

Centenario del descubrimiento de la radiactividad

Reacciones químicas inducidas por la radiación ionizante

Alicia Negrón-Mendoza*

Resumen

Las transformaciones químicas inducidas por la radiación ionizante a través de la materia constituye el estudio de la química de radiaciones. La investigación de estos procesos químicos es de gran importancia en el desarrollo de la tecnología nuclear, en el conocimiento del comportamiento de sistemas químicos y biológicos, y en su aplicación en la industria.

Introducción

Uno de los grandes descubrimientos de la humanidad es, sin duda, la radiactividad y el uso de la energía nuclear. Este hecho ha ejercido una gran influencia en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Entre las ramas de la química que se han desarrollado con la radiactividad está la química de radiaciones, la cual involucra el estudio de las transformaciones químicas producidas por la radiación ionizante o de alta energía. Este término incluye radiación electromagnética (rayos X y gamma), partículas cargadas (partículas alfa, beta, electrones, etcétera), partículas neutras (neutrones) y fragmentos de fisión.

Estas radiaciones han sido usadas como un agente poderoso para inducir numerosas transformaciones en compuestos químicos, tales como la polimerización, vulcanización u otras aplicaciones como la radioterapia, el control de plagas, etcétera.

La radiación produce cambios físicos y químicos observables. Si incide sobre sistemas vivos es capaz de producir efectos biológicos. En las primeras etapas de la química de radiaciones se estudiaron principalmente sistemas gaseosos y sólo algunos en fase condensada. Como fuente de radiación se usaron rayos alfa provenientes de sales de radio. Más tarde se desarrollaron las máquinas de rayos X con fines médicos e industriales y fueron aprovechadas para tener un tipo de radiación más penetrante que los rayos alfa. Actualmente se utilizan como fuentes de irradiación las partículas aceleradas producidas en máquinas especiales, o bien la radiación gamma proveniente de la desintegración del radionúclido artificial de cobalto 60.

Interacción de la radiación con la materia

Formación de iones

En forma muy simplificada, podemos mencionar algunos aspectos de la interacción de la radiación con la materia. Con excepción de la interacción con neutrones, las otras radiaciones interaccionan con los electrones de los átomos del material. En esta forma, la energía depositada es función de la densidad de electrones en el material.

Así, las partículas cargadas tales como protones, electrones, etcétera, al atravesar un medio —ya sea sólido, líquido o gaseoso— pierden energía al colisionar con los átomos de estos materiales. Como resultado de estas colisiones algunos de los electrones de los átomos pueden ser expulsados fuera del átomo, dando lugar a la formación de especies con carga, denominadas iones, y se forma un ion positivo y un electrón.

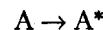


El símbolo $\xrightarrow{\text{radiación}}$ indica una reacción inducida por la radiación ionizante, A representa un átomo cualquiera, A⁺ el ion positivo formado y e⁻ un electrón. A este proceso se le conoce como ionización (es decir, la formación de iones).

El electrón expulsado puede tener suficiente energía para producir un mayor número de ionizaciones en el material irradiado.

Formación de especies excitadas

Durante las colisiones, puede ser que la energía de la partícula no sea suficiente para arrojar el electrón del átomo y sólo ocasione que dicho electrón pase a un estado de mayor energía. Se dice entonces que el átomo sufre una excitación.



A señala el átomo en su estado original y A* el átomo en un estado de mayor energía o excitado. Así, el paso de la radiación a través del material va dejando un camino de moléculas ionizadas y excitadas.

Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia, lo hace por tres procesos: el proceso fotoeléctrico, el compton y el de formación de pares. Como consecuencia de ellos se producen electrones, los cuales —como se mencionó anteriormente— pueden originar ionizaciones y/o ex-

* Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Circuito Exterior, C.U., México, D.F., 04510.

citaciones posteriores. Las moléculas cuyos átomos fueron excitados e ionizados pueden en estas condiciones descomponerse y dar lugar a un cambio químico.

