

ROBERTO BADIELLO (*) - ALBERTO BRECCIA (*)

Il costituirsi della Chimica delle Radiazioni come disciplina ()**

The Making of Radiation Chemistry as a Discipline.

Summary - Radiation Chemistry is concerned with the interaction of energetic charged particles (electrons, protons, alfa and other heavy particles) and high-energy photons (X rays and gamma rays) with matter.

In this communication the development of Radiation Chemistry is described from the early period when chemical changes were observed in solutions, in which radioactive substances were present, to the photochemical approach to the reactions induced by X rays.

During the Second World War the first nuclear reactor was built, as part of the Manhattan project, and a new era in Radiation Chemistry started. The availability of radioactive isotopes, the construction of accelerators and the needs of atomic energy developments, i.e. in reactor coolants and moderators, resulted in the making of Radiation Chemistry as a discipline. Mass spectrometry showed the existence of ion-molecule reactions while electron spin resonance and pulse radiolysis techniques enabled radicals and other short-lived species to be observed and identified giving evidence on the role of free radicals, ions and excited states in radiation chemical reactions. In this contest particular attention is devoted to the development of Radiation Chemistry in Italy with the establishment of the first Radiation Chemistry groups of research in the years 1960-70. Radiation Chemistry is still a rapidly developing field and the discoveries that are being made are not only of theoretical importance but also contribute to advances in many other fields and more industrial processes utilizing radiation are established.

1. INTRODUZIONE

La Chimica delle Radiazioni è quel capitolo della Chimica Fisica che studia le variazioni chimiche indotte dalle radiazioni ad alta energia, tipo le radiazioni alfa, beta, gamma i raggi X, gli elettroni accelerati, i protoni, i neutroni veloci, gli ioni pesanti in genere, quali ad esempio quelli di elio, i deuteroni ed i fram-

(*) Unità Complessa di Scienze Chimiche, Radiochimiche e Metallurgiche, Università degli Studi di Bologna.

(**) Relazione presentata al VII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (L'Aquila, 8-11 ottobre 1997).

menti di fissione, etc. Poiché tali radiazioni ad alta energia causano ionizzazione del mezzo attraversato, esse sono chiamate anche radiazioni ionizzanti secondo la definizione dell'ICRU [1].

La Radiochimica, che talvolta è confusa con la Chimica delle Radiazioni, studia invece la chimica degli elementi radioattivi e dei loro composti, i metodi di misura della radioattività e l'impiego dei traccianti radioattivi. La Chimica Nucleare, infine, tratta le trasformazioni nucleari (chimica dell'atomo caldo, analisi per attivazione, effetto Mössbauer) con particolare riguardo ai prodotti di fissione ed agli elementi transuranici.

I principi ed i concetti della Chimica delle Radiazioni hanno, invece, caratteristiche in parte comuni, con un'altra disciplina chimico-fisica, la Fotochimica, che, come è noto, studia le reazioni chimiche prodotte in un mezzo dall'assorbimento di radiazioni visibili ed ultraviolette.

Anche in questo caso la fenomenologia chimica osservata trae origine dalle molecole eccitate ed eventualmente dagli ioni prodotti, purtuttavia vi sono sostanziali differenze fra le due discipline.

La più importante è che, nel campo della Chimica delle Radiazioni, contrariamente a ciò che avviene in Fotochimica, l'energia della radiazione incidente è di gran lunga in eccesso sia rispetto alle energie di legame che rispetto ai potenziali di ionizzazione ed eccitazione di ogni molecola costituente il mezzo. Ciò significa che la frazione della energia totale depositata in ciascuno dei vari componenti di un sistema complesso dipende non dalle loro proprietà molecolari ma piuttosto dalla loro abbondanza relativa. In prima approssimazione, questa ripartizione dell'energia è governata dalla frazione elettronica relativa di ciascun componente almeno per le molecole degli elementi più leggeri. È questa non selettività dell'assorbimento di energia che ha fatto credere, soprattutto in passato, che i fenomeni della Chimica delle Radiazioni siano difficili da interpretare. Di fatto è vero il contrario perché il principio della non selettività dell'assorbimento di energia è ora sfruttato sistematicamente con un appropriato progetto sperimentale, per studiare, come vedremo, sofisticate reazioni nel campo della Chimica Inorganica, Organica e Biologica.

In Fotochimica, invece, l'assorbimento di energia è quantizzato, cioè un quanto di luce ad una certa lunghezza d'onda subisce una interazione di risonanza con una molecola di un particolare componente la miscela per eccitare un solo elettrone in uno o pochi stadi energetici fra i molti possibili.

La divisione fra le due discipline non è netta, come non lo è la divisione fra radiazioni ionizzanti e non ionizzanti [1] perché una determinata radiazione può essere ionizzante in un mezzo e non in un altro, quindi la scelta di un adatto limite di energia, al di sotto del quale una radiazione può essere considerata non ionizzante, dipende dalle circostanze. In Radiobiologia per esempio si è assunto che l'uomo di riferimento di peso 70 kg consista di 15 elementi presenti in quantità di almeno 1 g o più con energie di ionizzazione variabili da 4,3 eV per K e 17,4 eV per F [2]. In questo caso un valore medio dell'energia di

ionizzazione, pesata secondo la quantità di questi elementi nell'uomo, è 12,9 eV corrispondenti ad una lunghezza d'onda di 96 nm (ultravioletto sotto vuoto).

Sebbene le ricerche di Chimica delle Radiazioni siano aumentate significativamente negli ultimi decenni, il campo non è certamente nuovo. Gli effetti delle scariche elettriche sui gas furono studiate a metà dell'800 e reazioni naturali indotte dalle radiazioni sono avvenute fin dalla nascita dell'universo. Una delle teorie sull'origine della vita si basa sull'azione dei raggi cosmici sulle soluzioni acquose che milioni di anni fa occupavano parte della superficie terrestre: le reazioni radioindotte avrebbero prodotto, a partire da molecole semplici, molecole sempre più grandi e complesse, alcune delle quali con proprietà tali da iniziare processi vitali.

