R.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN, F., H. Flow injection spectrophotometric determination of boron in plant material with azomethine-H. Anal. Chem. Acta. Amsterdam, 125 : 29 - 35, 1981.

LONDON, H., ed. Isotope separation by chromatographic methods. In: - Separation of Isotopes. London, George Newnes, 1961. p.209-48.

MAKISHIMA, S.; YONEDA, Y.; TAJIMA, T. The viscosity and thermal stability of vapor of trimethyl borate. J. Phys. Chem., Baltimore, 61 : 1618 - 9, 1957.

MIERA, R., S. de ; COMAS, U.; LOPEZ, I., J. Separacion de los isotopos estables del boro por cromatografia de intercambio ionico. Junta de Energia Nuclear, Madrid, 580 : 1 - 45, 1985.

PALKO, A. A.; BEGUN, G. M.; LANDAU, L. Equilibrium constant for boron isotope exchange between BF_3 and $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$. J. Chem. Phys., London, 37 (3) : 552 - 5, 1962.

ROSSET, R.; FOULD, H.; CHEMLA, M.; LABROUSSE, H.; HURÉ, J.; TREMILLON, B. Séparation des isotopes du bore à l'aide de résines échangeuses d'anions. Bulletin de la Société Chimique de France, Paris, 3 : 607 - 16, 1964a.

ROSSET, R.; TREMILLON, B.; FOULD, H. La séparation des isotopes au moyen des résines échangeuses d'ions. Bull. d'Informations Scientifiques et Techniques du Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, 85 : 1 - 13, jul./out. 1964b.

- SAKUMA, Y.; AIDA, M.; OKAMOTO, M.; KAKIHANA, H. Boron isotopes separation by ion exchange chromatography using weakly basic anion exchange resin. Bull. Chem. Soc. Jpn., Tokyo, 53 (7): 1860 - 3, 1980.
- SCHLESINGER, H., I.; BROWN, H., C.; MAYFIELD, D., L.; GILBREATH, J., R. Procedures for the preparation of methyl borate. J. Am. Chem. Soc., Washington, 75: 213 - 5, 1953.
- SPEDDING, F., H.; POWELL, J., E.; SVEC, H., J. A laboratory method for separating nitrogen isotopes by ion exchange. J. Am. Chem. Soc., Washington, 77: 6125 - 32, 1955.
- STEINBERG, H & HUNTER, D., L. Preparation and rate of hydrolysis of boric acid esthers. Ind. Eng. Chem., Easton, 49 (2): 174 - 81, 1957.
- TRIVELIN, P.C.O. Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica. Piracicaba, 1973. 95p (Mestrado ESALQ/USP).
- URGEL, M., M.; IGLESIAS, J.; CASAS, J.; SAVIRON, J.; QUINTANILLA, M. La producción de isótopos estables en España. Proceedings of the third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, 12: 450 - 61, 1965.
- YONEDA, Y.; UCHIJIMA, T.; MAKISHIMA, S. Separation of boron isotopes by ions exchange. J. Phys. Chem., Baltimore, 63 (12): 2057 - 8, 1959.

APENDICE 1

DEFINIÇÕES ESPECÍFICAS

Torna-se oportuno especificar algumas definições citadas por LONDON (1961), DALL'OLIO (1976) e DUCATTI & MATSUI (1988), face a uma falta de padronização na terminologia encontrada na literatura.

a) Abundância ou concentração isotópica

Define-se como abundância da espécie isotópica i , ou simplesmente abundância isotópica i , a relação:

$$R_i = \frac{[A_i]}{\sum_j [A_j]} \quad (25)$$

Nesta razão, o símbolo $[A_i]$ pode indicar o número de átomos, número de moléculas, número de moles (neste caso, R_i identifica-se com a fração molar), da espécie isotópica i .

Para um simbolismo mais compacto, a fração molar ou a concentração isotópica, será identificada pela letra N . Para o caso de misturas isotópicas binárias, as duas frações molares serão respectivamente N e $(1 - N)$.

Assim sendo, para uma fase, no simbolismo compacto, define-se que:

$$R = \frac{N}{(1 - N)} \quad (26)$$

b) Fator de fracionamento

Dadas duas regiões, ou fases distintas de um sistema físico, define-se como fator de fracionamento α , da espécie isotópica i , nas regiões (ou fase) a , relativamente à região (ou fase) b , a relação:

$$\alpha_i(a,b) = \frac{R_{ai}}{R_{bi}}$$

Adotando o simbolismo compacto as frações molares de um isótopo i nas diferentes fases (a,b), será caracterizado respectivamente por $(N/1-N)_a$ e $(n/1-n)_b$.

