

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

ANA CAROLINA RIBEIRO GRANJA

Separação dos isótopos estáveis de boro, por troca iônica em sistema cascata, e obtenção de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ enriquecido em ^{10}B

**Piracicaba
2013**

ANA CAROLINA RIBEIRO GRANJA

Separação dos isótopos estáveis de boro, por troca iônica em sistema cascata, e obtenção de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ enriquecido em ^{10}B

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

Piracicaba

2013

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Ribeiro-Granja, Ana Carolina

Separação dos isótopos estáveis de boro, por troca iônica em sistema cascata, e obtenção de $H_3^{10}BO_3$ enriquecido em ^{10}B / Ana Carolina Ribeiro Granja; orientador José Albertino Bendassolli. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.
115 f.: il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Compostos de boro 2. Enriquecimento isotópico 3. Isótopos estáveis
4. Traçadores isotópicos 5. Cromatografia de troca iônica I. Título

CDU 543.544.14 : (544.582.4 + 546.27)

*Aos meus pais, Dorival e Angélica por
todo carinho, confiança e que por
tantas vezes renunciaram seus sonhos
para realizarem os meus*

*Aos meus irmãos Marco
Aurélio e Ana Letícia que sempre estão
torcendo por mim*

*Ao meu sobrinho Matheus
Vinicius pelo amor incondicional*

Dedico

*Ao meu esposo, Paulo César,
pelo seu apoio, amor e dedicação, e que não
mede esforços para me acompanhar*

Ofereço

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e que se fez presente em todos os momentos.

Ao Professor José Albertino Bendassolli, pela orientação, oportunidade, amizade e apoio para execução desse trabalho. Agradeço por todo conhecimento compartilhado ao longo desses quatro anos e por contribuir para o meu crescimento profissional e intelectual.

Ao Professor Michael Eugène Wieser, da Universidade de Calgary, pelo apoio e entusiasmo na realização de parte importante desta Tese.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP), pela estrutura oferecida para o desenvolvimento do trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 2008/03503-5) e pela concessão da bolsa de doutorado (Processo 2009/01364-0).

À Universidade de Calgary pela oportunidade de realização do doutorado sanduíche entre outubro de 2011 a abril de 2012, em especial ao Professor Michael Eugène Wieser.

Ao professor Cassio Hamilton Abreu Junior do Laboratório de Análise e Referência em Amostras Ambientais e Fertilizantes do CENA/USP, Dr. Felipe Villanueva e a Henriqueta Maria G. Fernandes, pelo auxílio nas análises isotópicas.

Aos pesquisadores do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP, Professor Paulo César O. Trivelin, Professor Jefferson Mortatti e Professor Helder de Oliveira pelo apoio e estímulo.

À equipe do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP: Hugo Batagello, Miguel Baldessin, José Bonassi, Magda Bartolamei, Juliana Oliveira, Glauco Tavares, Ana Paula Duarte pelo auxílio.

Aos funcionários Clelber Vieira Prestes e Bento Moçambique de Moraes Neto, grandes amigos, que estiveram presente quando precisei, por colaborar intensivamente na realização deste trabalho e pelo prazeroso convívio.

Aos colegas pós-graduandos do CENA/USP: André, Alexandre, Alexssandra, Claudinéia, Josiane, Graziela, Diego, Karine, João, Nádia, Otto, Michele, Carlos, Felipe, Evandro, Hugo pelo respeito e amizade.

Aos colegas da Universidade de Calgary: Kerry Miller, Michael McBeth, Bernadette, Bridgetti, Leah Ophelia que me acolheram e tornaram a jornada mais agradável.

Aos estagiários que passaram pelo laboratório de Isótopos Estáveis e que desempenharam um excelente trabalho.

Aos funcionários da biblioteca, e em especial, a Marília, Raquel, Renata, Celsinho e Adriana pelo auxílio e amizade.

Aos funcionários da manutenção do CENA/USP pelo apoio técnico.

A todos aqueles que, embora não citados nesse texto, contribuíram para a realização deste trabalho.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.

(Marcel Proust)

RESUMO

RIBEIRO-GRANJA, A. C. **Separação dos isótopos estáveis de boro, por troca iônica em sistema cascata, e obtenção de $H_3^{10}BO_3$ enriquecido em ^{10}B .** 2013. 115 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

O método cromatográfico de troca iônica, em colunas de resina foi empregado no estudo do enriquecimento isotópico de ^{10}B e $H_3^{10}BO_3$. Em dois sistemas cromatográficos de colunas (S_1 : seis colunas de acrílico de 1800 mm de comprimento e 70 mm de diâmetro interno; S_2 : seis colunas de acrílico de 1800 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro interno) foi estudado a separação do isótopo ^{10}B , no equilíbrio envolvendo ácido bórico em solução aquosa e íons borato adsorvidos em resina aniônica do tipo amônio quaternário (Dowex 1X8), 100 – 200 “mesh”. Os sistemas de produção de $H_3^{10}BO_3$ foram avaliados individualmente e em processo cascata, com transferência de ^{10}B entre os dois sistemas. As determinações de B no presente trabalho foram avaliadas por espectrometria de massas com plasma e espectrometria de massas por termoionização. No sistema S_1 de colunas após 243 m (135 DBC) de deslocamento foi possível obter um enriquecimento médio, nos últimos 20 cm, de 40 % em átomos de ^{10}B , correspondendo a 2830 mg de $H_3^{10}BO_3$. Essa massa foi transferida (interação) para o sistema S_2 de colunas que apresentava, nos últimos 20 cm da banda, enriquecimento médio de 47,8 % em átomos de ^{10}B e essa nova banda cromatográfica foi deslocada por 21,6 m, obtendo-se no último centímetro da banda (1 – 0 cm) da fração enriquecida 82 % em átomos de ^{10}B . O fator de fracionamento (α) e a altura equivalente de uma placa teórica dos isótopos estáveis de B (^{10}B e ^{11}B) foi determinado como sendo 1,0245 e 0,30 cm, respectivamente.

Palavras-chave: ^{10}B . Ácido bórico. Cromatografia de troca iônica. ICP-MS. TIMS.

ABSTRACT

RIBEIRO-GRANJA, A. C. **Separation of Boron Stable Isotope by Ion Exchange Chromatography using cascade system and obtaining of $H_3^{10}BO_3$ enriched in ^{10}B .** 2013. 115 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

The chromatographic method of ion exchange resin in columns was used to study the isotopic enrichment of ^{10}B and $H_3^{10}BO_3$. In two column chromatographic systems (S_1 : six acrylic columns 1800 mm length and 70 mm diameter; S_2 : six acrylic columns 1800 mm length and 30 mm diameter) was studied ^{10}B isotope separation in equilibrium involving aqueous boric acid and borate ions adsorbed on anionic resin of the quaternary ammonium type (Dowex 1X8) 100-200 "mesh". The production systems $H_3^{10}BO_3$ were evaluated individually and in cascade process with ^{10}B transfer between both systems. The measurements of B in this study were evaluated by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Thermal Ionization Mass Spectrometry. In the S_1 columns system displacement after 243 m (135 DBC) was possible obtain an medium enrichment in the last 20 cm, of 40 % atoms ^{10}B , corresponding to 2830 mg of $H_3^{10}BO_3$. This mass was transferred to the S_2 column system which have introduced in the last 20 cm of the band medium enrichment of 47,8 atom% ^{10}B and this new band chromatography was displaced 21,6 m, thus obtaining the last centimeter band (1-0 cm) from enriched fraction 82 % atoms ^{10}B . The fractionation factor (α) and the Height Equivalent of Theoretical Plate (HETP) of stable isotopes of B (^{10}B and ^{11}B) was determined like being 1,0245 and 0,30 cm, respectively.

Keywords: ^{10}B . Boric acid. Ion exchange chromatography. ICP-MS. TIMS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil de temperaturas no interior do plasma	40
Figura 2 - Processo de ionização da amostra por termoionização – Filamento Simples	41
Figura 3 - Esquema de um espectrômetro de massas por termoionização	42
Figura 4 - Colunas de acrílico com base e topo finalizados para montagem de sistema cromatográfico	46
Figura 5 - Detalhes da Válvula de PTFE de 7 vias, para distribuição de fluxos de soluções e efluentes (esgoto e entre colunas) e interligar colunas de resina	47
Figura 6 - Detalhes das peças interna da válvula de PTFE de 7 vias (conexões, embolo, arrola, borracha de vedação, entre outros)	47
Figura 7 - Detalhes do pistão dimensionado para as colunas do sistema S ₁ (colunas com diâmetro interno de 70 mm)	48
Figura 8 - Detalhes do pistão a ser utilizado no sistema S ₂ de colunas (diâmetro interno de 30 mm)	48
Figura 9 - Reservatório em fibra de vidro (200 litros) para solução regenerante de NaOH, sob pressão de N ₂ gasoso (0,22 MPa)	49
Figura 10 - Reservatório de fibra de vidro (100 litros) para solução eluente de HCl, sob pressão de N ₂ gasoso (0,22 MPa)	49
Figura 11 - Detalhes da linha de separação isotópica de B	50
Figura 12 - Sistema de colunas (sistema S ₁ e sistema S ₂) com resina aniônica (Dowex 1X8) para separação dos isótopos estáveis de B	51
Figura 13 - Reservatório, em fibra de vidro para solução de ácido bórico	51

Figura 14 - Processo de interação (acoplamento) entre os sistemas (S_1 e S_2) de colunas contendo resina aniônica, no processo de obtenção de $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ altamente enriquecido em ^{10}B	55
Figura 15 - Perfil de uma banda de $\text{B}(\text{OH})_3$ e $\text{B}(\text{OH})_4^-$ em sistema cromatográfico eluído com solução de HCl	57
Figura 16 - Espectrômetro de massas com fonte de plasma	58
Figura 17 - Espectrômetro de massas por termoionização	58
Figura 18 - Diluição de amostra utilizando tubos do tipo Falcon.....	59
Figura 19 - Fita de rênio utilizado para a montagem do filamento para análise isotópica de B	60
Figura 20 - a, b , c) Fita de rênio sendo medida, cortada e prensada em formato U; d) Filamento sendo montado; e) Fita de rênio sendo soldada no filamento; f) Filamento preparado para desgaseificação.	62
Figura 21 - Estação de desgaseificação dos filamentos	63
Figura 22. Deposição da solução ativadora (a) e amostra (b); c) Secagem da amostra.....	63
Figura 23 - a) Carrossel do espectrômetro de massas por termoionização com 21 posições; b) Carrossel sendo carregado pelos filamentos prontos.....	64
Figura 24 - Espectrofotômetro FEMTO 600S	65
Figura 25 - Reação de dissociação da Azometina-H em solução aquosa	65
Figura 26 - Bomba peristáltica com seis canais.....	66
Figura 27 - Regeneração dos sítios ativos da resina aniônica Dowex 1X8 (sistema S_1), da forma inicial cloreto ($\text{R}-\text{Cl}^-$) a forma hidroxila ($\text{R}-\text{OH}^-$), com solução regenerante $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.....	73

Figura 28 - Regeneração dos sítios ativos da resina aniônica Dowex 1X8 (sistema S ₂), da forma inicial cloreto (R-Cl ⁻) a forma hidroxila (R-OH ⁻), com solução regenerante 2,0 mol L ⁻¹ de NaOH	73
Figura 29 - Saturação dos sítios ativos na forma B(OH) ₄ no sistema S ₁	74
Figura 30 - Saturação dos sítios ativos na forma B(OH) ₄ ⁻ do sistema S ₂	75
Figura 31 – Destaque da traseira da banda cromatográfica sendo eluída com HCl 0,05 mol L ⁻¹	77
Figura 32 - Perfis (5 a 20 DBC) de uma banda de íons B(OH) ₄ ⁻ no sistema S ₁ de colunas de resina aniônicas	81
Figura 33- Perfis (43 a 149 DBC) de uma banda de íons B(OH) ₄ ⁻ no sistema S ₁ de colunas de resina aniônica	81
Figura 34 - Rachadura na extensão da coluna e perda parcial da resina aniônica e conseqüentemente da banda cromatográfica	83
Figura 35- Acúmulo de massa de H ₃ ¹⁰ BO ₃ no decurso dos deslocamentos da banda cromatográfica do sistema S ₁	87
Figura 36 – Perfis (5 a 25 DBC) de uma banda de íons B(OH) ₄ ⁻ no sistema S ₂ de colunas de resina aniônica	90
Figura 37 – Perfis (43 a 127 DBC) de uma banda de íons B(OH) ₄ ⁻ no sistema S ₂ de colunas de resina aniônica	90
Figura 38 - Acúmulo de massa de H ₃ ¹⁰ BO ₃ no sistema S ₂ em função do deslocamento da banda cromatográfica	95
Figura 39 – Abundância isotópica de B (% em átomos de ¹⁰ B), em amostras de H ₃ ¹⁰ BO ₃ , determinada por TIMS e ICP-MS	102

Figura 40 – Abundância isotópica de B (% em átomos de ^{10}B), em amostras de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, determinada por TIMS e ICP-MS.....	102
Figura 41 - Perfil de uma banda de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ em situação de equilíbrio.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Isótopos do elemento boro.....	24
Tabela 2 - Condições de operação do ICP-MS Agilent 7500ce	60
Tabela 3 – Abundância de B (% át. de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_1 de colunas cromatográficas.	80
Tabela 4 – Abundância de B (% át. de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 5, 10, 20, 43 e 71 DBC no sistema S_1 de colunas.....	84
Tabela 5 – Abundância de B (% át. de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 91, 109 e 120 DBC no sistema S_1 de colunas	85
Tabela 6 – Abundância de B (% át. de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 135 e 149 DBC no sistema S_1 de colunas	86
Tabela 7 – Abundância de B (% át. de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_2 de colunas cromatográficas	89
Tabela 8 – Abundância de B (% át. de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 5, 10, 20, 43 e 71 DBC no sistema S_2 de colunas	92
Tabela 9 – Abundância de B (% át. de ^{10}B) , concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 64, 79 e 95 DBC no sistema S_2 de colunas..	93
Tabela 10 – Abundância de B (% át. de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 110 e 127 DBC no sistema S_2 de colunas	94
Tabela 11 – Abundância de B (% át. de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , nos sistemas S_1 e S_2 antes do acoplamento.....	96
Tabela 12 – Abundância de B (% át. de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_2 de colunas cromatográficas após do acoplamento	97

Tabela 13 – Abundância de B (% át. de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após acoplamento dos sistemas S_1 e S_2 de colunas e deslocamento de S_2 por 21,6 m.....	98
Tabela 14 - Abundância de B (% át. de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_1 de colunas cromatográficas	100
Tabela 15 - Abundância de B (% át. de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_2 de colunas cromatográficas	101
Tabela 16 - Fator de fracionamento isotópico (α) de ^{10}B e ^{11}B por troca iônica em resina Dowex 1X8, 100-200 “mesh”	103

LISTA DE SIGLAS

DBC - Deslocamento de Bandas Cromatográficas

TIMS - Espectrometria de Massas por Termoionização

ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma

% át. de ^{10}B - % em átomos de ^{10}B

HETP - Height Equivalent of Theoretical Plate

PTFE - Politetrafluoretileno

MPa - megapascal

S₁ - Sistema 1

S₂ - Sistema 2

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	26
2.1.O B como elemento químico.....	26
2.2. B como nutriente para planta	27
2.3. O uso dos isótopos de B.....	29
2.3.1. Área médica.....	30
2.3.2. Área animal.....	31
2.3.3. Área nuclear	31
2.3.4. Agricultura.....	31
2.4. Métodos de separação dos isótopos B.....	34
2.5. Métodos de análise isotópica de B	38
2.5.1. Espectrometria de massas com fonte de plasma	38
2.5.2. Espectrometria de massas por termoionização	40
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1. Material	43
3.1.1. Resina aniônicas.....	43
3.1.1.1. Sistemas de colunas de resina	43
3.1.2. Equipamentos.....	44
3.1.3. Soluções químicas.....	44
3.1.3.1. Soluções empregadas no experimento.....	45
3.1.4. Outros materiais.....	45
3.2. Métodos	46
3.2.1. Separação dos isótopos estáveis de B, por cromatografia de troca iônica.	46

3.2.1.1. Montagem do sistema de troca iônica	46
3.2.1.2. Preparo da resina aniônica Dowex 1X8	52
3.2.1.3. Preparo da banda de ácido bórico (H_3BO_3).....	52
3.3. Separação de ^{10}B por cromatografia de troca iônica em sistema individual de colunas: Enriquecimento de ^{10}B	52
3.4. Interação (acoplamento) dos sistemas S_1 e S_2	54
3.5. Determinação da massa acumulada de ^{10}B e de $H_3^{10}BO_3$	56
3.6. Determinação isotópica de B (% em átomos ^{10}B), por espectrometria de massas, em efluente do sistema cromatográfico	57
3.6.1. Preparo das amostras para determinação isotópica de B (% em átomos ^{10}B) no ICP-MS.....	59
3.6.2. Preparo das amostras para determinação isotópica de B (% em átomos ^{10}B) no TIMS.....	60
3.7. Determinação espectrofotométrica de B ($mg L^{-1}$ de B) em efluente do sistema cromatográfico	64
3.8. Fator de fracionamento da separação dos isótopos estáveis de B	66
3.9. Altura equivalente de uma placa teórica (HETP – “Height Equivalent of Theoretical Plate”).....	67
3.10. Regeneração dos sítios ativos da resina.....	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1. Regeneração da resina aniônica Dowex 1X8 no sistema de separação dos isótopos estáveis de B	71
4.2. Preparo da banda de ácido bórico (H_3BO_3).....	74

4.3. Obtenção de $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$, por cromatografia de troca iônica, em cada um dos sistemas de colunas de resina (individual)	75
4.4. Obtenção de $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$, com elevado enriquecimento no isótopo de ^{10}B empregando o método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata	95
4.5. Determinação da abundância isotópica de B (% em átomos ^{10}B), em amostras provenientes do sistema cromatográfico, por ICP-MS e TIMS	99
4.6. Fator de fracionamento isotópico(α)	103
4.7. Altura equivalente de uma placa teórica (HETP)	103
5. CONCLUSÃO	105
REFERÊNCIAS	106

1. INTRODUÇÃO

Considerado como elemento essencial para o metabolismo das plantas, animais e seres humanos, o boro (B) é um elemento semi-metálico que se apresenta quase que exclusivamente sob a forma não dissociada de ácido bórico (H_3BO_3) e que o torna, através dessa característica, em elemento extremamente móvel no solo e facilmente lixiviado. Nas plantas, a função fisiológica do B difere dos outros micronutrientes, pois este elemento não foi identificado em nenhum composto ou enzima específica (PRADO, 2004). Entretanto, o B tem participação em várias reações biológicas, como na síntese de proteínas e na ativação de enzimas (LOPES, 1989).

Classificado no grupo de elementos como Si e P, o B é absorvido pelas plantas na forma de ácido bórico ou íon borato e são atribuídas a este elemento, funções como transporte de carboidratos e coordenação com fenóis (MENGEL; KIRBY, 1987).

O B é considerado um dos elementos que, com maior frequência, limita a produção agrícola. Sendo assim, a fim de suprir a deficiência deste elemento, os pomares de laranja recebem rotineiramente, via adubação foliar, solução contendo este nutriente, além de Zn e Mn (BOARETTO; TIRITAN; MURAOKA, 1997). Segundo Malavolta (1981), em vários estados brasileiros, constatou-se deficiência de B em culturas de expressão econômica.

A fim de elucidar a dinâmica do referido elemento no sistema solo-planta e além de, identificar sua participação na composição de compostos ou enzimas específicas ativas na planta, o uso da técnica de traçador com isótopos estáveis de B, constitui-se importante ferramenta para essas avaliações. Os traçadores mais utilizados são os isótopos estáveis ^{10}B e ^{11}B . Os radioisótopos de B apresentam meia vida muito baixa e não são adequadas aos estudos agrônômicos. Portanto, o elemento B apresenta vários isótopos estáveis e radioativos, que podem ser observados na Tabela 1.

Na área biomédica a terapia por captura de nêutrons pelo B designa um procedimento para o tratamento de câncer. Para tanto, é administrado ao paciente em tratamento, compostos enriquecidos em átomos de ^{10}B , entre esses o mais

empregado é o L-borofenilalanina (L-BPA). Na medicina veterinária, visando compreender o transporte e distribuição do B no organismo do animal, composto enriquecido em átomos de ^{10}B tem sido incorporado na dieta de ratos e cachorros (VANDERPOOL; HOFF; JOHNSON, 1994; PISAREV; DRAGOSA; JUVENAL, 2007).

Dessa forma, a separação dos isótopos estáveis de B (^{10}B e ^{11}B) e obtenção de compostos enriquecidos em ^{10}B , deverão proporcionar condições para a identificação e participação do elemento na planta e, possivelmente, trazer informações refinadas objetivando elucidar problemas da produção agrícola relacionados a este elemento.

Tabela 1 - Isótopos do elemento B

Isótopo	Abundância isotópica natural (%)	Tipo de desintegração	Tempo $\frac{1}{2}$ (meia-vida)
^8B	-	$\beta^+ + 2\alpha$	0,77 s
^9B	-	$2\alpha + p$	$8 \cdot 10^{-19}$ s
^{10}B	19,9	-	Estável
^{11}B	80,1	-	Estável
^{12}B	-	$\beta^- + 3\alpha$	0,020 s
^{13}B	-	$\beta^- + n$	0,017 s
^{14}B	-	β^-	0,013 s
^{15}B	-	β^-	0,010 s
^{16}B	-	n	200 ps
^{17}B	-	$\beta^- + n$	0,005 s
^{18}B	-	n	26 ns
^{19}B	-	$\beta^- + n$	2,93 ms

(s) segundos; (ps) picosegundos; (ns) nanosegundos; (ms) milisegundos

Fonte: Adaptado de The Berkely Laboratory Isotopes Project's

Sendo assim e a partir do exposto, o presente trabalho teve por objetivo principal estabelecer um sistema de separação dos isótopos estáveis de B (^{10}B e ^{11}B) e produção de ácido bórico com elevado enriquecimento em ^{10}B (60 a 90 % átomos de ^{10}B), utilizando-se da troca iônica (resinas aniônicas). Para o desenvolvimento metodológico foi empregado o método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata, com a interação de dois sistemas cromatográficos de colunas de resina.

Para o desenvolvimento do trabalho em apreço compreende, também, alguns objetivos específicos, como: a) montagem dos sistemas de cromatografia de troca iônica; b) preparo da resina aniônica Dowex 1X8; c) regeneração dos sítios ativos da

resina; d) preparo da banda de ácido bórico (H_3BO_3); e) obtenção de $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$, por cromatografia de troca iônica, em cada um dos sistemas de colunas de resina (individual) e em sistema cascata (acoplamento); f) ; determinação da abundância isotópica de B (% em átomos ^{10}B), em amostras provenientes do sistema cromatográfico, por ICP-MS e TIMS; g) fator de fracionamento isotópico; h) Altura equivalente de uma placa teórica (HETP).

Outro aspecto importante a ser destacado é o desenvolvimento de tecnologia de separação isotópica e produção de compostos químicos marcados no isótopo estável ^{10}B , que não é repassada pelos países que às detêm, em razão de interesse econômico, e muitas vezes, estratégico como no caso dos isótopos de B.

É importante destacar que, o Laboratório de Isótopos Estáveis, nos últimos anos, vêm desenvolvendo e produzindo compostos enriquecidos em isótopos estáveis de elementos leves, com destaque para $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (MAXIMO et al., 2000; 2013) e $^{34}\text{SO}_2$ (BENDASSOLLI et al., 1997) e a partir destes, outros compostos foram produzidos: $^{15}\text{NH}_3(\text{aq})$ e $^{15}\text{NH}_3$ anidra (BENDASSOLLI et al., 2002); Glicina- ^{15}N (TAVARES et al., 2006); $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (MAXIMO et al., 2005); Alanina- ^{15}N (OLIVEIRA, 2001); Glifosato- ^{15}N (TAVARES, 2010); H^{15}NO_3 (SANT'ANA FILHO et al., 2008); $^{13}\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ (SANT'ANA FILHO et al., 2013), $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$ (ROSSETE et al., 2001); $\text{Ca}^{34}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ROSSETE et al., 2006); superfosfato simples- ^{34}S (ROSSETE et al., 2008).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O B como elemento químico

O boro representado pelo símbolo B é elemento do grupo III subgrupo A denominados metalóides e apresenta propriedades intermediárias entre os metais e não metais (MARSCHNER, 1995). Apesar da sua baixa concentração na crosta terrestre, o B está amplamente distribuído tanto na litosfera quanto na hidrosfera. A quantidade de B aumenta com a acidificação das rochas magmáticas, enquanto nas rochas sedimentares o elemento está associado à fração de argila. A concentração deste elemento varia de 5 a 10 mg kg⁻¹ em rochas (SHORROCKS, 1997), 3 a 30 µg kg⁻¹ em rios (POWER; WOODS, 1997) e aproximadamente 4,5 mg kg⁻¹ nos oceanos (LEMARCHAND et al., 2000). As maiores quantidades de B estão concentradas em regiões que já foram cobertas por oceanos e em sedimentos marinhos argiláceos, portanto a quantidade de B pode servir como indicador de paleossalidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Ao contrário de outros elementos com número reduzido de elétrons e grande número de orbitais disponíveis para a ligação química, aliado ao seu alto potencial de ionização, o B elementar não é encontrado na natureza, pois está sempre combinado com o oxigênio para a formação de compostos covalentes. Espécies como óxido de boro (B₂O₃) normalmente reagem com água para formar o ácido bórico (B(OH)₃), que atua como ácido fraco, tendendo a formar íons borato (B(OH)₄⁻) pela incorporação de uma hidroxila à sua molécula (KEREN; BINGHAM, 1985).

Descoberto por Gay-Lussac e Thernard na França e Humphry Davy na Grã-Bretanha (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2013), o B foi isolado pela primeira vez em 1808 pelo aquecimento de óxido de boro (B₂O₃) com metal de potássio. O pó preto, acastanhado impuro e amorfo, foi a única forma de B conhecida por mais de um século (BENTON, 1974).

Naturalmente, ocorrem dois isótopos estáveis de B (¹⁰B e ¹¹B). Estes isótopos apresentam abundância isotópica natural de 19,9 e 80,1 % em átomos para o ¹⁰B e ¹¹B respectivamente (BIEVRE; BARNES, 1985). A existência do isótopo raro mais leve do B (¹⁰B) possibilita a produção de compostos enriquecidos em ¹⁰B e o emprego da técnica isotópica do traçador, na elucidação de muitos aspectos

relacionados em diversas áreas da ciência, notadamente na agrônômica e biomédica.

2.2 B como nutriente para planta

Em 1910, Agulhon¹ citado por Blevins e Lukaszewski (1998) descreveu que diferentes espécies de plantas apresentavam B na sua composição, todavia, o autor não conseguiu esclarecer a essencialidade do B. Subsequentemente, Mazé² (1915) também citado por Blevins e Lukaszewski (1998) afirmou que os elementos B, alumínio, flúor e iodo eram essenciais, contudo, seu trabalho experimental foi questionado pela sociedade científica. Porém, em 1923, K. Warrington descobriu a essencialidade deste elemento para as plantas. O cientista observou a necessidade de fornecimento contínuo do elemento B visto como importante fator de crescimento (BLEVINS; LUKASZEWSKI, 1998; DECHEN; HAAG; CARMELLO, 1991). Para Marschner (1997), o B tem vasta aplicabilidade industrial e também é um elemento essencial para as plantas vascularizadas (monocotiledôneas, dicotiledôneas e coníferas), diatomáceas, algumas espécies de alga verde e na fixação de nitrogênio por algumas espécies de cianobactérias.

Nielsen (2002) demonstrou existir evidências de que o B é um elemento benéfico aos seres humanos, especialmente no auxílio da fixação do elemento cálcio por mulheres idosas.

A função fisiológica do B difere dos demais elementos, pois o B não foi identificado em nenhum composto ou enzima específica, sendo sua essencialidade determinada pelo critério indireto (MALAVOLTA, 1980). Dessa forma, apesar da concordância de que é essencial para as plantas, ainda não foi estabelecida uma

¹ AGULHON, H. Presence et utilité du bore chez les végétaux. **Annales de l'Institut Pasteur**, Paris, v. 24, p. 321–329, 1910. In: BLEVINS, D.G.; LUKASZEWSKI, K.M. Boron in plant structure and function. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v.49, n.1, p.481-500, 1998.