La Chimica delle Radiazioni costituisce un importante campo di ricerca sia di carattere fondamentale che applicato. Lo sviluppo commerciale dell'energia nucleare richiede una profonda conoscenza degli effetti delle radiazioni sulla materia. I reattori nucleari di potenza, per esempio, devono essere costruiti con materiali che presentino stabilità fisica e chimica sotto irradiazione, altrimenti si deteriorerebbero rapidamente una volta operanti. Inoltre le radiazioni ad alta energia, come sottoprodotti dell'industria nucleare, possono avere impieghi pratici come sorgenti di energia in scala industriale per processi come la polimerizzazione di monomeri nell'industria della plastica, la degenerazione controllata ed il «crosslinking» dei polimeri, la idrobromurazione dell'etilene ad etilbromuro, etc.

Gli effetti biologici delle radiazioni sono stati e sono ampiamente studiati con i metodi e le tecniche della Chimica delle Radiazioni perché i sistemi biologici possono essere considerati complessi sistemi chimici. In questo modo la Radiobiologia può superare il suo aspetto fenomenologico e descrittivo fondandosi sui meccanismi di reazione messi in luce dalla Chimica delle Radiazioni nello studio di sistemi chimici modello più semplici. Questi studi sono importanti per l'impiego medico delle radiazioni ionizzanti e per il trattamento di persone esposte anche nel caso di incidenti e/o guerre nucleari.

La ricerca di base in Chimica delle Radiazioni è fondamentale e necessaria anche per una migliore comprensione dei fenomeni che stanno alla base delle applicazioni biomediche e tecnologiche delle radiazioni. Scopo principale degli studi di base è quello di identificare le varie specie formate nei vari sistemi e di capire i processi chimico-fisici dai quali esse provengono e le successive reazioni chimiche. Ciò implica studi cinetici e di meccanismi di reazione. Lo schema semplificato delle reazioni in Chimica delle Radiazioni è mostrato nella Fig. 1.

2. LE PRIME ESPERIENZE IN CHIMICA DELLE RADIAZIONI

Lo studio dei fenomeni di interazione fra la materia e le radiazioni elettromagnetiche è stato di grande importanza a cavallo fra l'800 e il 900 nella evoluzione della teoria quantistica nell'ambito dello sviluppo della fisica nel nostro secolo [3].

Le prime osservazioni sugli effetti delle radiazioni riguardavano l'annerimento



Fig. 1 - Schema di reazioni in Chimica delle Radiazioni.

delle emulsioni fotografiche osservate con i raggi X da Roentgen nel 1895 e con la radioattività naturale da Becquerel nel 1896. Questi furono seguiti dagli studi di M.me Curie che portarono alla scoperta ed all'isolamento del polonio e del radio nel 1898 [3].

La scoperta di questi elementi e l'isolamento del radio in grandi quantità, da parte di Pierre e Maria Curie, risultarono fattori importanti per le prime applicazioni biomediche e per le prime osservazioni di radiolisi perché si resero disponibili sorgenti relativamente potenti di radiazioni ionizzanti. Le prime applicazioni diagnostiche (tubercolosi) e terapeutiche (tumori della pelle) dei raggi X seguirono di poco la loro scoperta. Nel 1910 fu descritto a Vienna il trattamento di un cancro al seno mediante raggi X.

Per quanto concerne gli studi chimici la stessa M.me Curie osservò che le radiazioni provenienti da preparati di radio decomponevano l'acqua e pochi anni dopo la scoperta del radio, Giesel [4] riportò le osservazioni di Runge e Bödlander sulla liberazione di idrogeno ed ossigeno da soluzioni acquose di bromuro di radio. Fu probabilmente Ramsay [5] il primo a condurre sistematicamente una serie di esperimenti connessi all'azione chimica del radio e del radon,

tanto che lo stesso, assieme a Cameron [6], suggerì che l'azione delle radiazioni sull'acqua era simile alla decomposizione elettrolitica.

Debierne [7] riportò i risultati delle sue misure sulla decomposizione dell'acqua fissando l'attenzione sulle cause del fenomeno.

Fu la stessa M.me Curie a proporre che l'effetto primario delle radiazioni sulle sostanze chimiche si esplicasse attraverso la formazione di ioni e che questi fossero i precursori delle successive variazioni chimiche [8].

Era stato notato fin dall'inizio che sia i raggi X che le radiazioni nucleari provenienti dall'uranio provocavano la conducibilità dell'aria e misurando la velocità di scarica di un elettroscopio carico era possibile stimare l'intensità della radiazione.

La relazione fra l'azione chimica e la ionizzazione nei gas fu posta su basi quantitative da Lind [9] che studiò la formazione di ozono in ossigeno sotto l'azione dei raggi X e fu capace di misurare per la prima volta sia la ionizzazione prodotta che la quantità di variazioni chimiche. Furono trovate rese di circa 0,5 molecole di ozono per coppia di ioni prodotti. Dati raccolti da Lind mostrarono che la ionizzazione e la resa chimica sono strettamente legate e le rese sono generalmente proporzionali alla ionizzazione prodotta. Dalle fondamentali ricerche di Lind sui gas risultò che, per irradiazione sufficientemente prolungata dei sistemi, si può giungere a miscele, in vari rapporti quantitativi, di tutti i composti possibili dalla combinazione degli atomi presenti.

