

# Estudio sobre reacciones nucleares secundarias en reactores nucleares: la producción de $^{48}\text{V}$

**Sandra Siri<sup>1,2</sup>, María Sol Segovia<sup>2</sup>, Isaac Marcos Cohen<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Ezeiza, Presbítero González y Aragón 15, (B1802AYA), Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires y Centro de Tecnologías Químicas, Medrano 951, (C1179AAQ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

*ssiri@cae.cnea.gov.ar*

*Recibido el 24 de marzo de 2020, aprobado el 15 de abril 2020*

## Resumen

Se discuten en el presente trabajo las características de las reacciones nucleares, y en particular las reacciones nucleares secundarias, producidas en un reactor nuclear como fuente de obtención de radioisótopos. Se describen los resultados obtenidos empleando reacciones secundarias para la obtención de  $^{48}\text{V}$  a escala de laboratorio.

**PALABRAS CLAVE:** REACCIONES NUCLEARES - REACTORES NUCLEARES – TRITONES - PROTONES DE RETROCESO -  $^{48}\text{V}$

## Abstract

The characteristics of nuclear reactions, in particular the secondary nuclear reactions produced in a nuclear reactor as a way of production of radioisotopes, are discussed in the present work. The results obtained using secondary reactions to produce  $^{48}\text{V}$  on a laboratory scale are described.

**KEYWORDS:** NUCLEAR REACTIONS - NUCLEAR REACTORS - TRITONS - REVERSE PROTONS -  $^{48}\text{V}$

\* Artículo basado en un trabajo presentado en el XXXII Congreso Argentino de Química (Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019), acreedor al Primer Premio en el área Química Nuclear.

## Introducción

### Las reacciones nucleares

El descubrimiento de la radiactividad, a fines del siglo XIX, y las revelaciones fundamentales alcanzadas luego del mismo, condujeron al conocimiento íntimo de la estructura del átomo y de la naturaleza de la materia. Estas nociones pudieron ser adquiridas gracias a la información obtenida en el estudio de las reacciones nucleares, cuya comprensión marcó un hito en el avance científico y tecnológico: numerosos isótopos radiactivos fueron descubiertos y creados, desarrollándose posteriormente para muchos de ellos múltiples y útiles aplicaciones en diversas áreas del quehacer humano.

Al hablar de reacciones nucleares, nos referimos en general al proceso que implica la transformación del núcleo de un átomo por acción de una partícula subatómica, que da lugar a la aparición de un nuevo núcleo y una o más partículas, o bien de un fotón de alta energía. Aunque las reacciones nucleares tienen algunas similitudes con las reacciones químicas convencionales, presentan varias diferencias. Entre ellas, quizás la más notoria se encuentra en las energías involucradas, que en las reacciones nucleares es mayor entre 10<sup>5</sup> a 10<sup>6</sup> órdenes de magnitud.

Las reacciones nucleares también han dado pie para el desarrollo de grandes instalaciones y máquinas complejas, como los aceleradores de partículas y los reactores nucleares. Los neutrones que se encuentran en un reactor nuclear poseen un espectro de energías: los más energéticos pueden alcanzar valores hasta 20 MeV, mientras que los más lentos solo poseen la energía de agitación térmica del medio. Estos últimos son los más aprovechados para inducir reacciones nucleares.

Los reactores nucleares son las instalaciones de irradiación más empleadas en la producción de radioisótopos y en otras aplicaciones de la tecnología nuclear. Tres son las razones que justifican esta situación:

i) La posibilidad de irradiar en forma simultánea múltiples muestras, de diferentes características;

ii) La disponibilidad de altos flujos de partículas (neutrones, en este caso)

iii) Los elevados valores de probabilidad (conocidos como secciones eficaces) para la producción de reacciones de captura de neutrones térmicos.