² MAZÉ, P. Determination des elements minéraux rares nécessaires as development du maïs. *Compt. Rend.* 160: 211–14, 1915. In: BLEVINS, D.G.; LUKASZEWSKI, K.M. Boron in plant structure and function. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v.49, n.1, p.481-500, 1998.

função bioquímica para o B e conseqüentemente a função direta deste micronutriente ainda não está completamente elucidada.

O elemento B é absorvido pelas plantas preferencialmente na forma molecular, H_3BO_3 , e destaca-se a tendência do elemento a formar complexos catiônicos dentro da planta com compostos orgânicos de configuração cisdiol, como os açúcares (DEMBITSKY et al., 2002; FURLANI, 2004). Matoh (1997) constatou que o B pode ocorrer nas plantas superiores tanto em formas solúveis em água quanto em formas insolúveis.

Na procura de outras funções para o B em plantas, pode-se destacar: a) o transporte de açúcares através das membranas e o metabolismo de carboidratos; b) desenvolvimento dos frutos; c) síntese de ácidos nucléicos (DNA, RNA - principalmente na síntese de bases nitrogenadas) e de fitohormônios; d) formação de paredes celulares e divisão celular; e) ativação dos tecidos meristemáticos; f) importância no aumento da colheita e produção de sementes (MATOH, 1997; DECHEN; HAAG; CARMELLO, 1991).

De acordo com Kobayashi, Matoh e Azuma (1996), uma das principais funções do elemento na planta é a participação na formação de um complexo com éster de B. A formação deste complexo é essencial para controle, estrutura e porosidade da parede celular.

Hu e Brown (1994) observaram que o B está localizado principalmente na parede celular e em condições limitantes de B, a quantidade do nutriente presente na parede celular representa 95% do total de B presente na célula.

A importância deste elemento na produção está relacionada não somente à sua falta, mas também ao excesso (MENGEL; KIRKBY, 2001). Formas solúveis de B são facilmente disponíveis para as plantas, que podem absorvê-lo como ácido bórico, bem como outras espécies presentes no meio (DECHEN; HAAG; CARMELLO, 1991). Para o autor, acredita-se que a propriedade do ácido bórico de formar complexos com polissacarídeos tem uma importante função no transporte passivo. Para Mengel e Kirkby (1987) as funções de transporte de carboidratos e coordenação com fenóis são atribuídas ao íon borato.

Segundo Gupta (1979), umas das mais rápidas respostas à deficiência de B é a inibição ou paralisação do crescimento dos tecidos meristemáticos da parte aérea e das raízes e considera que é necessário um contínuo abastecimento B para a

manutenção da atividade meristemática. A razão para esta exigência em B não é conhecida, mas tem sido mostrado que ele é necessário para a síntese de bases nitrogenadas como a uracila, a qual é componente essencial do RNA e, se ausente, afetará a síntese de proteínas.

A deficiência de B pode prejudicar o crescimento das plantas, redução na produção e até mesmo levando à planta a morte (SAH; BROWN, 1997). Pode-se ainda verificar que a deficiência de B tem proporcionado grandes perdas de produtividade em diversas culturas anuais no Brasil (BATAGLIA; RAIJ, 1990). Para Dechen, Haag e Carmello (1991), os tecidos parecem duros e quebradiços e as folhas podem tornar-se deformadas e o caule enrugado e rachado, muitas vezes com manchas. O florescimento é afetado severamente. Tanto o sistema radicular como a parte aérea são comprometidos e as infecções bacterianas são muitas vezes consequência secundária da deficiência. O B é freqüentemente deficiente nos pomares paulistas de laranja e por isso recebem rotineiramente adubação foliar com soluções contendo este nutriente, além de Zn e Mn (BOARETTO; TIRITAN; MURAOKA, 1997). Vários estudos demonstram que a adubação foliar de B aumenta o teor foliar deste nutriente, (SANTOS et al., 1999; TIRITAN, 1996; SILVA, 1996; CAETANO et al., 1986; CAETANO, 1982).

Considerando que este elemento é um dos que, com maior freqüência, limita a produção agrícola nos solos, Malavolta (1981), constatou deficiência de B em culturas de expressão econômica em vários estados. No entanto, Costa et al. (2002), aplicando B, tanto no solo quanto nas folhas, provocaram aumento na produtividade. Resultado semelhante foi encontrado por Pavan (1997) quando aplicações de B no solo também elevaram a produtividade de frutos de macieira.

2.3 Uso dos isótopos de B

O uso da técnica de traçador com o isótopo estável ^{10}B , constitui-se em importante ferramenta para avaliações da dinâmica do B nas áreas agrícolas e veterinária. Na área biomédica, o elemento tem se destacado no tratamento binário para o glioblastoma multiforme, um câncer que afeta as células da glia do cérebro.

Visando avaliar o comportamento deste elemento nos sistemas supracitados, os traçadores mais utilizados são os isótopos estáveis ^{10}B e ^{11}B . Os radioisótopos (10 radionuclídeos – Tabela 1) de B apresentam meia vida muito baixa (WEAST, 1988) e não são adequadas aos estudos agrônômicos. O ^8B é o radioisótopo com meia vida mais longa, 0,77s, tempo inexpressível para trabalhos científicos empregando o mesmo como traçador.

2.3.1 Área médica

A terapia de captura de nêutrons por boro (BNCT) é uma modalidade de tratamento por radiação, e o seu sucesso depende da deposição do isótopo de ^{10}B nas células tumorais seguida pela irradiação por nêutrons térmicos, resultando na produção de partículas ionizantes altamente tóxicas para as células (GONZÁLEZ et al., 2004).

A BNCT é considerada tratamento binário, ou seja, dois procedimentos, ocorrendo, em ambos, pequenos efeitos biológicos nas células normais. Segundo Barth et al. (2005), o primeiro procedimento inclui a prescrição de um composto químico enriquecido em ^{10}B , um isótopo não tóxico e não radioativo. Na sequência, o paciente é submetido à irradiação que utiliza um feixe externo colimado e filtrado de nêutrons em um espectro preferencialmente epitérmico com energias próximas a 2keV.

Na prática, um composto contendo ^{10}B é administrado ao paciente, e acumulado preferencialmente no tecido neoplásico (tumor). O tumor é irradiado com os nêutrons de baixa energia produzidos por reator nuclear, ^{10}B absorve nêutrons, produzindo radiação alfa e partículas de lítio (^7Li), de baixa escala, no tumor.

Inúmeros trabalhos foram publicados sobre BNCT relatando testes clínicos em humanos e todos os estudos mostraram dados significantes no controle do crescimento e na disseminação tumoral.

Os primeiros experimentos clínicos realizados em humanos da terapia de BNCT em pacientes com câncer foram realizados por Mishima et al. (1989). Após a incorporação do composto enriquecido no isótopo de ^{10}B , tornou-se possível a eliminação do tumor. Menéndez et al. (2009), estudaram a terapia em pacientes com

câncer localizados nas extremidades do corpo, e encontraram redução dos nódulos tumorais com pouca toxicidade para os tecidos adjacentes.

2.3.2 Área animal

Visando compreender o transporte e a cinética do elemento B, Vanderpool, Hoff e Johnson (1994) adicionaram na dieta de ratos 20µg de um composto enriquecido no isótopo de ^{10}B . Durante os três primeiros dias após o início da dieta, 95% do isótopo de ^{10}B foi detectado na urina e 4% nas fezes do animal. A razão $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ foi determinada em delta per mil.

Pisarev, Dagrosa e Juvenal (2007) estudaram a concentração e distribuição de B no sangue e tireóide em cachorros. Os autores aplicaram o composto borofenilalanina (BPA) enriquecido no isótopo de ^{10}B e com coletas a cada quinze minutos observaram que a concentração e distribuição do elemento foi maior no sangue do que na tireóide.

2.3.3 Área Nuclear

A separação dos isótopos de B, ^{10}B e ^{11}B , tem importância considerável na energia nuclear pelo fato do ^{10}B apresentar uma seção de choque de nêutrons da ordem de 4000 barns, enquanto que o do ^{11}B é inferior a 0.05 barns. O ^{10}B é utilizado principalmente como elemento absorvedor de nêutrons das barras de controle dos reatores (MURRAY, 2004). O B sob a forma de solução de ácido bórico também é empregado na água do circuito primário de arrefecimento dos reatores, objetivando diminuir a reatividade inicial dos elementos combustíveis por ocasião da carga e recarga. Uma outra utilização do B enriquecido em ^{10}B na indústria nuclear é na confecção de medidores de nêutrons (COUTINHO et al., 1990).

2.3.4 Agricultura

Visando a diagnose adequada dos problemas relacionados ao B, principalmente nas regiões onde se pratica agricultura intensiva e naquelas com um

potencial agrícola já definido, compostos enriquecidos em ^{10}B podem ser utilizados como traçador na elucidação de parâmetros importantes com relação ao elemento. Estudos para determinar as funções do B nas plantas, bem como, sua mobilidade e absorção, podem ser realizados com o uso de traçadores isotópicos.

Nos últimos anos, vários trabalhos foram conduzidos com a utilização de compostos marcados em ^{10}B como traçadores, para monitorar o deslocamento de B nas plantas e no solo. Para Brown et al. (1994), o uso do isótopo estável é um método efetivo e barato de monitoramento no estudo do movimento de B no sistema solo-planta. Aplicação de B enriquecido via foliar ou em solução nutritiva e sua absorção nos frutos e castanhas demonstraram que este nutriente pode ser parcialmente móvel no floema.

Shu, Oberly e Cary (1993) aplicaram ^{10}B sobre a superfície das folhas de pessegueiro e após quatro horas da aplicação, encontrou o elemento marcado em todas as partes da planta, exceto em raízes finas, onde o aparecimento deu-se após oito horas. Elevadas abundâncias de ^{10}B foram observadas em folhas tratadas, raízes finas e caules verdes após doze, setenta e duas horas e quatro semanas após o tratamento, respectivamente. Por todo tempo, a abundância de ^{10}B foi maior nas folhas. O total de ^{10}B absorvido foi pequeno (0,2 % do aplicado), porém mais de 50 % deste foi exportado das folhas tratadas.

Com o mesmo objetivo, Picchioni, Weinbaum e Brown (1995), através da adubação foliar, observaram que a absorção de ^{10}B em folhas de macieira, pereira e cerejeira, foi de 85-96 %, 24 horas após a aplicação. Os autores observaram, também, a presença de ^{10}B na seiva do floema de macieira e cerejeira, indicando transporte pelo floema nessas espécies.

Trabalhando, também, com diferentes espécies frutíferas, Brown e Hu (1996) estudaram a mobilidade do B, em condições de campo, e após tratamento das folhas com ^{10}B , verificaram que, em espécies cujo açúcar mais abundante era o sorbitol, o B apresentou-se móvel, enquanto nas espécies que apresentavam menor ou nenhuma quantidade de sorbitol, o B apresentou-se imóvel. Em espécies ricas em sorbitol, o ^{10}B foi transportado das folhas tratadas para os frutos adjacentes.

Bellaloui, Brown e Dandekar (1999), objetivando a redistribuição de B, demonstraram que a incorporação transgênica de genes sintetizadores de sorbitol

de macieira em plantas de tabaco resultou em significativa redistribuição de ^{10}B de folhas para os meristemas.

Com o intuito de avaliar a absorção, a mobilidade e alguns efeitos morfológicos e anatômicos do B sobre o cafeeiro, Leite (2002) realizou dois experimentos em campo e dois em casa de vegetação utilizando-se o ácido bórico enriquecido ^{10}B . Segundo o autor, não foram observadas diferenças morfológicas ou efeito na produtividade do cafeeiro. Todavia, o uso de ^{10}B permitiu observar o transporte via corrente de transpiração do nutriente aplicado no substrato e a mobilidade foi provada ao se encontrar o isótopo marcado aplicado via foliar, nas raízes das plantas. Corroboram com o resultado, Lehto, Kallio e Aphalo (2000). Visando a redistribuição de B, os autores investigaram se o B aplicado nas partes aéreas das plantas de *Pinus scots* e *Picea abies* L. Karst, na forma de ácido bórico ($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$), seria translocado para as raízes novas de plantas dessas espécies. Os autores observaram aumento nas quantidades e abundâncias de ^{10}B no sistema radicular de ambas as espécies.

Boaretto (2006) objetivando verificar a absorção de B pelas raízes e folhas da laranjeira, a mobilidade do elemento na planta e quantificar a contribuição da adubação com B para os frutos da laranjeira observou, na condição de realização do experimento em casa de vegetação e aplicação do ácido bórico enriquecido no ^{10}B , que o B absorvido da solução nutritiva foi transportado principalmente para as partes novas da laranjeira onde se encontrou de 35 a 50 % do ^{10}B absorvido.

Silva (2007) estudou a dinâmica do B na mamoneira utilizando compostos enriquecidos isotopicamente em ^{10}B aplicando H_3BO_3 , sendo 2,7 mg B (84,5 % ^{10}B) e 1,0 mg B (68,7 % ^{10}B) via foliar e solução nutritiva, respectivamente. Ocorreram três aplicações a cada duas semanas, da semeadura a colheita. O ^{10}B foi avaliado das partes da planta: raiz, caule, ráquis, frutos e sementes, colhidos 77 dias após a semeadura. As análises isotópicas de B (% em átomos de ^{10}B) nas amostras decompostas mostraram que a redistribuição de B nesta espécie foi expressiva das folhas para o fruto; quase ausente, das folhas para as raízes; a aplicação de B via solução nutritiva se mostrou mais eficiente que a aplicação foliar em elevar o teor de B na semente ou no fruto.

Estudando os efeitos nutricionais da omissão de B, doses de B via foliar, tempo de absorção e a sua mobilidade em plantas de tomate e beterraba cultivadas em ambiente protegido, Gondim (2009), realizou quatro experimentos com as plantas de tomate e da beterraba cultivadas em vasos. Em um dos experimentos o ácido bórico enriquecido em ^{10}B foi acrescentado em solução nutritiva e em outro experimento, o composto enriquecido foi aplicado via foliar. O autor concluiu que o B foi rapidamente absorvido pelas folhas, chegando a atingir 50 % do B absorvido, próximo de dez horas após aplicação para o tomate e duas horas e meia após a aplicação para a beterraba. Observou-se que a aplicação do B via foliar não foi eficiente para aumentar o teor do micronutriente no tecido novo das hortaliças emitido após a aplicação, comparado a aplicação do nutriente via raiz, inferindo não haver mobilidade do B nas culturas do tomate e da beterraba.

Mattiello et al., (2011) observaram a mobilidade de B em plantas de eucalipto após a imersão da folha madura em solução de H_3BO_3 enriquecida a 99% em átomos de ^{10}B . Como o mesmo objetivo de verificar a mobilidade de B em mudas de pessegueiro Souza, Canesin e Buzetti (2012) conduziram experimento em casa de vegetação. O ácido bórico enriquecido em ^{10}B utilizado no experimento foi aplicado via solo e/ou foliar. Os autores avaliaram a abundância isotópica de B nas folhas velhas e nas folhas novas e concluíram que há mobilidade de B aplicado via foliar em mudas de pessegueiro.

2.4 Métodos de Separação dos isótopos de B

Vários métodos têm sido propostos para a separação dos isótopos estáveis de B (^{10}B e ^{11}B) com conseqüente enriquecimento no isótopo leve, entre os métodos pode-se mencionar: Separação fotoquímica (exemplo Laser de CO_2); destilação fracionada; difusão térmica, cromatografia líquida e cromatografia de troca iônica.

No campo da separação isotópica, dois importantes fatores têm sido fortemente enfatizados por Lin e Porto (1975). Primeiramente, o processo de fotoquímica deve-se obter um produto isotopicamente enriquecido em maior escala, e em segundo que a fotoquímica a laser é um método limpo para separação isotópica e pode-se concluir com êxito a separação. O sistema é constituído por uma célula de vidro (tubo) 50 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro e 2 janelas de

KBr são colocadas na extremidade para selar o tubo. Um sistema de vácuo é utilizado para controlar a pressão do gás e manter condições específicas para separação isotópica. Uma mistura contendo 10 torr de BCl_3 , 20 torr de H_2 e aproximadamente 1 g de Ti (ou outro metal) são introduzidos na câmara (Laser de CO_2 Molelectron Corporation, Modelo T 250). As condições são obtidas para excitar preferencialmente as moléculas de $^{11}\text{BCl}_3$ e não $^{10}\text{BCl}_3$. A reação fotoquímica para separação isotópica nestas condições é concluída em 1,5 horas. Após esse tempo obteve-se 10% de incremento na concentração de $^{10}\text{BCl}_3$. Outros trabalhos utilizando laser na dissociação da mistura BCl_3/H_2 tem sido propostos, mas com baixo rendimento.

Kronberger e Nettley (1957) descrevem um sistema para separação dos isótopos de B com elevado enriquecimento no isótopo leve ^{10}B , utilizando-se da destilação fracionada de BF_3 à temperatura de -95°C . Os autores determinaram o fator de fracionamento (α) e a altura equivalente de uma placa teórica (HETP - Height Equivalent of Theoretical Plate) em uma pequena coluna de vidro, operando a -100°C e -115°C . A concentração ao longo da coluna com refluxo total possibilitou verificar a diferença de α e h , sendo α a razão da pressão de vapor entre $p^{11}\text{BF}_3/p^{10}\text{BF}_3$ e h a altura equivalente de uma placa teórica. Os autores obtiveram valores de $\alpha = 1,0065 \pm 0,0003$ e $h = 2,53$ cm para temperatura de destilação de -100°C .

Makishima, Yoneda e Tajima (1957) determinaram a instabilidade térmica e a viscosidade do vapor de borato de trimetila, proposto ser excelente para o enriquecimento isotópico de ^{10}B por difusão térmica.

Yoneda, Uchijima e Makishima (1959) estudaram pela primeira vez a separação dos isótopos de B usando a metodologia de troca iônica. Os autores determinaram o fator de fracionamento dos isótopos de B nas reações de troca entre solução aquosa de H_3BO_3 resina aniônica base forte. Com a utilização de solução de H_3BO_3 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com glicerol (8% (m/m)), obtiveram valores de α de 1,010 e 1,016 respectivamente. Os resultados preliminares mostraram que α aumenta com o decréscimo da concentração de H_3BO_3 e que provavelmente a presença de glicerol foi responsável pela diferença nos valores de α obtido para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_3BO_3 . O glicerol (poliálcool) incrementa a acidez ou potencial ácido do H_3BO_3 na

solução e essa diferença tem sido atribuída a maior ionização do H_3BO_3 e por consequência um incremento no fator de fracionamento (α).

Palko, Begun e Landau (1962) determinaram o fator de fracionamento isotópico para a troca entre BF_3 e $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$ em sistema de destilação multi-estágio em diferentes temperaturas. Os resultados encontrados foram $\alpha = 1,029 \pm 0,003$; $1,033 \pm 0,002$ e $1,036 \pm 0,002$ para 22°C ; 4°C e -8°C respectivamente.

Rosset et al. (1964) realizaram um estudo completo sobre a separação dos isótopos de B, utilizando reação de troca isotópica no equilíbrio entre H_3BO_3 em solução aquosa e íons borato e poliboratos em resinas trocadoras de anions do tipo amônio quaternário amoniaco ($\text{RCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). A fase da resina ficou enriquecida em ^{10}B . O fator de fracionamento decresceu de 1,018 a 1,009, para concentrações de H_3BO_3 de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

Urgel et al. (1964) estudaram a separação dos isótopos de B, por cromatografia de troca iônica e obtiveram fator de fracionamento variando de 1,035 a 1,027 em função da concentração do H_3BO_3 e 1,024 para complexo boro-manitol e 1,027 para boro-glicerol. Os autores obtiveram 61% em átomos de ^{10}B , em sistema de troca iônica, com resinas aniônicas, carregadas com H_3BO_3 (H_2BO_3^-) e deslocamento com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Christoph et al. (1976) estimaram o fator de fracionamento (α) para a reação de troca entre o $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ em solução e $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$ na fase resina, onde verificou-se uma dependência quantitativa de α com a concentração de H_3BO_3 .

Sakuma et al. (1980) enriqueceram ^{10}B à 91% em átomos, partindo da abundância de 19,8% pelo simples processo de eluição com água desionizada de uma banda de H_3BO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 256 m. O sistema era composto por colunas de resina base fraca Diaon WA 21, 80-100 "mesh", ligados em série, e temperatura mantida à 40°C .

Itoh et al. (1985) avaliaram a influência da concentração de H_3BO_3 e da temperatura de operação na separação dos isótopos estáveis de B. No trabalho foi empregado resina aniônica base fraca Diaion WA 21. O fator de fracionamento (α) decresceu com o aumento da temperatura e da concentração de ácido bórico (α variou de 1,013 a 1,0073) variando a temperatura e concentração de H_3BO_3 de 25°C ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 76°C ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$).

Carneiro Junior et al. (1994) avaliaram a separação dos isótopos estáveis de B (^{10}B e ^{11}B) por cromatografia de troca iônica utilizando colunas de resinas Dowex 1X8 e Dowex 2X8. As colunas apresentavam 100 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro. No processo a solução eluente de HCl flui no leito da resina sob pressão da ordem de 0,2 MPa sob atmosfera de N_2 . O enriquecimento verificado foi de 43 e 40 % em átomos de ^{10}B quando utilizou-se de resina Dowex 1X8 (18,7 m de deslocamento da banda cromatográfica) e Dowex 2X8 (13,3 m de deslocamento da banda cromatográfica) e solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 como eluente.

Vários estudos de separação de isótopos de B (^{10}B e ^{11}B) por cromatografia líquida foram realizados com resinas específicas com glucamina com o grupo funcional n-metil que têm afinidade específica para H_3BO_3 e íons borato. Este tipo de resina é fortemente dependente da temperatura e do pH da solução eluente e o fator de fracionamento dos isótopos de B variou-se entre 1,010 e 1,022 (OI et al., 1997; SONODA; MAKITA; HIROTSU, 2006).

A dependência de pressão no valor do fator de fracionamento isotópico (α) baseado na polimerização do B na fase solução e na fase resina foi discutida, observou-se que os valores do fator de fracionamento de B a alta pressão, 2,0 MPa a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando coluna cromatográfica com resina aniônica foi de 1,013, sendo menor que os valores a 0,1 MPa (pressão atmosférica) (MUSASHI et al., 2006).

A reação de troca química gás-líquida é outra forma de separação dos isótopos estáveis de B, que ocorre por destilação envolvendo o equilíbrio isotópico entre o fluoreto de B gasoso e um fluoreto-doador de B líquido (HAN et al., 2006). A produção de ^{10}B por reação de troca química utilizando fluoreto de B e acetona para elevada demanda do elemento não é adequada, pois a maior limitação desta via de produção é a utilização de solvente orgânico, acetona, sendo este controlado pela Polícia Federal dificultando sua aquisição.

Trabalhando com colunas cromatográficas de aço, Musashi et al., (2008) avaliaram o fator de fracionamento (α) em relação a variação da pressão, 5 e 17 MPa. Os autores puderam observar que quanto maior a pressão, menor o fator de fracionamento.

2.5 Métodos de Análise isotópica de B

Na química analítica, os pesos atômicos dos elementos químicos são fundamentais porque permitem relacionar a massa (m) com a quantidade de uma matéria (n). A determinação do peso atômico de um elemento que possuem diversos isótopos requer o conhecimento da massa atômica e a abundância absoluta de cada isótopo.

São várias as técnicas analíticas específicas para a determinação de isótopos: espectrometria de massas de razão isotópica, análise por ativação neutrônica, métodos espectroscópicos e ressonância magnética nuclear, todavia, a espectrometria de massas apresenta aplicabilidade ao maior número de isótopos e permite que as abundâncias relativas de diferentes isótopos sejam medidas com alta precisão e exatidão (MYUNG et al., 2008).

Dentre as técnicas analíticas para determinação de isotópica de B (% em átomos de ^{10}B) destaca-se a espectrometria de massas com plasma (ICP-MS) e espectrometria de massas por termoionização (TIMS). Segundo De Laeter (1998), a técnica analítica mais confiável para medir os isótopos é a espectrometria de massas.

Define-se, sinteticamente, o espectrômetro de massas como um equipamento que tem recursos para produzir, acelerar, transmitir, separar, coletar e medir íons, de tal forma que a razão das correntes iônicas medidas é proporcional à fração molar dos isótopos da amostra.

2.5.1 Espectrometria de massas com fonte de plasma

A espectrometria de massas com fonte de plasma é técnica analítica resultante do acoplamento de uma fonte de plasma com um espectrômetro de massas (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS), e foi descrito pela primeira vez por Gray em 1974.

O ICP-MS é um instrumento que separa íons, com base em suas razões massa-carga (m/z). Os baixos limites de detecção, a seletividade, a precisão, a exatidão e a capacidade multielementar, fazem do ICP-MS uma ferramenta versátil e largamente usada na identificação dos elementos presentes nas amostras.

Segundo Yamada e Okamoto (2001), a espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) apresenta-se como a melhor opção para a análise multielementar e simultânea de elementos, seja em rotina ou pesquisa. Esta técnica possui vantagens como: eliminação das interferências comuns devido às altas temperaturas do plasma e, principalmente, à capacidade de determinação multielementar, limites de detecção de poucos ng L^{-1} e faixa linear de ng L^{-1} a centenas de mg L^{-1} (YAMAKA, 2001; WILBUR; SOFFEY; McCURD, 2004). O estado da arte em análise de elementos ao nível ultratraço em amostras ambientais é o ICP-MS com célula de reação e colisão, para remoção de interferentes poliatômicos.

A sensibilidade dessa técnica é da ordem de 10^4 cps (contagens por segundo) por $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada elemento. Isto aplicando-se a voltagem máxima ao detector e considerando uma contagem de fundo menor que 50 cps para a maioria dos elementos, possibilita a varredura dos elementos desde a massa 6 até 238, de lítio até urânio (GINÉ-ROSIAS, 1999).

O plasma, gás altamente ionizado, é gerado a partir do escoamento, em pressão atmosférica, de um gás condutor, geralmente o argônio, por campo magnético induzido por bobina que envolve o tubo no interior do qual o gás escoia. A partir da fonte de radio-frequência e operando em potência de aproximadamente 1300 Watts, o plasma é sustentado durante toda a análise.

As altas temperaturas existentes no interior do plasma permitem que muitos elementos possam ser facilmente ionizados. A Figura 1 mostra o perfil de temperaturas existente no plasma. Segundo Giné-Rosias (1999), no ICP-MS, a amostra usualmente introduzida na forma de solução é convertida pelo nebulizador em aerossol, que é disperso num fluxo transportador de argônio. Após a nebulização e passagem da amostra pela tocha, os íons gerados são conduzidos até o analisador de massas do tipo quadrupolar - filtro de massas, possibilitando varredura rápida – onde são detectados em sistema multiplicador de elétrons.

Uma solução de ácido bórico é introduzida no instrumento, sendo vaporizada ao passar por nebulizador concêntrico. O vapor de água é retirado na câmara de nebulização. Os íons produzidos são atraídos por sistema eletrostático e transportados por diferença de pressão para o interior da câmara, onde são

focalizados, separados de acordo com a relação massa/carga e transmitidos para um sistema de detecção de íons.

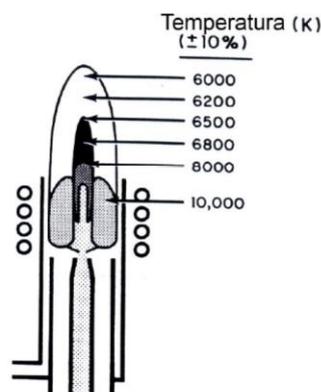


Figura 1 - Perfil de temperaturas no interior do plasma

Fonte: Oliveira Junior (2006)

Shu, Oberly e Cary (1993) demonstraram que o ICP-MS é um equipamento sensível para determinar a razão isotópica ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) em amostras de pêsego. Corroborando com o autor, Boaretto (2006) aplicou na laranjeira um composto de B enriquecido no isótopo de ^{10}B e utilizando-se do ICP-MS como ferramenta de análise, tornou-se possível distinguir os isótopos estáveis de B. Todavia, a determinação isotópica desse elemento por ICP-MS pode sofrer interferências do efeito de memória e da sobreposição do sinal do ^{12}C sobre o ^{11}B . No entanto, a forma mais simples para minimizar os problemas de interferências é reduzir o volume e as concentrações de B nas soluções introduzidas no plasma (BELLATO, 2004).