In questo primo periodo storico della Chimica delle Radiazioni, gli studi in fase gassosa erano i preferiti perché i metodi di analisi erano poco sensibili, richiedevano grandi quantità di materiale e la conversione di una apprezzabile proporzione di questo materiale di partenza a prodotti. Ciò è più facile da ottenere con i gas che contengono poche molecole rispetto agli stati condensati. Inoltre il radio era la sorgente di radiazioni più usata a quel tempo e la bassa penetrazione delle radiazioni alfa nei liquidi e nei solidi impediva, o perlomeno limitava, esperienze allo stato condensato. Infatti per produrre sufficienti prodotti da analizzare allo stato liquido e solido era necessario condurre irradiazioni per mesi o addirittura per anni.

3. LA CHIMICA DELLE RADIAZIONI FRA LE DUE GUERRE

Gli anni che seguirono la prima Guerra Mondiale furono fecondi per gli studi di Fotochimica. Non sorprende il fatto che numerosi chimici pensassero di usare, oltre alle radiazioni ultraviolette (UV) anche i fotoni ad alta energia, prodotti dagli apparecchi Roentgen, per indurre reazioni chimiche.

Fu così che la Fotochimica estese, in qualche modo, il proprio interesse ed area di ricerca al campo delle radiazioni più energetiche. Gli studi di Fricke e collaboratori [8] negli anni Trenta richiamarono l'attenzione sulle differenze essenziali fra i processi indotti, soprattutto in acqua e nelle soluzioni acquose,

dai due tipi di radiazioni. Nel caso delle radiazioni UV si ha azione diretta sulle molecole, ma nel caso di raggi X si ha un effetto indiretto: essi «attivano» le molecole di acqua e queste portano agli effetti chimici osservati attraverso reazioni con gli ioni o le molecole presenti.

La disponibilità, in quegli anni, di intense sorgenti a raggi X per uso medico ed industriale rivoluzionò le tecniche di irradiazione rendendo più semplice il lavoro dei ricercatori rispetto alle precedenti esperienze con il radio. Un grande impulso allo studio della radiolisi dell'acqua venne in quegli anni anche dai biochimici con le loro ricerche sull'azione inattivante delle radiazioni nelle proteine. Proprio partendo da uno studio sull'emoglobina, una proteina che contiene ferro nella forma di ione ferroso [10], Fricke arrivò alla conclusione che l'ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+} è un effetto indiretto, dovuto all'azione di molecole di acqua «attive». Mediante calibrazione con una camera ad ionizzazione fu allora messa a punto quella soluzione, nota come dosimetro di Fricke [11] ancora oggi usata nella dosimetria chimica.

Lo stesso Fricke e coll., nonché altri ricercatori usarono i raggi X per irradiare una grande varietà di sostanze inorganiche, ed organiche (alcoli, aldeidi, chetoni, acidi) trovando che si verificavano sia fenomeni di ossidazione che di riduzione [8, 12-15].

La natura dell'azione indiretta per cui in una soluzione diluita, l'energia è assorbita dalle molecole di solvente a cui segue la reazione fra le molecole «attivate» e il soluto, non era del tutto chiara.

Fricke, Hart e Smith [16] anche da esperienze comparate di fotochimica e chimica delle radiazioni, pensarono che l'acqua «attivata» non fosse altro che acqua allo stato eccitato. Sarà Weiss, alcuni anni dopo, a dimostrare che l'irradiazione dell'acqua porta ad atomi di idrogeno ed a radicali OH, entrambi responsabili delle reazioni di ossido-riduzione, anche se le molecole di acqua eccitata possono essere degli intermedi nella formazione dei radicali [17].

In quegli anni ci furono i primi approcci «radicalici» allo studio dei meccanismi di radiolisi, mediante esperienze combinate di natura spettroscopica, termodinamica e cinetica e considerazioni di tipo teorico [8].

Meccanismi tipici delle reazioni a catena, che si propagano via radicali, furono proposti, anche se non del tutto compresi, per reazioni tipo la conversione radioindotta orto-para idrogeno e la sintesi e la decomposizione dell'acido bromidrico. Reazioni ione-molecola e la possibile esistenza di molecole eccitate capaci di dare prodotti erano a quel tempo, del tutto ignorati.

È da ricordare, infine, che nel 1932, fu realizzato da E.O. Lawrence a Berkeley il primo ciclotrone con possibilità di avere a disposizione fasci di nuove particelle, che ebbero immediate applicazioni soprattutto in campo biomedico [3]. La madre dello stesso Lawrence fu la prima paziente, affetta da tumore, ad essere trattata con successo nel 1938 mediante irradiazione neutronica.

4. IL COSTITUIRSI DELLA CHIMICA DELLE RADIAZIONI COME DISCIPLINA

Lo sviluppo dei reattori nucleari durante e dopo la seconda guerra mondiale fu un altro importante incentivo e significò il costituirsi della Chimica delle Radiazioni come disciplina anche se di confine, a cavallo cioè fra settori disciplinari tradizionali come la Chimica, la Fisica e la Biologia.

Il numero di ricercatori in Chimica delle Radiazioni, limitato fino agli anni 40 aumentò poi rapidamente per il costituirsi di numerosi e grandi gruppi di ricerca attivi nel campo dei programmi dell'energia atomica. Analogamente il numero delle pubblicazioni di Chimica delle Radiazioni ebbe un'impennata proprio in quegli anni mostrando una crescita continua nel periodo successivo.

Si resero disponibili più facilmente, da allora, sorgenti di irradiazione come gli isotopi radioattivi provenienti dai reattori nucleari (Co-60, Cs-137, Sr-90) e macchine acceleratrici sempre più potenti, versatili e sofisticate. Lo sviluppo della disciplina trovò maggiore impulso proprio dai problemi legati all'energia atomica, come ad esempio gli studi sui materiali, sui moderatori ed i refrigeratori, il trattamento del combustibile spento, etc.

