

SEPARAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE BORO EM COLUNAS DE RESINA DE TROCA ANIÔNICA. ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO DE ^{10}B *

Francisco Carneiro Jr, José Albertino Bendassoli, Jefferson Mortatti, Paulo C. O. Trivelin e Reynaldo L. Victória
Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) - Cx. P. 96 - 13416-000 - Piracicaba - SP

Recebido em 17/11/93, cópia revisada em 29/3/94

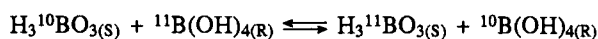
The separation of boron isotopes (^{10}B e ^{11}B) was carried out by isotopic exchange reaction between boric acid in solution and borate/poliborate anions adsorbed on an ammonium quaternary (Dowex 1X8 and 2X8) anion exchange resin packed in columns. Each resin column had 100cm length and 1.4cm in diameter. The columns were connected in series during displacement of boric bands. The enrichment line used pressure ranging from 2.5 to 3.0 Kgf.cm⁻². N₂ gas was used as an inert atmosphere in order to prevent CO₂ formation. Enrichments in ^{10}B of 43% were obtained using Dowex 1X8 resin, 0.1 eq.L⁻¹ H₃BO₃ solution and band displacement of 1,876cm. With Dowex 2X8 the enrichment was 40% with 1,330cm of band displacement and 0.1 eq.L⁻¹ H₃BO₃. The boron isotopes were analyzed, as methyl borate, by mass spectrometry.

Keywords: separation of boron isotopes; anion exchange resin column.

1. INTRODUÇÃO

O boro natural é constituído de dois isótopos estáveis de números de massa 10 e 11, que apresentam abundâncias de 19,78 e 80,22%, respectivamente. O isótopo menos abundante de boro (^{10}B) é de importância no campo da energia nuclear pelo fato de possuir seção de choque elevada (4017±32 barns para ^{10}B e 0,050 barns para ^{11}B), podendo atuar como absorvedor de nêutrons térmicos e lentos, em reações nucleares do tipo $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. O ^{10}B é utilizado na construção de detectores de neutrons térmicos, largamente empregados na neutronterapia e em pesquisas científicas. O ^{10}B é também utilizado como traçador isotópico em pesquisas na área agrônômica¹, uma vez que o boro é um nutriente essencial aos vegetais.

O fator de fracionamento isotópico para os isótopos de boro, em colunas de resinas de troca aniônica Amberlite CG-400-1, 100-200 "mesh", foi determinado². A separação dos isótopos de boro utilizando a reação de troca isotópica entre solução de ácido bórico e íons borato adsorvidos em resinas aniônicas (Dowex 1 e 2) foi testada³, sendo verificada a influência da concentração do ácido bórico e glicerol na constante de separação isotópica. A reação de troca isotópica pode ser representada³ por:



onde R e S representam a fase resina e solução, respectivamente.

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 iônica em colunas de resina aniônica de base fraca, Diaion WA21, foi objeto de estudos⁴. O coeficiente de separação foi inversamente proporcional à temperatura e concentração do ácido bórico, e as melhores condições para enriquecimento de ^{10}B foram obtidas a 40°C e concentração de 0,4 mol.L⁻¹.

Enriquecimento de ^{10}B por meio da eluição de bandas de ácido bórico com água destilada a 40°C, em colunas de resina aniônica de base fraca, Diaion WA21, 80-100 "mesh", de 1m

de comprimento e 21mm de diâmetro foi estudado⁵. Nas migrações de bandas de ácido bórico, a um fluxo médio de 20cm³.h⁻¹. cm⁻², as colunas foram conectadas em série. A migração por 256m, resultou para a última fração da banda (aproximadamente 13mg de H₃BO₃), no enriquecimento em ^{10}B de 91%. Para que esse enriquecimento fosse atingido foram necessários 420 dias de trabalho.

O método por cromatografia de troca iônica vem sendo usado, há mais de 15 anos, no enriquecimento do isótopo pesado de nitrogênio (^{15}N) no CENA-USP de Piracicaba, SP^{6,7,8}.

