

Τεχνολογικές Εφαρμογές της Ακτινοχημείας

του Νικολάου Θ. Ρακιντζή

Η ακτινοχημεία ασχολείται με τη μελέτη των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, όταν υλικά σώματα εκτίθενται στην επίδραση ιοντίζουσών ακτινοβολιών υψηλής ενεργείας. Οι ακτινοβολίες αυτές προέρχονται είτε από ραδιοϊσότοπα (ακτίνες α,β,γ) είτε από επιταχυντές σωματιδίων (ταχεία ηλεκτρόνια, πρωτόνια, δευτερόνια κ.λπ.).

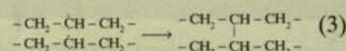
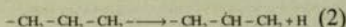
Στις ακτινοχημικές διεργασίες η σχέση μεταξύ της δόσεως ακτινοβολίας D (Gy) που απαιτείται για τη μετατροπή 1kg υλικού σε προϊόν, της γραμμομοριακής μάζας M (kg mol^{-1}) και της ακτινοχημικής αποδόσεως G ($\mu\text{mol J}^{-1}$) είναι:

$$D = \frac{10^6}{M \cdot G} \quad (1)$$

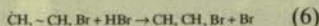
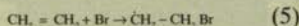
Δηλαδή, η απαιτούμενη δόση ακτινοβολίας είναι σχετικά μικρή, εάν το υλικό έχει μεγάλη γραμμομοριακή μάζα (πολυμερές) ή εάν η ακτινοχημική απόδοση της αντίδρασης είναι υψηλή (αλυσωτή αντίδραση). Στην θέση αυτή θεωρείται σκόπιμο να διευκρινισθούν οι έννοιες δόση ακτινοβολίας και ακτινοχημική απόδοση. Δόση ακτινοβολίας ονομάζεται η ενέργεια της ακτινοβολίας που απορροφάται ανά μονάδα μάζας ακτινοβολούμενου σώματος. Η χρησιμοποιούμενη εν προκειμένω μονάδα είναι το Gray (Gy) που αντιστοιχεί σε απορρόφηση 1 Joule ανά kg ακτινοβολούμενου υλικού. Ως ακτινοχημική απόδοση ορίζεται η ποσότητα του σχηματιζόμενου προϊόντος που αντιστοιχεί σε απορρόφηση 1 Joule. Η χρησιμοποιούμενη σήμερα μονάδα είναι το $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, μεγάλη εφαρμογή ευρίσκει η ακτινοβόληση πολυμερών υδρογονανθράκων, ως π.χ. πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, που οδηγεί κυρίως στην ανάπτυξη διασταυρούμενων συνδέσεων (cross linking) μεταξύ γειτονικών μορίων του συ-

στήματος. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εν προκειμένω προκύπτει από το γεγονός ότι μια σχετικά μικρή χημική αλλαγή είναι δυνατόν να προκαλέσει σημαντική μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Ένα πολυμερές μετατρέπεται σε εξαιρετικά μεγάλο μόριο, εάν σε κάθε μόριο του αναπτυχθεί κατά μέσον όρο μια διασταυρούμενη σύνδεση. Επειδή κάθε μόριο του πολυμερούς αποτελείται από χιλιάδες μόρια μονομερούς, η αντίστοιχη χημική μεταβολή είναι μικρότερη από 0,1%. Ωστόσο, τούτο δύναται να έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του ιξώδους του πολυμερούς ή των διαλυμάτων του, μικρότερη διαλυτότητα στους διαλύτες και υψηλότερο σημείο τήξεως. Έτσι, μη ακτινοβολημένο πολυαιθυλένιο καθίσταται μαλακό στην περιοχή των 70 - 90°C. Εάν δεχθεί όμως δόση ακτινοβολίας περίπου 20kGy, δεν χάνει το σχήμα του θερμαινόμενο ακόμη και έως 250°C. Η τροποποίηση των ιδιοτήτων των πολυμερών με ακτινοβολία παρουσιάζει μεγάλη εμπορική σπουδαιότητα. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι σε γενικές γραμμές οι εξής:

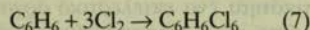


Ένα άλλο προϊόν που παράγεται επίσης σε βιομηχανική κλίμακα είναι το βρωμιούχο αιθύλιο, το οποίο λαμβάνεται κατά την ακτινοβόληση μίγματος αιθυλενίου και υδροβρωμίου με ακτίνες γ στη συνήθη θερμοκρασία. Η ακτινοχημική απόδοση ανέρχεται περίπου σε $10^4 \mu\text{mol J}^{-1}$, και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Το εντομοκτόνο Gammexan (εξαχλωροκυκλοεξάνιο) παράγεται επίσης σε βιομηχανική κλίμακα κατά την ακτινοβόληση βενζολίου με ακτίνες γ

παρουσία χλωρίου. Η ακτινοχημική απόδοση ανέρχεται σε $10^4 \mu\text{mol J}^{-1}$ και η αντίδραση έχει το γενικό σχήμα:



Οι υψηλές ακτινοχημικές αποδόσεις τόσο του βρωμιούχου αιθυλίου όσο και του Gammexan οφείλονται σε αλυσωτές αντιδράσεις.