La combinación de los factores señalados en ii) y iii) representa la posibilidad de obtener altas actividades de radionucleidos, cuando ellos son producidos por reacciones de captura. No obstante, las actividades específicas de los productos primarios de activación, entendida como actividad del elemento activo en la masa total del elemento, son en general bajas, debido al factor de dilución de la actividad que implica la presencia del precursor estable. Por tal motivo, su posible aplicación como trazadores radiactivos queda fuertemente restringida o inclusive anulada. En consecuencia, deben explorarse otro tipo de alternativas, entre las que se encuentran la producción de radionucleidos originados en el decaimiento de otros radionucleidos primarios, la utilización de reacciones de Szilard-Chalmers para la obtención de los radionucleidos de interés, la producción de radionucleidos sobre la base de la fisión del <sup>235</sup>U y el empleo de reacciones diferentes a las de captura radiante y fisión.

Otros tipos de reacciones pueden tener lugar en un reactor nuclear. Los altos flujos de neutrones y las elevadas secciones eficaces en las reacciones de captura hacen posible la producción de reacciones de segundo orden, asociadas a una doble captura de neutrones: el núcleo producto de la reacción inicial absorbe a su vez otro neutrón, originando un nuevo radionucleído. Se conocen varios ejemplos en la literatura de este tipo de reacciones (Knapp, 2001; Cohen y colaboradores, 2016). También se encuentran las denominadas reacciones umbral, producidas por la componente más energética del espectro neutrónico. Los neutrones rápidos dan origen a reacciones en las que se eyectan otras partículas nucleares, como protones o partículas alfa.

Mientras que las reacciones primarias y de segundo orden que se producen a partir de los neutrones del reactor están en general bien caracterizadas, mucho menos frecuentado es el campo de las reacciones secundarias, las

que pueden ofrecer otra alternativa para inducir reacciones en un reactor nuclear, en este caso con partículas cargadas.

### Las reacciones nucleares secundarias

Entre los posibles mecanismos para la producción de reacciones secundarias, dos han sido estudiados preferencialmente con fines de investigación: a) reacciones inducidas por tritones, a partir de la reacción  $(n,\alpha)$  sobre  ${}^6\text{Li}$ , uno de los isótopos estables de litio (Cook y Shafer, 1954; Sher y Floyd, 1956; Cohen y colaboradores, 1987); b) reacciones inducidas por protones de retroceso, resultantes de la interacción de los neutrones con compuestos hidrogenados (Glickstein y Winter, 1960; Hunt y Miller, 1965; Takahashi y Iijima, 1989).

Con neutrones térmicos, la reacción  $(n,\alpha)$  tiene una alta sección eficaz, de 950 barns (Kiefer y Hillman, 1969). Los tritones producidos son capaces de inducir a su vez reacciones  $(t,n)$  y  $(t,p)$ . En general, estas reacciones son fuertemente exoérgicas. Teniendo en cuenta la baja energía de los tritones producidos por la reacción primaria (aproximadamente 2,74 MeV), la mayoría de las reacciones investigadas hasta el presente ha estado vinculada a blancos de elementos livianos, con menor barrera de repulsión electrostática.

Es sabido que los llamados protones de retroceso producidos en un reactor poseen una energía promedio cercana a la mitad de la energía de los neutrones incidentes. Como ya fue mencionado, el espectro neutrónico comprende partículas con energía máxima cercana a los 20 MeV; por tanto es posible predecir que una fracción de los protones originados por colisión podrá penetrar la barrera coulombica e inducir reacciones nucleares. Bajo esta condición inicial, es necesario considerar que el número de neutrones decrece a partir del máximo de la distribución originada por fisión del uranio, situado a aproximadamente 1 MeV. Además, la sección eficaz también disminuye para la energía creciente de los neutrones. En consecuencia, la posibilidad de producir actividades significativas a través de reacciones con protones de retroceso será gradualmente menor para un número atómico creciente del blanco, lo que implica altas barreras coulombi-

cas. Entre las reacciones inducidas por protones de retroceso, usualmente endoérgicas, las más probables son las reacciones  $(p,n)$ , aunque se han informado algunas otras, especialmente en núcleos livianos (Roy y colaboradores, 1960).