Assim posto, e visando dar continuidade ao desenvolvimento de tecnologia nacional de enriquecimento de isótopos estáveis de interesse a diferentes áreas da Ciência, foram desenvolvidos estudos de separação dos isótopos de boro por troca aniônica que objetivaram, numa primeira fase, avaliar o método de enriquecimento de ^{10}B com bandas de íons borato e poliborato adsorvidos à resina e ácido bórico em solução, eluídas com solução de ácido clorídrico. Foi também objetivo testar um sistema simples e eficiente no enriquecimento do isótopo ^{10}B , propondo alternativas de baixo custo e, conseqüentemente, a produção do isótopo a preços compatíveis ao internacional. Sendo o ^{10}B um elemento estratégico, e conseqüentemente de difícil importação, fica evidente como objetivo principal o desenvolvimento no país da tecnologia de enriquecimento do isótopo, que possa proporcionar futuramente a produção em escala semi-industrial.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

2.1.1. Resinas aniônicas

Foram utilizadas resinas aniônicas de base forte do tipo poliestireno divinilbenzeno, Dowex 1X8 e 2X8, 100-200 "mesh". As principais características das resinas são: teor de polimerização com divinilbenzeno (% DVB) 8%; grupo funcional: CH₂N⁺(CH₃)₃ para a Dowex 1X8 e CH₂N⁺(CH₃)₂(C₂H₄OH) para a Dowex 2X8; capacidade de troca aniônica na forma Cl⁻ de 3,2 meq g⁻¹ (resina seca) e 1,4 meq cm⁻³ (resina úmida, equilibrada em água); diâmetro das pérolas da resina (100-200

* O trabalho é parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor.

"mesh"): 74-149 μ m. Nos experimentos conduzidos cada coluna continha 69g de resina Dowex 1X8 ou 65,5g da resina Dowex 2X8 (massa de resina seca).

2.1.2. Sistema de colunas de resina

Nos experimentos foram utilizadas 6 colunas de vidro de 110cm de altura e 1,4cm de diâmetro interno, preenchidas com resina aniônica até a altura de 90cm (resina na forma Cl⁻, equilibrada em água). As colunas possuíam na parte superior um tubo cilíndrico móvel de PVC (pistão) com 30cm de altura, 1,3cm de diâmetro externo e 5mm de diâmetro interno, que continha na base um anel "o ring" para vedação, que tinha por função, pela simples movimentação vertical, regular o nível de solução acima da resina. A base de cada coluna possuía placa porosa de vidro, que retinha a resina no interior da coluna. Cada coluna possuía na extremidade inferior, acoplada externamente, uma torneira de vidro com núcleo de teflon, com três vias, para passagem de soluções efluentes.

A conexão das colunas em série foi feita com o auxílio de tubos de nylon de 1mm de diâmetro interno. Tubos plásticos de 3mm de diâmetro interno foram empregados nos demais condutos com soluções, que eram ligados às colunas. Os reservatórios das soluções e água desionizada localizaram-se 3m acima do nível superior de colunas. Para evitar a formação excessiva de CO₂ no processo de enriquecimento, foi adaptado um sistema que permitiu trabalhar com pressão da ordem de 2,5 a 3,0 Kgf. cm⁻² na linha, utilizando um cilindro com nitrogênio a alta pressão e um reservatório de ácido clorídrico (Figura 1). Como a eliminação de CO₂ do sistema é de extrema importância, fizeram-se necessárias algumas adaptações e procedimentos especiais: a) um tubo de respiro contendo Ascarite no galão de NaOH; b) passagem prévia da solução de NaOH por uma coluna de resina Dowex 2X8; c)

utilização de água deionizada de alta pureza (resistividade da ordem de 10M Ω cm⁻¹, e pH 7), obtida em sistema de resina com 5 colunas em série.