Fu proprio in quel periodo che fu proposto il termine «Radiation Chemistry» da Milton Burton, un noto fotochimico che guidava il gruppo di studio sugli effetti chimici delle radiazioni nell'ambito del Progetto Manhattan. Egli scrisse:

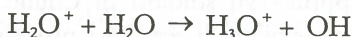
«In May 1942, the title radiation chemistry did not exist...the name photochemistry proved awkward; there was too much confusion, too much overlap of interest, and I sought an appropriate name for an area that we quickly realized had existed for 47 years without any name at all. The name radiation chemistry came out of the hopper; I didn't like it; I asked Robert Mulliken's advice. He couldn't think of anything better and, with that negative endorsement, the old field received its present name» [18].

Burton ebbe un ruolo importante nello sviluppo della Chimica delle Radiazioni, introducendo, per identificare le rese radiolitiche di reazione, l'uso del valore G cioè il numero di specie formate o trasformate per 100 eV di energia assorbita; egli diresse successivamente il Radiation Laboratory all'Università di Notre Dame (Indiana).

Le ricerche fra gli anni 40 e 50, sulla natura dell'acqua attivata erano basate sulla teoria dei radicali liberi [19-21]. Il processo della ionizzazione primaria dell'acqua.



era seguito dalle altre due reazioni



I radicali prodotti in queste reazioni potevano, inoltre, ricombinarsi per dare molecole come H_2 ed H_2O_2 .

Questo modello sulla radiolisi dell'acqua, ritenuto sostanzialmente valido per decine di anni, si basava anche su studi precedenti riportati da Weiss nel 1944 [17], che furono probabilmente i primi a stabilire inequivocabilmente che la decomposizione dell'acqua sotto irradiazione portava alla formazione dei radicali H ed OH, ritenuti responsabili delle reazioni di riduzione ed ossidazione osservate in precedenza (ad es. riduzione di Ce^{4+} a Ce^{3+} , ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+}).

Nel 1953 fu organizzata dalla Faraday Society a Leeds una Conferenza sulla Chimica delle Radiazioni dell'acqua considerando i vari aspetti della dosimetria, dell'assorbimento delle radiazioni, della decomposizione e delle trasformazioni chimiche dell'acqua pura ed in soluzioni diluite [22].

Erano state poste le basi per la interpretazione in termini qualitativi e quantitativi dei vari fenomeni osservati nei sistemi più studiati come l'acqua e le soluzioni acquose. Erano stati introdotti i concetti delle rese radiolitiche ed erano stati riportati i primi dati sulle rese radiolitiche dei radicali liberi prodotti nell'acqua.

Importanti trattamenti teorici sui primi processi di distribuzione dell'energia radiante sulla materia furono sviluppati in quegli anni da Lea [23], Samuel e Magee [24] proprio tenendo conto degli studi sulla radiolisi dell'acqua.

In particolare Samuel e Magee fecero il primo trattamento teorico dei processi fisici primari che avvengono lungo le tracce e che sono i precursori della formazione radicalica e dei prodotti molecolari. L'elettrone strappato nella ionizzazione da una molecola di acqua non può allontanarsi dallo ione parente e sfuggire al suo campo coulombiano. L'attrazione porta alla neutralizzazione ed alla eccitazione della molecola di acqua che si dissocia in H ed OH che rimangono vicini l'un l'altro da un punto di vista spaziale.

La distribuzione non omogenea delle specie primarie è limitata nel tempo perché esse poi si diffondono nella soluzione dal loro punto di origine.

Le reazioni radicaliche e le reazioni ione-molecole, furono studiate intensamente mediante la spettrometria di massa, e successivamente con due tecniche, la spettroscopia di risonanza di spin elettronico e soprattutto la radiolisi ad impulsi [25-26] che permisero la identificazione di radicali liberi ioni e stati eccitati, lo studio delle loro proprietà chimico-fisiche e delle loro cinetiche di reazione.

5. LA RADIOLISI AD IMPULSI

La tecnica della radiolisi a impulsi è stata messa a punto quasi contemporaneamente in tre Laboratori nel 1960 [27-29] ed è stata successivamente sviluppata in numerosi centri di Radiobiologia e Chimica delle Radiazioni. Questa tecnica ha interessato dapprima gli studiosi di Chimica delle Radiazioni per il fatto che fornisce loro la possibilità di seguire i processi chimico-fisici immedia-

tamente dopo l'assorbimento delle radiazioni ionizzanti da parte della materia, processi che precedono le reazioni chimiche successive e gli eventuali danni biologici. Tali processi primari avvengono in una scala tempo dell'ordine del microsecondo fino al picosecondo. Con questa tecnica si sono potuti così interpretare molti meccanismi in Chimica delle Radiazioni chiarendo il cammino del processo dall'atto iniziale dell'assorbimento dell'energia radiante fino alla formazione dei prodotti finali, completando le informazioni che si possono invece ottenere da semplici esperimenti in stato stazionario. In quest'ultimo caso, infatti, la durata dell'irradiazione è troppo lunga rispetto alla vita degli intermedi formati cosicché la loro concentrazione all'equilibrio è assai bassa.