Assim sendo, para a relação $\alpha_i(a,b)$ adota-se que:

$$\alpha_i(a,b) = \frac{\left(\frac{N}{1-N} \right)_{ai}}{\left(\frac{n}{1-n} \right)_{bi}} \quad (27)$$

c) Fator de separação isotópica total (E)

Define-se como fator de separação isotópica total E , a razão entre a concentração da mistura isotópica na base de uma coluna, sobre a concentração da mistura isotópica no topo da coluna, a uma determinada altura Z .

$$E = \frac{\left(\frac{N}{1-N} \right)_{base}}{\left(\frac{N_0}{1-N_0} \right)_{topo}} \quad (28)$$

d) Enriquecimento relativo (ϵ)

Define-se como enriquecimento relativo de uma espécie isotópica i , na região ou fase a , relativo à região ou fase b , a relação:

$$\epsilon_i(a,b) = \frac{R_{ai} - R_{bi}}{R_{bi}} = \alpha_i(a,b) - 1 \quad (29)$$

Ou simplesmente adota-se que:

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (30)$$

e) Altura equivalente de uma placa teórica ("HETP")

Define-se altura equivalente de uma placa teórica ("HETP") como a razão entre altura total Z e o número de placas teóricas da coluna, em unidade de comprimento.

$$HETP = \frac{Z}{n} \quad (31)$$

Admite-se para "HETP" a região hipotética na coluna, onde ocorre no mínimo um fator de fracionamento α .

APENDICE 2

DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO (21)

Considerando-se a seguinte simbologia:

m = quantidade total de ácido bórico na zona enriquecida

X_i = fração atômica de ^{10}B no ácido bórico natural

Y_i = fração atômica de ^{10}B na fase resina

Q_B = capacidade total da coluna

X = número de átomos ^{10}B / número total de átomos de B

Tem-se que: $X < X_i$ e $Y_i > X_i$, uma vez que a resina enriquece em ^{10}B .

Exprimindo-se em termos de ^{11}B , a quantidade total de ^{11}B na zona enriquecida é igual a quantidade de ^{11}B introduzida na coluna menos a quantidade de ^{11}B fixada na resina, segundo a expressão (32) de acordo com ROSSET *et al* (1964a).

$$m(1 - X) - m(1 - X_i) = Q_B(1 - X_i) - Q_B(1 - Y_i) \quad (32)$$

, de onde se deduz que:

$$(Y_i - X_i) = \frac{m}{Q_B} (X_i - X) \quad (33)$$

Explicitando Y_i , pode-se escrever:

$$Y_i = \frac{m}{Q_B} (X_i - X) + X_i \quad (34)$$

Sendo por definição

$$\alpha_i(a,b) = \frac{\left(\frac{N}{1-N}\right)_a}{\left(\frac{N}{1-N}\right)_b} \quad (35)$$

No caso do presente trabalho tem-se que:

$$\left(\frac{N}{1-N}\right)_a = \frac{Y_i}{1-Y_i} \quad (36)$$

$$\left(\frac{N}{1-N}\right)_b = \frac{X_i}{1-X_i} \quad (37)$$

Substituindo as expressões (36) e (37) na expressão (35),
obtem-se:

$$\alpha = \frac{\frac{Y_i}{1-Y_i}}{\frac{X_i}{1-X_i}} \quad (38)$$

Sendo por definição:

$$\alpha = \epsilon + 1 \quad (39)$$

Substituindo a expressão (39) na expressão (38), pode-se escrever:

$$\epsilon + 1 = \frac{\frac{Y_i}{1 - Y_i}}{\frac{X_i}{1 - X_i}} \quad (40)$$

Assim sendo, explicitando ϵ e reagrupando os termos, obtém-se:

$$\epsilon - \alpha - 1 = \frac{Y_i - X_i}{X_i(1 - Y_i)} \quad (41)$$

Substituindo (33) em (41), obtém-se:

$$\epsilon - \alpha - 1 = \frac{(X_i - X) \frac{m}{Q_B}}{X_i(1 - Y_i)} \quad (42)$$

Substituindo (34) em (42), obtém-se:

$$\epsilon - \alpha - 1 = \frac{(X_i - X) \frac{m}{Q_B}}{X_i - X_i \left[\frac{m}{Q_B} (X_i - X) + X_i \right]} \quad (43)$$

Reagrupando os termos, pode-se escrever a equação final adimensional, ou a equação de trabalho:

$$\epsilon - \alpha - 1 = \frac{1 - \frac{X}{X_i}}{\frac{Q_B}{m} (1 - X_i) - (X_i - X)}$$

APENDICE 3

IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES IÔNICAS DE NÚMERO DE MASSA 102 A 105 E DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO 24.