2.2. Métodos

2.2.1. Enriquecimento de ¹⁰B

No início dos experimentos as resinas foram regeneradas à forma OH⁻ com solução de hidróxido de sódio 2eq.L⁻¹, a uma taxa de fluxo de 1cm³.min⁻¹.cm⁻². Na seqüência, após lavagem das camadas de resina de cada coluna com água deionizada, foi fixada numa delas, uma banda de solução de ácido bórico, de volume e concentração conhecidos. A banda assim montada passou a ser eluída com solução de HCl 0,05eq. L⁻¹, à taxa de fluxo da ordem de 1cm³.min⁻¹.cm⁻², tendo uma segunda coluna conectada em série. No deslocamento da banda a mesma ficava confinada entre dois limites bem definidos, dados pelas constantes de equilíbrio das reações de troca iônica na parte frontal, entre o BO₃³⁻ em solução e ânions hidroxila adsorvidos, e na parte traseira da banda, devido à reação entre o Cl⁻ em solução e ânions borato adsorvidos^{9,10,3}.

Com o deslocamento da banda, o ácido bórico efluente da primeira coluna foi admitido no topo da segunda. As duas colunas permaneciam ligadas em série até quando toda a banda passava a estar contida na segunda, com sua parte frontal próxima do final dela. Nesse ponto conectava-se em série uma terceira coluna, também na forma OH⁻, que receberia a solução efluente da segunda, desconectando-se a primeira coluna, que se apresentava na forma Cl⁻. As colunas 2 e 3 permaneciam ligadas em série, enquanto a banda de ácido bórico por elas se deslocava, repetindo-se a situação de início, até que uma quarta coluna fosse requerida, e assim sucessivamente. Dessa forma, a banda de ácido bórico pode ser continuamente deslocada.