2.5.2 Espectrometria de massas por termoionização

A técnica da Espectrometria de Massas por Termoionização (TIMS) consiste na geração de íons através de evaporação controlada de uma amostra depositada sobre um filamento de rênio aquecido por meio da passagem da corrente elétrica (i). Os íons gerados do filamento são acelerados através de um gradiente de potencial elétrico (até 10 kV) e concentrados em um feixe através de uma série de lentes.

O TIMS é capaz de fazer medições dos íons positivos e negativos com acurácia e precisão. Destaca-se que as espécies iônicas $^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$, massa 308 e 309, respectivamente e $^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ e $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$, massa 42 e

43, respectivamente dos isótopos de B são as principais espécies evaporadas. O esquema do processo de ionização por termoionização utilizando a técnica do filamento simples é apresentado na Figura 2.

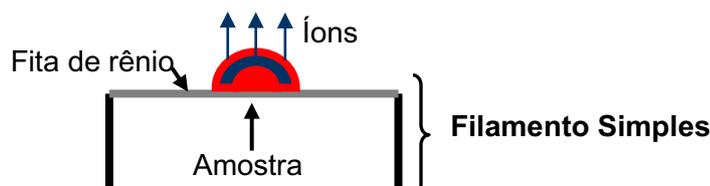


Figura 2 - Processo de ionização da amostra por termoionização – Filamento Simples

Fonte: Adaptado de Oliveira Junior (2006)

O equipamento é composto por três componentes principais: 1) fonte de íons, região no qual os íons são produzidos e acelerados; 2) analisador, região no qual os íons são separados pela razão massa/carga; e 3) coletor, região no qual os íons são medidos simultaneamente (multi-coletor). Na Figura 3, visualiza-se esquema deste espectrômetro.

O TIMS é utilizado para medidas da razão isotópica de elementos usados na geocronologia e estudos de elementos traços (MUELLER; VERVOORT, 2012). Em análises de águas superficiais, Wieser (2009), utilizou o método de análise de íons negativos, BO_2^- , para determinação da variação da abundância natural dos isótopos de B. Para Spivack e Edmond (1986), a análise envolvendo íons positivos, massa 308 e 309, reduz a sensibilidade do equipamento nas análises dos isótopos de B. Xiao, Beary e Fasset (1988) e Klötzli (1992) corroboram com a baixa eficiência das análises de íons positivos e propuseram modificações da técnica original objetivando menor fracionamento isotópico durante a análise.

As vantagens da utilização desse equipamento destacam-se: a) contribuição desprezível do efeito memória entre amostras depositadas em filamentos vizinhos no carrossel (OLIVEIRA JUNIOR, 2006); b) baixo fracionamento isotópico das amostras durante a análise (WALCZYK, 2004); c) é capaz de analisar nanograma do material com alta precisão. Segundo Wieser (2009), é possível analisar 10 ng de B nas

formas iônicas de $^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ (massa 42) e $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ (massa 43) com precisão melhor que 0,005% e uma reprodutibilidade 0,05%.

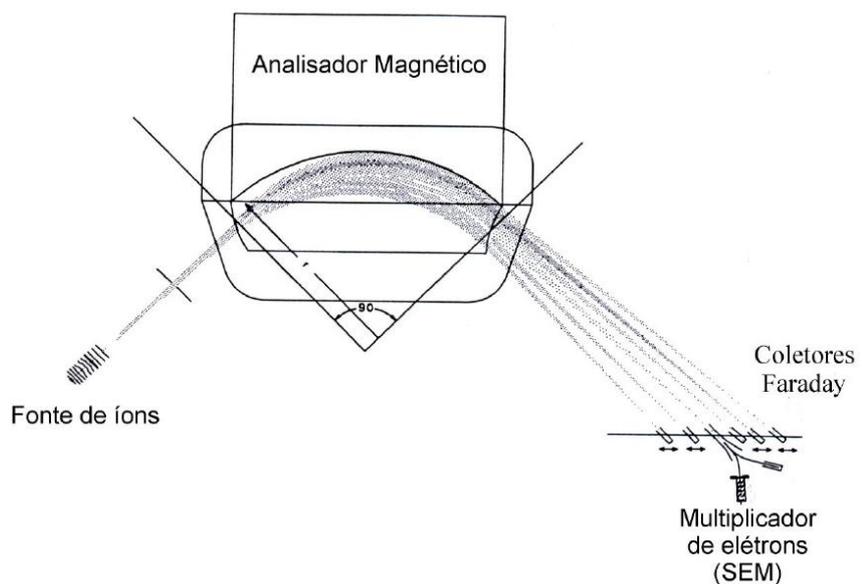


Figura 3 - Esquema de um espectrômetro de massas por termoionização

Fonte: Oliveira Junior (2006)

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Os equipamentos listados foram necessários para o desenvolvimento do trabalho, estando esses alocados notadamente no Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo e o único equipamento, o espectrômetro de massa por termoionização (TIMS), no Laboratório de Ciência Isotópica do Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Calgary (Canadá).

3.1.1 Resinas aniônicas

Foi utilizada resina aniônica de base forte do tipo poliestireno divinilbenzeno do tipo Dowex 1X8. A resina apresenta as seguintes características: 8% de teor de polimerização com divinilbenzeno (DVB), grupo funcional $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$; 100-200 “mesh” e capacidade de troca aniônica (Cl^-) de $1,2 \text{ meq mL}^{-1}$ (resina úmida, equilibrada em água).

3.1.1.1 Sistemas de colunas de resina

Para o desenvolvimento do trabalho foram montados dois sistemas (S_1 e S_2) de colunas de acrílico transparente. No sistema S_1 foram utilizados 6 colunas de 1800 mm de comprimento e 80 mm de diâmetro, com 5 mm de espessura da parede, sendo 70 mm de diâmetro interno, preenchidas com 7 litros de resina aniônica.

Para o sistema S_2 , foram utilizadas 6 colunas de acrílico de 1800 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro, com 5 mm de espessura de parede, sendo 30 mm de diâmetro interno, preenchidas com 1,3 litros de resina aniônica. Para ambos os sistemas, foram usados pistões de bronze e inox; conexões de silicone e borracha; anéis de neoprene e telas de poliéster de malha 300.

Cabe ressaltar que o laboratório onde ficavam as colunas trocadores de íons, era climatizado e a temperatura média mantida neste ambiente foi de aproximadamente, 22 °C.

3.1.2 Equipamentos

Para o desenvolvimento do trabalho, os equipamentos descritos a seguir foram necessários: Agitador magnético, modelo 257, Fanem®; Balança eletrônica digital modelo ER-182A, range 0,0001g, marca And; Balança eletrônica digital modelo Mark 2200, range 0,01g, marca Tecnal.

Para a determinação da concentração de B nos efluentes das colunas cromatográficas foi utilizado o sistema automatizado de análise em fluxo (FIA) acoplado ao um espectrofotômetro, modelo FEMTO 600S com cela de fluxo com volume interno de 80 µL de passo óptico de 10 mm.

Para as determinações isotópicas de B (em átomos de ^{10}B) foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) marca Agilent, modelo 7500ce, com sistema octopolo de reação, nebulizador concêntrico, com vazão de 1 mL min^{-1} e sistema de injeção de amostras em fluxo; Espectrômetro de massa por termoionização (TIMS - Thermal Ionization Mass Spectrometry) marca Thermo-Finnigan, modelo Triton, com multi coletor equipado com nove coletores Faraday, com capacidade para 21 filamentos, alocado no Laboratório de Ciência Isotópica do Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Calgary, cidade de Calgary, Província de Alberta, Canadá.

3.1.3 Soluções químicas

Para o desenvolvimento dos diversos procedimentos analíticos descritos neste trabalho, todas as soluções foram preparadas com água desionizada. Durante a preparação dos reagentes, armazenamento das amostras e preparação das amostras para análises, atentou-se em utilizar apenas recipientes de plástico objetivando evitar possíveis contaminações com B presente nas vidrarias de laboratório (borossilicatos).

3.1.3.1 Soluções empregadas no experimento

- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L⁻¹ preparada dissolvendo-se 16 kg de NaOH em 200 L de água;
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ preparada diluindo-se 834 mL de HCl em 100 L de água;
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 0,05 mol L⁻¹ preparada diluindo-se 417 mL de HCl em 100 L de água;
- Solução de ácido bórico (H₃BO₃) 0,1 mol L⁻¹ preparada dissolvendo-se 185,4 g de H₃BO₃ em 30 L de água;
- Solução de azometina-H 0,7 % (m/v) preparada dissolvendo-se, inicialmente, 5 g de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) e após dissolução, 1,75 g de azometina-H em 250 mL de água;
- Solução Tampão preparada dissolvendo-se, inicialmente, 66 g de fosfato de amônio ((NH₄)₂HPO₄) e após dissolução, 12,5 g de EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O) em 250 mL de água.

3.1.4 Outros Materiais

- Balões volumétricos de plásticos;
- Agitador e barra magnética
- Béquer de plástico;
- Conta gotas de plástico;
- Micropipeta de 20, 50, 200, 1000 e 10000 µL;
- Provetas;
- Tubo do tipo FALCON de 50 mL;
- Fitas de rênio

3.2 Métodos

3.2.1 Separação dos isótopos estáveis de B, por cromatografia de troca iônica

O método de separação dos isótopos estáveis de B consiste na reação de troca isotópica entre o $B(OH)_3$, na fase aquosa, e ânions $B(OH)_4^-$, adsorvidos em resinas de troca aniônica do tipo amônio quaternário, em dois sistemas de colunas.

3.2.1.1. Montagem do sistema de troca iônica

Cada coluna (Figura 4) foi constituída, em sua parte inferior, por uma peça cilíndrica presa ao tubo por intermédio de uma rosca. Na base da peça, foi ajustada uma tela de poliéster de malha 300, com a finalidade de suportar a resina e permitir o fluxo das soluções com o auxílio de 1 válvula de PTFE e PVC de sete vias. A vedação na base da coluna foi obtida com a utilização de um anel de neoprene colocado acima da tela. As válvulas especiais em PTFE de sete vias foram dimensionadas e montada por empresa especializada, pois não foi encontrada similar no mercado nacional e até mesmo no exterior. As Figuras 5 e 6 mostram detalhes da referida válvula de sete vias.

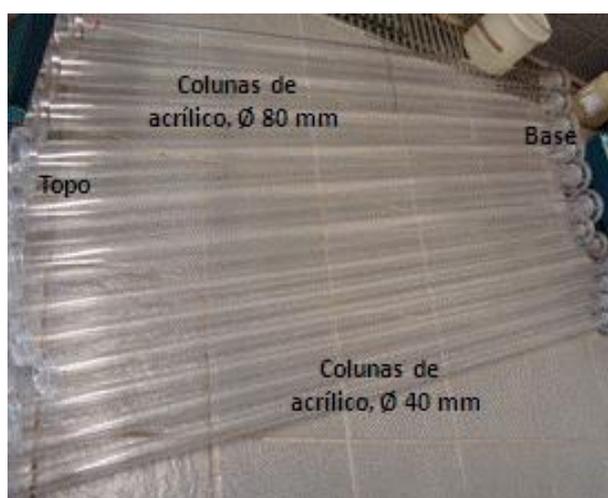


Figura 4 - Colunas de acrílico (\varnothing externo de 80 mm – sistema S_1 e \varnothing externo 40 mm – sistema S_2), com base e topo finalizados para montagem de sistema cromatográfico

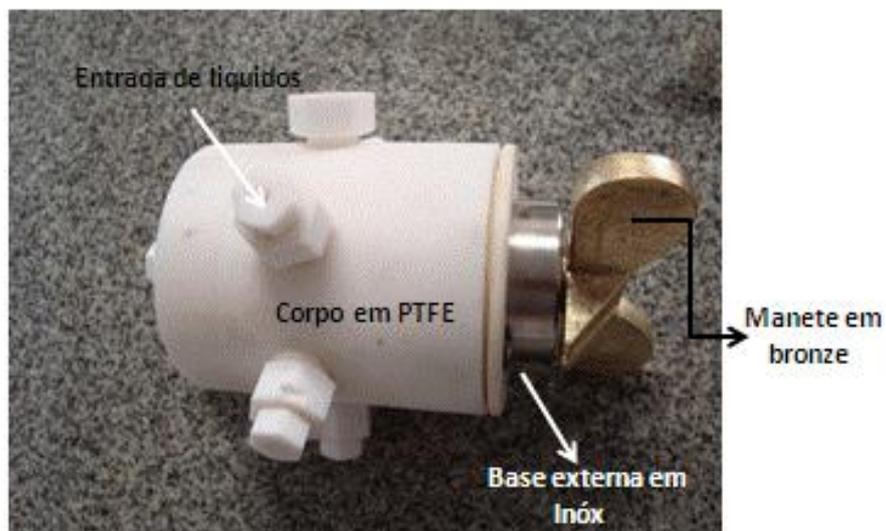


Figura 5 - Detalhes da Válvula de PTFE de 7 vias, para distribuição de fluxos (H_3BO_3 , H_2O , NaOH e HCl), fluxo de efluentes (esgoto e entre colunas) e interligar colunas de resina

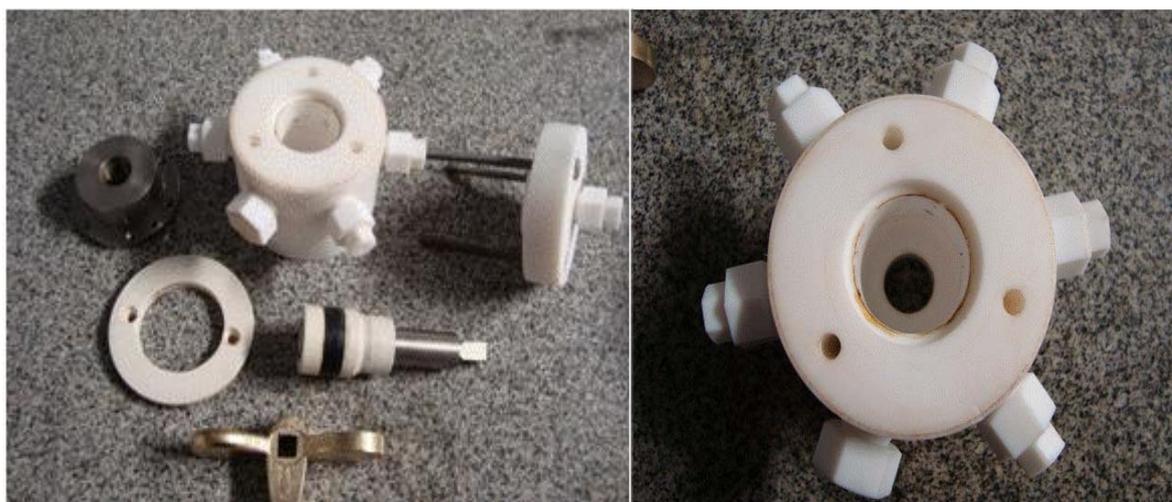


Figura 6 - Detalhes das peças interna da válvula de PTFE de 7 vias (conexões, embolo, anel, borracha de vedação, entre outros)

Na parte superior, por onde foram admitidas as soluções, adaptou-se à coluna um pistão de bronze e inox, de corpo cilíndrico, com dois anéis de neoprene para a vedação. O pistão desloca para baixo e para cima, possibilitando variar a pressão da câmara de ar no topo da coluna, permitindo o controle do nível de solução acima da resina. Na base do pistão foi adicionado uma tela de nylon de 400 “mesh” com o objetivo de suportar a resina e evitar perdas. Detalhes do pistão para controle de

fluxo e nível de soluções no topo das colunas podem ser observados nas Figuras 7 e 8.

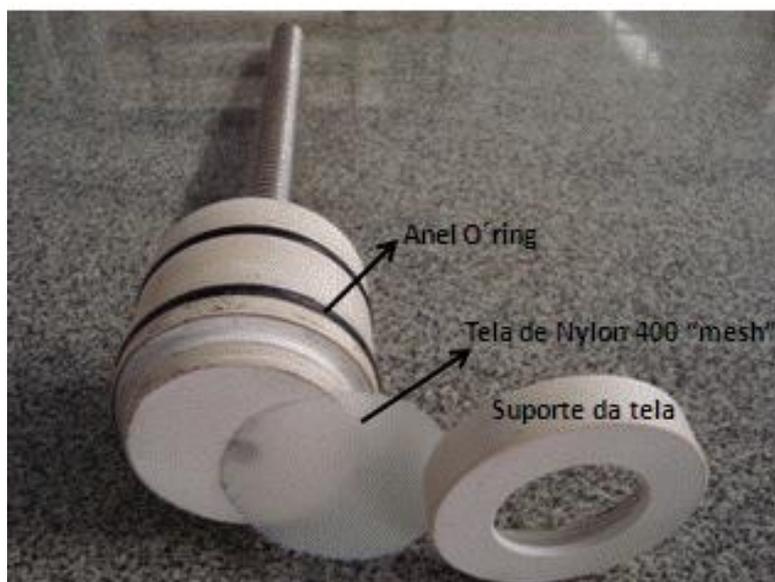


Figura 7 - Detalhes do pistão dimensionado para as colunas do sistema S_1 (colunas com diâmetro interno de 70 mm)



Figura 8 - Detalhes do pistão a ser utilizado no sistema S_2 de colunas (diâmetro interno de 30 mm)

Os reservatórios das soluções de NaOH e HCl utilizados no processo regenerativo e enriquecimento de ^{10}B foram construídos em resina estervinílica, com resistência química aos produtos utilizados no processo de enriquecimento (Figuras 9 e 10). Esses reservatórios ficam localizados ao lado do sistema (Figura 11). O reservatório de água desionizada utilizado no processo de lavagem fica localizado 4 metros acima do sistema cromatográfico.

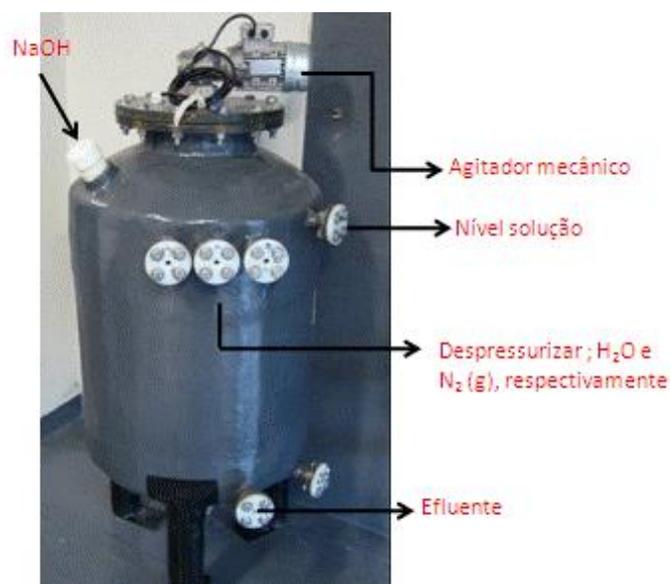


Figura 9 - Reservatório em fibra de vidro (200 litros) para solução regenerante de NaOH, sob pressão de N₂ gasoso (0,22 MPa)

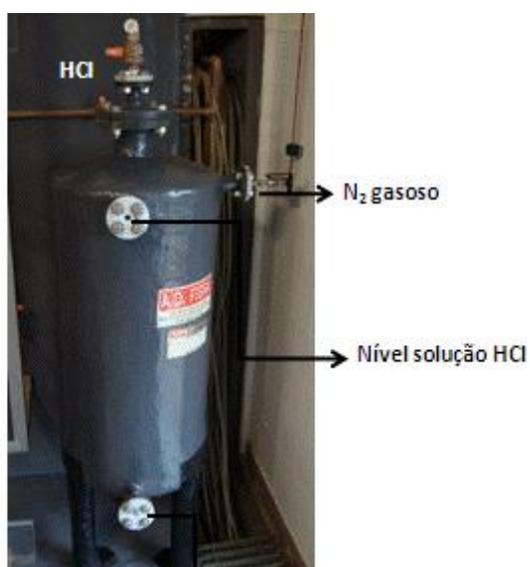


Figura 10 - Reservatório de fibra de vidro (100 litros) para solução eluente de HCl, sob pressão de N₂ gasoso (0,22 MPa)

A eluição das soluções de NaOH e HCl, envolvidos no processo de regeneração e enriquecimento, foi realizado com auxílio de nitrogênio gasoso sob pressão de 0,22 MPa. A água desionizada utilizada no processo de lavagem flui pelo leito fixo da coluna de resinas por ação gravitacional. O sistema cromatográfico completo a ser empregado para a separação dos isótopos estáveis de B pode ser observado na Figura 12.

A fonte de B, no sistema de separação isotópica, foi obtida a partir da solução de H_3BO_3 , com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e foi admitida no sistema cromatográfico a partir de um reservatório, em fibra de vidro, sob atmosfera de N_2 (0,22 MPa), especialmente projetado e construído para esse fim. A solução de ácido bórico apresentava abundância isotópica natural para os isótopos estáveis de B (19,8 % átomos de ^{10}B). A Figura 13 apresenta o reservatório para a carga de H_3BO_3 .



Figura 11 - Detalhes da linha de separação isotópica de B (reservatórios, distribuição de soluções, sistema de gás N_2 , suportes, grade em aço inoxidável, equipamentos, entre outros).

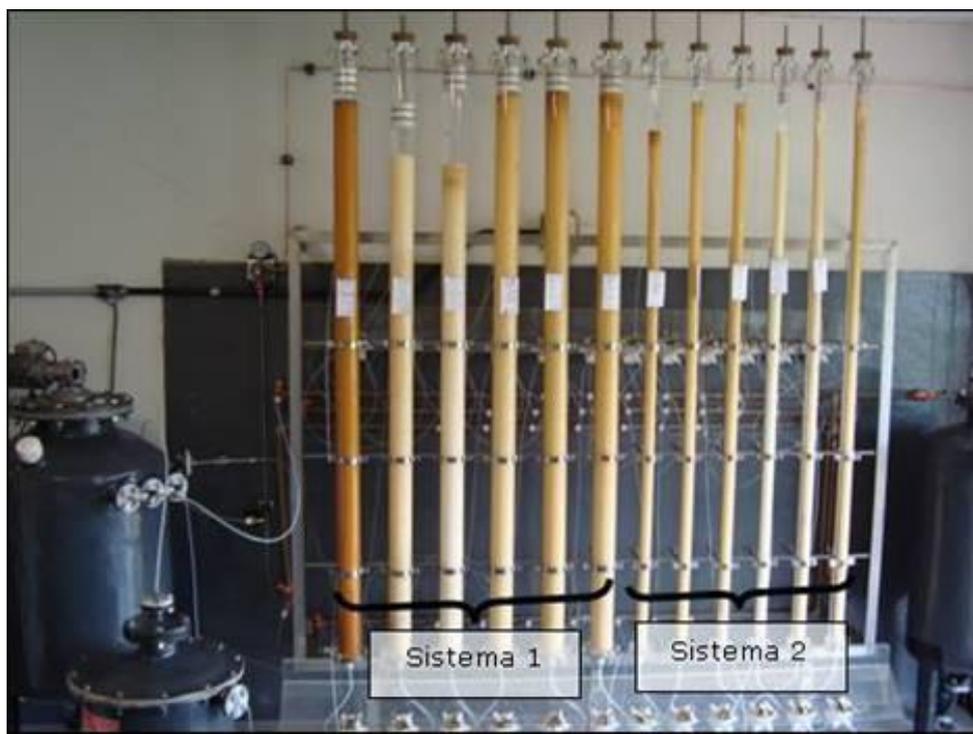


Figura 12 - Sistema de colunas (sistema S_1 e sistema S_2) com resina aniônica (Dowex 1X8) para separação dos isótopos estáveis de B



Figura 13 - Reservatório, em fibra de vidro para solução de ácido bórico (carga da resina aniônica Dowex 1X8)

3.2.1.2 Preparo da resina aniônica Dowex 1X8

Previamente a acomodação nas colunas, as resinas foram lavadas várias vezes com água desionizada, objetivando remover possíveis resíduos orgânicos do processo de fabricação. Nas colunas, as resinas foram regeneradas à forma hidroxila e cloreto, alternadamente por 3 ciclos, utilizando soluções 2 mol L^{-1} de NaOH e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Esse procedimento além de eliminar impurezas, objetivou ativar os sítios ativos das resinas. Após esta etapa providenciou-se a lavagem do leito da resina com água desionizada para posterior carga dos sítios ativos da resina com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 e conseqüentemente a formação da banda cromatográfica.

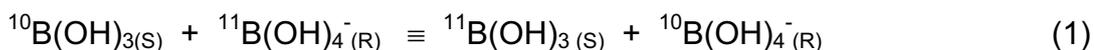
3.2.1.3 Preparo da banda de ácido bórico (H_3BO_3)

Com a resina no estado iônico OH^- , fez-se fluir pela coluna, a uma velocidade de fluxo de $1,0$ a $3,0 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , com razão isotópica natural de ^{10}B e ^{11}B . O comprimento da banda cromatográfica de ácido bórico foi de 130 cm e a mesma foi formada individualmente, para os dois sistemas S_1 e S_2 . Após a formação da banda, iniciou-se o deslocamento da mesma com solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com taxa de fluxo de $1,0$ a $3,0 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

3.3 Separação de ^{10}B por cromatografia de troca iônica em sistema individual de colunas: Enriquecimento de ^{10}B

A separação dos isótopos de B (^{10}B e ^{11}B) foi realizada a partir da reação de troca isotópica entre o $\text{B}(\text{OH})_3$, na fase aquosa, e ânions $\text{B}(\text{OH})_4^-$, adsorvidos na resina, regenerada a forma OH^- . No processo, uma banda de íon borato foi deslocada pela coluna de resina, utilizando-se, como afluente uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. A solução ácida ao ser admitida no topo da coluna de resina, carregada com íons $\text{B}(\text{OH})_4^-$, promoveu a eluição dos mesmos e a formação de uma banda cromatográfica.

A reação global de troca isotópica por cromatografia de troca iônica pode ser representada pela equação (1)



onde (R) e (S), representam fase resina e solução, respectivamente.

No deslocamento da banda a mesma ficava confinada entre dois limites bem definidos, dados pela constante de equilíbrio das reações de troca iônica na parte frontal, entre os ânions $\text{B}(\text{OH})_4^-$ e OH^- adsorvidos, e na parte traseira da banda, devido a troca entre o Cl^- em solução e ânions borato adsorvidos (MIERA; COMAS; LOPEZ, 1985; CARNEIRO JUNIOR et al., 1994).

O procedimento adotado no deslocamento da banda de B foi o de manter sempre duas colunas ligadas em série. Quando a banda de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ percorria a coluna 1, era totalmente recebida pela coluna 2, deixando a primeira carregada na forma Cl^- . A primeira coluna era retirada do circuito e na frente da segunda, que continha a banda, conectava-se em série uma terceira, previamente regenerada à forma OH^- que na sequência receberia a banda. 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. Em função do deslocamento e sendo o processo dinâmico, o isótopo leve vai se acumulando na traseira da banda e o isótopo pesado na frente de deslocamento. Com o deslocamento da banda deve-se proceder a retirada de alíquotas (cerca de 1 ml) de ácido bórico, tendo como referência a traseira de deslocamento (interface entre a solução afluyente de HCl, com R-Cl na fase resina e o íon $\text{B}(\text{OH})_4^-$ nessa mesma fase). Desta forma, obtém-se um perfil completo da banda contendo B, onde a mesma pode ser dividida em três frações, a saber: fração enriquecida em ^{10}B (traseira da banda); fração com abundância natural em ^{10}B (patamar com abundância natural nos isótopos) e fração empobrecida em ^{10}B (frente de deslocamento da banda cromatográfica). Assim, foi avaliado o potencial de separação dos isótopos estáveis de B fazendo-se uso dos sistemas de forma individual. Este procedimento foi realizado para os sistemas S_1 e S_2 .