Successivamente, la radiolisi a impulsi, nonostante l'alto costo degli acceleratori, ha trovato, come tecnica di perturbazione rapida, numerose applicazioni in Chimica e Biologia. In particolare essa è stata ed è applicata allo studio di cinetiche di reazioni veloci, di proprietà di specie transienti a vita breve, fino allora sconosciute (radicali liberi, specie cariche e stati eccitati), di meccanismi di ossidoriduzione in Chimica Inorganica ed Organica e in Biochimica, di strutture molecolari, di trasferimenti di energia e di alcuni problemi radiobiologici. In sintesi, nella radiolisi a impulsi, si usa un breve e intenso impulso di radiazioni, di solito elettroni provenienti da un acceleratore, che generano nel sistema specie transienti a vita breve, ed a concentrazione elevata da poter essere osservate e studiate con metodi di rilevamento sensibili e veloci. Qualsiasi proprietà fisica o chimica della specie iniziale o di quelle prodotte può essere eventualmente utilizzata a tale scopo, per esempio lo spettro di assorbimento ottico, l'emissione di luminescenza, il paramagnetismo, la conducibilità elettrica e il comportamento polarografico. La tecnica che fa uso dello spettro di assorbimento (spettrofotometria cinetica di assorbimento) è, certamente la più usata per la maggiore semplicità, versatilità e sensibilità e può essere considerata l'analoga ad alta energia della fotolisi a lampo [30]. Essa usa una sorgente di luce continua che, dopo collimazione attraverso la cella, entra in un sistema monocromatore/fotomoltiplicatore/oscilloscopio e misura assorbimenti di luce in funzione del tempo a lunghezza d'onda costante. L'apparecchio è mostrato schematicamente nella fig. 2. Con questo metodo, variando la lunghezza d'onda, si possono ottenere gli spettri di assorbimento transiente e, dall'analisi delle tracce oscillografiche si possono studiare le cinetiche di formazione, decadimento e di reazione delle specie prodotte.

Anche se la radiolisi a impulsi ha trovato numerose applicazioni in sistemi di gas, di liquidi puri e di solidi, la maggior parte delle ricerche riguarda l'acqua e le soluzioni acquose.

Con la radiolisi ad impulsi è stato confermato che l'assorbimento di radiazioni ionizzanti da parte di un sistema che consiste di acqua porta agli effetti mostrati schematicamente nell'equazione (1) della Fig. 3.

Oltre alle specie ioniche dell'acqua, OH^- ed H_3O^+ , e alle due specie mole-

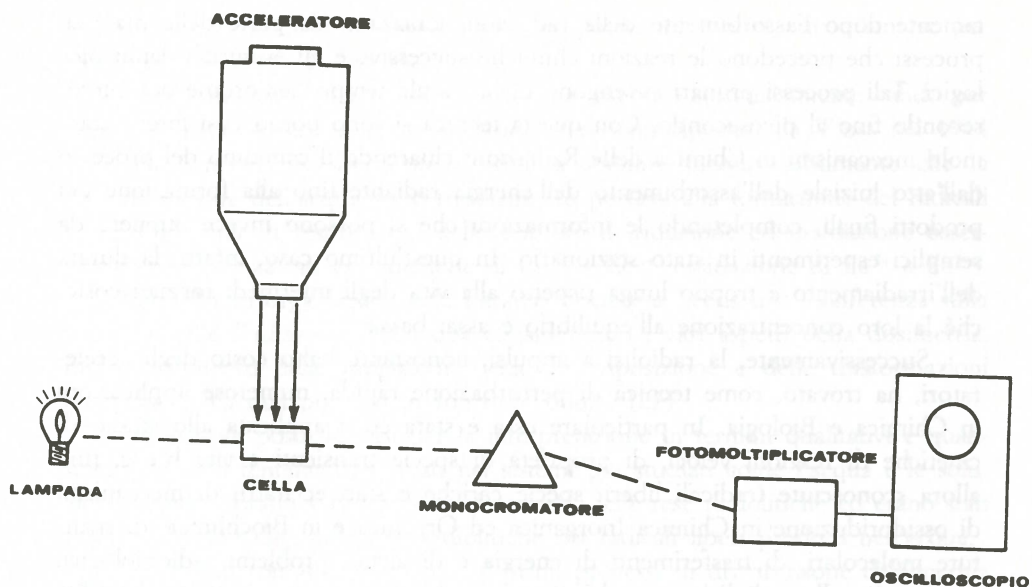
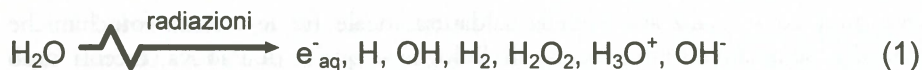


Fig. 2 - Schema a blocchi di un impianto per Radiolisi ad Impulsi.

colari, H_2 e H_2O_2 , sono prodotte tre specie radicaliche e_{aq}^- , OH ed H. In acqua a pH neutro le quantità iniziali di OH ed e_{aq}^- sono circa uguali, mentre gli atomi di idrogeno sono prodotti con resa più bassa, circa il 20%. Il risultato è una grande variazione transiente nella proprietà redox dell'acqua dovuta alla simultanea formazione di forti agenti ossidanti, come il radicale ossidrilico e riducenti, come l'elettrone idratato e l'atomo di idrogeno. La reazione di ossidazione e di riduzione con il soluto possono essere osservate separatamente usando adatti intrappolatori di radicali. Le reazioni mostrate nella parte inferiore della figura 1 illustrano alcuni metodi semplici per la conversione di un tipo di radicale in un altro. Per esempio si usa saturare la soluzione con N_2O (reazione (2)) per convertire stechiometricamente gli elettroni idratati in radicali OH e trovarsi praticamente in condizioni ossidanti, se si eccettua un 10% di atomi di idrogeno. I radicali OH possono essere rimossi del tutto mediante la reazione (3) che viene spesso usata per ottenere condizioni riducenti. Il radicale derivato dal *terz*-butanolo risulta essere poco reattivo.

Dei tre radicali primari dell'acqua e_{aq}^- è unico nel possedere una intensa banda di assorbimento attorno a 720 nm e può così essere osservato direttamente. L'evidenza sperimentale dell'esistenza dell' e_{aq}^- è stata data nel 1962 da Hart e Boag [31-32] da misure spettroscopiche e di conducibilità usando la tecnica della radiolisi a impulsi, anche se la sua esistenza era stata prevista, su basi teoriche, una decina d'anni prima da Platzmann [33].



$$[e^-_{\text{aq}}] \cong [\text{OH}] \cong 5 [\text{H}]$$

REAZIONI DI CONVERSIONE

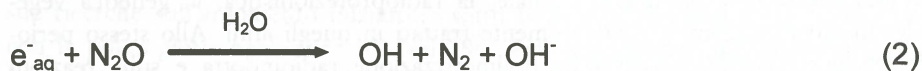


Fig. 3 - Radiolisi dell'acqua a pH 7.