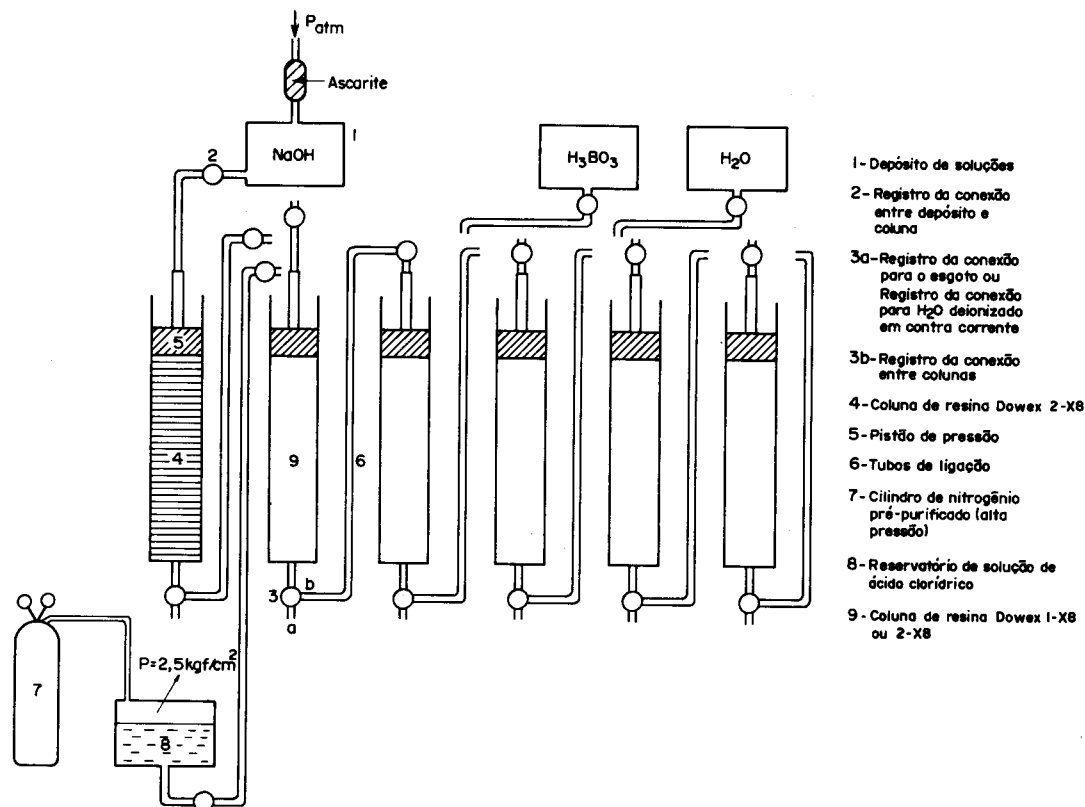


Figura 1. Sistema de colunas para enriquecimento de ¹⁰B

2.2.2. Preparo de amostras e análise de ^{10}B por espectrometria de massa.

Nos experimentos conduzidos, após o deslocamento da banda por um percurso pré-estabelecido, procedia-se a coleta do ácido bórico efluente da última coluna, em frações de 5 cm^3 . Nas frações foram feitas determinações da concentração de boro por colorimetria e de ^{10}B (átomo %) por espectrometria de massas. O preparo das amostras para análise isotópica por espectrometria de massas consistiu na transformação do ácido bórico a borato de metila sob vácuo¹¹. Foi empregado para análise isotópica espectrômetro de massa Varian-Mat, modelo CH4.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados dois experimentos para cada resina (Dowex 1X8 e Dowex 2X8), e com as concentrações de solução de ácido bórico de 0,1 e 0,2 eq.L⁻¹. Esses experimentos objetivaram avaliar a influência das concentrações da solução de H_3BO_3 da banda de borato, no enriquecimento de ^{10}B .

Na determinação do fator de fracionamento (α), por análise frontal³, faz-se uso da equação (1). A tabela 2 resume as condições experimentais e os resultados objetivos para α , em diferentes concentrações de ácido bórico e tipo de resina aniônica (Dowex 1X8 e Dowex 2X8).

$$\alpha = 1 + \frac{(1 - X/X_i)}{[(Q_B/m)(1 - X_i)] - (X_i - X)} \quad (1)$$

X: Fração atômica média ^{10}B da frente empobrecida em átomos % ^{10}B (determinação gráfica, teorema do valor médio).

Tabela 1. Experimentos de enriquecimento de ^{10}B com as resinas Dowex 1X8 e 2X8.

Condições experimentais	Dowex 1X8		Dowex 2X8	
	Exp.nº1	Exp.nº2	Exp.nº3	Exp.nº4
Concentração de ácido bórico (eq.L ⁻¹)	0,1	0,2	0,1	0,2
Deslocamento da banda (cm)	1.876	898	1.330	1.340
Comprimento da banda (cm)	34,5	42,0	38,0	43,0
Quantidade de ácido bórico na banda (meq)	102,0	197,0	120,0	210,0
Velocidade de deslocamento (cm.h ⁻¹)	2,0	1,9	2,0	1,9

Tabela 2. Fator de fracionamento (constante de equilíbrio) para diferentes concentrações de ácido bórico.

Conc. do H_3BO_3 (eq.L ⁻¹)	Resina Dowex 1X8.		Resina Dowex 2X8.		
	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5
m*	168±2	215±2	136±2	167±2	262±2
X*	16,9±0,1	17,2±0,1	16,9±0,1	16,9±0,1	17,8±0,1
Q _B **	2650±26	3250±32	2250±22	2800±28	3600±36
α***	1,0115±4.10 ⁻⁴	1,0108±4.10 ⁻⁴	1,0114±4.10 ⁻⁴	1,0108±4.10 ⁻⁴	1,0091±5.10 ⁻⁴

* desvio obtido graficamente

** erro experimental avaliado em 1%

*** FURTADO (1967)¹²

X_i: Fração atômica de ^{10}B no ácido bórico natural em átomos % ^{10}B (determinação por espectrometria de massa).

Q_B: Capacidade total (meq) em H_3BO_3 da coluna (eluição e determinação colorimétrica).

m: Quantidade total (meq) de H_3BO_3 presente na frente empobrecida (determinação colorimétrica do volume empobrecido).

Os resultados dos experimentos com resinas Dowex 1X8 e 2X8, e ácido bórico na concentração de 0,1eq.L⁻¹ (Figuras 2 e 4), colocaram em evidência que em ambos os casos, havia sido atingido um estado muito próximo ao de equilíbrio isotópico ("stead state"), definido como a condição dinâmica quando nenhuma troca isotópica ocorre. Esse estado é caracterizado pelo ajuste linear dos resultados de abundância de boro-10 na banda, causado pelo desaparecimento da região com abundância natural nos isótopos de boro (patamar), que pudesse dar continuidade ao processo de enriquecimento de ^{10}B , à semelhança do que se verificou na separação dos isótopos de nitrogênio por troca catiônica^{13,7}. Nesses experimentos os valores mais elevados de enriquecimento de ^{10}B foram de 43 e 40 átomo %, após deslocamento da banda por 1.876 e 1.330 cm, respectivamente, em colunas contendo as resinas Dowex 1X8 e 2X8. A continuidade do processo de separação, visando obter maior enriquecimento no isótopo ^{10}B seria possível, com a reposição de ácido bórico de concentração natural no isótopo, na posição da banda de mesma abundância isotópica, retirando-se dela a porção empobrecida no isótopo.