3.4 Interação (acoplamento) dos sistemas S₁ e S₂

O procedimento realizado envolveu a produção de H₃¹⁰BO₃ com o máximo enriquecimento em ¹⁰B no sistema S₁, a começar da abundância natural do isótopo ¹⁰B, e transferência de parte do volume enriquecido para o sistema S₂. Na ocasião, uma fração de 20 cm da banda cromatográfica de ácido bórico mais enriquecida (traseira da banda) em ¹⁰B, do sistema S₁, foi introduzida na proximidade traseira (topo da coluna) da banda do sistema S₂, como mostra a Figura 14. Com esse procedimento (admissão de H₃¹⁰BO₃ em S₂) objetivou-se aumentar a região enriquecida da banda de H₃¹⁰BO₃ e possibilitar um incremento no número de placas teóricas, conseqüentemente, obter maior enriquecimento isotópico no S₂, de acordo com o modelo matemático (equação 2) em sistema contra corrente. Em condições que o fator de fracionamento isotópico (α) e “Height Equivalent of Theoretical Plate” (HETP) são constantes, devido à manutenção dos parâmetros tais como: tipo de resina, velocidade de deslocamento superficial, tipo de eluente e temperatura, a fração molar do isótopo leve no produto (N_p), é influenciado por este mesmo parâmetro na alimentação (N_o) e exponencialmente pelo número de placas teóricas (S) e conseqüentemente pelo comprimento da banda cromatográfica enriquecida (L).

$$N_p = N_o \cdot e^{S(\alpha-1)} \quad (2)$$

Onde:

N_p = fração molar do isótopo leve do produto;

N_o = fração molar do isótopo leve na alimentação;

S = número total de placas teóricas (S = L/HETP, onde L – comprimento da banda cromatográfica e HETP);

α = fator de fracionamento isotópico.

A utilização da solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl permaneceu durante o processo de acoplamento e após esse procedimento, os sistemas S₁ e S₂, continuaram se deslocando independente um do outro.

O acoplamento foi realizado quando os 20 cm últimos da banda cromatográfica do sistema S₁ estava em 137 DBC e estes, foram transferidos no

momento antecedente aos 20 cm finais banda cromatográfica do sistema S₂, que se encontrava em 129 DBC. Foi determinada a massa total de ¹⁰B transferida do sistema S₁ para o sistema S₂.

A quantificação de ¹⁰B na banda cromatográfica em função do deslocamento após o acoplamento foi realizada com base nos perfis obtidos a cada 25,2 e 21,6 m, para o sistema S₁ e S₂, respectivamente.

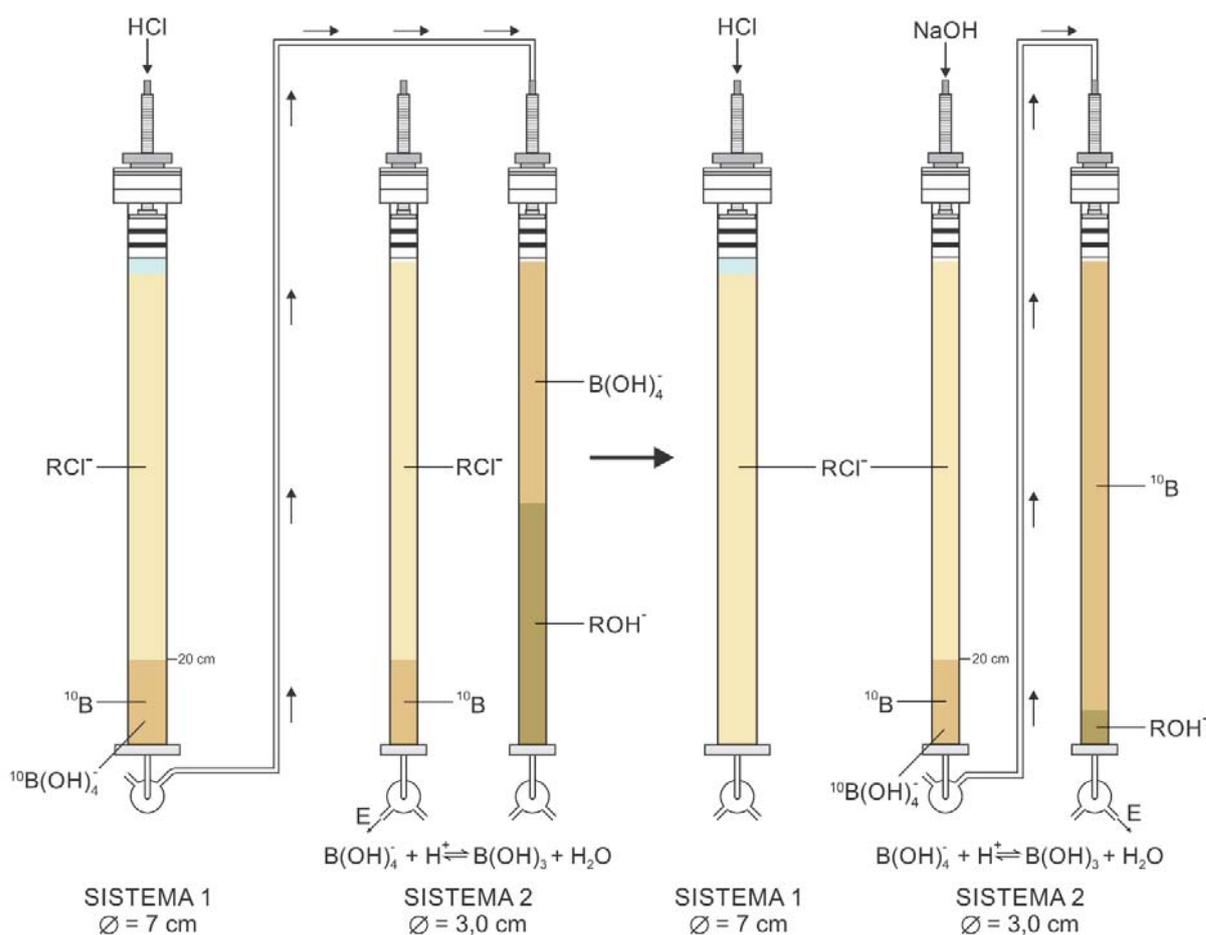


Figura 14 - Processo de interação (acoplamento) entre os sistemas (S₁ e S₂) de colunas contendo resina aniônica, no processo de obtenção de ¹⁰B(OH)₃ altamente enriquecido em ¹⁰B

3.5 Determinação da massa acumulada de ^{10}B e de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$

A massa acumulada de ^{10}B e de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (equação 3) pode ser obtida a partir do perfil de enriquecimento (% em átomos de ^{10}B em função da distância da traseira da banda) como descrito no item 3.3, da concentração de B (meq L^{-1}) no mesmo perfil e do volume efluente (mL) por cm de deslocamento. A solução de ácido bórico apresenta abundância isotópica natural para os isótopos estáveis de B. Com o deslocamento da banda cromatográfica ocorre o enriquecimento do ^{10}B na traseira da mesma e conseqüente empobrecimento em ^{11}B nesta faixa da banda. Dessa forma, a partir da equação (3) foi determinada a massa acumulada do isótopo de ^{10}B e do ácido bórico enriquecido no isótopo leve.

$$M = \sum_{i=1}^m V_i C_i P_{Mi} B_i / 100 \quad (3)$$

Onde:

M: massa de ^{10}B (mg) acumulada no perfil da banda enriquecida;

V_i : volume (L) da solução de H_3BO_3 efluente da fração i ($V_{10,8}$; $V_{8,5}$; $V_{5,3}\dots$), conforme Figura 15.

C_i : concentração de B (mmol L^{-1});

P_{Mi} : peso atômico do B na fração i (mg mmol^{-1} de B)

B_i : abundância média de ^{10}B na fração i (% em átomos de ^{10}B).

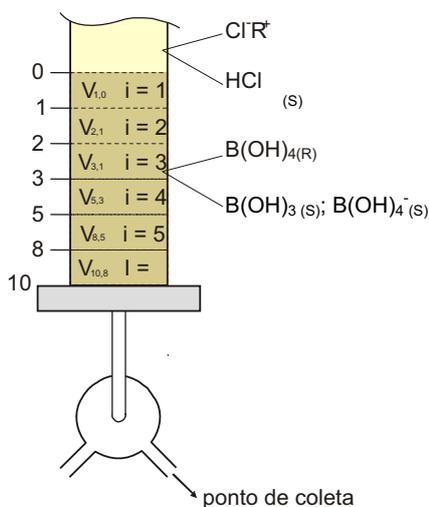


Figura 15 - Perfil de uma banda de $B(OH)_3$ e $B(OH)_4^-$ em sistema cromatográfico eluído com solução de HCl

3.6 Determinação isotópica de B (% em átomos de ^{10}B), por espectrometria de massas, em efluente do sistema cromatográfico

As determinações das abundâncias isotópicas de B (% em átomos de ^{10}B), nos efluentes dos sistemas de colunas cromatográficas, utilizaram-se dos espectrômetros de massas com fonte de plasma (ICP-MS) e por termoionização (TIMS), conforme descrito nos itens 2.5.1 e 2.5.2. As Figuras 16 e 17 ilustram os espectrômetros com fonte de plasma e por termoionização, respectivamente.

Ressalta-se que os softwares utilizados nos espectrômetros controlam os componentes primários do hardware dos espectrômetros e os acessórios de amostragem, gerência o processo de aquisição de dados e executa os cálculos necessários para a produção final dos resultados analíticos.



Figura 16 - Espectrômetro de massas com fonte de plasma (ICP-MS) - Laboratório de Análise e Referência em Amostras Ambientais e Fertilizantes do CENA/USP



Figura 17 - Espectrômetro de massas por termoionização (Thermal Ionization Mass Spectrometry - TIMS) - Laboratório de Ciência Isotópica do Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Calgary, cidade de Calgary

3.6.1 Preparo das amostras para determinação isotópica de B (% em átomos de ^{10}B) no ICP-MS

No processo analítico, pipetou-se alíquotas que variaram de 30 a 1000 μL das amostras coletadas da banda cromatográfica, em frascos de polipropileno, de acordo com a concentração da amostra. Na sequência, as amostras foram diluídas com água ultrapura (18,2 M Ω/cm do sistema Milli-Q), em tubos do tipo Falcon, obtendo-se um volume final de 25 mL (Figura 18). Logo após, foram retiradas alíquotas de 250 μL e acidificadas com 4,75 mL de HCl 0,16 % (m/v) e encaminhadas para o ICP-MS. As concentrações de B nas amostras a serem analisadas variaram de 100-150 $\mu\text{g L}^{-1}$ de B.

A determinação da razão isotópica de B, nas amostras, foi realizada a partir das leituras nos sinais de razões massa/carga (m/z) 10 e 11 e a integração da área do pico de cada sinal.



Figura 18 - Diluição de amostra utilizando tubos do tipo Falcon com fundo cônico, estéreis, graduados e com capacidade de 50 mL

Para cada rodada de amostras, a solução enriquecida e certificada de ^{10}B (Tetraborato de amônio hidratado) da PerkinElmer Atomic Spectroscopy Standard e a solução enriquecida da Cambridge Isotope Laboratories Inc. foram analisadas bem como o padrão NIST SRM 951 com abundância isotópica natural. Os principais parâmetros instrumentais estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de operação do ICP-MS Agilent 7500ce

Potência da Rádio Frequência	1500 W
Gás plasma	15 L min ⁻¹
Gás auxiliar	1 L min ⁻¹
Distância amostrador	9,5 mm
Tocha-H	1,1 mm
Tocha-V	0,1 mm
Gás carregador	0,93 L min ⁻¹
Gás complementar	0,1 L min ⁻¹
Bomba nebulizador	0,05 rpm

3.6.2 Preparo das amostras para determinação isotópica de B (% em átomos de ^{10}B) no TIMS

Para a montagem dos filamentos simples foram necessários fitas de rênio com largura de 1 mm e espessura de 0,25 mm, conforme Figura 19.



Figura 19 - Fita de rênio utilizado para a montagem do filamento para análise isotópica de B

As fitas foram cortadas com aproximadamente 20 mm de comprimento, prensadas em formato de U, utilizando um aparato especial e, soldadas nos filamentos (Figuras 20 a, b, c, d, e, f). Após a soldagem e visando a descontaminação, os filamentos foram instalados na estação de desgaseificação submetendo-os a 1800°C em uma câmara de alto vácuo por 90 minutos (Figura 21).

Com auxílio de uma micropipeta, foram adicionados 1,5 µL da solução ativadora de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (com aproximadamente 15 µg µL⁻¹ de Ca) nos filamentos e durante a deposição dessa solução, foi aplicado continuamente corrente elétrica de 0,9 A. Após a adição da solução, aguardou-se 120 segundos ou até que ocorra completa secagem do soluto. O objetivo da adição de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ é reduzir a temperatura de 1900 °C para 1000 °C dos filamentos durante a análise. Com auxílio de uma micropipeta 2µL da amostra diluída de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, contendo aproximadamente 10-50 ng de B, foi adicionado no filamento e a secagem da amostra realizada pro meio de corrente elétrica 1,1 A em tempo de aproximadamente 120 segundos (Figura 22 a, b e c). Durante o processo de evaporação ocorre simultaneamente ionização dos átomos (CEGALLA, 1982). Os filamentos prontos foram colocados no carrossel (Figura 23 a, b) e para cada rodada de amostras, o padrão NIST SRM 951 foi analisado.

O carrossel foi colocado dentro da fonte de íons e as determinações iniciaram-se somente após o vácuo do espectrômetro de massas estar abaixo de $5,0 \cdot 10^{-7}$ mbar e para obter esta condição adicionou-se nitrogênio líquido (-180° C) adicionado na entrada da fonte de íons. O tempo de determinação isotópica (% em átomos de ^{10}B) por amostra foi aproximadamente 60 minutos.

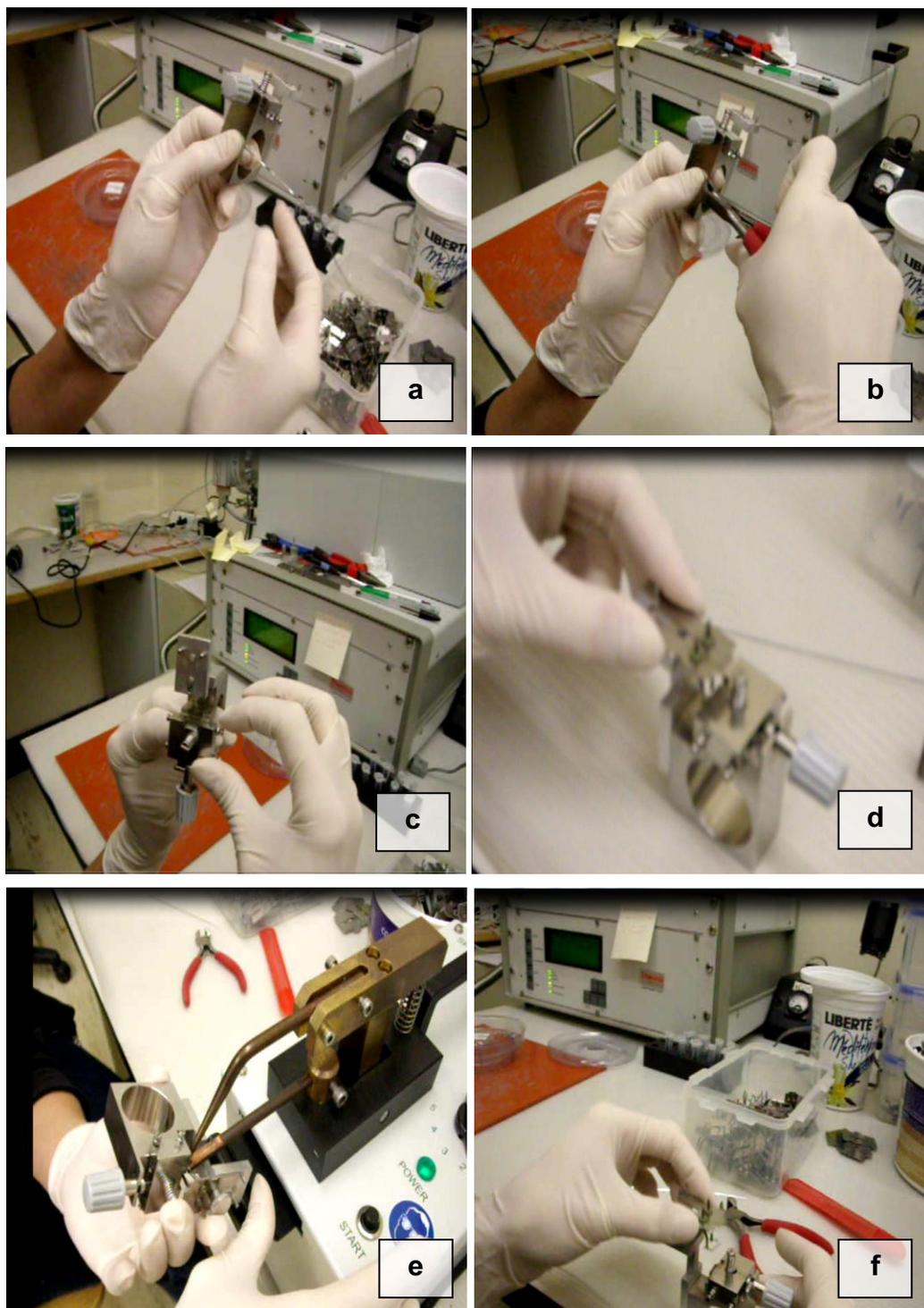


Figura 20 - a, b, c) Fita de tântalo sendo medida, cortada e prensada em formato U; d) Filamento sendo montado; e) Fita de tântalo sendo soldada no filamento; f) Filamento preparado para degaseificação.



Figura 21 - Estação de degaseificação dos filamentos

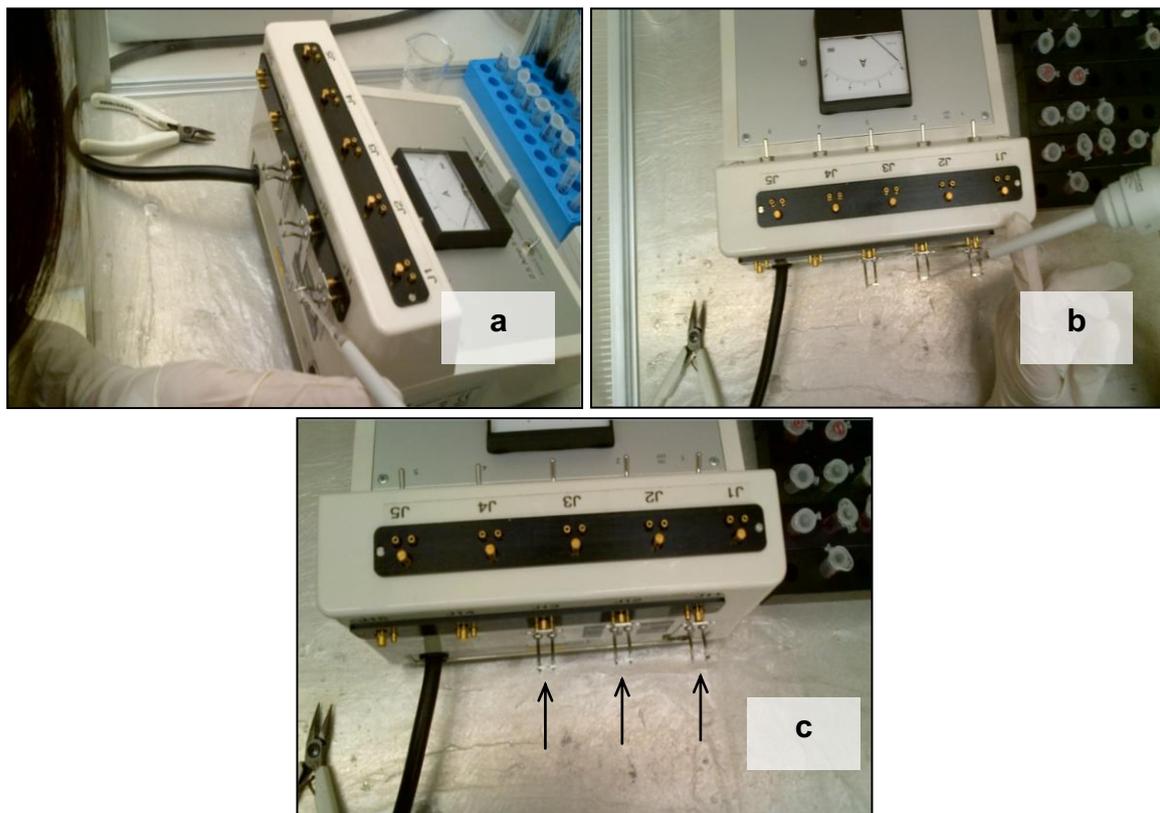


Figura 22. Deposição da solução ativadora (a) e amostra (b); c) Secagem da amostra



Figura 23 - a) Carrossel do espectrômetro de massas por termoionização (TIMS) com 21 posições; b) Carrossel sendo carregado pelos filamentos prontos

3.7 Determinação espectrofotométrica de B (mg L^{-1} de B) em efluente do sistema cromatográfico

A determinação de B (mg L^{-1} de B) por espectrofotometria foi realizada utilizando-se de sistema de análise em fluxo (FIA) utilizando reação com Azometina-H. O espectrofotômetro utilizado foi o FEMTO 600S (Figura 24).

Para a análise foi utilizado o reagente cromogênico Azometina-H que é o produto de condensação do ácido H (ácido 8-amino-2-naftol-3,6-dissulfônico) e do aldeído salicílico. Em solução aquosa a Azometina-H apresenta uma coloração amarela. Quando em presença de ácido bórico, o equilíbrio se desloca da direita para a esquerda, na direção da formação da Azometina-H, intensificando a cor amarela (Figura 25). Em resumo, o ácido bórico se comporta como um catalisador da reação de formação da azometina-H (FERREIRA, 1987).



Figura 24 - Espectrofotômetro FEMTO 600S

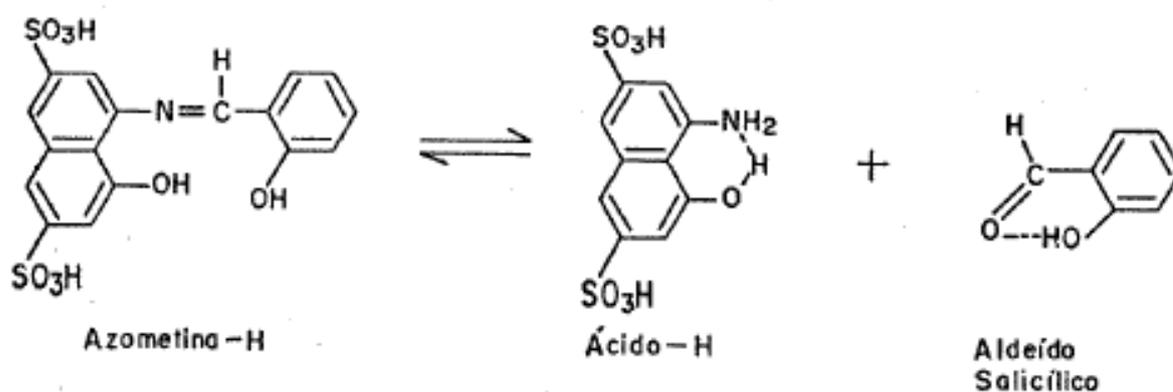


Figura 25 - Reação de dissociação da Azometina-H em solução aquosa (FERREIRA, 1987)

As soluções azometina-H, tampão, HCl e amostra foram impulsionadas por uma bomba peristáltica com seis canais (Figura 26), através de tubos de bombeamento tipo Tygon de diferentes diâmetros (\emptyset dos tubos: 2,44 mL min⁻¹ amostra, 1,87 mL min⁻¹ HCl, 1,00 mL min⁻¹ azometina e tampão fosfato).

Com o auxílio de um injetor proporcional comumente utilizado em análises por injeção em fluxo, a amostra efluente do sistema cromatográfico foi introduzida no sistema FIA. As soluções reagentes e a amostra são simultaneamente transportadas para misturadores de acrílico que possui três entradas para os fluídos confluentes. Estes misturadores estão acoplados a uma bobina de reação, que determina o tempo de residência para se obter uma mistura homogênea de solução e sensibilidade adequada.

As medidas espectrofométricas foram feitas em 420 nm em conjunto com uma cela de fluxo de vidro de 10,0 mm de caminho óptico, com capacidade de 80 μ L. Os registros espectrofotométricos foram expressos em absorbância.

Todos os valores de absorbância das amostras foram determinados subtraindo o valor do branco analítico.



Figura 26 - Bomba peristáltica com seis canais

3.8 Fator de fracionamento da separação dos isótopos estáveis de B (^{10}B e ^{11}B)

Para a determinação do fator de fracionamento da separação dos isótopos de B, foi adotado o procedimento descrito por Ishimori (1960) e Trivelin, Matsui e Salati (1979) nos trabalhos relacionados com os isótopos de nitrogênio e Bendassolli (1994) nos estudos com os isótopos de enxofre. A avaliação do fator de fracionamento, por análise frontal, para B foi realizada utilizando uma coluna de

acrílico de 32 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno, contendo resina Dowex 1X8 100-200 “mesh”, a uma altura de 27 cm (forma hidroxila equilibrada em água).

Com a resina no estado iônico hidroxila (OH^-), elui-se pela coluna, a uma velocidade linear de fluxo de 1,0 a 3,0 $\text{mL cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, solução 0,1 mol L^{-1} de H_3BO_3 , com abundância isotópica natural de B. A solução efluente de H_3BO_3 foi recolhida em frações de 10 em 10 mL, e com auxílio da análise isotópica por ICP-MS, verificou-se o instante em que a abundância do H_3BO_3 da solução efluente apresentava-se igual ao da solução alimentadora (ponto de equilíbrio). Após a carga dos sítios ativos da resina (R-B(OH)_4^-) foi realizada lavagem do interstício da resina com água desionizada.

Na sequência, os íons B(OH)_4^- adsorvidos nos sítios ativos da resina foram eluídos utilizando-se solução 0,05 mol L^{-1} de HCl, e o B(OH)_3 efluente foi coletado. No volume total de B(OH)_3 eluído da coluna foi determinado, por espectrometria de massas, a razão $(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{R}}$ que representou a fase resina. A razão isotópica $(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{S}}$ que representa a fase solução B(OH)_3 da alimentação foi também obtida por espectrometria de massas.

A determinação do fator de fracionamento (α) foi realizada a partir da equação 4.

$$\alpha = \frac{R_{\text{R}}}{R_{\text{S}}} \quad (4)$$

Onde:

R_{R} : Razão isotópica na resina $(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{R}}$;

R_{S} : Razão isotópica na solução alimentação $(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{S}}$;

3.9 Altura equivalente de uma placa teórica (HETP – “Height Equivalent of Theoretical Plate”)

A determinação da altura equivalente de uma placa teórica da banda cromatográfica de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ foi realizada a partir dos estudos desenvolvidos por

Spedding, Powell e Svec (1955) e Trivelin (1976). A avaliação da HETP foi realizada em um sistema contendo 6 colunas de acrílico (1600 mm de altura e 30 mm de diâmetro interno) preenchidas com resina Dowex 1X8, 100-200 “mesh” até a altura de 156 cm (forma OH^- equilibrada em H_2O).

Com a resina no estado iônico hidroxila (OH^-), elui-se pela coluna, a uma velocidade linear de fluxo de 1,0 a 3,0 $\text{mL cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, solução de ácido bórico 0,1 mol L^{-1} , com abundância isotópica de B natural (19,8 % átomos de ^{10}B). O comprimento da banda cromatográfica formada neste processo foi de 50 cm. Depois do carregamento dos sítios ativos da resina com íons borato, elui-se pela coluna, 260 mL de água desionizada. Utilizou-se para eluição da banda cromatográfica solução 0,05 mol L^{-1} de HCl.

A coleta da solução da banda cromatográfica, de 5 em 5 cm, somente foi realizada após o equilíbrio isotópico e deslocamento da mesma por cerca de 78 vezes o seu comprimento sem adição e retirada do produto. Para as análises de determinação da concentração de B (g L^{-1}) e de razão isotópica $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ foi utilizado o espectrofotômetro e espectrômetro de massas, respectivamente.