L'elettrone espulso da una molecola ionizzata, dopo che è stato rallentato alle energie termiche, impone, nel processo di solvatazione, una polarizzazione radiale alle molecole del solvente polare creando una buca di potenziale positivo. La scoperta dell'intenso assorbimento dovuto all'elettrone idratato non solo ha confermato l'esistenza di questa importante specie riducente formata in soluzione acquosa, ma ha fornito anche un metodo di studio di numerose reazioni di cattura e di trasferimento elettronico [25-26].

6. LA CHIMICA DELLE RADIAZIONI IN ITALIA

Le prime osservazioni sugli effetti della luce e sulla luminescenza del fosforo furono fatte da G.B. Beccari che, per primo in Italia, occupò una cattedra di Chimica a Bologna nel 1737 [34-35]. Sempre a Bologna nei primi anni del 900 furono studiati da G. Ciamician gli effetti della radiazione solare e furono poste le basi della moderna Fotochimica [36]. L'attività bolognese nel campo della Fotochimica riprese con G.B. Bonino [37] e fu poi sviluppata dai suoi allievi.

Attività di tipo fotochimico fu condotta a Padova negli anni 30 da A. Mioti, e successivamente da G. Semerano che sviluppò poi in modo articolato anche attraverso suoi allievi, importanti capitoli della Fotochimica e della Fotografia Scientifica [37]. Con il trasferimento di Semerano da Padova a Bologna

negli anni 60 si realizzava «quella saldatura ideale fra le attività fotochimiche delle due sedi universitarie, quella di Bologna e quella di Padova, facenti capo ai due Maestri: Giacomo Ciamician ed Arturo Miolati, entrambi allievi a Roma del grande Stanislao Cannizzaro, sia pure in diverso periodo di tempo» [37].

Studi sparsi di Chimica delle Radiazioni e soprattutto di Radiobiologia furono condotti in Italia fin dagli anni 30, ma il settore scientifico ebbe una sua organizzazione in questo campo alla fine degli anni 50 soprattutto nell'ambito del nascente Comitato Nazionale per l'Energia Nucleare (CNEN ora ENEA): la radiobiologia cellulare, quella animale, la radioprotezionistica, la genetica vegetale furono gli argomenti maggiormente trattati in quegli anni. Allo stesso periodo risalgono i primi lavori sulla polimerizzazione radioindotta e sulle reazioni elementari di possibili intermedi di radiolisi in fase gassosa [38-40].

Attorno agli anni 60 vennero istituiti anche i primi corsi Universitari di Chimica delle Radiazioni (Padova, Bologna) nonché le prime Scuole di specializzazione (Milano, Padova).

Il 20 e 21 settembre 1965 fu tenuto a Roma, col titolo «Simposio Nazionale di Chimica delle Radiazioni e di Chimica Nucleare» il primo Convegno Italiano promosso dal Comitato Nazionale delle Scienze Chimiche del C.N.R. su questa materia [41]. Il 30 e 31 marzo 1967 fu organizzato il secondo Convegno del C.N.R. sullo stato di avanzamento delle ricerche italiane nel campo della Chimica delle Radiazioni e dei Radioelementi [42].

A questi Convegni, in particolare al secondo, parteciparono tutti i gruppi di ricerca operanti nel settore, Università, Politecnici, CNR, CNEN, EURATOM, Sorin ed altri laboratori industriali.

In quelle occasioni si notò come il settore della Chimica delle Radiazioni e le relative applicazioni industriali fosse coltivato con successo in alcune Università, come Bologna, Roma, Padova, Genova, Pavia, Torino (in alcune delle quali erano stati attivati Centri di studio del CNR), al Centro «E. Fermi» del Politecnico di Milano ed al Laboratorio F. Giordani del CNEN di Frascati.

In particolare era attivo in questo campo il Centro Nazionale della Chimica delle Radiazioni e dei Radioelementi del CNR, articolato nelle tre Sezioni di Roma (presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica), di Padova (presso l'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica) e di Bologna (presso l'Istituto Chimico G. Ciamician).

All'interno di questi gruppi misti CNR/Università esisteva una certa commistione di studi nel campo della Chimica delle Radiazioni e dei Radioelementi con una preponderanza dei secondi forse per la genesi stessa del Centro formato inizialmente da gruppi maggiormente esperti in radiochimica.

Il CNR (Presidente V. Caglioti) attraverso il Comitato Nazionale per le Scienze Chimiche (Presidente G.B. Bonino, Segretario A. Breccia) ritenne opportuno razionalizzare questa situazione creando nel 1968 tre Laboratori autonomi (successivamente denominati Istituti), uno di Chimica Nucleare a Roma, uno di Chimica dei Radioelementi a Padova ed uno di Fotochimica e Radiazioni di Alta Energia (FRAE) a Bologna.

Il Laboratorio (poi Istituto) F.R.A.E. del CNR fu voluto e preparato fin dagli anni 60 da Giovanni Semerano che ne fu anche il primo Direttore.

Il Semerano, molto attivo fin dagli anni 30 non solo nel campo della Elettrochimica ma in altri settori della Chimica Fisica (dalla Spettroscopia Molecolare alla Termodinamica ed alla Cinetica Chimica, dalla Fotochimica alla Chimica delle Interfasi) aveva iniziato negli anni 60 a lavorare sia a Padova che a Bologna a progetti nel settore della Radiochimica e della Chimica delle Radiazioni [43].