As figuras 3 e 5 referem-se aos experimentos com as resinas Dowex 1X8 e 2X8 e concentração do ácido bórico de 0,2eq.L⁻¹, e revelam resultados de enriquecimento pouco inferiores aos das Figuras 2 e 4, para a última fração recolhida da banda. Entretanto, em termos de massa acumulada de ^{10}B na parte traseira da banda, considerados os valores acima da abundância natural, os experimentos com H_3BO_3 0,2eq.L⁻¹ mostram valores 35% superiores aos com H_3BO_3 0,1eq.L⁻¹. Nesse aspecto, observou-se um acúmulo médio de aproximadamente 4,5 $\mu\text{eq } ^{10}\text{B}$ excesso.cm⁻¹ de deslocamento da banda, e 6,1 $\mu\text{eq } ^{10}\text{B}$ excesso. cm⁻¹ de deslocamento da banda, para as concentrações de 0,1 e 0,2 eq.L⁻¹ de H_3BO_3 , respectivamente. Entretanto, com o objetivo de obter enriquecimento de 90 átomo % em ^{10}B , e supondo que o acúmulo médio em excesso desse isótopo se mantenha constante, pode-se estimar, para tanto, um tempo de 350 dias de trabalho. Nessas condições poderá ser obtido cerca de 400mg de H_3BO_3 (Dowex 2X8, H_3BO_3 0,1 eq.L⁻¹) e 600mg de H_3BO_3 (Dowex 2X8, H_3BO_3 0,2 eq.L⁻¹) enriquecido a 90 átomo% em ^{10}B , nos 2cm finais da banda, quantidade que será restabelecida a cada 30 dias de trabalho. O valor referente ao H_3BO_3 0,1eq.L⁻¹ é 30 vezes superior ao obtido com a mesma concentração de ácido bórico, tendo como eluente água a 40°C⁵.

Os trabalhos desenvolvidos com a resina Dowex 2X8 mostraram-se facilitados, pelo fato da mesma, ser mais facilmente regenerada à forma OH⁻ (regeneração com NaOH), comparado com a Dowex 1X8. O consumo do reagente (meq NaOH.g⁻¹ de

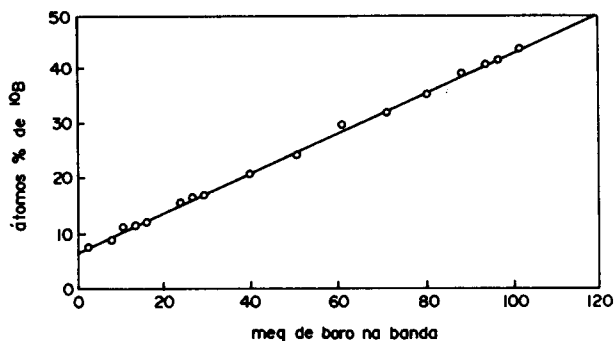


Figura 2. Perfil isotópico (^{10}B) de uma banda de H_3BO_3 0,1N; após deslocamento de 1876 cm, utilizando resina Dowex 1X8.

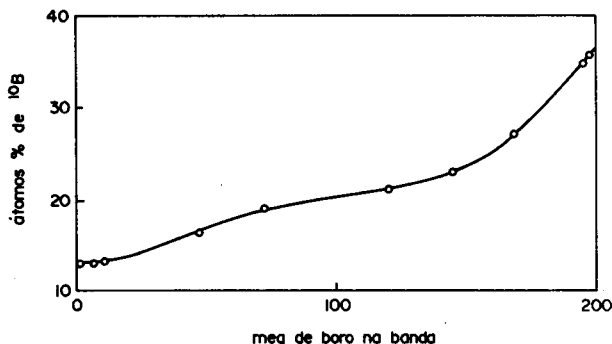


Figura 3. Perfil isotópico (^{10}B) de uma banda de H_3BO_3 0,2N; após deslocamento de 896 cm, utilizando resina Dowex 1X8.