Quando o gás borato de metila, cuja estrutura molecular está representada na Figura 22, é introduzido no espectrômetro de massas, algumas moléculas da espécie iônica de número de massa 103 ($^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_3 \text{H}_9$), podem perder um próton em alguma ligação C-H, formando a espécie iônica de número de massa 102 ($^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_3 \text{H}_8$), como mostra a Tabela 8. Na Tabela 8, explicitam-se também as espécies iônicas de número de massa 105 a 108, formada por outros isótopos do H, C e O.

A varredura de uma amostra de borato de metila na região de massa 102 a 105, ilustra-se na Figura 5. Nota-se na Figura 5 as imagens dos picos correspondentes aos números de massa 102 a 105. Sendo que, as imagens dos picos das possíveis espécies iônicas de número de massa 106 a 108, são devidas as contribuições dos outros isótopos do H, C e O, os quais são desprezíveis. Para o cálculo da concentração de ^{10}B em átomos %, considera-se as intensidades relativas dos picos correspondentes as espécies iônicas de número de massa 102 a 105, como determina a expressão (24).

Figura 22 - Estrutura molecular do borato de metila.

Tabela 8 - Possíveis espécies iônicas do gás borato de metila

Espécies iônicas	Número de massa
$^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8^+$	102
$^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_9^+$	103
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_9^+$	104
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_9^+$	105
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_2 \text{ } ^{13}\text{C } \text{H}_9^+$	105
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ } ^2\text{H}^+$	105
$^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_9^+$	104
$^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_2 \text{ } ^{13}\text{C } \text{H}_9^+$	104

continua

(continuação da Tabela 8)

Espécies iônicas	Número de massa
$^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ } ^2\text{H}^+$	104
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8^+$	103
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{18}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_9^+$	106
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_2 \text{ } ^{13}\text{C } \text{H}_9^+$	106
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ } ^2\text{H}^+$	106
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{18}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ } ^2\text{H}^+$	107
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_2 \text{ } ^{13}\text{C } \text{H}_8 \text{ } ^2\text{H}^+$	107
$^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 \text{ } ^{18}\text{O } ^{12}\text{C}_2 \text{ } ^{13}\text{C } \text{H}_8 \text{ } ^2\text{H}^+$	108

Admitindo que a quebra de uma ligação C-H pode ocorrer em qualquer espécie iônica do gás borato de metila, e esta é proporcional a intensidade do pico, a espécie iônica de número de massa 103 ($^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_8^+$) pode ter sido originado da espécie iônica de número de massa 104 ($^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 \text{ } ^{12}\text{C}_3 \text{ H}_9^+$). Para o cálculo de átomos % de ^{10}B leva-se em

consideração as contribuições efetivas das espécies iônicas envolvidas no processo. Sendo que neste caso a intensidade relativa da quebra é dada por:

$$(I_{102}/I_{103}) I_{104}$$

Por outro lado, os isótopos do H, C e O presentes na espécie iônica de número de massa 104 ($^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_3 \text{H}_9^+$), podem dar origem as espécies iônicas de número de massa 105 ($^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_2 ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{H}_9^+$); ($^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_2 \text{H}_9^+$); ($^{11}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_3 \text{H}_8 ^{2}\text{H}^+$), as quais contribui efetivamente para a formação da intensidade do pico no espectro do gás borato de metila.

Supondo que os isótopos do H, C e O que estão presentes na espécie iônica de número de massa 103 ($^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_3 \text{H}_9^+$), podem dar origem as espécies iônicas de número de massa 104 ($^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_2 ^{17}\text{O } ^{12}\text{C}_3 \text{H}_9^+$); ($^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{C}_2 ^{13}\text{C } \text{H}_9^+$); ($^{10}\text{B } ^{16}\text{O}_3 ^{12}\text{O}_3 \text{H}_8 ^{2}\text{H}^+$). Para o cálculo de átomos % de ^{10}B , leva-se em consideração a contribuição relativa, que no caso é dado por: $(I_{105}/I_{104}) I_{103}$.

O cálculo de átomos % de ^{10}B expressa-se por: A% de ^{10}B = $(^{10}\text{B}/ ^{10}\text{B} + ^{11}\text{B}) \times 100$. Levando-se em consideração as quebras das ligações C-H do gás borato de metila e a contribuição dos isótopos pesados do H, C e O, a expressão torna-se:

$$\text{A\% de } ^{10}\text{B} = \frac{I_{102} + I_{103} - \frac{I_{102}}{I_{103}} I_{104} + \frac{I_{105}}{I_{104}} I_{103}}{I_{102} + I_{103} + I_{104} I_{105}} \quad (24)$$

, na qual I refere-se a intensidade relativa do pico correspondente

A molécula do gás borato de metila dentro do espectrômetro de massa sofre várias quebras em suas ligações como mostra a Tabela 2, além das quebras das ligações C-H. O cálculo de átomos % de ^{10}B , através da equação (24) apresenta desvio de $\pm 0,5\%$.