La mayor parte de las investigaciones sobre reacciones inducidas por protones y tritones en reactores nucleares fueron llevadas a cabo décadas atrás y usualmente han sido estudiadas más como forma de ampliar el conocimiento general sobre reacciones nucleares antes que el estudio de sus aplicaciones prácticas y en nuevas alternativas para la producción de radioisótopos. Sin embargo, muchas reacciones de este tipo, en especial las reacciones  $(t,n)$  y  $(p,n)$  representan la única posibilidad de producir algunos radionucleídos específicos en un reactor nuclear. La ventaja potencial de estas reacciones es que, a diferencia de las reacciones  $(n,\gamma)$ , los productos pueden ser obtenidos sin la presencia de portador estable del elemento químico de la matriz. Solo las reacciones  $(n,p)$  y  $(n,\alpha)$ , entre las reacciones umbrales directas, pueden competir en este sentido con estas reacciones secundarias.

Recientes desarrollos, llevados a cabo por los autores de este trabajo (Cohen y colaboradores, 2014) demuestran que el campo de las reacciones secundarias inducidas en reactores nucleares abre posibilidades, hasta ahora no exploradas, para la caracterización de nuevas reacciones, que desde el punto de vista de las tecnologías químicas incluyen la definición sobre la preparación de trazadores radiactivos a escala de laboratorio, o de fuentes de calibración.

El caso de la producción de  ${}^{48}\text{V}$ , a modo de ejemplo, señala la factibilidad de producción de un nucleído de relativamente alto número atómico, empleando reacciones secundarias.

### La producción de ${}^{48}\text{V}$

El  ${}^{48}\text{V}$  no se produce por reacciones convencionales en un reactor nuclear. Los estudios para su producción mediante reacciones secundarias comprenden cuatro diferentes alternativas, las primeras ya mencionadas: a) reacciones inducidas por tritones, producidos por reacción  $(n,\alpha)$  sobre  ${}^6\text{Li}$ ; b) reacciones inducidas por protones de retroceso, a partir de las interacciones de los

neutrones con compuestos hidrogenados. Cada una de ellas, a su vez, involucra dos posibilidades operativas: 1) la partícula que origina la reacción secundaria en el material es producto de una reacción primaria sobre un componente del blanco original; 2) la partícula que induce la reacción secundaria se produce a partir de una reacción primaria en un compuesto independiente. En este caso, el compuesto precursor de la reacción inicial y el blanco secundario deben mezclarse íntimamente. La irradiación de un blanco único, precursor común de las reacciones primarias y secundarias, conlleva como ventaja el hecho de que la partícula originada en la reacción primaria tiene alta probabilidad de encontrar al nucleido blanco que dará origen a la segunda reacción nuclear. Este es el caso del tritón, con relación a la reacción  $^{46}\text{Ti}(t,n)^{48}\text{V}$  y del protón, en la reacción  $^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}$ . Como contrapartida se señala el hecho de que las condiciones experimentales no pueden cambiarse: el escenario es el mismo en todos los casos.

Cuando la partícula que da origen a la reacción secundaria se produce a partir de una reacción primaria en un compuesto independiente, el diseño experimental consiste en la mezcla íntima de dos matrices, siendo una de ellas la que, a partir de la reacción primaria, produce la partícula que induce la segunda reacción. El diseño experimental es más versátil: por ejemplo, es posible usar compuestos enriquecidos en  $^6\text{Li}$  o con mayor número de protones en su composición. En este caso, el problema de mayor envergadura consiste en asegurar la mezcla íntima de los componentes y la reproducibilidad de los resultados.

## Parte experimental

Diversos ensayos se realizaron para la obtención de  $^{48}\text{V}$ , según las distintas posibilidades de su obtención por las reacciones mencionadas.

Todas las irradiaciones realizadas se llevaron a cabo en el reactor nuclear RA-3 del Centro Atómico Ezeiza. El RA-3 es un reactor de producción e investigación, tipo piletta, con un flujo neutrónico máximo del orden de  $10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , y una potencia térmica nominal de 10 MW. Utiliza agua liviana para refrigeración y moderación de neutrones, con elementos combustibles tipo MTR (Material Testing Reactor), que se encuen-

tran ubicados en el núcleo del reactor, rodeados por bloques de grafito como reflector de neutrones. Entre ellos se encuentran las cajas de irradiación, dentro de las cuales se posicionan las muestras a irradiar.

La composición de las muestras irradiadas consistió en:

- A1)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$
- A2)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (alternativamente,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  enriquecido al 95% en  $^6\text{Li}$ ) en mezcla íntima con  $\text{TiO}_2$
- B1)  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$
- B2) Ácido ascórbico y sulfato de amonio, en mezclas íntimas con  $\text{TiO}_2$ .