Cúmulos, caminos y veredas

Una radiación ionizante produce un cúmulo o conglomerado de especies ionizadas y excitadas. Si la radiación produce gran cantidad de iones, como es el caso de las partículas alfa, estos cúmulos se sobreponen y forman columnas de especies ionizadas. Si la radiación produce menor cantidad de iones, como en el caso de los rayos gamma, los cúmulos se forman separadamente a lo largo de la trayectoria de la luz. Así, estos cúmulos forman caminos y veredas de especies ionizadas y excitadas.

El esquema ilustrativo de los eventos mencionados se muestra en la figura 1.

Se ha calculado que el diámetro de estos cúmulos es de cerca de 20×10^{-8} cm.

Las especies excitadas o ionizadas formadas en un material son las mismas, independientemente de la radiación ionizante que las produzca, por ello es que se obtendrán los mismos productos. Sin embargo, las radiaciones de diferentes clases y energías pierden dicha energía con diferente rapidez y, consecuentemente, forman estos caminos y veredas con diferente densidad de las especies ionizadas y excitadas (figura 1).

Las diferencias observadas serán notorias en la cantidad y proporción de los productos químicos finales.

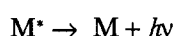
Eventos posteriores

Hemos mencionado que a través de los eventos físicos, como son la ionización y la extracción de los átomos del material expuesto a la radiación, finalmente logramos observar un cambio químico y detectar productos químicos diferentes al material inicial, pero ¿cómo ocurre esta transformación?, ¿existen algunas especies intermediarias?, ¿cuáles son?, ¿cuántas son?, ¿qué reacciones químicas llevan a cabo? Todo ello nos interesa conocer para proponer un camino o mecanismo de la descomposición inducida por la radiación y que forma parte de los estudios fundamentales en química de radiaciones.

Transformación de las moléculas ionizadas y excitadas

Especies excitadas

Las moléculas que están en estados excitados pueden disipar el exceso de energía y regresar a su estado inicial emitiendo una radiación



CAMINOS Y VEREDAS

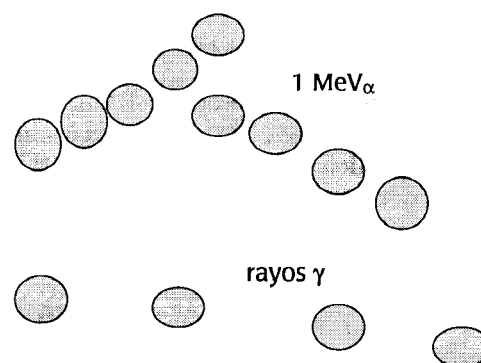
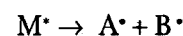


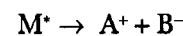
Figura 1.

en donde $h\nu$ representa la radiación emitida. Alternativamente, las especies excitadas pueden sufrir procesos en los cuales hay una ruptura entre los enlaces de los átomos que forman la especie. Si la ruptura de un enlace (formado por un par de electrones) origina dos fragmentos en cada uno de los cuales queda un electrón, se dice que la ruptura es homolítica y a los fragmentos formados se les llama radicales libres.

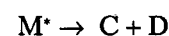


M^* es la especie excitada y A^{\bullet} y B^{\bullet} son radicales libres. Estas entidades son muy reactivas y tienen una importancia primordial en química de radiaciones.

Si la ruptura del enlace es en forma tal que los dos electrones queden en uno de los fragmentos, dan lugar a un par iónico



También puede ocurrir un proceso en que se forman moléculas más pequeñas.

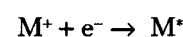


donde C y D son moléculas eléctricamente neutras.

Especies iónicas

Los iones padres formados sufren una serie de procesos:

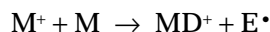
- Una recombinación con los electrones expulsados, para dar la molécula original pero en forma excitada



- Disociación y formación un ion más estable y un radical libre:



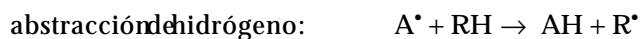
- Reacción llamada ion-molécula en la cual colisionan con una molécula



en donde MD⁺ es un ion más estable y E• un radical libre.