A equação (5) relaciona o número de placas teóricas com o fator de fracionamento isotópico (α) e as razões isotópicas ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) em dois pontos delimitados por uma distância L.

$$R = \alpha^n \cdot R_n \quad (5)$$

Onde:

R_n e R: razões isotópicas $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ de dois pontos da banda distantes de um comprimento L

$K = \alpha$: fator de fracionamento

n: número de placas teóricas ou estágios teóricos

Com a aplicação de log nos dois termos da equação (5), obtem-se a equação (6).

$$\log R_n = \log K^n \cdot R_n \quad (6)$$

Aplicando a propriedade da função log tem-se a equação (7):

$$\log R_n = n \log K \cdot R_n \quad (7)$$

Na determinação da altura de uma placa teórica (HETP) deve-se supor que, no equilíbrio, seja ela constante (SPEDDING; POWELL; SVEC, 1955) e o número de placas teóricas (n) seja relacionado com HETP, em determinada fração (L) das banda (equação 8):

$$N = \frac{L}{\text{"HETP"}} \quad (8)$$

Substituindo (8) na equação (7) e sendo $K = \alpha$, tem-se a equação (9):

$$\log R_n = \frac{L}{\text{"HETP"}} \log \alpha + \log R \quad (9)$$

Onde: HETP corresponde a altura equivalente de uma placa teórica.

A equação (9) representa uma reta do tipo $y = ax + b$, quando relaciona $\log R_n$ em função de L (comprimento da banda de $B(OH)_4^-$). Desta maneira o valor de "HETP" pode ser obtido a partir do coeficiente angular da reta (c_a), onde $c_a = \log \alpha / \text{HETP}$.

3.10 Regeneração dos sítios ativos da resina

O processo regenerativo, da resina Dowex 1X8, compreende a substituição dos íons Cl^- , retido nos sítios ativo das resinas, pelos íons OH^- . A etapa de regeneração foi avaliada para a concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, em

reservatório pressurizado a 0,22 MPa com N₂. A equação (10) representa a etapa regenerativa da resina aniônica da forma Cl⁻ a forma OH⁻.



Onde: (R) e (S), representam fase resina e solução, respectivamente.

A taxa de fluxo da solução regenerante de NaOH foi mantida em torno de 1 a 3 mL cm⁻² min⁻¹, correspondendo de 38 a 115 mL min⁻¹ para o sistema S₁ e 7 a 21 mL min⁻¹ para o sistema S₂. Nesta etapa, o efluente foi coletado em volumes de 1000 em 1000 mL para o sistema S₁ e 200 em 200 mL para o sistema S₂, objetivando determinar, por titulometria com ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, a concentração da base no efluente. Com os valores obtidos pôde-se determinar o volume de solução necessário para a regeneração dos sítios ativos da resina contido em cada um dos sistemas (S₁ e S₂).

Na sequência, o excesso de solução de NaOH, contido no volume intersticial da resina, foi eliminado com água desionizada e procedido as coletas de 100 em 100 mL. A quantificação do volume de água desionizada na etapa de lavagem também foi determinada por titulometria.

Finalizando a etapa de regeneração, foi efetuada a descompactação da resina com auxílio de água desionizada em sentido ascendente, adequando-se o sistema para receber a banda de ácido bórico no processo de enriquecimento isotópico de ¹⁰B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Regeneração da resina aniônica Dowex 1X8 no sistema de separação dos isótopos estáveis de B

A etapa de regeneração das resinas aniônicas Dowex 1X8 foi avaliada conforme descrito no item 3.10, fazendo-se uso dos sistemas de colunas cromatográficas apresentadas na Figura 13. Após o acondicionamento da resina na forma cloreto, equilibrada em água, procedeu-se o fluxo de solução de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, nos sistemas 1 e 2. Nesta etapa fez-se uso de 110 e 22 L de solução regenerante de NaOH para os sistemas 1 e 2 respectivamente.

Para o sistema S_1 o fluxo na etapa de regeneração foi mantido em $105,5 \text{ mL min}^{-1}$ ($2,7 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) entre os pontos de coletas 1 a 44 L de efluente e $65,5 \text{ mL min}^{-1}$ ($1,7 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) para os pontos de coleta 45 a 110 L. A quantificação do volume necessário de solução alcalina foi determinada por titulometria com padrão de HCl $0,052 \text{ mol L}^{-1}$.

Com os dados da Figura 27 pode-se observar a completa saturação dos sítios ativos da resina a forma OH^- após fluxo de aproximadamente 100 litros de solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. Após a saturação dos sítios ativos flui-se, pelo leito de resina, aproximadamente 10% em excesso de solução alcalina totalizando 110 L de solução regenerante.

Para o sistema S_2 , o fluxo na etapa de regeneração foi mantido em $20,1 \text{ mL min}^{-1}$ ($2,8 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) entre os pontos de coleta de 1 e 12 L e $13,7 \text{ mL min}^{-1}$ ($1,9 \text{ mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) para os pontos de coleta de 13 a 22 L. A quantificação do volume necessário de solução foi determinada por titulometria.

Na Figura 28 pode-se observar os dados referente a regeneração dos sítios ativos da resina a forma OH^- para o sistema S_2 , fazendo-se uso de solução de NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. A saturação completa dos sítios ativos da resina da forma cloreto (R-Cl^-) para a forma hidroxila (R-OH^-) foi obtida a partir do 18 L de solução alcalina. Considerando, também, nesse sistema um adicional de 10% no volume do eluente, para atingir regeneração próxima a 100%, pode-se considerar o emprego de 22 L de solução regenerante.

Com os volumes utilizados de solução regenerante e volume de resina aniônica, calcula-se o volume leito (VL) do sistema cromatográfico, correspondendo a razão entre o volume, em litros, da solução regenerante (NaOH) e o volume da resina aniônica. Para o sistema S₁ o volume de resina foi de 6,9 L (1,8 m de altura – resina na forma cloreto equilibrada em água - e 7,0 cm de diâmetro), utilizando 110 L da solução de NaOH, o volume leito (VL) foi 13,0, que pode ser considerada uma eluição pobre. Para o sistema S₂, o volume de resina foi de 1,27 L (1,8 m de altura – resina na forma cloreto equilibrada em água - e 3,0 cm de diâmetro), e foi utilizado 22 L da solução de NaOH, resultando em volume leito (VL) de 12,6. Os resultados indicam que tanto para o sistema S₁ como para o sistema S₂ a etapa de regeneração pode ser considerada como eluição pobre.

Esses dados indicam que o processo de regeneração dos sítios ativos da resina aniônica Dowex 1X8 consome cerca de três vezes mais regenerante (NaOH), quando comparado com a resina Dowex 2X8 (ROSSETE et al., 2001). Entretanto, a resina aniônica Dowex 1X8 apresenta melhor definição dos limites da banda cromatográfica (traseira e frente de deslocamento), facilitando a retirada do perfil, massa enriquecida de ¹⁰B e provavelmente uma solução enriquecida de H₃¹⁰BO₃ com maior pureza química. Considerando que a capacidade da referida resina, para cloreto, é da ordem de 1,2 mol L⁻¹ de Cl⁻ e, que o volume da resina na forma cloreto equilibrada em água para o sistema S₁, foi de 6,9 L e 1,27 L para o sistema S₂, pode-se calcular que a razão OH⁻/Cl⁻, para a resina em estudo foi em média de 28, muito próximo ao coeficiente de seletividade para a referida resina (EOH⁻/Cl⁻ = 25). Esses dados indicam que o valor experimental superou o coeficiente teórico em cerca de 12%.

A quantificação da lavagem da resina foi realizada por titulometria nos volumes coletados. Com os resultados pode-se observar que para o sistema contendo 6,9 L e para o sistema S₂ com 1,27 L de resina, foram necessários 3,8 L e 2,0 L de água desionizada, respectivamente, para a retirada do excesso de solução de NaOH do volume intersticial da resina.

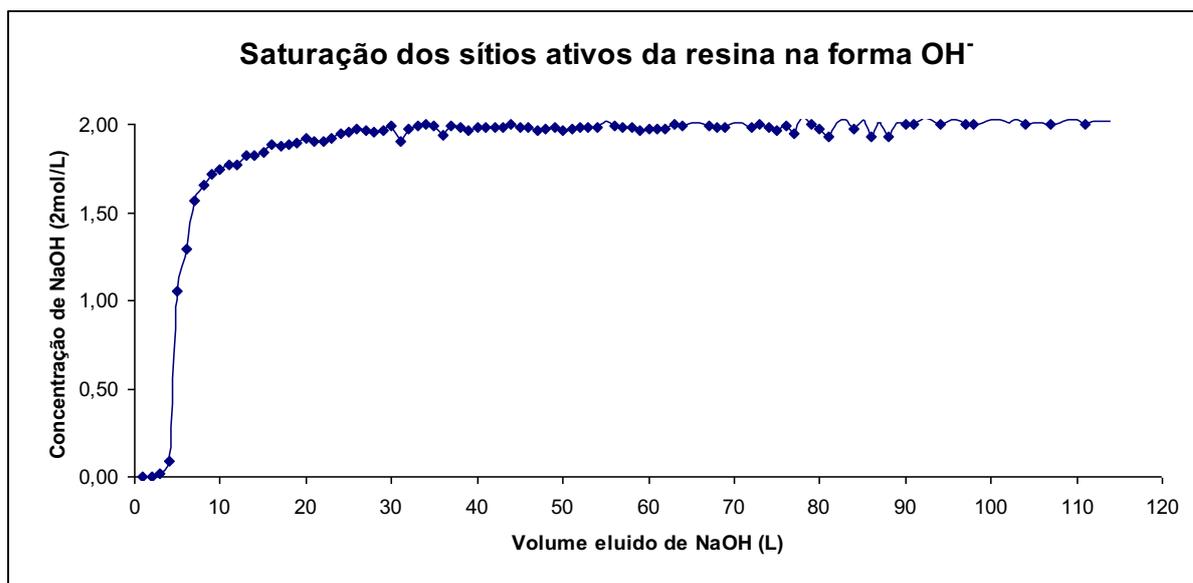


Figura 27 - Regeneração dos sítios ativos da resina aniônica Dowex 1X8 (sistema S_1), da forma inicial cloreto (R-Cl^-) a forma hidroxila (R-OH^-), com solução regenerante $2,0\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH

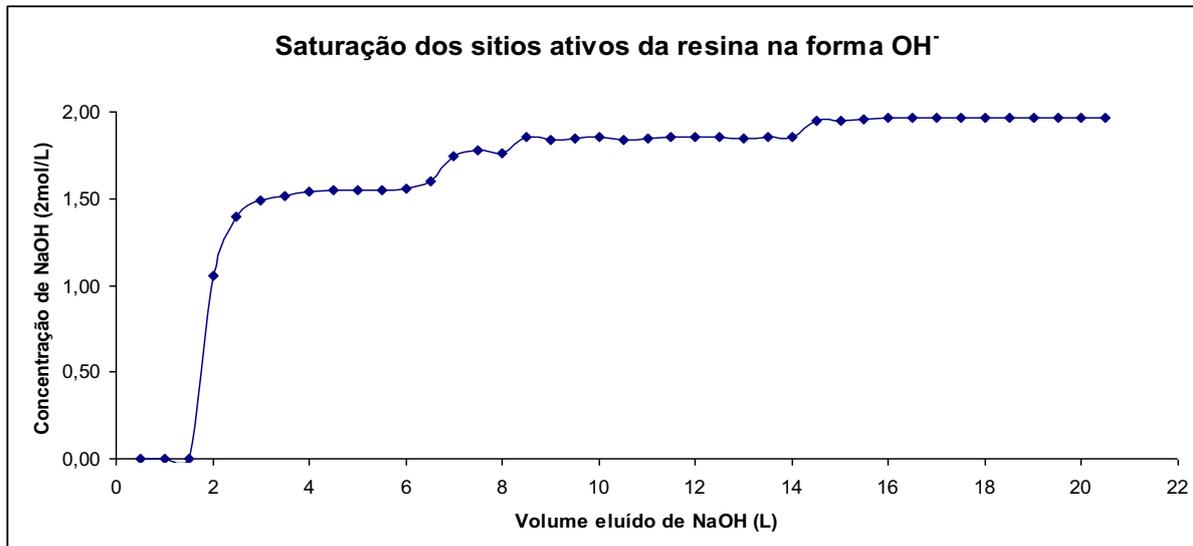


Figura 28 - Regeneração dos sítios ativos da resina aniônica Dowex 1X8 (sistema S_2), da forma inicial cloreto (R-Cl^-) a forma hidroxila (R-OH^-), com solução regenerante $2,0\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH

4.2 Preparo da banda de ácido bórico (H_3BO_3)

Inicialmente foi admitido, no topo da coluna, solução com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 (aproximadamente $6,18 \text{ g L}^{-1}$ de H_3BO_3 – equivalente a 1080 mg L^{-1} de B), ocorrendo a troca entre os íons OH^- adsorvido na resina pelos íons $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Nesta etapa foram realizadas coletas de 0,5 em 0,5 L, de solução efluente, e procedida a determinação de B pelo método colorimétrico no sistema por análise em fluxo, como descrito no item 3.2.1.3. Este procedimento foi realizado para os sistemas 1 e 2. Nas Figuras 29 e 30 pode-se observar a saturação dos sítios ativos da resina aniônica na forma $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Para o sistema S_1 , foram necessários 210 L de solução de H_3BO_3 , empregando-se para tanto 1298 g de H_3BO_3 . No sistema S_2 , pode-se observar que a completa saturação dos sítios ativos da resina ocorreu após a passagem de 173,5 L de solução de H_3BO_3 , empregando-se para tanto 1073,0 g de H_3BO_3 .

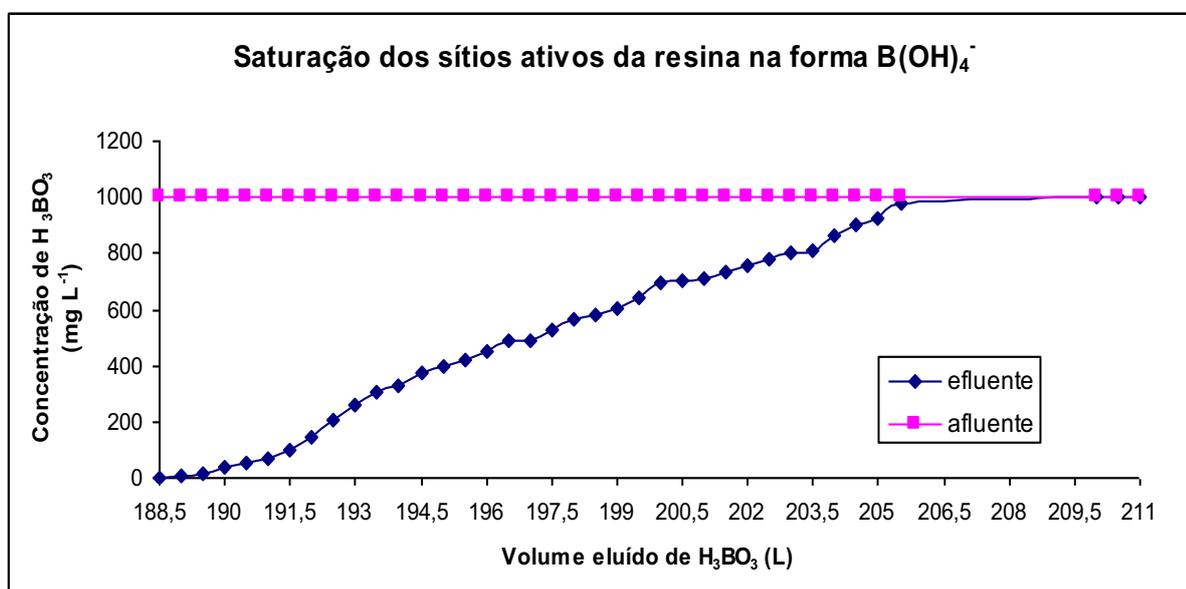


Figura 29 - Saturação dos sítios ativos na forma $\text{B}(\text{OH})_4^-$ no sistema S_1

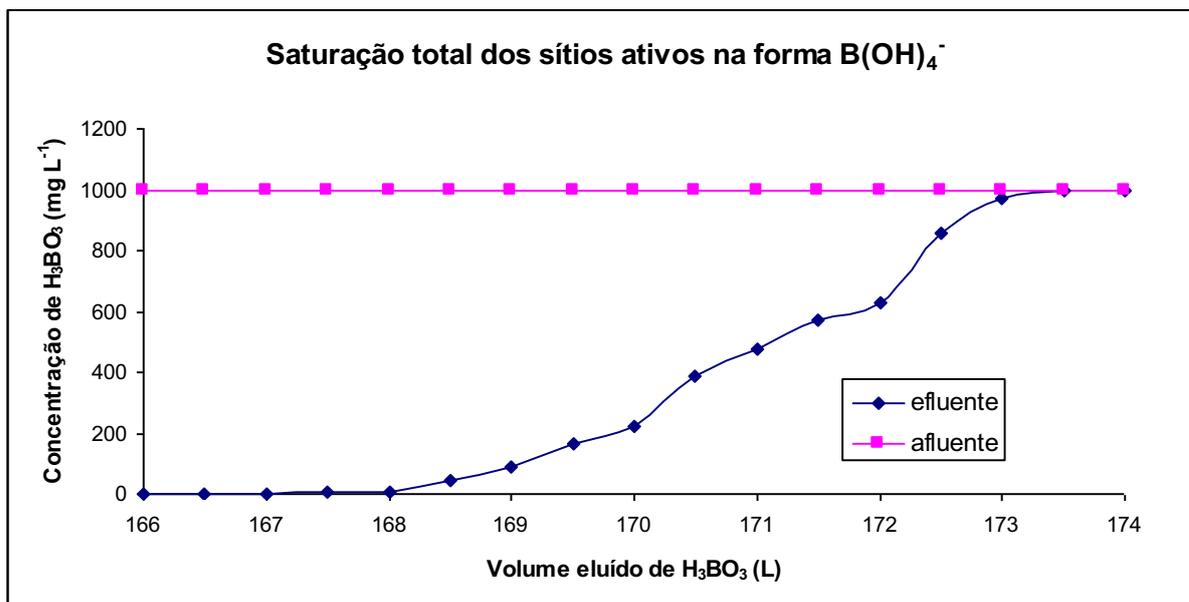


Figura 30 - Saturação dos sítios ativos na forma $B(OH)_4^-$ do sistema S_2

4.3 Obtenção de $^{10}B(OH)_3$, por cromatografia de troca iônica, em cada um dos dois sistemas de colunas de resina (individual)

Com a carga dos sítios ativos da resina aniônica na forma $B(OH)_4^-$, iniciou-se o deslocamento da banda cromatográfica de B, pela admissão da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl no topo da coluna, de acordo com o descrito no item 3.3. É importante salientar que, durante o deslocamento dos primeiros 36 m (5, 10 e 20 Deslocamento de Banda Cromatográfica – DBC) de ambos os sistemas, foi utilizado HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como uma das propostas iniciais. Todavia, quando elui-se a banda cromatográfica com a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, gerava-se quantidade significativa de gás (CO_2), que por sua vez impedia o bom desempenho da técnica cromatográfica. Objetivando sanar a formação desse gás, possivelmente provenientes de carbonato de sódio ($NaOH + 2CO_2 \text{ (atm)} \leftrightarrow Na_2CO_3$), foi instalado uma coluna de resina aniônica, de modo que a solução regenerante antes de eluir pelas colunas dos sistemas S_1 e S_2 , pudesse reter os carbonatos. Entretanto, mesmo com esse “trap” instalado, a formação do gás só foi realmente minimizada com a mudança da concentração do HCl para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Verifica-se que a fração representativa da traseira da banda (interface entre R-Cl^- e R-B(OH)_4^-) ficou muito bem definida, facilitando a retirada das alíquotas de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ nos vários pontos de amostragem na região enriquecida, natural ou empobrecida no isótopo de interesse. A Figura 31 mostra em detalhes a traseira da banda cromatográfica de B no sistema S_1 de colunas de resina. O limite da parte de trás da banda mostrou-se bem visível, com mudança de coloração com tonalidade bem clara, na região com íons cloreto retidos nos sítios ativos e HCl em solução, para a coloração mais escura (tendendo para a cor amarela) na região da banda com íons B(OH)_4^- retidos e B(OH)_3 em solução.

Algumas vezes, o limite da parte de trás da banda se mostrou tortuoso, devido provavelmente a vários fatores, destacando: arranjo das pérolas de resina na coluna; deficiência na regeneração dos sítios ativos das resinas, ou ainda, pela contração e expansão, quando das mudanças de estado iônico B(OH)_4^- para Cl^- . A velocidade superficial de fluxo para o sistema S_1 foi da ordem de 4 cm h^{-1} totalizando aproximadamente 40 cm por dia de trabalho e 3 cm h^{-1} para o sistema S_2 com o deslocamento diário da banda cromatográfica de 30 cm. O fluxo da solução eluente para o sistema S_1 foi mantido na faixa de 35 a $42,5 \text{ ml min}^{-1}$ e para o sistema S_2 de colunas na faixa de 13,5 a $18,5 \text{ ml min}^{-1}$.

A expressão DBC (Deslocamento de Banda Cromatográfica) empregada neste trabalho indica o número de colunas de resina percorridas pela banda cromatográfica nos sistemas S_1 e S_2 .

As abundâncias de B (% em átomos de ^{10}B), no comprimento da banda de B(OH)_4^- , após 5 (9,0 m), 10 (18 m), 20 (36 m), 43 (77,4 m), 71 (127,8 m), 91 (163,8 m), 109 (196,2 m), 120 (216 m), 135 (243 m) e 149 DBC (268,2 m), de deslocamento para o sistema S_1 e 5 (9,0 m), 10 (18 m), 20 (36 m), 25 (45 m), 43 (77,4 m), 64 (115,2 m), 79 (142,2 m), 95 (171 m), 110 (198 m) e 127 DBC (228 m) para o sistema S_2 , determinada por ICP-MS encontram-se nas Tabelas 3 e 7 respectivamente.

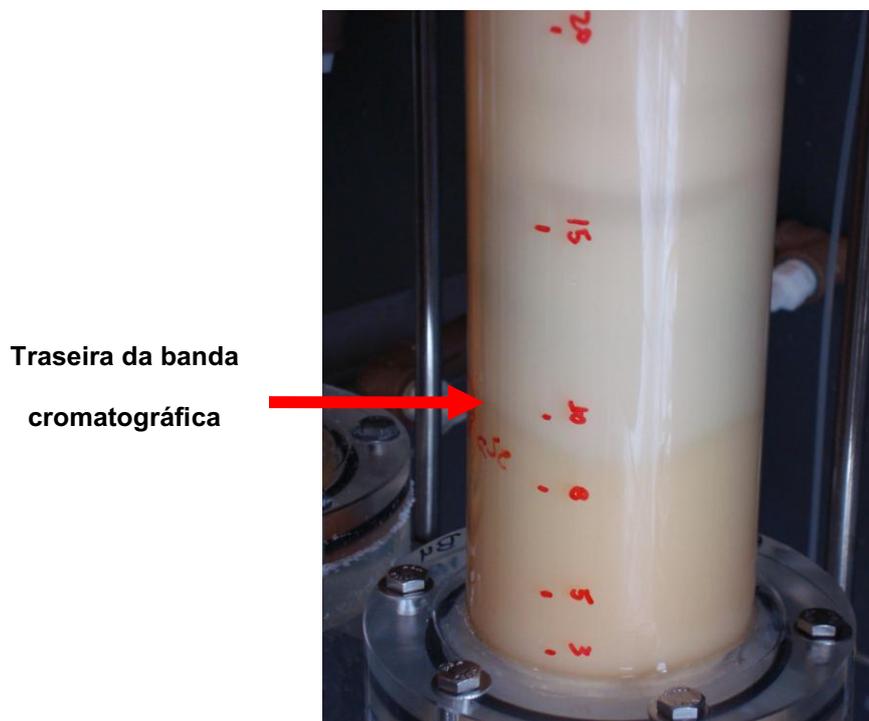


Figura 31 – Destaque da traseira da banda cromatográfica sendo eluída com HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Pode-se verificar na Tabela 3 (sistema S_1) um incremento na fração enriquecida em ^{10}B (% em átomos de ^{10}B) nos perfis analisados. Inicialmente, o comprimento médio da fração enriquecida foi de 60 cm como observado nos perfis de 5, 10 e 20 DBC. Em 5 DBC, a abundância da fração enriquecida variou de 19,86 a 29,01 em % átomos de ^{10}B . Em 10 DBC, a fração enriquecida apresentou abundância variando 20,57 a 29,53 % em átomos de ^{10}B . O mesmo pode ser observado em 20 DBC, que apresentou resultados de abundância entre 19,82 a 30,26 % em átomos de ^{10}B . A partir dos resultados da fração enriquecida de 43, 71 e 91 DBC, correspondendo à 77,40; 163,80 e 196,20 m, respectivamente, observa-se um incremento de 30 cm desta fração, ou seja, de 60 cm inicial para 90 cm. Na mesma tabela pode-se observar que houve uma redução na fração empobrecida em ^{10}B da banda passando de 80 (5 a 20 DBC) para 30 cm (43 – 91 DBC). Esse comportamento pode ser atribuído a mudança na concentração da solução eluente de HCl de 0,1 para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Entre as duas frações da banda cromatográfica é importante manter um patamar com abundância natural em ^{10}B (19,8 % átomos de

^{10}B) que alimenta as duas frações da banda (enriquecida e empobrecida). Para manter um patamar com abundância natural em ^{10}B procedeu-se, periodicamente, a retirada de uma determinada fração empobrecida e posteriormente a carga (reposição) com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 (19,8 % átomos de ^{10}B). Esse procedimento foi realizado a cada sete colunas da banda cromatográfica (7 DBC) e limitaram-se, em alguns casos, na retirada dos últimos 10 cm da banda empobrecida, como pode ser observado nos perfis 109, 120, 135 e 149 DBC. Ressalta-se que a reposição do patamar com abundância natural foi sempre equivalente à fração empobrecida retirada do sistema cromatográfico.

Neste sentido pode-se verificar, ainda na Tabela 3, um crescente aumento na fração enriquecida de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ de cada perfil do sistema S_1 . Nos perfis 5, 10 e 20 DBC, esta fração delimitava-se em 60 cm enquanto nos perfis 43, 71 e 91 DBC, a fração enriquecida apresentou 90 cm. Para os perfis 109, 120, 135 e 149 DBC, a banda cromatográfica apresentou 130 cm de fração enriquecida.

Comprovando que a cromatografia de troca iônica funciona como sistema em contra corrente, com o deslocamento de ^{10}B para a traseira da banda e fluxo de ^{11}B para frente da mesma, destaca-se o perfil 91 DBC que nos 10 cm finais (parte traseira), o enriquecimento cresceu de 52,87 para 64,31 % átomos de ^{10}B e ao mesmo tempo, houve empobrecimento na frente da banda cromatográfica com valores entre 12 a 18,68 % átomos de ^{10}B , no comprimento 140 a 100 cm, respectivamente. Sendo assim, com os dados da Tabela 3 foram obtidas as curvas de enriquecimento (perfis) de ^{10}B , representadas nas Figuras 32 e 33. O enriquecimento máximo do $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ observado nestes perfis foi apresentado em 120 DBC obtendo enriquecimento da ordem de 69 % em átomos de ^{10}B . Na Figura 33, pode-se observar um pequeno patamar com abundância natural (próximo a 19,9 % em átomos de ^{10}B), nos perfis 5 e 10 DBC, respectivamente, na faixa de 80-40 cm e 80-60 cm, situação não observada para o perfil 20 DBC. Nestas condições pode-se avaliar que seria necessário, após 20 DBC, a reposição de solução de H_3BO_3 com abundância isotópica natural em ^{10}B (19,9 átomos %), com descarte da frente (40 a 90 cm) empobrecida no isótopo, para darmos continuidade ao processo de deslocamento e separação dos isótopos estáveis de B.