Las muestras fueron seleccionadas considerando que en A1 y B1 la partícula bombardeante y el blanco forman parte de la misma molécula, y en A2 y B2 el contacto entre blanco y partícula bombardeante está dado a partir de la mezcla íntima de los reactivos. En las irradiaciones A1 y A2, el blanco es el átomo de titanio y la partícula es el tritón producido a partir de la reacción de neutrones sobre litio. En las irradiaciones B1 y B2, el blanco es también un átomo de titanio, pero las partículas bombardeantes son protones de retroceso producidos por neutrones sobre los compuestos hidrogenados mencionados.

Los reactivos empleados para la preparación de las muestras fueron de calidad pro análisis, y se pesaron con una balanza analítica semi-micro Sartorius, de doble rango automático de pesada de 100/220 g y legibilidad 0,01/0,1 mg.

Las mezclas íntimas se realizaron de forma manual, y tanto éstas como los compuestos únicos se colocaron, una vez pesados, en pequeños sobres de papel aluminio, los que a su vez se acondicionaron en cápsulas de irradiación de aluminio, selladas por presión fría. Los tiempos de irradiación oscilaron entre 1 y 24 horas, en una posición de flujo predominantemente rápido. Finalizadas las irradiaciones, y luego de un decaimiento entre 9 y 90 días, las muestras fueron medidas y procesadas en laboratorio radioquímico.

## Mediciones y tratamiento de datos

Las mediciones se realizaron por espectrometría gamma de alta resolución, empleando detecto-

res de germanio hiperpuro con eficiencia relativa de 18 y 35%, resolución de 1,97 keV y 1,85 keV (FWHM), respectivamente, con relación al pico de 1332,5 keV de  $^{60}\text{Co}$ , y electrónica asociada. Los datos fueron procesados con el programa GammaVision-32, de Ortec. Los detectores fueron calibrados en energía y en eficiencia, empleando patrones certificados de  $^{152}\text{Eu}$  y  $^{133}\text{Ba}$ .

### Identificación de picos y separación radioquímica

Como era de esperar, las principales actividades obtenidas pertenecían a los radionucleídos producidos por reacciones (n,p) sobre los isótopos de titanio:  $^{46}\text{Sc}$  ( $t_{1/2}$  83,79 d),  $^{47}\text{Sc}$  ( $t_{1/2}$  3,35 d) y  $^{48}\text{Sc}$  ( $t_{1/2}$  43,67 h).

En términos de actividad, la interferencia predominante fue el  $^{47}\text{Sc}$ , en el comienzo, y  $^{46}\text{Sc}$ , con decaimientos más largos. Sin embargo, el  $^{48}\text{Sc}$  constituyó la interferencia espectral más relevante, dado que dos de sus emisiones gamma (983,5 keV and 1312,1 keV, ambos con 100% de probabilidad de emisión) (Nudat-2) son prácticamente idénticos a los picos más intensos del  $^{48}\text{V}$ . Algunos otros radionucleídos, producidos por captura radiante sobre las impurezas de los reactivos, también fueron identificados. En el caso de la irradiación de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , se encontraron picos correspondientes a  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{181}\text{Hf}$  y  $^{182}\text{Ta}$ .

Dada las interferencias espectrales, el  $^{48}\text{V}$  no pudo ser identificado por medición directa de las muestras irradiadas. En consecuencia, fue necesaria la realización de una separación radioquímica destinada a la remoción de las principales impurezas. El método empleado fue la retención de escandio y otros interferentes por resina de intercambio aniónico en medio fluorhídrico, como primer paso en la separación. Las muestras de titanato de litio se disolvieron en HF concentrado, en baño de agua; la solución fue calentada a sequedad y el residuo fue re-disuelto en HF 2M. Para asegurar el estado de oxidación IV del vanadio, que no se retiene en la resina aniónica, se burbujeó con  $\text{SO}_2$  gaseoso. La solución fue pasada por una columna de 1 cm de diámetro y 5 cm de altura de resina AG1x8, 100-200 mesh, y lavada dos veces con HF 2M.