Así, las nuevas especies formadas, en particular los radicales libres, pueden sufrir una serie de reacciones químicas complejas y oxigenan los productos estables que se forman en la irradiación.

Algunas de estas reacciones son:

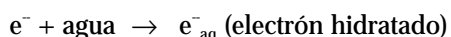


en donde n = a un número mayor de 2.

Los electrones producidos también pueden difundirse. Éstos pueden caer en una trampa física como lo es un defecto en la red cristalina de un sólido, o bien ser atrapados por las moléculas de un disolvente polar si la irradiación es en estado líquido. A estos electrones rodeados por moléculas de disolvente se les llama electrones solvatados y tienen un comportamiento químico que influencia en los productos finales. La reacción que representa este proceso es:



En el caso de que el disolvente sea el agua, la reacción es:



Un esquema general de los efectos que se tienen en la irradiación de un sistema se presenta en la figura 2.

Escala de tiempo

La escala de tiempo en que estos efectos se llevan a cabo es muy corta, del orden de 10⁻⁸ segundos y ha sido dividida en tres etapas:

a) *Etapa física*. Hay una transferencia de energía al sistema irradiado produciendo la ionización y la excitación. Este proceso es del orden de 10⁻¹⁸ a 10⁻¹⁵ segundos.

b) *Etapa fisicoquímica*. Hay una pérdida del exceso de energía que tiene el sistema. Se originan reacciones ion-molécula, la disociación de especies excitadas y formación de radicales libres. Su duración es de 10⁻¹⁴ a 10⁻¹¹ segundos.

c) *Etapa química*. Involucra la difusión de las especies del cúmulo y sus reacciones químicas. Su duración es de 10⁻¹⁰ a 1 segundo.

Efectos directos e indirectos

Cuando un componente se encuentra en estado puro, los efectos químicos observados son consecuencia directa de la interacción radiación-materia. Sin embargo, a medida que se agrega un disolvente, esta situación cambia ya que, como se mencionó, la ionización y excitación producida es función de la cantidad de electrones en el material.

Si se tiene una solución de un componente de bajo número atómico, sólo una pequeña parte de la radiación será absorbida por el mismo. Sin embargo, las especies formadas con el mayor de los componentes (disolvente) reaccionan y atacan al componente en menor proporción (el soluto) y dan origen a cambios químicos. A este efecto se le llama acción secundaria. Este fenómeno es muy importante en el caso de las disoluciones acuosas, como se menciona más adelante.

Búsqueda de las especies intermediarias y los productos finales

Hemos visto que a partir de iones y moléculas excitadas podemos tener otras especies muy reactivas, transitorias; finalmente éstas originan los productos finales. Ahora bien, ¿cómo podemos tener una idea global de lo que está pasando en nuestro sistema químico bajo irradiación? Para lograrlo, tenemos que identificar y cuantificar tanto las especies transitorias como los productos finales.

Para ayudarnos a resolver estas preguntas, en la actualidad se cuenta con técnicas experimentales que removieron muchas barreras para penetrar en estos procesos. Así, las técnicas de cromatografía en fase gaseosa, la cromatografía de líquidos de alta presión y la espectrometría de masas, simplificaron la separación y cuantificación de los productos finales.

Una observación directa de las especies intermediarias

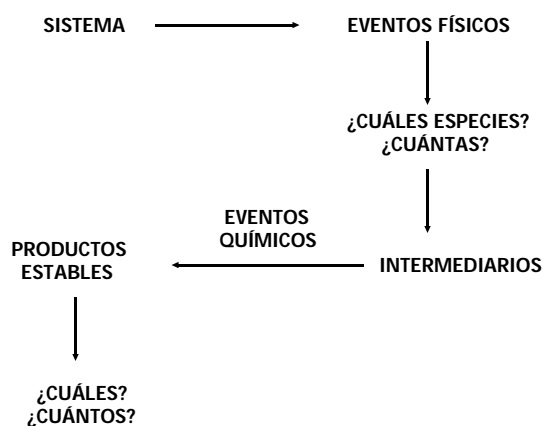


Figura 2.

es difícil, por la gran reactividad de las especies transitorias, de vida muy corta y la baja concentración en que se forman.