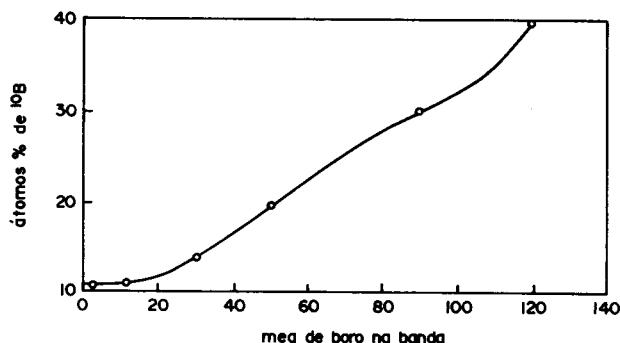


Figura 4. Perfil isotópico (^{10}B) de uma banda de H_3BO_3 0,1N; após deslocamento de 1330 cm, utilizando resina Dowex 2X8.

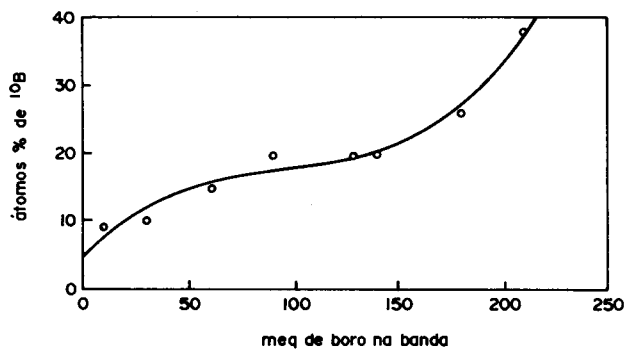


Figura 5. Perfil isotópico (^{10}B) de uma banda de H_3BO_3 0,2N; após deslocamento de 1340 cm, utilizando resina Dowex 2X8.

resina seca) no processo de regeneração da forma Cl^- para OH^- , é seis vezes superior para as resinas Dowex 1X8. Considerando-se ainda a mesma taxa de fluxo e concentração do reagente, o tempo de regeneração de cada coluna é seis vezes inferior para a resina Dowex 2X8.

Os valores do fator de fracionamento isotópico, para as resinas Dowex 1X8 e Dowex 2X8, expressos na tabela 2, são praticamente os mesmos consideradas as mesmas condições experimentais. Deve-se ressaltar ainda que o método de determinação do fator de fracionamento por análise frontal não apresenta boa previsão, pois além do desvio de m e x , este apresenta erro na medida da capacidade de troca da coluna Q_B , tornando o valor de α um valor estimativo para as condições experimentais. No cálculo dos parâmetros experimentais e suas relações com a expressão (1), levou-se em consideração o desvio padrão de cada um deles, por meio da teoria dos erros¹².