Il suo interesse per i radicali liberi e gli stati eccitati era di vecchia data e sue ricerche sull'argomento iniziarono sotto la guida del Maestro Arturo Miolati con la polarografia negli anni 30. Nel 1965 egli organizzò a Padova il Congresso Internazionale sui Radicali Liberi. Fu in quell'occasione che incontrò J.H. Baxendale (chiamato familiarmente Bax da colleghi ed amici) dell'Università di Manchester, uno dei massimi esperti nel campo della Chimica delle Radiazioni e sicuramente da tale incontro nacque una profonda amicizia ed una fattiva collaborazione assai utile per il nascente Laboratorio FRAE. Baxendale fu il primo Presidente del Consiglio Scientifico del Laboratorio FRAE e rimase membro del Consiglio per 13 anni fino alla sua morte [44-45].

Il Laboratorio (poi Istituto) FRAE è stato il centro di riferimento nazionale nel campo della Chimica delle Radiazioni in Italia e l'attività si è sviluppata in questi anni in ricerche di base orientate e finalizzate in diverse branche della chimica, anche nell'ambito di progetti finalizzati e strategici e/o con collaborazioni esterne. L'attività scientifica, oltre ad avere un alto interesse per il progresso delle conoscenze teoriche della Chimica delle Radiazioni, è direttamente collegata a problemi applicativi di grande portata quali la messa a punto di nuovi materiali polimerici con particolari caratteristiche, la conversione dell'energia mediante nuovi sistemi catalitici, la radiobiologia e la radioterapia dei tumori [46]. Per compiere tali ricerche vengono utilizzate tecniche convenzionali e d'avanguardia, in particolare acceleratori pulsati di elettroni, accoppiati a sistemi elettronici di rilevamento ed analisi che permettono di studiare fenomeni fisici e chimici che avvengono in tempi brevi, dell'ordine del nanosecondo.

7. PROSPETTIVE ED ORIENTAMENTI DELLE RICERCHE IN CHIMICA DELLE RADIAZIONI

In conclusione vengono indicate le attuali prospettive e gli orientamenti delle ricerche nel campo della Chimica delle Radiazioni:

I. *Processi fisici e chimici primari nella interazione delle radiazioni con la materia.* Queste ricerche sono dirette alla comprensione teorica dei processi primari e secondari nei sistemi irradiati. Molti aspetti sono ora ben esplorati ed i problemi centrali ben definiti, anche se non completamente risolti. Questo rimane ancora un campo di profondo interesse accademico.

II(a). *Danno da radiazioni di natura chimica e fisica.* Questo tipo di studi è di tipo empirico ma può anche presentare contenuti e valori di interesse teorico. La ricerca può essere identificata con problemi pratici nello sviluppo dei programmi sull'energia nucleare. A causa della crisi in questo settore, questo tipo di ricerca appare aver perso interesse ai giorni nostri.

II(b). *Danno da radiazioni di natura biologica.* Anche questo tipo di studi è di tipo empirico con possibili interessi teorici. Essi sono diretti ed associati a studi di radiobiologia e di radioterapia dei tumori e possono portare un contributo alla comprensione della carcinogenesi radioindotta.

III(a). *Studi di reazioni veloci di specie transienti di importanza in Chimica Inorganica, Organica e Biologica.* Queste ricerche implicano l'applicazione della radiolisi ad impulsi come tecnica di perturbazione rapida per lo studio della reattività chimica di specie transienti anche sconosciute che possono essere prodotte convenientemente con le radiazioni ionizzanti a concentrazioni elevate.

III(b). *Studi di proprietà fisiche di specie transienti e stabili opportunamente prodotte dalle radiazioni.* Queste ricerche implicano l'uso delle radiazioni come un mezzo per esplorare le proprietà spettroscopiche, cinetiche ed altre (ad es. equilibri) di specie di interesse nel campo della Chimica Inorganica, Organica e Biologica.

Questi due punti mostrano come l'impiego di radiazioni così energetiche possa diventare uno strumento indispensabile per delicate indagini di tipo chimico fisico.