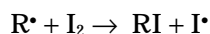
Con técnicas de resonancia paramagnética del espín es posible identificar radicales libres.

Otro método de observación involucra la llamada radiólisis de pulsos, la cual se ha desarrollado gracias al acceso a los aceleradores de partículas. Ésta consiste en lanzar un pulso de radiación en un lapso del orden de 10^{-3} a 10^{-6} segundos. Esto produce, en forma casi instantánea, una concentración de especies transitorias suficientemente alta para permitir su detección. Ésta se logra, por ejemplo, por su capacidad de absorción óptica o bien por otra característica física medible.

Otro de los métodos que se sigue para identificar estas especies implica agregar un compuesto conocido al sistema químico en estudio.

Este compuesto se le denomina "capturador" y su función es la de reaccionar con la especie química en estudio, con la que forma un compuesto químico estable, el cual puede ser cuantificado. Algunos capturadores son específicos para una especie en particular.

Así, por ejemplo, si se quiere determinar la cantidad de un radical R^\bullet y su naturaleza, al agregar yodo (I_2) reacciona formando un nuevo compuesto RI que puede ser identificado



El total del yodo usado o la cantidad de RI formado puede ser una medida de qué tantos radicales R^\bullet existían.

Radicales de agua y disoluciones acuosas

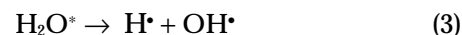
Debido a la importancia del agua y de las soluciones acuosas en los procesos químicos, biológicos y en la tecnología nuclear, la descomposición del agua por la radiación ha sido estudiada extensamente.

Históricamente, la evolución de gas de soluciones acuosas que contienen sales de radio fue una de las primeras reacciones inducidas por la radiación estudiada. Investigaciones más recientes han establecido los mecanismos de algunas reacciones de radicales libres y se tiene un modelo sobre la radiólisis del agua, es decir, la descomposición inducida por la radiación.

Así como se vio anteriormente, en la primera etapa se producen iones y moléculas excitadas.

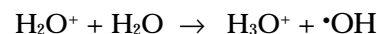


La molécula excitada H_2O^* se descompone rápidamente dando origen a los radicales libres:



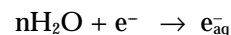
Al radical libre $^\bullet OH$ se le denomina radical hidroxilo y al radical H^\bullet radical hidrógeno.

El ion producido en el proceso (1) sufre una reacción con una molécula de agua



La especie H_3O^+ se le denomina ion hidronio.

En tanto, el electrón expulsado en la reacción (1) es rodeado de moléculas de agua, formándose el electrón hidratado e_{aq}^-

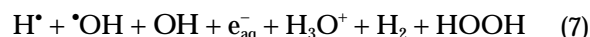
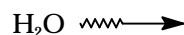


Así, el paso de la radiación provoca la formación de radicales libres H^\bullet , $^\bullet OH$ y las que reciben el nombre de especies radicales de la radiólisis.

Reacciones subsecuentes del tipo radical-radical dan origen a la formación de hidrógeno (H_2) y al peróxido de hidrógeno, a los cuales se les denomina productos moleculares:



En forma global, la descomposición del agua se representa por la ecuación (7)



Si además del agua está presente algún otro compuesto, la energía de la radiación es depositada primeramente en el agua y los productos de la descomposición de ésta. A través de efectos secundarios reaccionan éstos con el compuesto y origina nuevos intermediarios que producen finalmente los productos químicos observados.

Referencias

- Hart, E.J., *Nucleónico*, **19**, 45, 1961.
 O'Donnell, J.H. y Sangster, D.F., *Principles of Radiation Chemistry*, American Elsevier Publishing Co., New York, 1970.
 Spinks J.W.T. y Woods, R.J., *An Introduction in Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 1975.