Outro fato importante a ser destacado é que com os cuidados tomados para impedir a formação de carbonatos na solução de hidróxido de sódio regenerante, verificou-se que com o deslocamento contínuo da banda de ácido bórico, houve mínima liberação de CO_2 na parte traseira da banda de H_3BO_3 , que ficou caracterizado por bolhas nessa região. Esse procedimento favoreceu o processo de enriquecimento isotópico de ^{10}B e deve ser utilizado para obtenção de produtos altamente enriquecidos no isótopo.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Dos experimentos desenvolvidos pode-se concluir e inferir que: a) é possível a obtenção de ácido bórico com enriquecimento de ^{10}B da ordem de 40 átomo %, em colunas de resina aniônica Dowex 2X8, em tempo relativamente pequeno (80 dias com trabalhos de 8 horas. dia⁻¹ ou 43 dias com 15 horas. dias⁻¹); b) após a resina de 2 cm da parte traseira da banda, com enriquecimento da ordem de 40% em ^{10}B , será possível restabelecer o mesmo equilíbrio inicial (perfil) em aproximadamente 15 dias. Assim, com as colunas usadas no estudo, utilizando-se resina Dowex 2X8 e concentração de H_3BO_3 0,2 eq.L⁻¹, é possível obter aproximadamente 600 mg de H_3BO_3 enriquecimento a 40 átomo % em ^{10}B nos dois centímetros finais da banda, quantidade essa que poderá ser obtida a cada 15 dias; c) o deslocamento contínuo de uma banda de H_3BO_3 , objetivando a obtenção de maior teor de ^{10}B , é perfeitamente viável com o sistema de colunas de resina proposto. Para tanto deve-se trabalhar sob alta pressão e com mecanismo de retenção de CO_2 atmosférico, o que impedirá a liberação de bolhas de CO_2 nas colunas; deve-se também repor, após atingido o equilíbrio, quantidades de ácido bórico natural, descartando a parte empobrecida da banda (40% do total); 600 mg de H_3BO_3 enriquecido em 90 átomo % em ^{10}B será obtida nos dois centímetros finais da banda (traseira), após 350 dias de iniciado o trabalho, e a partir de então, a mesma quantidade (600 mg), a cada 30 dias; d) são mais adequados os trabalhos de enriquecimento de ^{10}B com resina Dowex 2X8, em comparação à Dowex 1X8, devido à facilidade de regeneração à forma OH^- ; e) a produção de quantidade de H_3BO_3 altamente enriquecido em ^{10}B é perfeitamente viável, podendo-se utilizar colunas de resina de maior diâmetro, e empregando condições semelhantes ao trabalho proposto; f) o fator de fracionamento isotópico (α) foi praticamente o mesmo para as resinas aniônicas Dowex 1X8 e 2X8, mantendo-se as mesmas condições experimentais. O valor obtido foi da ordem de $1,0111 \pm 0,0004$; g) a utilização de ácido clorídrico na eluição da banda, mostrou ser eficiente, haja visto que não foi observado mistura significativa na região de acúmulo do isótopo ^{10}B , ao contrário dos trabalhos⁵ que utilizaram água destilada como eluente em sistema com controle de temperatura (40°C); h) o sistema proposto, mesmo em pequena escala, apresentou viabilidade econômica, e o composto H_3BO_3 enriquecido em ^{10}B pode ser obtido a preço 20% inferior ao internacional.

REFERÊNCIAS

1. Vanderpool, R. A.; Johnson, P. E.; *J. Agric. Food Chem.*, (1992), **40**, 462.
2. Yoneda, Y.; Uchijima, S.; *J. Phys. Chem.*, (1959), **63**, 2057.
3. Rosset, R.; Fould, H.; Chemila, M.; Labrousse, H.; Huré, J.; Tremillon, B.; *Bull. Soc. Chim. France*, (1964), **3**, 607.
4. Itoh, S.; Aida, M.; Okoto, M.; Nomura, M.; Fujii, Y.; Maeda, M.; *Isotopenpraxis*, (1985), **21**, 204.
5. Sakuma, Y.; Aida, M.; Okamoto, M.; Kakihama, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, (1980), **53**, 1860.
6. Bendassolli, J. A.; Trivelin, P. C. O.; Matsui, E.; In: Congresso Geral de Energia Nuclear, 4, Rio de Janeiro, 1992. Anais. Rio de Janeiro, ABEN, (1992), 803.
7. Trivelin, P. C. O.; Dissertação de Mestrado, ESALQ/USP, (1976).
8. Trivelin, P. C. O.; Matsui, E.; Salati, E.; *Energia Nuclear e Agricultura*, (1979b), **1**, 59.
9. Carneiro Jr., F.; Dissertação de Mestrado, ESALQ/USP, (1989).
10. Miera, R., S. de; Comas, U.; Lopes, I.; J.; *Junta de Energia Nuclear*, Madrid, (1985), **580**, 1.
11. Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Mayfield, D. L.; Gilbreath, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1953), **75**, 213.
12. Furtado, N. F.; Sistema de unidades: Teoria dos erros. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, (1967).
13. Spedding, F. H.; Powell, J. E.; Svec, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1955), **77**, 6125.

Publicação financiada pela FAPESP