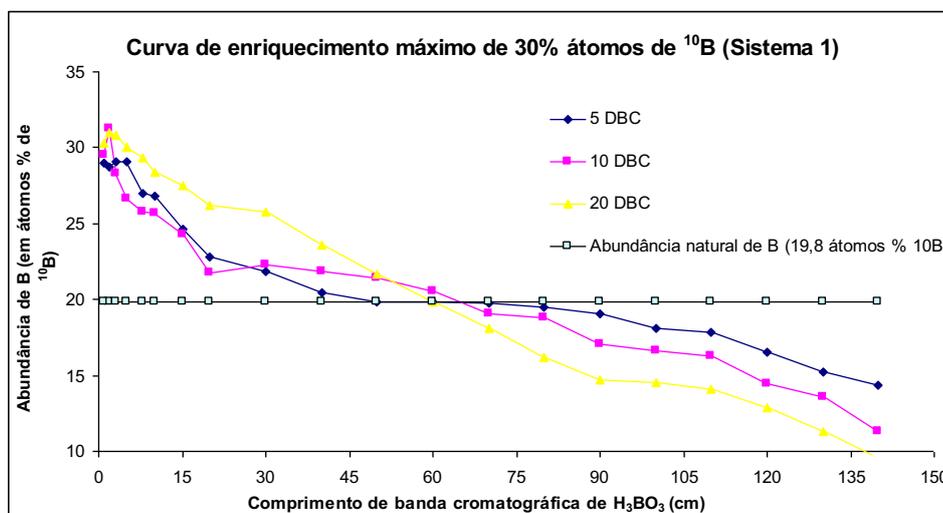
Cabe ressaltar que, em 132 DBC, a coluna de acrílico que deslocava a banda cromatográfica, rachou e a banda foi parcialmente comprometida (Figura 34) e como demonstra os resultados (perfil 135 DBC), os últimos 30 cm da fração enriquecida foram perdidos.

Em 137 DBC foi realizado o acoplamento dos sistemas S_1 e S_2 , conforme descrito em 3.4. Essa interação de sistemas que culminou na transferência de 20 cm do sistema S_1 , que na ocasião apresentava abundância variando entre 37 a 52 % em átomos de ^{10}B , para o sistema S_2 . Dessa forma, a máxima abundância (% em átomos de ^{10}B) da banda remanescente do sistema S_1 , após o acoplamento, foi de aproximadamente 36 % em átomos de ^{10}B . Com a transferência dessa fração enriquecida do sistema S_1 , foi realizada a reposição de 20 cm da banda remanescente utilizando-se de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de B(OH)_3 com abundância natural. Essa nova banda cromatográfica foi deslocada por 21,6 m (12 colunas) e obteve-se o perfil apresentado na coluna 149 DBC da Tabela 3. Os dados isotópicos demonstram que após 12 DBC o perfil da banda cromatográfica apresentou-se na mesma ordem de grandeza daquela antes do acoplamento.

Tabela 3 – Abundância de B (% átomos de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_1 de colunas cromatográficas.

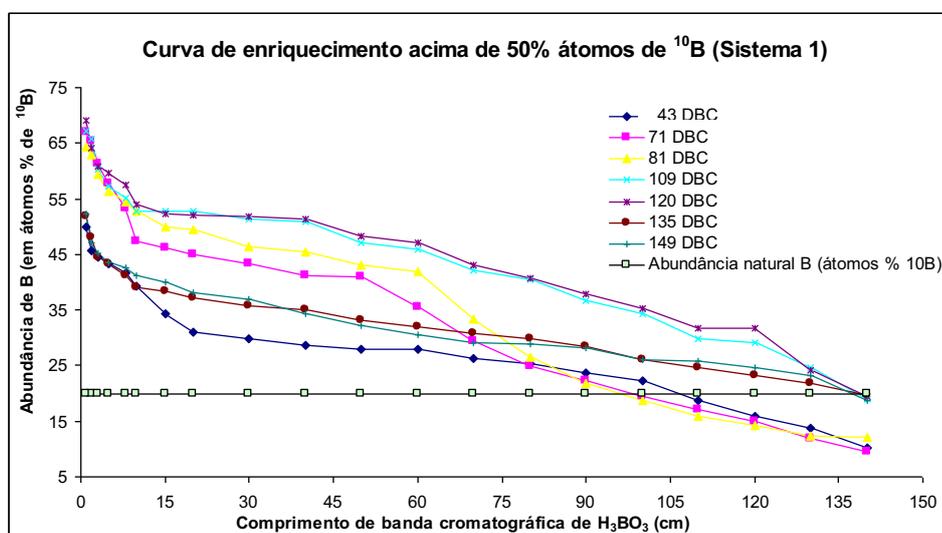
Ponto de Coleta* ¹	Deslocamento da Banda Cromatográfica (DBC)* ²									
	Perfil* ³	5	10	20	43	71	91	109	120	135* ⁴
	% em átomos de ^{10}B									
140	14,32	11,29	9,54	10,13	9,50	12,00	18,95	19,31	19,58	18,72
130	15,25	13,59	11,33	13,69	11,78	12,27	24,52	24,12	21,86	23,22
120	16,52	14,41	12,89	15,93	15,00	14,32	29,13	31,62	23,11	24,65
110	17,88	16,30	14,13	18,82	17,01	15,94	29,75	31,76	24,72	25,84
100	18,14	16,59	14,55	22,29	19,39	18,68	34,25	35,29	26,09	26,02
90	19,02	17,05	14,70	23,59	22,15	21,84	36,70	37,79	28,35	28,28
80	19,46	18,78	16,21	25,28	24,92	26,47	40,38	40,63	29,78	28,85
70	19,75	19,06	18,07	26,33	29,24	33,49	42,12	43,03	30,88	29,12
60	19,86	20,57	19,82	27,84	35,47	41,97	46,03	47,18	31,99	30,55
50	19,82	21,43	21,71	28,03	41,00	43,00	47,15	48,35	33,25	32,22
40	20,41	21,86	23,57	28,61	41,24	45,53	50,95	51,39	34,95	34,34
30	21,88	22,29	25,76	29,73	43,31	46,45	51,46	51,88	35,67	36,98
20	22,82	21,77	26,23	31,07	44,95	49,36	52,68	52,09	37,27	38,11
15	24,60	24,27	27,52	34,39	46,13	50,03	52,75	52,36	38,34	39,91
10	26,85	25,65	28,38	39,31	47,42	52,87	52,85	54,07	39,16	41,12
8	26,99	25,75	29,35	41,66	53,28	54,37	55,09	57,43	41,13	42,69
5	29,10	26,61	30,05	43,21	57,63	56,33	57,38	59,68	43,31	43,55
3	29,11	28,31	30,84	44,54	61,19	59,44	60,35	60,80	44,55	45,24
2	28,73	31,22	30,98	45,71	65,22	62,85	65,79	64,14	48,02	47,09
1	29,01	29,53	30,26	50,02	66,93	64,31	67,13	69,02	51,79	52,18

*¹ Ponto de coleta em centímetros; *² DBC – Deslocamento da Banda Cromatográfica, correspondendo a número de colunas percorrido pela banda de H_3BO_3 (1 coluna corresponde ao deslocamento da banda por 1,8m); *³ em relação ao limite traseiro da banda cromatográfica; *⁴ Último perfil retirado antes do acoplamento e depois da perda parcial da banda; *⁵ Perfil após o acoplamento e deslocamento por 12 DBC



DBC	Equações de regressão	R ²
5	$y = 0,0006x^2 - 0,1777x + 28,356$	0,9312
10	$y = 0,0003x^2 - 0,1518x + 27,926$	0,9316
20	$y = 0,0005x^2 - 0,2133x + 30,960$	0,9944

Figura 32 - Perfis (5 a 20 DBC) de uma banda de íons $B(OH)_4^-$ no sistema S_1 de colunas de resina aniônica



DBC	Equações de regressão	R ²
43	$y = 0,0008x^2 - 0,3299x + 43,694$	0,9169
71	$y = 0,0013x^2 - 0,5433x + 60,251$	0,9589
91	$y = 0,0006x^2 - 0,4501x + 60,416$	0,9735
109	$y = -0,0002x^2 - 0,2507x + 60,392$	0,9534
120	$y = -0,0002x^2 - 0,2436x + 61,035$	0,9496
135	$y = 0,0007x^2 - 0,2696x + 45,180$	0,9293
149	$y = 0,001x^2 - 0,3092x + 46,142$	0,9466

Figura 33 - Perfis (43 a 149 DBC) de uma banda de íons $B(OH)_4^-$ no sistema S_1 de colunas de resina aniônica

Nas Tabelas 4, 5 e 6 pode-se observar os dados de abundância isotópica de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}), massa de ^{10}B (g) e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), na fração enriquecida da banda referente ao sistema S_1 de colunas.

Os dados das referidas tabelas indicam que a massa acumulada de ^{10}B nos perfis analisados entre 5 e 120 DBC foi progressiva. A massa acumulada foi de 7,5 g para 5 DBC e 20,5 g para 120 DBC, sendo essa massa 172 % superior aquela apresentada em 5 DBC (9 m). O decréscimo de massa no perfil 135 DBC, apresentado na Tabela 6, está associado com a perda parcial da banda cromatográfica após a rachadura na coluna. No perfil 149 DBC, verifica-se um pequeno incremento de massa do isótopo, todavia, ressalta-se que em 137 DBC, como descrito anteriormente, foi realizado o acoplamento dos dois sistemas e dessa forma, parte da massa de ^{10}B foi transferida para o sistema S_2 .

Ao final de 120 DBC, Tabela 5, verifica-se que a massa total de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ foi de 335,39 g, apresentando enriquecimento médio de 35% em átomos de ^{10}B e nos últimos 30 cm da banda cromatográfica do referido perfil, apresentou, aproximadamente, 2,3 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, com enriquecimento médio de 53 % em átomos de ^{10}B . Considerando perda parcial da banda e acoplamento, em 149 DBC pode-se acumular 366,85 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ com enriquecimento médio de 30% em átomos de ^{10}B . Estes dados indicam que após o acoplamento, onde transferiu-se a fração mais enriquecida (20 – 0 cm) do sistema S_1 para S_2 , o deslocamento da banda de $\text{B}(\text{OH})_4^-$, remanescente em S_1 , por aproximadamente 21,6 m foi suficiente para restabelecer neste sistema cromatográfico, condição semelhante aquele anterior ao processo de interação. Ainda a partir dos dados da Tabela 6, pode-se obter 18,6 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, nos últimos 30 cm da banda cromatográfica, com enriquecimento médio da ordem de 40 % em átomos de ^{10}B . Com esses dados e com deslocamento da banda de $\text{B}(\text{OH})_3$ da ordem de 96 cm dia^{-1} , estima-se que a produção média de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ pode atingir, no sistema S_1 , 223 g anualmente com enriquecimento da ordem de 40 % átomos de ^{10}B . A Figura 35 demonstra o crescente acúmulo de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ ao longo dos deslocamentos da banda cromatográfica.



Figura 34 - Rachadura na extensão da coluna e perda parcial da resina aniônica e consequentemente, da banda cromatográfica

Tabela 4 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 5, 10, 20, 43 e 71 DBC (deslocamento de banda cromatográfica) no sistema S_1 de colunas

Perfil Cm	Abundância na fração ⁽²⁾ (% átomos de ^{10}B)	Concentração B ⁽³⁾ g L^{-1}	Massa ^{10}B ⁽⁴⁾ g	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ g
5 DBC				
40-30	21,15	2,10	1,78	48,17
30-20	22,35	2,13	1,90	48,86
20-10	25,45	2,29	2,71	62,02
10-0	28,79	0,99	1,17	23,97
Total			7,56	183,02
10 DBC				
60-50	21,00	2,03	1,70	46,39
50-40	21,64	2,03	1,76	46,53
40-30	22,07	1,99	1,75	45,55
30-20	22,03	2,00	0,88	22,88
20-10	24,56	1,41	1,82	43,69
10-0	28,66	0,10	0,14	3,19
Total			8,05	208,23
20 DBC				
50-40	22,64	2,03	1,83	46,45
40-30	24,67	2,03	2,00	46,64
30-20	26,00	1,99	2,07	45,69
20-10	27,90	1,81	4,07	84,98
10-0	30,38	0,59	0,74	13,98
Total			10,70	237,74
43 DBC				
100-90	22,94	1,91	1,75	43,86
90-80	24,44	1,83	1,79	42,06
80-70	25,81	1,75	1,81	40,26
70-60	27,09	1,41	1,53	32,51
60-50	27,94	0,79	0,89	18,26
50-40	28,32	0,68	0,77	15,67
40-30	29,17	0,56	0,65	12,89
30-20	30,40	0,58	0,70	13,35
20-10	36,69	0,79	1,15	18,99
10-0	45,86	0,15	0,18	2,62
Total			11,24	240,48
71 DBC				
90-80	23,54	1,83	1,64	39,97
80-70	27,08	1,75	1,86	39,56
70-60	32,35	1,41	2,25	40,24
60-50	38,23	0,79	2,65	40,25
50-40	41,12	0,68	2,57	36,34
40-30	42,28	0,56	2,46	33,94
30-20	44,13	0,58	1,82	24,05
20-10	47,55	0,79	0,53	6,80
10-0	62,21	0,15	0,002	0,02
Total			15,79	261,17

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3.

Tabela 5 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 91, 109 e 120 DBC (deslocamento de banda cromatográfica) banda no sistema S_1 de colunas

Perfil	Abundância na fração ⁽²⁾	Concentração B ⁽³⁾	Massa ^{10}B ⁽⁴⁾	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$
Cm	(% átomos de ^{10}B)	g L^{-1}	G	g
91 DBC				
90-80	24,16	1,69	1,63	38,73
80-70	29,98	1,70	2,03	39,10
70-60	37,73	1,71	2,58	39,73
60-50	42,49	1,77	3,01	41,28
50-40	44,27	1,76	3,12	41,13
40-30	45,99	1,58	2,91	36,99
30-20	47,91	1,09	2,08	25,43
20-10	51,59	0,51	2,52	30,57
10-0	59,31	0,004	0,01	0,09
Total			17,82	267,62
109 DBC				
130-120	26,83	2,36	2,53	54,27
120-110	29,44	2,47	2,91	56,92
110-100	32,00	2,07	2,64	47,73
100-90	35,48	1,63	2,32	37,81
90-80	38,48	1,57	2,43	36,54
80-70	41,25	1,53	2,52	25,59
70-60	44,08	1,16	2,05	27,09
60-50	46,59	0,38	0,71	8,93
50-40	49,05	0,05	0,10	1,20
40-30	51,21	0,05	0,11	1,21
30-20	52,07	0,12	0,26	2,93
20-10	52,76	0,18	0,39	4,17
10-0	61,48	0,15	0,17	3,41
Total			19,14	317,81
120 DBC				
130-120	27,87	2,98	3,33	68,74
120-110	34,39	3,16	4,35	73,19
110-100	36,22	2,88	4,18	66,81
100-90	36,54	2,08	3,05	48,37
90-80	39,21	1,32	2,08	30,81
80-70	41,83	1,14	1,91	26,61
70-60	45,10	0,58	1,06	13,71
60-50	47,76	0,11	0,22	2,74
50-40	49,87	0,06	0,14	1,62
40-30	51,63	0,02	0,05	0,54
30-20	51,98	0,03	0,08	0,90
20-10	53,73	0,04	0,12	1,35
10-0	63,73	0,001	0,0006	0,006
Total			20,57	335,39

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3

Tabela 6 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 135 e 149 DBC (deslocamento de banda cromatográfica) banda no sistema S_1 de colunas

Perfil cm	Abundância na fração ⁽²⁾ (% átomos de ^{10}B)	Concentração B ⁽³⁾ g L^{-1}	Massa ^{10}B ⁽⁴⁾ g	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ g
135 DBC				
130-120	22,49	1,79	1,61	40,95
120-110	23,92	1,83	1,75	42,04
110-100	25,41	1,93	1,96	44,36
100-90	27,22	1,79	1,95	41,27
90-80	29,07	1,63	1,90	37,66
80-70	30,33	1,72	2,08	39,62
70-60	31,44	1,60	2,01	36,95
60-50	32,62	1,33	1,73	30,65
50-40	34,10	1,14	1,56	26,45
40-30	35,31	0,66	0,94	15,40
30-20	36,47	0,19	0,28	4,37
20-10	38,90	0,07	0,15	2,27
10-0	46,84	0,02	0,04	0,56
Total			17,96	362,56
149 DBC				
130-120	23,93	1,70	1,63	39,15
120-110	25,24	1,56	1,58	35,94
110-100	25,93	1,56	1,62	35,96
100-90	27,15	1,56	1,70	36,00
90-80	28,56	1,42	1,62	32,77
80-70	28,98	1,42	1,66	32,91
70-60	29,83	1,69	2,02	38,98
60-50	31,38	1,70	2,14	39,41
50-40	33,28	1,32	1,76	30,67
40-30	35,66	1,14	1,63	26,48
30-20	37,54	0,60	0,91	14,00
20-10	40,47	0,13	0,29	4,19
10-0	47,99	0,01	0,03	0,39
Total			18,59	366,85

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3

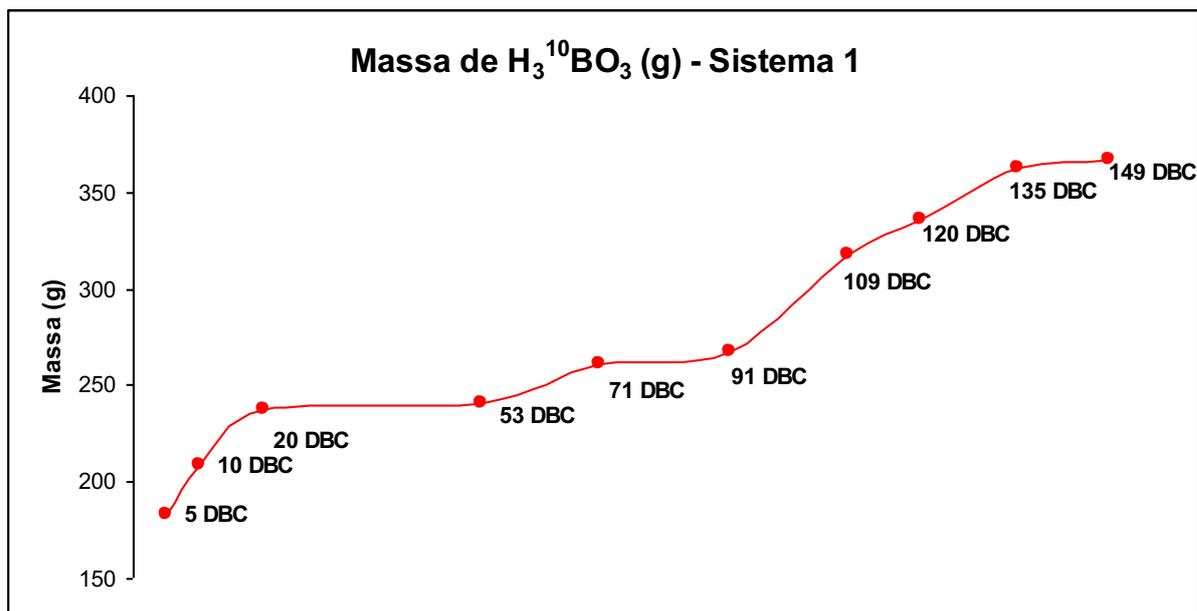


Figura 35 - Acúmulo de massa de H₃¹⁰BO₃ no decurso dos deslocamentos da banda cromatográfica do sistema S₁

Com relação ao sistema S₂ os dados da Tabela 7 evidenciam comportamento similar àquele demonstrado pelo sistema S₁. Observa-se uma decrescente fração empobrecida em ¹⁰B (% em átomos ¹⁰B) em função do deslocamento da banda. Para os perfis de 5, 10 e 20 DBC, a fração média empobrecida foi de 80 cm. Em 5 DBC, a abundância da fração empobrecida variou aproximadamente de 14,3 a 19,1 % em átomos de ¹⁰B. No perfil de 10 DBC, a fração empobrecida apresentou abundância variando de 12 a 18,5 % em átomos de ¹⁰B. Em 20 DBC, os resultados de abundância variaram entre 9,95 a 18,37 % em átomos de ¹⁰B. A fração média empobrecida para os perfis 25, 43 e 64 DBC, para 45; 77,4 e 115,2 m, respectivamente, foi de 50 cm. Para os perfis de 79 e 95 DBC, equivalendo a 124,2 e 171 m, respectivamente, a fração média empobrecida foi de 30 cm e para os perfis de 110 e 127 DBC, com 198 e 228 m, respectivamente, a fração empobrecida representou apenas 10 cm. Assim como o sistema S₁, fez-se necessário a retirada das frações empobrecidas, e reposição com solução 0,1 mol L⁻¹ de H₃BO₃ com abundância natural em ¹⁰B (frentes de banda cromatográficas). Destaca-se que as retiradas e cargas de novas frentes ocorreram a cada 7 colunas de deslocamento da

banda. Ressalta-se que, as retiradas e reposições se iniciaram somente após 20 DBC.

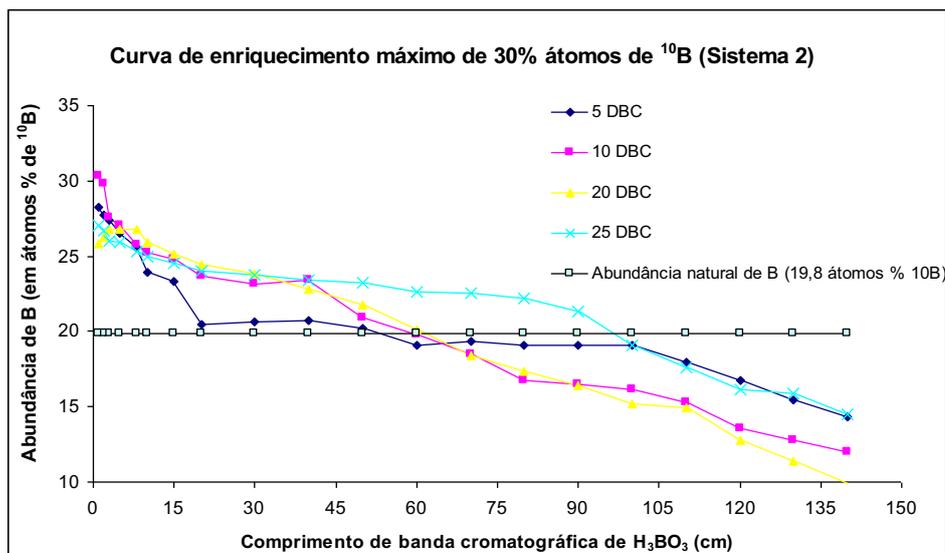
Observa-se, ainda na Tabela 7, um crescente aumento na fração enriquecida de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ a cada perfil do sistema S_2 . Nos perfis 5, 10 e 20 DBC, esta fração delimitava-se em aproximadamente 50 cm enquanto nos perfis 25, 43 e 64, a fração enriquecida apresentou em média 80 cm. Para os perfis de 79 e 95 DBC, a banda cromatográfica apresentou 100 cm de fração enriquecida e para os perfis de 110 e 127 DBC, a mesma fração foi composta por 130 cm. Os dados isotópicos da Tabela 7 indicam uma redução no enriquecimento de ^{10}B nos últimos 20 cm da traseira da banda no deslocamento correspondente à 64 e 79 DBC. Entretanto ocorreu um incremento isotópico (^{10}B) no perfil 79 DBC entre os pontos 130 e 20 cm, em relação ao perfil 64 DBC, indicando um processo de diluição isotópica nestes pontos. Com os dados da Tabela 7 foram obtidas as curvas de enriquecimento (perfis) de ^{10}B , representadas nas Figuras 36 e 37, que mostra o perfil de enriquecimento em relação a abundância natural de B.

O enriquecimento máximo do $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ observado nestes perfis foi apresentado em 127 DBC onde, no último cm da banda, observou um enriquecimento de 59 % em átomos de ^{10}B . Salienta-se ainda que, nos 50 cm finais da banda cromatográfica neste perfil, apresentou abundância acima de 40 % em átomos de ^{10}B , que representa o dobro da abundância natural de ^{10}B . Verifica-se, também, que entre os pontos de coletas 30 cm e 1 cm, há um incremento isotópico de aproximadamente 14 % em átomos de ^{10}B .

Tabela 7 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_2 de colunas cromatográficas

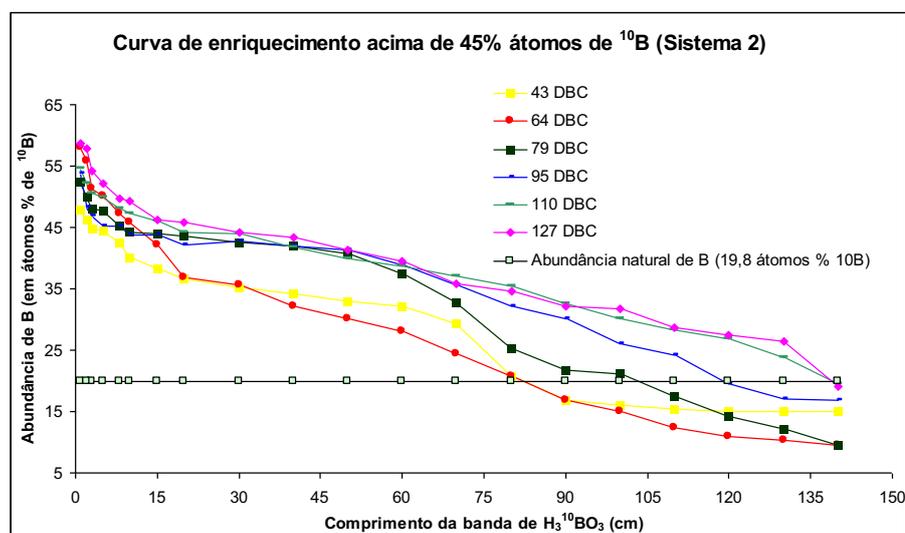
Ponto de Coleta ⁽¹⁾	Deslocamento da Banda Cromatográfica (DBC) ⁽²⁾										
	Perfil ⁽³⁾	5	10	20	25	43	64	79	95	110	127 ⁽⁴⁾
		% em átomos de ^{10}B									
140	14,31	12,02	9,95	14,49	15,00	9,50	9,52	16,80	19,43	19,16	
130	15,46	12,81	11,35	15,85	15,05	10,25	12,06	17,00	23,75	24,19	
120	16,77	13,53	12,79	16,17	15,10	11,00	14,21	19,40	26,85	27,52	
110	18,00	15,29	14,90	17,60	15,50	12,29	17,54	24,09	28,19	28,72	
100	19,09	16,13	15,17	19,12	16,00	15,10	21,20	26,00	30,16	31,66	
90	19,11	16,45	16,41	21,35	16,85	16,85	21,77	30,04	32,61	32,14	
80	19,10	16,73	17,39	22,20	20,63	20,63	25,30	32,22	35,49	34,65	
70	19,31	18,48	18,37	22,56	29,34	24,45	32,79	35,62	37,11	35,72	
60	19,09	19,81	20,08	22,61	32,11	28,04	37,54	38,79	38,59	39,45	
50	20,19	20,93	21,78	23,23	32,87	30,04	40,79	41,36	39,91	41,26	
40	20,69	23,42	22,80	23,40	34,17	32,18	41,98	41,84	41,72	43,45	
30	20,67	23,12	23,82	23,77	35,29	35,69	42,51	42,78	43,89	44,14	
20	20,48	23,67	24,46	24,01	36,55	36,81	43,53	42,06	44,17	45,79	
15	23,36	24,77	25,10	24,51	38,18	42,17	44,04	43,71	45,99	46,16	
10	23,96	25,26	25,92	24,94	40,15	45,78	44,22	43,70	47,24	49,24	
8	25,55	25,72	26,75	25,31	42,65	47,32	45,19	45,18	48,16	49,69	
5	26,52	27,05	26,75	25,89	44,38	50,02	47,67	45,22	49,93	52,13	
3	27,40	27,57	26,75	26,01	44,88	51,36	48,08	46,91	50,54	54,25	
2	27,76	29,84	26,27	26,73	46,18	55,75	49,82	48,18	52,18	57,88	
1	28,25	30,29	25,79	27,08	47,83	57,99	52,31	53,82	54,65	58,68	

⁽¹⁾ – Ponto de coleta em centímetros; ⁽²⁾ – DBC – Deslocamento da Banda Cromatográfica, correspondendo a número de colunas percorrido pela banda de H_3BO_3 (1 coluna corresponde ao deslocamento da banda por 1,8m); ⁽³⁾ em relação ao limite traseiro da banda cromatográfica; ⁽⁴⁾ – Último perfil antes o acoplamento



DBC	Equações de regressão	R^2
5	$y = 0,0005x^2 - 0,1419x + 26,456$	0,8766
10	$y = 0,0004x^2 - 0,1678x + 28,240$	0,9700
20	$y = 0,0001x^2 - 0,1042x + 26,841$	0,9940
25	$y = 0,0003x^2 - 0,0322x + 25,863$	0,9635

Figura 36 – Perfis (5 a 25 DBC) de uma banda de íons $\text{B}(\text{OH})_4^-$ no sistema S_2 de colunas de resina aniônica.