Posteriormente, para separar el  $^{59}\text{Fe}$  y el  $^{60}\text{Co}$

presentes en la muestra, las eluciones obtenidas en la primera resina se evaporaron nuevamente a sequedad, se retomaron con HCl concentrado, y se las hizo pasar por una columna de las mismas características que la anterior, con resina AG1x8 100-200 mesh, acondicionada en ácido clorhídrico concentrado. En estas fracciones se obtuvo  $^{48}\text{V}$  en presencia de  $^{51}\text{Cr}$  como impureza. Entonces, como último paso del procedimiento separativo se procedió a evaporar las muestras, retomarlas en medio nítrico 2,9M y sembrarlas en resina catiónica AGWx50 acondicionada en el mismo medio, obteniéndose así muestras de vanadio purificado.

### Resultados y discusión

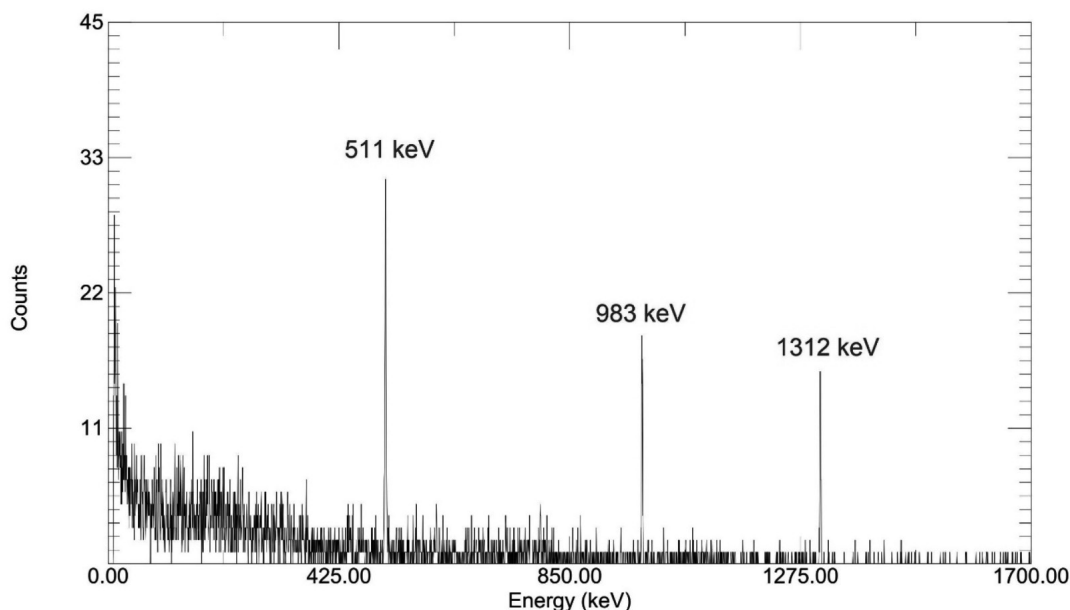
Después de las separaciones, los sucesivos espectros de  $^{48}\text{V}$  permitieron detectar sus radiaciones características, sin evidenciar la presencia de picos de nucleídos de escandio ni de otros interferentes, según se muestra en la figura 1.

En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para distintas combinaciones de blanco de titanio y dador de partículas, para una irradiación realizada durante 24 horas, con los reactivos en forma de polvos, en las relaciones de átomos indicadas en cada caso. Las masas fueron del orden de los miligramos.

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en mezclas de dadores de protones con blanco de óxido de titanio, para una irradiación de 12 hs, expresando la actividad obtenida en función de la masa del blanco y del número de protones del compuesto dador.

En todos los casos analizados, el número de partículas bombardeantes fue calculado en función del número de átomos del precursor en la molécula dadora. Las mezclas se realizaron con la intención de mantener una relación de átomos de blanco y de partícula bombardeante cercana a la que existe en la molécula única que contiene a ambos y que se tomó en cada caso como referencia, titanato de litio en el caso de tritones y hexafluorotitanato de amonio en el caso de protones.