IV. *Applicazioni chimiche e tecnologiche delle radiazioni ionizzanti.* Quest'area di studio, con l'eccezione delle modificazioni polimeriche e della conservazione degli alimenti, aveva avuto in passato una prognosi pessimistica da un punto di vista tecnologico ed economico. Attualmente gli studi di base hanno portato all'utilizzo delle radiazioni, in sostituzione di tecniche tradizionali basate su processi chimici e termici, in alcuni settori della tecnologia dei materiali, ad es. dispositivi di potenza a semiconduttori, materiali termorestringenti, inquinanti chimici, fanghi industriali, prodotti medicali e presidi medico-chirurgici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] International Commission on Radiation Units and Measurements. Radiation Quantities and Units, ICRU Report 33, 4, Washington, D.C. (1980).
- [2] International Commission on Radiological Protection. Report of the Task Group on Reference Man. ICRP Publication 23, 327, Pergamon Press, Oxford, (1975).
- [3] M. AGENO. Le Radiazioni ed i loro Effetti, P. Boringhieri, Torino (1962).
- [4] F. GIESEL. Über Radium und Radioaktive Stoffe, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3608 (1902).
- [5] W. RAMSAY. The Chemical Action of Radium Emanation Part I. Distilled Water. J Chem. Soc. 91, 931 (1907).
- [6] A.T. CAMERON, W. RAMSAY. The Chemical Action of Radium Emanation. Part. III, On Water and Certain Gases. J Chem. Soc. 92, 966 (1908).
- [7] A. DEBIERNE. Sur la Decomposition de l'Eau par les Sels de Radium. C.R. Acad. Sci., Paris 148, 703 (1909).
- [8] I.W.T. SPINKS, R.I. WOODS. An Introduction to Radiation Chemistry. Wiley, New York, 1964.
- [9] S.G. LIND, C.J. HOCHANADEL, J.A. GHORMLEY. Radiation Chemistry of Gases. Chapman and Hall, London (1961).
- [10] H. FRICKE, B.W. PETERSEN. Chemische, Kolloidale und Biologische Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge in ihren Verhältnis zur Ionization in Luft. I. Oxyhämoglobin in Wässriger Lösung. Strahlentherapie 26, 239 (1927).
- [11] H. FRICKE, S.MORSE. The Chemical Action of Roentgen Rays on Dilute Ferrous Sulfate Solutions as a Measure of Dose. Amer. J Roentgenol. Radium Ther. 18, 430 (1927).
- [12] O.A. ALLEN. The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions. Van Nostrand, New York (1961).
- [13] A.J. SWALLOW. Radiation Chemistry of Organic Compounds. Pergamon Press, Oxford (1960).
- [14] I.H. O'DONNELL, D.F. SANGSTER. Principles of Radiation Chemistry. E. Arnold, London 1970.
- [15] I.G. DRAGANIC, Z.D. DRAGANIC. The Radiation Chemistry of Water. Academic Press, New York (1971).
- [16] H. FRICKE, E.J. HART, H.P. SMITH. Chemical Reactions of Organic Compounds with X-Rays Activated Water. J. Chem. Phys. 6, 229 (1938).
- [17] I. WEISS. Radiochemistry of Aqueous Solutions. Nature 153, 748 (1944).
- [18] M. BURTON. Radiation Chemistry. A Godfather Look at its History and its Relation to Liquids. Chem. Eng. News Feb. 10, 86 (1969).
- [19] A.O. ALLEN. Radiation Chemistry Today. J. Chem. Educ. 45, 290 (1968).
- [20] M. BURTON. Radiation Chemistry. J Phys. Colloid. Chem. 51, 611 (1947).
- [21] A.O. ALLEN. Chemistry of Aqueous Solutions. J. Phys. Colloid. Chem. 52, 479 (1948).
- [22] Radiation Chemistry. Discuss. Faraday Soc. 12 (1952).
- [23] D.E. LEA. Action of Radiation on Living Cells. Cambridge University Press, London (1946).
- [24] A.H. SAMUEL, J.L. MAGEE. Theory of Radiation Chemistry, II. Track Effects in Radiolysis of Water. J. Chem. Phys. 21, 1080 (1953).
- [25] L.S. MATHESON, L.M. DORFMAN. Pulse Radiolysis The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1969.
- [26] R. BADIELLO, A. BRECCIA. La Tecnica della Radiolisi ad Impulsi e sue Applicazioni in Chimica e Biologia. Chim. Ind. 57, 525 (1975).
- [27] L.S. MATHESON, L.M. DORFMAN. Detection of Short-Lived Transients in Radiation Chemistry. J. Chem. Phys. 32, 1870 (1960).

- [28] I.P. KEENE. Kinetics of Radiation-Induced Chemical Reactions. *Nature* 188, 843 (1960).
- [29] R.L. MCCARTHY, A. MACLACHLAN. Transient Benzyl Radical Reactions Produced by High-Energy Radiation. *Trans. Faraday Soc.* 56, 1187 (1960).
- [30] G. PORTER. Flash Photolysis in *Technique of Organic Chemistry*, 2nd Ed., Vol. VIII, Part 2, Interscience Publishers, New York, 1055 (1963).
- [31] E.J. HART, J.W. BOAG. Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4090 (1962).
- [32] J.W. BOAG, E.J. HART. Absorption Spectra of Hydrated Electron. *Nature* 197, 45 (1963).
- [33] R.L. PLATZMAN. Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology. *Publ. No 305, 22, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, D.C. (1953).*
- [34] M. ZINI. J. Bartolomeo Beccari e la Prima Cattedra di Chimica nel Contesto dell'Istituto delle Scienze. *Accademia delle Scienze, Bologna (1987).*
- [35] AA.VV. 1737-1987. Dalla Cattedra di J.B. Beccari ai Dipartimenti: 250 Anni di Chimica (a cura di A. Breccia ed A. Pasquinelli). *Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna (1990).*
- [36] G. CIAMICIAN. The Photochemistry of the Future. VIII International Congress of Applied Chemistry, New York 1912, *Science*, 36, 385 (1912).
- [37] G. SEMERANO. La Fotochimica alla Scuola del Professor Arturo Miolati. *Atti IV Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica. Venezia 7-8 novembre 1991 - Accademia Nazionale delle Scienze, dette dei XL, 321 (1992).*
- [38] G. SEMERANO. Orientamenti nell'uso industriale delle Radiazioni Ionizzanti. *Atti Ist. Veneto Sci., Lett., Arte, Tomo CXXVI, 46 (A.A. 1967-68).*
- [39] E. LAZZARINI. La Chimica delle Radiazioni. *Chim. Ind.* 55, 890 (1973).
- [40] G.E. ADAMS, A. BRECCIA, M. VENTURI, F. BUSI. La Chimica delle Radiazioni in Italia. *Rif.* 35, p. 139.
- [41] Rapporto sui Convegni del C.N.R. *Suppl. La Ricerca Scientifica (1967).*
- [42] Chimica delle Radiazioni e dei Radioelementi. *Corsi e Seminari di Chimica (a cura del CNR e della Fondazione F. Giordani). Roma (1968).*
- [43] Aquila d'Oro Award to Professor Giovanni Semerano International Symposium «New Trends in Polarography and Related Techniques». Fermo 1-5 Settembre (1986).
- [44] AA.VV. Baxendale Memorial Symposium, 23-24 Giugno 1983. Lo Scarabeo, Bologna (1983).
- [45] G. SEMERANO. John Hudson Baxendale. *Rif.* 35, p. 99.
- [46] Area della Ricerca del C.N.R. di Bologna, p. 20 (1996).