DBC	Equações de regressão	R^2
43	$y = 0,0009x^2 - 0,3592x + 45,903$	0,9608
64	$y = 0,0019x^2 - 0,5735x + 53,109$	0,9787
79	$y = -0,0006x^2 - 0,2119x + 49,168$	0,9760
95	$y = -0,0007x^2 - 0,1337x + 47,663$	0,9651
110	$y = -2e^{-0,5}x^2 - 0,2075x + 50,871$	0,9783
127	$y = 0,0005x^2 - 0,2922x + 54,208$	0,9572

Figura 37 – Perfis (43 a 127 DBC) de uma banda de íons $\text{B}(\text{OH})_4^-$ no sistema S_2 de colunas de resina aniônica.

Nas Tabelas 8, 9 e 10 pode-se observar os dados de abundância isotópica de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}), massa de ^{10}B (g) e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), na fração enriquecida do perfil, referente ao sistema S_2 de colunas, após deslocamento da banda por 5, 10, 20, 25, 43, 64, 79, 95, 110 e 127 DBC.

Verifica-se nas tabelas citadas, as concentrações médias de B (g L^{-1}) nos perfis analisados e com variações (diluições) da ordem de 2 g L^{-1} , entre os extremos da banda cromatográfica, notadamente a partir da 43 DBC. Essa diluição, principalmente nos últimos 10 cm da banda cromatográfica pode ser atribuída a baixa concentração do eluente utilizado para o deslocamento da banda de B. Comportamento semelhante foi observado no sistema S_1 .

Os dados das tabelas indicam que após o deslocamento de 9 (5 DBC) para 228,6 m (127 DBC) houve um incremento da massa de ^{10}B na fração enriquecida da banda, passando de 1,95 g (5DBC) para 7,57 g (127DBC). A mesma observação pode ser considerada para a massa de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ na fração enriquecida da banda, onde a massa do sal foi de 52,23 g para 130,23 g, após os deslocamentos de 9 e 228,6 m, respectivamente. Esses valores indicam um incremento de 149 % na massa de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ na fração enriquecida da banda quando comparamos o estágio inicial de deslocamento (9 m ou 5 DBC) e final (228,6 ou 127 DBC). Considerando os mesmos pontos de amostragem (5 e 127 DBC) pode-se observar um aumento da fração enriquecida da banda da ordem de 160 % passando de 50 para 130 cm.

Na Tabela 10 pode-se observar que após o deslocamento de 127 DBC, foi possível obter, nos 40 cm finais da banda, a massa de 17,25 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ com enriquecimento médio de 45,4 % em átomos de ^{10}B . A Figura 38 demonstra o crescente acúmulo de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ ao longo dos deslocamentos da banda cromatográfica.

Tabela 8 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 5, 10, 20, 43 e 71 DBC (deslocamento de banda cromatográfica) banda no sistema S_2 de colunas

Perfil cm	Abundância na fração ⁽²⁾ (% átomos de ^{10}B)	Concentração B ⁽³⁾ g L^{-1}	Massa ^{10}B ⁽⁴⁾ g	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ G
5 DBC				
50-40	20,44	2,02	0,50	13,90
40-30	20,68	1,98	0,49	13,59
30-20	20,57	1,59	0,39	10,89
20-10	23,45	1,27	0,43	10,79
10-0	27,37	0,42	0,14	3,05
Total			1,95	52,23
10 DBC				
50-40	22,17	2,24	0,60	15,44
40-30	23,27	1,95	0,54	13,43
30-20	23,39	1,66	0,46	11,40
20-10	24,91	1,34	0,51	11,78
10-0	28,55	0,26	0,10	2,17
Total			2,22	54,22
20 DBC				
60-50	20,93	2,05	0,51	14,09
50-40	22,29	1,78	0,48	12,23
40-30	23,31	1,40	0,39	9,62
30-20	24,14	1,08	0,31	7,45
20-10	25,54	0,71	0,65	14,64
10-0	23,78	0,10	0,08	1,71
Total			2,42	59,73
25 DBC				
50-40	20,44	2,14	0,53	14,71
40-30	20,68	2,05	0,51	14,06
30-20	20,58	2,01	0,50	13,82
20-10	23,45	1,82	0,61	15,19
10-0	24,60	0,91	0,31	6,91
Total			2,45	64,69
43 DBC				
80-70	24,99	1,65	0,49	11,37
70-60	30,73	1,72	0,63	11,87
60-50	32,49	1,80	0,70	12,51
50-40	33,52	1,86	0,75	12,88
40-30	34,73	1,43	0,60	9,95
30-20	35,92	0,92	0,40	6,39
20-10	39,31	0,23	0,27	4,15
10-0	45,70	0,003	0,0003	0,0046
Total			3,84	69,13

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3

Tabela 9 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 64, 79 e 95 DBC (deslocamento de banda cromatográfica) banda no sistema S_2 de colunas

Perfil	Abundância na fração ⁽²⁾	Concentração B ⁽³⁾	Massa ^{10}B ⁽⁴⁾	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$
Cm	(% átomos de ^{10}B)	g L^{-1}	g	g
64 DBC				
80-70	22,54	1,64	0,44	11,31
70-60	26,25	1,61	0,51	11,11
60-50	29,04	1,62	0,57	11,23
50-40	31,11	1,54	0,58	10,69
40-30	33,94	1,45	0,59	10,06
30-20	36,25	1,05	0,91	14,56
20-10	43,34	0,12	0,33	4,83
10-0	52,27	0,0003	0,0003	0,003
Total			3,93	73,80
79 DBC				
100-90	21,49	1,60	0,41	11,02
90-80	23,54	1,61	0,45	11,09
80-70	29,05	1,63	0,57	11,25
70-60	35,17	1,70	0,72	11,83
60-50	39,17	1,78	0,84	12,39
50-40	41,39	1,74	0,87	12,18
40-30	42,25	1,00	0,51	6,99
30-20	43,02	0,15	0,08	1,02
20-10	44,21	0,0004	0,0002	0,003
10-0	49,33	0,0002	0,0001	0,001
Total			4,44	77,79
95 DBC				
110-100	25,05	2,08	0,63	14,35
100-90	28,02	2,07	0,69	14,28
90-80	31,13	2,11	0,79	14,63
80-70	33,92	2,21	0,90	15,31
70-60	37,21	2,24	1,00	15,62
60-50	40,08	2,21	1,06	15,38
50-40	41,60	1,59	0,80	11,13
40-30	42,31	0,88	0,45	6,16
30-20	42,42	0,57	0,29	3,95
20-10	43,68	0,40	0,16	2,10
10-0	48,73	0,0005	0,0003	0,003
Total			6,76	112,93

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3

Tabela 10 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após 110 e 127 DBC (deslocamento de banda cromatográfica) banda no sistema S_2 de colunas

Perfil cm	Abundância na fração ⁽²⁾ (% átomos de ^{10}B)	Concentração B ⁽³⁾ g L^{-1}	Massa ^{10}B ⁽⁴⁾ g	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ g
110 DBC				
130-120	25,30	1,51	0,46	10,39
120-110	27,52	2,36	0,75	16,28
110-100	28,18	2,47	0,83	17,06
100-90	31,39	2,07	0,78	14,31
90-80	34,05	1,63	0,67	11,33
80-70	36,30	1,57	0,69	10,94
70-60	37,85	1,53	0,69	10,65
60-50	39,25	1,31	0,62	9,16
50-40	40,82	0,97	0,47	6,74
40-30	42,81	0,87	0,45	6,09
30-20	44,03	0,78	0,41	5,45
20-10	46,47	0,08	0,24	3,04
10-0	51,74	0,01	0,04	0,44
Total			7,09	121,87
127 DBC				
130-120	25,85	1,24	0,38	8,55
120-110	28,12	2,13	0,69	14,72
110-100	30,19	1,95	0,66	13,49
100-90	31,90	1,98	0,72	13,67
90-80	33,40	2,07	0,79	14,32
80-70	35,19	1,91	0,77	13,29
70-60	37,59	1,65	0,70	11,45
60-50	40,36	1,67	0,76	11,65
50-40	42,36	1,70	0,82	11,83
40-30	43,79	1,08	0,55	7,58
30-20	44,96	0,56	0,30	3,93
20-10	47,06	0,34	0,40	5,18
10-0	54,56	0,07	0,05	0,56
Total			7,57	130,23

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3

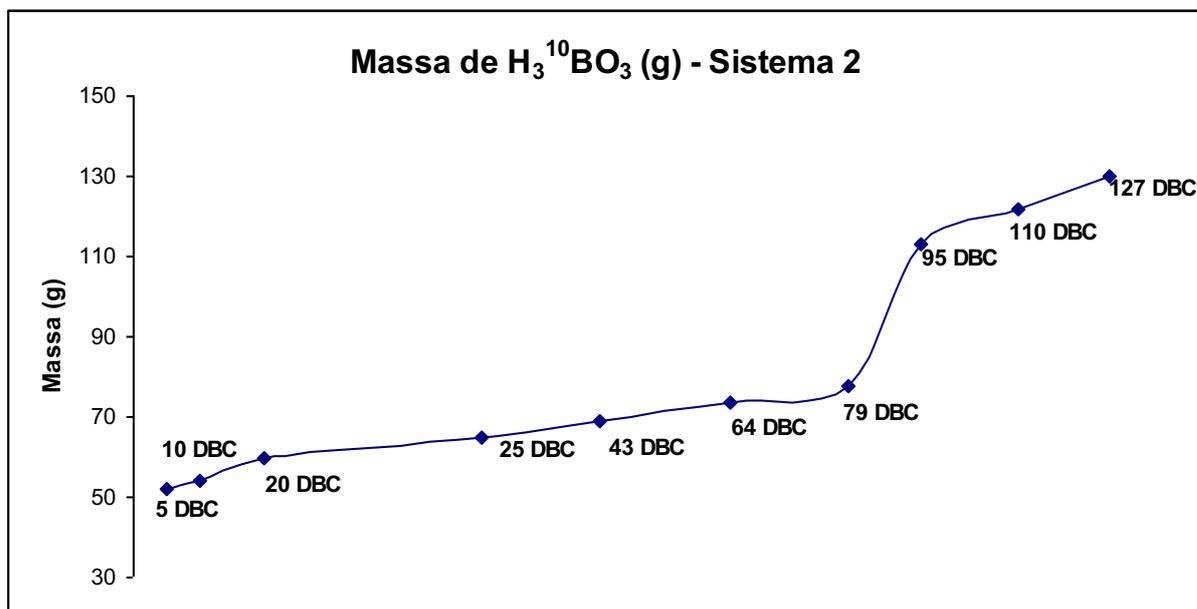


Figura 38 - Acúmulo de massa de H₃¹⁰BO₃ no sistema S₂ em função do deslocamento da banda cromatográfica

Nessa Figura 38 fica evidente o crescente acúmulo de H₃¹⁰BO₃ (g) em função do deslocamento da banda. Destaca-se, porém, que esse acúmulo em massa foi mais acentuado a partir do ponto com 79 DBC e notadamente entre o experimento com 79 e 95 DBC, provavelmente pelo maior aporte de solução de H₃BO₃ com abundância natural adicionado nestes intervalos, devido a ruptura de conexões.

4.4 Obtenção de ¹⁰B(OH)₃, com elevado enriquecimento no isótopo ¹⁰B, empregando o método da cromatografia de troca iônica em sistema cascata

Para o estudo do primeiro acoplamento, como descrito no item 3.4, alíquotas de H₃¹⁰BO₃ dos últimos 20 cm da traseira da banda dos sistemas, foram coletadas após 135 (sistema S₁) e 127 DBC (sistema S₂). Dessa forma, na Tabela 11 pode-se observar os dados do perfil de enriquecimento da banda cromatográfica de H₃¹⁰BO₃ nos sistemas S₁ e S₂ de colunas de resina, antes do acoplamento. Verifica-se nesta tabela, o enriquecimento máximo apresentado pelos respectivos sistemas, sendo

51,79 (S₁) e 58,68 (S₂) % em átomos ¹⁰B, além da massa de ¹⁰B e H₃¹⁰BO₃, em mg, nos últimos 20 cm das bandas cromatográficas.

Para a interação dos dois sistemas observa-se ainda, na Tabela 10, que a massa de H₃¹⁰BO₃ e ¹⁰B transferida do sistema S₁ para o S₂ foi de 2830 e 190 mg respectivamente. Para a determinação das massas (g) de H₃¹⁰BO₃ e ¹⁰B acumulados utilizou-se do perfil de enriquecimento dos sistemas S₁ e S₂ e da equação 3.

Tabela 11 – Abundância de B (% em átomos de ¹⁰B) no perfil de uma banda de H₃BO₃, nos sistemas S₁ e S₂ antes do acoplamento

Ponto de Coleta ⁽¹⁾	Deslocamento da Banda Cromatográfica (DBC) ⁽²⁾	
	Sistema S ₁	Sistema S ₂
Perfil ⁽³⁾	135	127
20	37,27	45,79
15	38,34	46,16
10	39,16	49,24
8	41,13	49,69
5	43,31	52,13
3	44,55	54,25
2	48,02	57,88
1	51,79	58,68
¹⁰ B (mg)	190	450
H ₃ ¹⁰ BO ₃ (mg)	2830	5740

⁽¹⁾ – Ponto de coleta em centímetros; ⁽²⁾ – DBC – Deslocamento da Banda Cromatográfica, correspondendo ao número de colunas percorrido pela banda de H₃BO₃ (1 coluna corresponde ao deslocamento da banda por 1,8m); ⁽³⁾ – em relação ao limite traseiro da banda cromatográfica

Com a continuidade do processo, deslocou-se a massa da banda formada em S₂, com solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl por 21,6 m (12 DBC). Após o deslocamento procedeu-se a coleta de várias alíquotas da banda e realizou-se a análise isotópica de B (% em átomos de ¹⁰B) no perfil (210 a 1 cm), por ICP-MS, e os dados apresentados na Tabela 12. Esta evidencia um incremento significativo (53,8%) da fração enriquecida da banda, sendo de 130 e 200 cm, antes e após o acoplamento dos sistemas respectivamente. A partir dos dados das Tabelas 11 (127 DBC – perfil antes do acoplamento) e 12 (12 DBC após o acoplamento), pode-se observar no último centímetro da traseira da banda um incremento expressivo na abundância isotópica de ¹⁰B passando de 58,68 (antes) para 82,49 % em átomos de ¹⁰B após o acoplamento.

Esses dados vêm corroborar com a proposta apresentada em 3.4 que o sistema em cascata proporciona um aumento na região enriquecida da banda de $B(OH)_4^-$ e possibilita um incremento no número de placas teóricas, conseqüentemente, obtendo um maior enriquecimento isotópico de ^{10}B no sistema S_2 , de acordo com o modelo matemático (equação 2) em sistema contra corrente (DUCATTI, 1985; MAXIMO et al., 2013).

Tabela 12 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_2 de colunas cromatográficas após do acoplamento

Ponto de coleta (cm) ¹	% em átomos de ^{10}B
210	18,67
200	20,47
190	25,31
180	31,77
170	35,42
160	37,80
150	38,79
140	41,08
130	43,98
120	47,13
110	49,25
100	52,69
90	55,78
80	57,14
70	58,46
60	61,63
50	63,87
40	65,54
30	67,18
20	68,35
15	71,94
10	72,49
8	75,67
5	76,14
3	77,53
2	80,83
1	82,49

¹ Ponto de coleta em centímetros;

Na Tabela 13 pode-se verificar os dados de abundância isotópica de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B ($g L^{-1}$ de B), massa de ^{10}B (g) e $H_3^{10}BO_3$ (g), na fração enriquecida do perfil, referente ao sistema S_2 de colunas, após o acoplamento e deslocamento da nova banda por 12 DBC (21,6 m). Verifica-se que houve um aporte de massa acumulada de ^{10}B em relação ao perfil anterior ao acoplamento

(127 DBC – Tabela 10) e o mesmo pode ser observado para massa de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$. No perfil 127 DBC, as massas de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ eram 7,57 e 130,23 g, respectivamente, e após a interação dos sistemas e deslocamento do S_2 por 12 DBC, essas massas totalizaram 8,87 e 134,58 g de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, respectivamente. Nos últimos 20 cm do perfil (Tabela 13), a banda apresentou, em média, 150 mg de ^{10}B e 1220 mg de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ com abundância isotópica de, aproximadamente, 72,2 % em átomos de ^{10}B . Com os dados da Tabela 13 e utilizando-se da diluição isotópica pode-se calcular que o perfil correspondente os últimos 70 cm, contém cerca de 4,9 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ enriquecido à 66,7 % em átomos de ^{10}B . Estima-se, a partir destes dados e considerando deslocamento contínuo da banda cromatográfica, produção anual de 60 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, com enriquecimento da ordem de 70 % em átomos de ^{10}B .

Tabela 13 – Abundância de B (% em átomos de ^{10}B), concentração de B (g L^{-1}) e massa de ^{10}B e $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g), após acoplamento dos sistemas S_1 e S_2 de colunas e deslocamento de S_2 por 21,6 m

Perfil (cm)	Abundância na fração (% átomos de ^{10}B) ⁽²⁾	Concentração B ⁽³⁾ (g L^{-1})	Massa de ^{10}B ⁽⁴⁾ (g)	Massa $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (g)
200-190	22,89	1,95	0,53	13,40
190-180	28,54	2,06	0,71	14,23
180-170	33,60	2,15	0,87	14,89
170-160	36,61	2,11	0,93	14,71
160-150	38,30	2,24	1,03	15,57
150-140	39,94	2,49	1,19	17,37
140-130	42,53	2,44	1,25	17,08
130-120	45,56	2,01	1,10	14,05
120-110	48,19	0,87	0,50	6,09
110-100	50,97	0,02	0,01	0,13
100-90	54,24	0,09	0,06	0,66
90-80	56,46	0,13	0,09	0,92
80-70	57,80	0,08	0,06	0,59
70-60	60,05	0,09	0,07	0,66
60-50	62,75	0,10	0,08	0,73
50-40	64,71	0,08	0,07	0,60
40-30	66,36	0,08	0,06	0,55
30-20	67,77	0,16	0,13	1,13
20-10	72,15	0,11	0,15	1,22
10-0	79,21	0,0003	0,0003	0,001
Total			8,87	134,58

⁽¹⁾ Dados entre dois pontos de amostragem na traseira enriquecida da banda de B; ⁽²⁾ média da abundância isotópica de ^{10}B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽³⁾ média do teor de B entre os pontos amostrados no perfil de coleta; ⁽⁴⁾ massa do isótopo obtida a partir da equação 3

4.5 Determinação da abundância isotópica de B (% em átomos de ^{10}B), em amostras provenientes do sistema cromatográfico, por ICP-MS e TIMS

As determinações isotópicas de B (% em átomos de ^{10}B) para a avaliação do enriquecimento isotópico em dois perfis do sistema cromatográfico de troca iônica foram realizadas fazendo-se uso de duas técnicas analíticas: ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) e TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry), conforme descrito no item 3.6. Na comparação e calibração externa das duas técnicas fez-se uso também, de solução padrão de razão isotópica ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) NIST SRM 951. O coeficiente de correlação das medidas desse padrão foi igual a unidade ($y = 0,005x + 19,73$).

As abundâncias de B (% em átomos de ^{10}B), no comprimento da banda de $\text{B}(\text{OH})_4^-$, após 109 DBC (196,20 m) de deslocamento para o sistema S_1 e 95 DBC (171 m) para o sistema S_2 , determinadas pelo ICP-MS e TIMS encontram-se nas Tabelas 14 e 15.

Com os dados da Tabela 14 foi possível obter uma correlação entre as técnicas (ICP-MS e TIMS) apresentada da Figura 39. Esta evidência a excelente correlação entre as técnicas nas análises isotópicas de B ($y = 1,0178x + 0,1824$) e a boa linearidade ($r^2 = 0,9962$). A diferença máxima entre as determinações por ICP-MS e TIMS foi de 2,84 %. Para o sistema S_2 (Figura 40), observa-se também, correlação positiva entre as abundâncias determinadas entre as duas técnicas ($y = 1,0747x - 1,4445$) e com $r^2 = 0,9956$. A diferença máxima entre as determinações por ICP-MS e TIMS foi de 4,2 %. Essa diferença pode estar associada ao fracionamento isotópico durante a análise. De acordo com Walczyk (2004), durante a análise, o fracionamento para o TIMS está na ordem de partes por mil (1:1000), é relativamente estável e sistemático, enquanto o fracionamento isotópico do ICP-MS, pode ocorrer na ordem de parte por cem (1:100). Ainda segundo o autor, para obter resultados com excelente acurácia e precisão semelhante ao TIMS, o elemento a ser determinado pelo ICP-MS deve ser analisado de forma morosa, visando um melhor controle do fracionamento isotópico.

Com o deslocamento de 109 DBC, o enriquecimento máximo obtido foi de 67,13 e 69,97% em átomos de ^{10}B na análise realizada no espectrômetro de massas com fonte de plasma (ICP-MS) e por termoionização (TIMS), respectivamente.

Tabela 14 - Abundância de B (% em átomos de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_1 de colunas cromatográficas

Ponto de coleta (cm)	ICP-MS	TIMS
	109 DBC ⁽¹⁾ (Deslocamento da Banda Cromatográfica)	
Perfil ⁽²⁾	% em átomos de ^{10}B	
140	18,95	18,95
130	24,52	25,57
120	29,13	29,75
110	29,75	30,95
100	34,25	35,91
90	36,70	36,70
80	40,38	42,07
70	42,12	43,21
60	46,03	48,29
50	47,15	48,47
40	50,95	50,64
30	51,46	50,64
20	52,68	53,57
15	52,75	52,85
10	52,85	54,12
8	55,09	55,98
5	57,38	59,01
3	60,35	61,35
2	65,79	67,35
1	67,13	69,97

*¹ DBC – Deslocamento da Banda Cromatográfica, correspondendo a número de colunas percorrido pela banda de H_3BO_3 (1 coluna corresponde ao deslocamento da banda por 1,8m); *² em relação ao limite traseiro da banda cromatográfica

Tabela 15 - Abundância de B (% em átomos de ^{10}B) no perfil de uma banda de H_3BO_3 , no sistema S_2 de colunas cromatográficas

Ponto de coleta (cm)	ICP-MS	TIMS
95 DBC⁽¹⁾ (Deslocamento da Banda Cromatográfica)		
Perfil ⁽²⁾	% em átomos de ^{10}B	
140	16,80	14,80
130	17,00	16,75
120	19,40	19,85
110	24,09	25,15
100	26,00	27,24
90	30,04	31,59
80	32,22	33,84
70	35,62	37,26
60	38,79	40,74
50	41,36	42,95
40	41,84	43,75
30	42,78	43,89
20	42,06	43,73
15	43,71	44,34
10	43,70	45,12
8	45,18	46,68
5	45,22	46,95
3	46,91	48,72
2	48,18	49,38
1	53,82	58,01

⁽¹⁾ DBC – Deslocamento da Banda Cromatográfica, correspondendo a número de colunas percorrido pela banda de H_3BO_3 (1 coluna corresponde ao deslocamento da banda por 1,8m); ⁽²⁾ em relação ao limite traseiro da banda cromatográfica

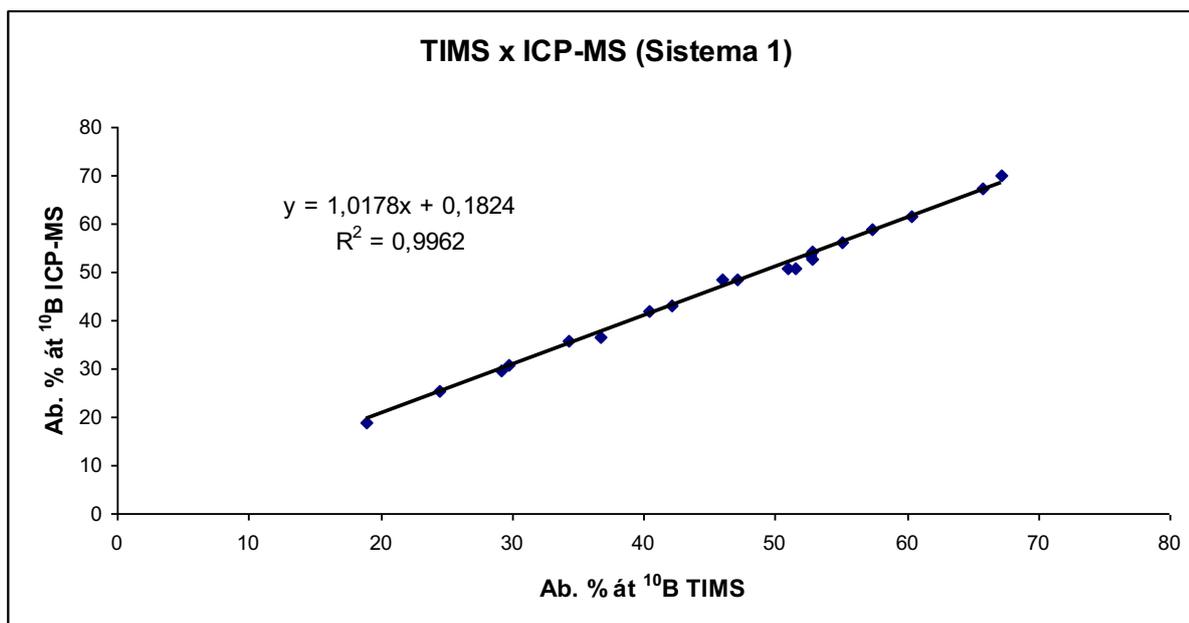


Figura 39 – Abundância isotópica de B (% em átomos de ¹⁰B), em amostras de H₃¹⁰BO₃, determinada por TIMS e ICP-MS.

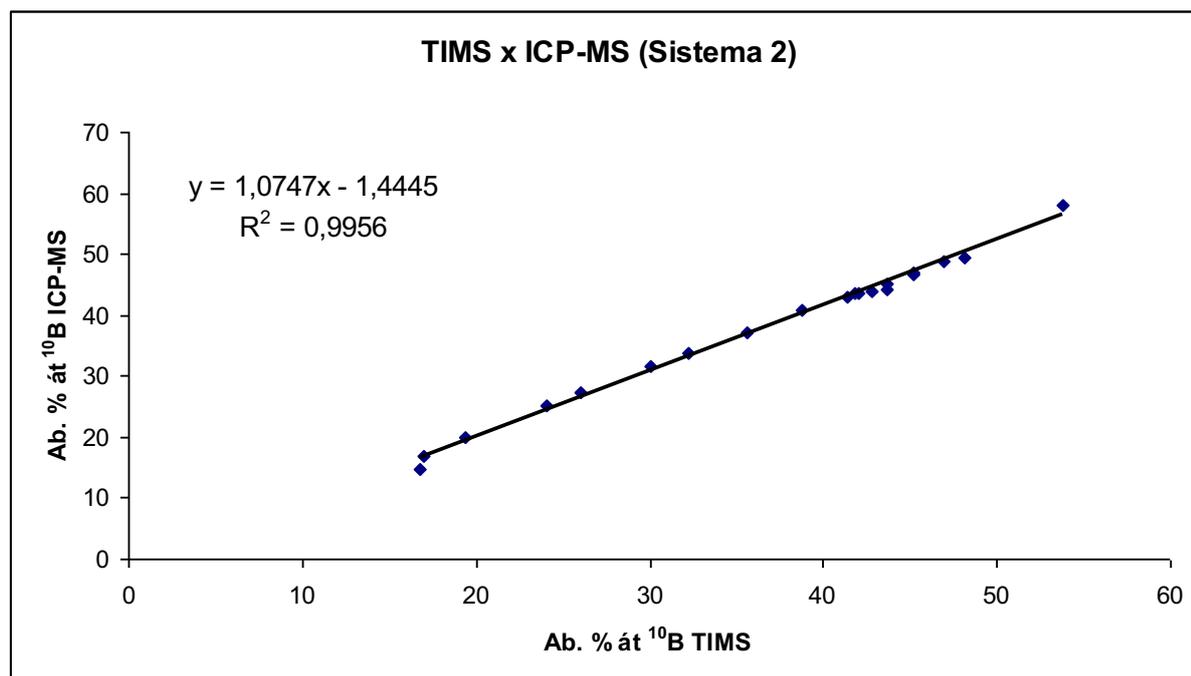


Figura 40 – Abundância isotópica de B (% em átomos de ¹⁰B), em amostras de H₃¹⁰BO₃, determinada por TIMS e ICP-MS.