Si bien los resultados numéricos no arrojan diferencias muy significativas (considerando una incertidumbre en las mediciones no mayor que



**Fig. 1. Espectro de 48V con sus picos característicos de 983 y 1312 keV, más el pico de aniquilación de 511 keV**

**Tabla 1. Actividades obtenidas en irradiaciones de blancos de titanio con tritones y protones**

Muestra	Relación de átomos Ti/ partícula bombardeante	Actividad (Ci) por masa Ti (g) y número de partículas bombardeantes
TiO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	1:9,25	2,20E-08
TiO <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:12,7	1,60E-08

**Tabla 2. Actividades obtenidas en irradiaciones de blancos de titanio con dos diferentes dadores de protones**

Muestra	Relación de átomos Ti/ partícula bombardeante	Actividad (Ci) por masa Ti (g)
Tritones		
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	1:0,152	6,50E-06
TiO <sub>2</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (composición natural)	1:0,147	2,90E-06
TiO <sub>2</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (enriquecido al 95% en <sup>6</sup> Li)	1:0,149	5,20E-06
Protones		
TiF <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1:8	2,88E-7

20%), las irradiaciones donde los tritones son las partículas bombardeantes muestran mejores resultados que aquellas donde los protones inducen la formación de  $^{48}\text{V}$ , si se toma en cuenta el número de partículas por átomo del blanco. En el caso de los tritones se percibe la tendencia a obtener mejores rendimientos cuando blanco y partícula se encuentran en una misma molécula, en lugar de las mezclas íntimas ensayadas. La desventaja que presenta esta situación, pensando en la posible obtención de otros nucleídos por el mismo método, es la dificultad de disponer de compuestos formados por litio y blanco primario. Una alternativa viable sería incrementar la cantidad de tritones a partir del uso de cantidades crecientes de carbonato de litio enriquecido en  $^6\text{Li}$  en mezclas íntimas.

Se han ensayado también mezclas donde los reactivos se comprimieron en forma de pastillas para ser irradiados, en lugar de polvos, pero no se han encontrado diferencias significativas en los resultados obtenidos.

## Conclusiones

La producción de  $^{48}\text{V}$  en un reactor nuclear a través de reacciones secundarias fue definitivamente demostrada en todas las variantes ensayadas, a través de evidencias químicas y espectrales. Las actividades obtenidas permiten su uso como un trazador libre de portador, a escala de laboratorio. En las condiciones experimentales expuestas, aproximadamente  $1\ \mu\text{Ci}$  de  $^{48}\text{V}$  por gramo de titanato de litio puede ser obtenido en una irradiación de 5 días. Estas actividades pueden ser incrementadas en un valor de 4 aproximadamente, si se irradia en posiciones de mayor flujo neutrónico.

El trabajo realizado es una prueba adicional de la factibilidad del uso de reacciones nucleares secundarias con miras a obtener nucleídos cuya producción no es posible en reactores nucleares, a escala de trazador.

## Referencias

- COHEN, I.M.; MAGNAVACCA, C. y BARÓ, G.B., (1987), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 112, 387.  
COHEN, I.M.; SIRI, S. y FORNACIARI ILJADICA, M. C., (2014), *Adv. Chem. Engineer. Sci.*, 4, 300.  
COHEN, I.M.; HAYES, A. y MELCER, E., (2016), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 308, 947.  
COOK, L.G. y SHAFER, K.D., (1954), *Can. J. Chem.* 32, 2, 94.  
GLICKSTEIN, S.S. y WINTER, R.G., (1960), *Nucl. Instrum. Meth.* 9, 226.  
HUNT, L.H. y MILLER, W.W., (1965), *Anal. Chem.* 37, 1269.  
KIEFER, R.L. y HILLMAN, M., (1969), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 915.  
KNAPP, F.F. JR., (2001), *Ann. Nuc. Med.*, 14, 109.  
National Nuclear Data Center, (2016) NuDat 2.6. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>. Última consulta: diciembre de 2019.  
ROY, J.C.; HAWTON, J.J. y BRESESTI, M., (1960), *Can. J. Phys.* 38, 1428.  
SHER, R. y FLOYD, J.J., (1956), *Phys. Rev.* 102, 1, 242.  
TAKAHASHI, M. y IJIMA, S., (1989), *J. Nucl. Sci. Technol.* 26, 874.