Η ικανότητα των ιοντίζουσών ακτινοβολιών υψηλής ενεργείας να καταστρέφουν μικροοργανισμούς χωρίς αξιολογή αύξηση της θερμοκρασίας των ακτινοβολούμενων υλικών, προσφέρει ένα σπουδαίο μέσο για τη συντήρηση τροφίμων. Τρόφιμα, τα οποία σε πολλές χώρες επιτρέπεται να συντηρούνται με ακτινοβόληση, είναι το σιτάρι, οι πατάτες και τα κρομμύδια. Επίσης οι φράουλες, τα ξηρά φρούτα, τα όσπρια, τα αφυδατωμένα λαχανικά, τα αρωματικά βότανα, οι γαρίδες, οι καραβίδες, το κρέας πουλερικών, τα βατραχοπόδαρα και το αραβικό κόμμι. Οι χρησιμοποιούμενες δόσεις ακτινοβολίας κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,2 και 10 kGy.

Οι ιοντίζουσες ακτινοβολίες υψηλής ενεργείας χρησιμοποιούνται επίσης για την αποστείρωση φαρμάκων καθώς και άλλων υλικών, όπως τα χειρουργικά εργαλεία και γάντια, σύριγγες μιας χρήσεως, γάζες και βαμβάκι. Οι δόσεις ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται εν προκειμένω είναι της τάξεως των 50 kGy. Στον πίνακα 1 έχουν καταχωρηθεί οι απαιτούμενες δόσεις ακτινοβολίας τροφίμων ανάλογα με το επιδιωκόμενο εκάστοτε αποτέλεσμα.

Στην Ιαπωνία και τελευταία στην Λόδζ (Πολωνία) για την αντιμετώπιση της ρυπάνσεως από καυσάερια των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τα οποία περιέχουν οξείδια θείου και αζώτου, εφαρμόζεται η αζόλωση επεξεργασία πριν από την απελευθέρωση των στην ατμόσφαιρα. 1) Ψεκασμός με νερό, 2) Προσθήκη αμμωνίας, 3) Ακτινοβόληση με ταχεία ηλεκτρόνια, 4) Διοχέτευση του ακτινοβοληθέντος συστήματος σε φίλτρο με ροφητικό υλικό (συνήθως χρησιμοποιείται λεπτός κοινοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο). Το τελευταίο αποτελεί αζωτούχο λίπασμα πλούσιο σε θειικό

Ο Ν. Θ. Ρακιντζής είναι
καθηγητής στο Τμήμα Χημικών
Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

και νιτρικό αμμώνιο, δυνάμενο να αξιοποιηθεί.

Οι οργανικές ουσίες φαινολικού χαρακτήρα, πολυχλωροενώσεις, χρωστικές, κυανίδια, απορρυπαντικά, παραπιτοκτόνα, εντομοκτόνα και γενικά ουσίες μη βιο-αποικοδομούμενες αποτελούν σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Οι εν λόγω ενώσεις, ευρισκόμενες πυνήθως σε υδατικά διαλύματα, ακτινοβολούμενες με ιοντίζουσες ακτινοβολίες αντιδρούν με τις ρίζες OH , HO_2 ή O_2 , που σχηματίζονται κατά την ραδιόλυση του ύδατος, παρέχουν προϊόντα, εύκολα δεσμευόμενα με συνήθεις βιολογικές ή χημικές διεργασίες. Ικανοποιητικά αποτελέσματα παρυσίασε επίσης η ακτινοβολήση λυ-

μάτων των υπονόμων πριν από την αποχέτευσή των στην θάλασσα προς πλήρη αποστείρωση με δόσεις 3-10 kGy. Τέλος αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική η ακτινοβολήση λυμάτων που προέρχονται από βιομηχανίες υφάνσεως και βαφής υφασμάτων.

Η διάδοση των τεχνολογικών εφαρμογών της ακτινοχημείας σήμερα φαίνεται από τους 400 επιταχυντές σωματιδίων 500kV - 1MV που λειτουργούν σε 25 χώρες και από τις 170 πηγές κοβαλτίου-60 συνολικής ραδιενέργειας 15.000.000 Ci που είναι εγκατεστημένες σε 45 χώρες του κόσμου.

Βιβλιογραφία

1. A. J. Swallow, «Food Irradiation» Miller Conference, Bowness on Windermere, England, April 3-7 (1989).
2. J. M. T. Spinks and R. J. Woods, «An Introduction to Radiation Chemistry» 3rd Edition, John Wiley & Sons, N. York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1990).
3. Νικολάου Θ. Ρακιντζή, Εγχειρίδιο Ραδιοχημείας και Ακτινοχημείας Δ' έκδοση, Αθήνα (1993).
4. J. Kroh, «Technological Applications of Radiation Chemistry» Miller Conference, Bowness on Windermere, England, April 3-8 (1993).