4.6 Fator de fracionamento isotópico (α)

Na Tabela 16 são apresentados os resultados isotópicos (% em átomos de ^{10}B) de três experimentos conforme técnica de cromatografia de troca por análise frontal descrita no item 3.8.

O valor experimental de $1,0245 \pm 0,001$ para o fator de fracionamento obtido no presente trabalho, utilizando-se de sistema cromatográfico com resina aniônica Dowex 1X8, 100-200 “mesh”, concorda com aqueles obtidos por Yoneda, Uchijima e Makishima (1959), Rosset et al. (1964) e Urgel et al. (1964).

Tabela 16 - Fator de fracionamento isotópico (α) de ^{10}B e ^{11}B por troca iônica em resina Dowex 1X8, 100-200 “mesh”

Determinação	% átomos de $^{10}\text{B}^{(1)}$	% átomos de $^{10}\text{B}^{(2)}$
1 ^a	19,80	20,19
2 ^a	19,82	20,21
3 ^a	19,80	20,20
média \pm se	19,80 \pm 0,02	20,20 \pm 0,01
$\alpha = K$		1,0245 \pm 0,001

⁽¹⁾ Abundância isotópica de B na solução de H_3BO_3 da alimentação; ⁽²⁾ Abundância isotópica de B na fase resina.

4.7 Altura equivalente de uma placa teórica (HETP)

Conforme descrito no item 3.9 uma banda de $\text{B}(\text{OH})_3$ de 50 cm de comprimento foi deslocada por 39 m, representando 78 vezes o seu comprimento, quando pode-se atingir o equilíbrio isotópico, procedendo-se a retirada das alíquotas do perfil da banda. Com os dados isotópicos pode-se elaborar a Figura 41, obtendo-se o coeficiente angular a partir da regressão linear. A partir do valor do coeficiente angular e do fator de fracionamento (α) e utilizando-se da equação (9) pode-se calcular a altura equivalente de uma placa teórica que corresponde a 1,05 cm. Esse

resultado apresenta-se em conformidade com os valores médios de uma placa teórica descrito na literatura.

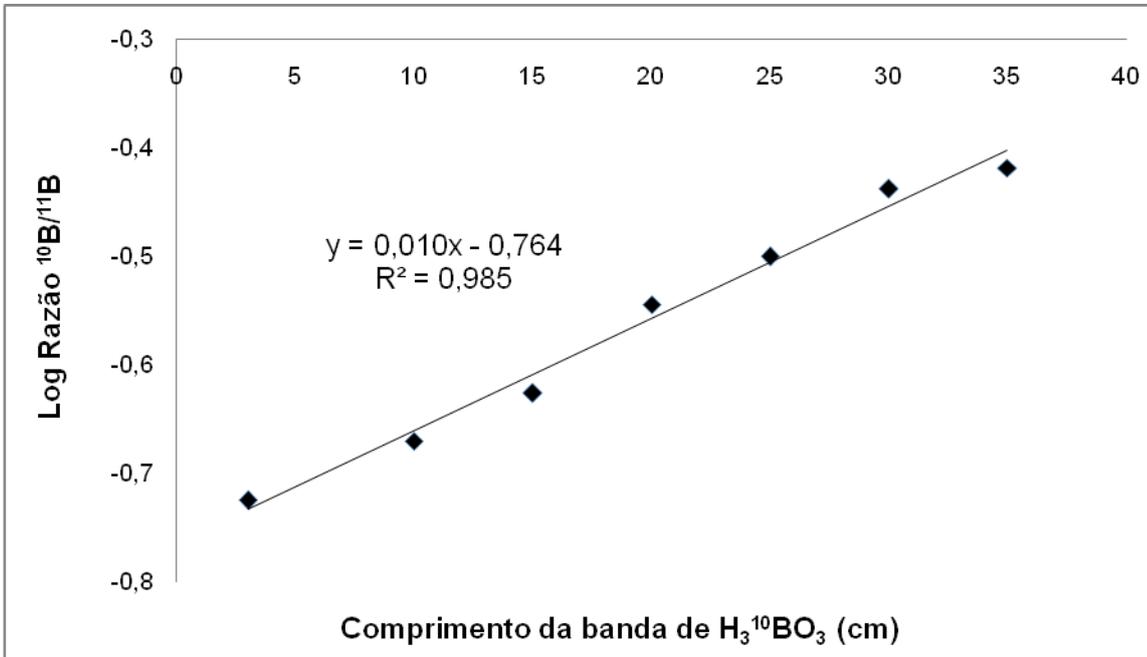


Figura 41 - Perfil de uma banda de $H_3^{10}BO_3$ em situação de equilíbrio

5. CONCLUSÃO

Na etapa de regeneração ($R-Cl^-$ para $R-OH^-$) utilizou-se em torno de 16 L de solução 2 mol L^{-1} de NaOH por litro de resina.

Os sistemas de colunas de resina, S_1 e S_2 , avaliados individualmente apresentaram no último cm da banda cromatográfica, antes do acoplamento, enriquecimento de 69 e 59 % em átomos de ^{10}B , respectivamente

Com a interação dos dois sistemas foi possível obter, no último cm da banda cromatográfica, enriquecimento de 82 % em átomos de ^{10}B .

Estima-se que o sistema acoplado tem capacidade de produzir anualmente 60 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$, enriquecido da ordem de 70 % em átomos de ^{10}B .

Estima-se que o sistema S_1 , após o acoplamento, poderá produzir anualmente 223 g de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ enriquecido a 40 % em átomos de ^{10}B .

A banda do sistema S_1 remanescente (após o acoplamento) voltou ao mesmo nível de enriquecimento após 12 DBC (21,6 m).

A utilização do ICP-MS para as determinações isotópicas apresentaram melhores condições de análise de rotina comparado com o TIMS. O tempo de análise por amostra foi de 60 e 5 minutos quando utilizou-se do TIMS e ICP-MS respectivamente.

O valor do fator de fracionamento isotópico (α) obtido foi de $1,0245 \pm 0,001$ e altura equivalente de uma placa teórica (HETP) de 0,30 cm.

REFERÊNCIAS

AGILENT. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Primer**. Santa Clara, CA: Agilent Technologies, 2005. 80p.

BARTH, R. F.; CODERRE, J. A.; VICENTE, M. G. H.; BLUE, T. E. Boron neutron capture therapy of cancer: current status and future prospects. **Clinical Cancer Research**, Denville, v. 11, p. 3987–4002, 2005.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores na determinação de boro em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, p. 25-31, 1990.

BELLALLOUI, N.; BROWN, P.H.; DANDEKAR, A.M. 1999. Manipulation for *in vivo* sorbitol production alters boron uptake and transport in tobacco. **Plant Physiology**, Rockville, v. 119, p. 735-741, 1999.

BELLATO, A. C. D. S. **Determinação de boro e molibdênio em amostras biológicas por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. 2004. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

BENDASSOLLI, J. A. **Separação dos isótopos de enxofre em colunas de resina de troca aniônica. Enriquecimento isotópico de ^{34}S** . 1994. 105 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; CARNEIRO JUNIOR, F. C. Stable sulfur isotope fractionation by anion exchange chromatography. production of compounds enriched in ^{34}S . **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 13-17, 1997.

BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; IGNOTO, R. F. Produção de amônia anidra e aquamônia enriquecida em ^{15}N a partir de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 3, p. 595-603, 2002.

BENTON, H. H. Born. In: BENTON, H. H. **The New Encyclopedia Britannica Micropaedia**. 15. ed. Chicago: University of Chicago, 1974. v. 2, p. 171.

BIÈVRE, P. D.; BARNES, I. L. Table of the isotopic composition of the elements as determined by mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, Amsterdam, v. 65, p. 211-230, 1985.

BLEVINS, D. G.; LUKASZEWSKI, K. M. Boron in plant structure and function. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 49, n. 1, p. 481-500, 1998.

BOARETTO, A. E.; TIRITAN, C. S.; MURAOKA, T. Effects of foliar applications of boron on citrus fruit and on foliage and soil boron concentration. In: BELL, R. W.; RERKASEM, B. (Ed.). **Boron in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. p. 121-123.

BOARETTO, R. M. **Boro (^{10}B) em laranja**: absorção e mobilidade. 2006. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BROWN, P. H.; HU, H. Phloem mobility of boron is species dependent: evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species. **Annals of Botany**, Oxford, v. 77, p. 497-505, 1996.

BROWN, P. H.; HU, H.; EL-MOTAUM, R.; HUTMACHER, R. B. **Assimilation of boron in almond trees and seedling rootstocks in relation to trickle irrigation, soil boron and saline well water containing boron**. UC Salinity Drainage Program, Annual Report 1992-3. Berkeley, California: Division of Natural Resources, University of California, 1994.

CAETANO, A. A. **Estudo da eficiência de várias fontes dos micronutrientes zinco, manganês e boro aplicados em pulverização na laranja Valência (*Citrus sinensis* (L.) OSBECK)**. 1982. 46 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1982.

CAETANO, A. A.; MOREIRA, C. S.; NEGRI, J. D.; FIGUEIREDO, J. O.; TEÓFILO SOBRINHO, J.; HIROCE, R. Estudo da eficiência de várias fontes dos micronutrientes zinco, manganês e boro aplicados em pulverização na laranja Valência *Citrus sinensis* (L.) OSBECK. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 8., 1986, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: EMBRAPA, DDT; ANPq, 1986. p. 175-182.

CARNEIRO JUNIOR, F. **Enriquecimento de ^{10}B por cromatografia de troca iônica**. 1989. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1989.

CARNEIRO JUNIOR, F.; BENDASSOLLI, J. A.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P. C. O.; VICTORIA, R. L. Separação dos isótopos de boro em colunas de resina de troca iônica. Enriquecimento de ^{10}B . **Química Nova**, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 446-50, 1994.

CEGALLA, M. A. **Determinação da abundância isotópica e concentração de lítio por espectrometria de massa termoiônica**. 1982. 78 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

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, v. 12, p. 17-21, 1976.

COSTA, S. L. da; CARVALHO, A. J. C.; PESSANHA, P. G. O.; MONNERAT, P. H.; MARINHO, C. S. Produtividade da cultura da pinha (*Annona squamosa* L.) em função de níveis de adubação nitrogenada e formas de aplicação de boro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 24, n. 2, p. 543-546, 2002.

COUTINHO, C.M.M.; RODRIGUES FILHO, J.S.R.; UMEDA, K.; ECHTERNACHT, M.V. Enriquecimento de boro 10 . **Isotopes and Radiation Sources**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, p. 22-27, 1990.

De LAETER, J. R. Al nier's contribution to atomic weights. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, Amsterdam, v. 178, p. 1-7, 1998.

DECHEN, A. R.; HAAG, H. P.; CARMELLO, Q. A. de C. Função dos micronutrientes nas plantas. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES, 1., 1988, Jaboticabal. **Anais...** Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p. 65-78.

DEMBITSKY, V. M.; SMOUM, R.; AL-QUNTAR, A. A.; ALI, H. A.; PERGAMENT, I.; SREBNIK, M. Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. **Plant Science**, Amsterdam, v. 163, n. 5, p. 931-942, 2002.

DUCATTI, C. **Análise teórica e experimental do enriquecimento isotópico de nitrogênio¹⁵, no sistema monóxido de nitrogênio e ácido nítrico**. 1985. 188 p. (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.

FERREIRA, M. **Determinação espectrofotométrica de boro em plantas com Azometina-H, usando análise em fluxo contínuo monossegmentado**. 1987. 110 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

FURLANI, A. M. C. Nutrição mineral. In: KERBAUY, G. B. **Fisiologia vegetal**. São Paulo: Guanabara, 2004.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA, 1999. 118 p. (Série Didática 4).

GONDIM, A. R. O. **Absorção e mobilidade do boro em plantas de tomate e de beterraba**. 2009. 76 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2009.

GONZÁLEZ, S. J.; BONOMI, M. R.; SANTA CRUZ, G. A.; BLAUMANN, H. R.; CALZETTA-LARRIEU, O. A.; MENÉNDEZ, P.; JIMÉNEZ-REBAGLIATI, R.; LONGHINO, J.; FELD, D. B.; DAGROSA, M. A.; ARGERICH, C.; CASTIGLIA, S. G.; BATISTONI, D. A.; LIBERMAN, S. J.; ROTH, B. M. First BNCT treatment of a skin melanoma in Argentina: dosimetric analysis and clinical outcome. **Applied Radiation and Isotopes**, Oxford, v. 61, p. 1101-1105, 2004.

GUPTA, U. C. Boron nutrition of crops. **Advances in Agronomy**, New York, v. 31, p. 273-307, 1979.

HAN, L. G.; ZHANG, W.-J.; XIAO, M.-R.; YU, J.-Y.; FU, Q. Properties of liquid complex in producing enriched ^{10}B . **Journal of Tianjin University Science and Technology**, Tianjin, v. 39, p. 1169-1173, 2006.

HU, H.; BROWN, P. H. Localization of boron in cell walls of squash and tobacco and its association with pectin. **Plant Physiology**, Rockville, v. 105, p. 681–689, 1994.

ISHIMORI, T. The nitrogen isotopes equilibrium between ammonia and ammonium ion. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 33, p. 516-519, 1960.

ITOH, S.; AIDA, M.; OKAMOTO, M.; NOMURA, M.; FUJJI, Y.; MAEDA, M. Boron isotope separation by ion exchange chromatography using weakly basic anion exchange resin. **Isotopenpraxis**, Berlin, v. 21, n. 6, p. 204-208, 1985.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315 p.

KEREN, R.; BINGHAM, F. T. Boron in water, soils and plants. **Advances in Soil Science**, New York, v. 1, p. 229-276, 1985.

KLÖTZLI, U. Negative thermal ionisation mass spectrometry: a new approach to boron isotope geochemistry. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 101, p. 111-122, 1992.

KOBAYASHI, M.; MATOH, T.; AZUMA, J. Two chains of rhamnogalacturonan II are cross-linked by borate-diol ester bonds in higher plant cell walls. . **Plant Physiology**, Rockville, v. 110, p. 1017–1020, 1996.

KRONBERGER, H.; NETTLEY, P. T. The production of boron-10 by low temperature distillation. **Angewandte Chemie - International Edition**, Berlin, v. 69, n. 17, p. 566, 1970.

LEITE, V. M. **Absorção e translocação de boro em cafeeiro**. 2002. 110 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2002.

LEMARCHAND, D.; GAILLARDET, J.; LEWIN, E.; ALLEGRE, C. J. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. **Nature**, London, v. 408, p. 951–954, 2000.

LEHTO, T.; KALLIO, E.; APHALO, P. J. Boron mobility in two coniferous species. **Annals of Botany**, Oxford, v. 86, p. 547–550, 2000.

LIN, C. T.; PORTO, S. P. C. **Isotopic separation using stark tuning laser photochemistry**. Rio de Janeiro: CNEN, 1975. (Convênio CNEN-CTA, 103092/74).

LOPES, A. S. **Manual de fertilidade do solo**. São Paulo: ANDA/POTAFOS. 1989. 153 p.

MAKISHIMA, S.; YONEDA, Y.; TAJIMA, T. The viscosity and thermal stability of vapor of trimethyl borate. **Journal of Physical Chemistry**, Baltimore, v. 61, p. 1618-1619, 1957.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Livraria Editora Agronômica Ceres, 1980. 252 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação**. São Paulo: Ceres, 1981. 596 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. New York: Academic Press, 1995.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic Press, 1997.

MATTIELLO, E. M.; RUIZ, H. A.; SILVA, I R.; SARKIS, J. E. S. Uso da técnica HRICP-MS na avaliação de boro em eucalipto. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 512-15, 2011.

MATOH, T. Boron in plant cell wall. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 193, p. 59-70, 1997.

MAXIMO, E.; OLIVEIRA, C. R.; ROSSETE, A. L. M.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Methodology of ion-exchange chromatography columns. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ISOTOPE, 3. 2000. Vancouver. Isotope production and applications in the 21st century. Singapore: World Scientific Publishers, 2000. p. 137-139.

MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; ROSSETE, A. L. R. M.; OLIVEIRA, C. R.; PRESTES, C. V. Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis ¹⁵N e ³⁴S. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 211-216, 2005.

MAXIMO, E.; SANT'ANA FILHO, C. R.; TRIVELIN, P. C. O.; BENDASSOLLI, J. A. Isotope separation of nitrogen by ion exchange chromatography in a cascade system. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, London, v. 31, n. 7, p. 743-762, 2013.

MENÉNDEZ, P. R.; ROTH, B. M.; PEREIRA, M. D.; CASAL, M. R.; GONZÁLEZ, S. J.; FELD, D. B.; SANTA CRUZ, G. A.; KESSLER, J.; LONGHINO, J.; BLAUMANN, H.; JIMÉNEZ REBAGLIATI, R.; CALZETTA LARRIEU, O. A.; FERNANDEZ, C.; NIEVAS, S. I.; LIBERMAN, S. J. BNCT for skin melanoma in extremities: updated Argentina clinical results. **Applied Radiation and Isotopes**, Oxford, v. 67, p. S50-53, 2009.

MENGEL, K.; KIRKBY, Y. **Principles of plant nutrition**. 4. ed. International Potash Institute, 1987. 687p.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.

MIERA, R. S.; COMAS, U.; LOPEZ, I. J. **Separacion de los isotopos estables del boro por cromatografia de intercambio ionico**. Madrid: Junta de Energia Nuclear, 1985. 45 p. (JEN Bulletin, 580).

MISHIMA, Y.; ICHIHASHI, M.; HATTA, S.; HONDA, C.; YAMAMURA, K.; NAKAGAWA, T. New thermal neutron capture therapy for malignant melanoma: melanogen-esis-seeking ^{10}B molecule-melanoma cell interaction from *in vitro* to first clinical trial. **Pigment Cell Research**, Copenhagen, v. 2, p. 226–234, 1989.

MUELLER, P.; VERVOORT, J. **Thermal ionization mass spectrometry (TIMS)**. Bozeman, MT: Science Education Resource Center, 2012. Disponível em: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/TIMS.html. Acesso em: 05 jul. 2012.

MURRAY, R. L. **Energia Nuclear: Uma introdução aos conceitos, sistemas e aplicação dos processos nucleares**, 2004. 308p.

MUSASHI, M.; MATSUO, M.; OI, T.; NOMURA, M. An anion-exchange chromatographic study on boron isotopic fractionation at 2 MPa at 293 K. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 1131, p. 97-102, 2006

MUSASHI, M.; MATSUO, M.; OI, T.; NOMURA, M. Column chromatographic boron isotope separation at 5 and 17 MPa with diluted boric acid solution. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 1201, p. 48-53, 2008.

MYUNG, C. S.; BAE, J. W.; PARK, Y. S.; KIM, M. J.; CHOI, C. I.; SONG, Y.; SA, J. H.; JANG, C. G.; LEE, S. Y. Analytical HPLC method validation of amiloride and its pharmacokinetic study in humans. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, London, v. 31, n. 16, p. 2455-2466, 2008.

NIELSEN, F. H. The nutritional importance and pharmacological potential of boron for higher animals and human. In: GOLDBACH, H. E.; RERKASEM, B.; WIMMER, M. A.; BROWN, P. H.; THELLIER, M.; BELL, R. W. (Ed.). **Boron in plant and animal nutrition**. New York: Kluwer Academic, 2002. p. 37-49.

OI, T., SHIMAZAKI, H., ISHII, R., HOSOE, M. Boron Isotope Fractionation in Liquid Chromatography with Boron-Specific Resins as Column Packing Material. **Separation Science and Technology**, New York, v. 32, p. 1821-1834, 1997.

OLIVEIRA JUNIOR, O. P. de. **Preparação, caracterização e certificação de materiais de referência isotópicos de urânio**. 2006. 235 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, C. R. **Síntese de alanina e glicina com elevado enriquecimento no isótopo ^{15}N** . 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

PALKO, A. A.; BEGUN, G. M.; LANDAU, L. Equilibrium constant for boron isotope exchange between BF₃ and BF₃O(CH₃)₂. **Journal of Chemical Physics**, Lancaster, v. 37, n. 3, p. 552-555, 1962.

PAVAN, M. Respostas da macieira à aplicação de boro no solo. **Arquivo Biológico Tecnológico**, Campinas, v. 40, n. 2, p. 419-424, 1997.

PICCHIONI, G. A.; WEINBAUM S. A.; BROWN, P. H. Retention and the kinetics of uptake and export of foliage-applied, labeled boron by apple, pear, prune and sweet cherry leaves. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Geneva, v. 120, n. 1, p. 28-35, 1995.

PISAREV, M. A.; DAGROSA, M. A.; JUVENAL, G. J. Boron neutron capture therapy in cancer: past, present and future. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, Rio de Janeiro, v. 51, n. 5, p. 852-856, 2007.

POWER, P. P.; WOODS, W. G. The chemistry of boron and its speciation in plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 193, p. 1-13, 1997.

PRADO, R. M. **Nutrição de plantas**. A chave para a alta produção com qualidade. Funções. Botucatu: Grupo de Estudos em Nutrição de Plantas da UNESP, 2004. Disponível: <http://www.nutricaoodeplantas.agr.br/site/culturas/algodao/funcoes.php>. Acesso em: 15 jul. 2013.

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, v. 3, p. 607-616, 1964.

ROSSETE, A. L. R. M.; MAXIMO, E.; IGNOTO, R. F.; PRESTE, C. V.; BENDASSOLLI, J. A. Avaliação da produção de H₂³⁴SO₄ a partir de Na₂³⁴SO₄, em função do volume de resina catiônica Dowex 50WX8, por troca iônica. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 15., 2001, Belo Horizonte. **Livro de resumos...** Belo Horizonte: SBQ, 2001. v. 1, p. 162-162.

ROSSETE, A. L. R. M.; CARNEIRO, J. M. T.; BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, C. R. O.; SANT'ANA FILHO, C. R. Production of single superphosphate labeled with ³⁴S. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 65, p. 91-94, 2008.

ROSSETE, A. L. R. M.; BENDASSOLLI, J. A.; MAXIMO, E.; IGNOTO, R. F.; SANT'ANA FILHO, C. R. Production of ³⁴S labeled gypsum (Ca³⁴SO₄.2H₂O). **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 4, p. 399-404, 2006.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Visual elements**. Periodic table. Boron. Cambridge: RSC, 2013. Disponível em: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/5/boron>. Acesso em: 15 jul. 2013.

SAH, R. N.; BROWN, P. H. Techniques for Boron Determination and their Application to the Analysis of Plant and Soil Samples. In: DELL, B.; BROWN, P. H.; BELL, R. W. (Ed.). **Boron mobility in plants: reviews**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. p. 85-101.

SAKUMA, Y.; AINDA, M.; OKAMOTO, M.; KAKIANA, H. Boron isotope separation by ion exchange chromatography using weakly basic anion exchange resin. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 53, n. 7, p. 1860-1863, 1980.

SANT'ANA FILHO, C. R. **Produção de ácido nítrico ($H^{15}NO_3$) enriquecido no isótopo ^{15}N** . 2006. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

SANT'ANA FILHO, C. R.; BENDASSOLLI, J. A.; ROSSETE, A. L. R. M.; PIEDADE, S. M. S.; PRESTES, C. V. Production of ^{15}N -enriched nitric acid ($H^{15}NO_3$). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 743-749, 2008.

SANT'ANA FILHO, C. R.; TAVARES, C. R. O; FERREIRA, A. V; PRESTES, C. V.; BENDASSOLLI, J. A. Síntese e controle de qualidade da uréia enriquecida em ^{13}C para diagnóstico da *Helicobacter pylori* (HP). **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 107-113, 2013.

SANTOS, C. H.; DUARTE FILHO, J.; MODESTO JUNIOR, C.; GRASSI FILHO, H.; FERREIRA, G. Adubos foliares quelatizados e sais na absorção de boro, manganês e zinco em laranja 'Pera'. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, p. 999-1004, 1999.

SPEDDING, H. I.; POWELL, J. E.; SVEC, H. J.; A laboratory method for separating nitrogen isotopes by ion exchange. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 77, p. 6125-6132, 1955.

SHORROCKS, V. M. The occurrence and correction of boron deficiency. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 193, p. 121-148, 1997.

SHU, Z. H.; OBERLY, G. H.; CARY, E. E. Time course study on the mobility and pattern of distribution of oilier-applied boron in peaches. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 16, n. 9, p. 1661-73, 1993.

SILVA, D. H. **Boro em mamoneira: aspectos morfológicos e fisiológicos relacionados à deficiência e toxicidade**. 2007. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

SILVA, M. M. **Avaliação dos teores foliares de micronutrientes em citros em função da aplicação de fungicidas, sais e quelatizados**. 1996. 58 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

SONODA, A.; MAKITA, Y.; HIROTSU, T. Boron isotope fractionation in column chromatography with glucamine type resins. **Journal of Nuclear Science and Technology**, Tokyo, v. 43, p. 437-440, 2006.

SOUZA, J. A. de; CANESIN, R. C. F. S.; BUZETTI, S. Boron mobility in peach seedlings. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 34, n. 3, p. 930-935, 2012.

SPEEDING, F. H.; POWELL, J. E.; SVEC, H. J. A laboratory method for separating nitrogen isotopes by ion exchange. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 77, p. 6125-6132, 1955.

SPIVACK A. J.; EDMOND J. M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 58, p. 31-35, 1986.

TAVARES, C. R. O. **Síntese de glifosato marcado com nitrogênio-15**. 2005. 74 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

TAVARES, C. R. O.; BENDASSOLLI, J. A.; COELHO, F.; SANT'ANA, C. R.; PRESTES, C. V. ^{15}N -labeled glycine synthesis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 3, p. 441-449, 2006.

TAVARES, C. R. O.; BENDASSOLLI, J. A.; RIBEIRO, D. N.; ROSSETE, A. L. R. M.; PRESTES, C. V.; TAVARES, G. A. ^{15}N -labeled glyphosate synthesis and its practical effectiveness. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 1, p. 96-101, 2010.

TIRITAN, C. S. **Aplicação foliar de micronutrientes em citros**. 1996. 64 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

TRIVELIN, P. C. O; **Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica**. 1976. 95 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1976.

TRIVELIN, P. C. O; MATSUI, E.; SALATI, E. Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica. **Energia Nuclear na Agricultura**. Piracicaba, v. 1, p. 1–13, 1979.

URGEL, M.; IGLESIAS, J.; CASAS, J.; SAVIRON, J.; QUINTANILLA, M. La producción de isótopos estables en España. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 3., 1964, Genève. **Proceedings...** Genève: United Nations, 1964. p. 450-461.

VANDERPOOL, R. A.; HOFF, D.; JOHNSON, P. E. Use of inductively coupled plasma-mass spectrometry in boron-10 stable isotope experiments with plants, rats and humans. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 102 (Suppl 7), p. 13–20, 1994.

WALCZYK, T. TIMS versus multicollector-ICP-MS: coexistence or struggle for survival? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 378, p. 229-231, 2004.

WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. Boca Raton: CRC Press, 1988.

WIESER, M. E. **High precision boron isotope analyses** – Negative thermal ionization analysis and static multicollection. Waltham, MA: Thermo Fisher Scientific, 2009. Disponível em: http://www.thermoscientific.fr/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_56698.PDF. Acesso em: 15 jul. 2013.

WILBUR, S.; SOFFEY, E.; McCURD, E. **Performance characteristic of the Agilent 7500ce** – The ORS advantage for high matrix analysis. Belleuve: Agilent Technologies, 2004.

XIAO, Y. K.; BEARY, E. S.; FASSET, J. D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes**, Amsterdam, v. 85, p. 203-213, 1988.

YAMADA, H.; OKAMOTO, Y. Characteristics of a high-power microwave-induced helium plasma at atmospheric pressure for the determination of nonmetals in aqueous solution. **Applied Spectroscopy**, Heidelberg, v. 55, n. 2, p. 114-119, 2001.

YONEDA, Y.; UCHIJIMA, T.; MAKISHIMA, S. Separation of boron isotopes by ions exchange. **Journal of Physical Chemistry**, Baltimore, v. 63, n. 12, p. 2057-2058, 1959.