

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
POLÍMEROS Y MATERIALES

**Síntesis de CaO por el Método de Solución en Combustión
y sus Propiedades Termoluminiscentes**



TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

Roberto Carlos Carrillo Torres

Hermosillo, Sonora.

Agosto del 2011

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de Maestría de Roberto Carlos Carrillo Torres han dictaminado:

Que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

Dra. Catalina Cruz Vázquez
Presidente

Dr. Víctor Ramón Orante Barrón
Secretario

Dr. Enrique Fernando Velázquez Contreras
Vocal

Dr. Pedro Salas Castillo
Vocal Externo

Dr. Francisco Brown Bojórquez
Suplente

A mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, por las facilidades otorgadas para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial para los doctores: Dra. Catalina Cruz Vázquez, Dr. Víctor Ramón Orante Barrón y Dr. Rodolfo Bernal Hernández, por su acertada asesoría y dirección en este trabajo.

A los miembros del comité evaluador, Dr. Enrique Fernando Velázquez Contreras, Dr. Francisco Brown Bojórquez y Dr. Pedro Salas Castillo por su desinteresado trabajo de revisión y por sus recomendaciones.

A la Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra por el apoyo académico brindado para el desarrollo de este trabajo.

Al Q. B. C. César Augusto Pérez Martínez por las facilidades otorgadas para la obtención de bibliografía.

A los profesores del Programa de Maestría en Ciencia de Materiales por compartir sus conocimientos de manera desinteresada.

A todos mis compañeros del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, por brindarme su apoyo y amistad de forma incondicional.

A los miembros del GIMM por su apoyo, ayuda y amistad a lo largo de estos últimos 3 años.

A mi familia y amigos por estar siempre a mi lado.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xi
RESUMEN	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo General	3
1.1.2. Objetivos Particulares	3
2. ANTECEDENTES	4
2.1. Método de Solución en Combustión	4
2.1.1. Coeficiente Estequiométrico Elemental	8
2.1.2. Papel de los Combustibles en la Síntesis por Solución en Combustión	9
2.2. Luminiscencia	13
2.2.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada	15
2.2.1.1. Modelo de Randall-Wilkins	17
2.2.1.2. Modelo de Garlick-Gibson	20
2.3. Dosimetría de Radiaciones	22
2.3.1. Aplicaciones de la Dosimetría Termoluminiscente	27
2.3.1.1. Dosimetría personal	27
2.3.1.2. Dosimetría ambiental	28
2.3.1.3. Dosimetría clínica	29
2.3.1.4. Dosimetría de dosis altas	29
2.4. Antecedentes sobre el Óxido de Calcio	30
2.4.1. Termoluminiscencia del Óxido de Calcio	32
3. EXPERIMENTAL	36
3.1. Materiales	36

3.2. Métodos	36
3.2.1. Síntesis de Fósforos de CaO	36
3.2.2. Tratamiento térmico de los polvos sintetizados y de CaO comercial	37
3.2.3. Caracterización	38
3.2.3.1. Difracción de Rayos X	38
3.2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido	38
3.2.3.3. Caracterización Termoluminiscente	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1. Síntesis de Fósforos de CaO	40
4.2. Difracción de Rayos X	43
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido	48
4.4. Caracterización Termoluminiscente	54
4.4.1. Respuesta a la dosis	54
4.4.2. Reusabilidad	64
4.4.3. Dosis mínima detectable	66
4.4.4. Estabilidad	72
4.4.5. Sensibilidad	74
5. CONCLUSIONES	79
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	81

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Transiciones electrónicas comunes presentes en semiconductores y aislantes. (a) ionización; (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco, respectivamente; (d) y (g) recombinación indirecta, (h) recombinación directa; \circ huecos; \bullet electrones; BV: banda de valencia; BC: banda de conducción	14
2	Representación gráfica de los procesos que ocurren en cada una de las etapas de un experimento de TL. Donde la trampa de electrón se representa con la letra T, los centros luminiscentes con la letra L y la profundidad de la trampa se representa con la letra E, \circ huecos, \bullet electrones; α , β , γ : radiación alfa, beta y gamma, respectivamente.	16
3	Comparación de dos picos de TL que siguen una cinética de primer orden (línea continua) y una cinética de segundo orden (línea discontinua), la diferencia más grande puede observarse en la parte descendente de la curva.	23
4	Esquema general de un sistema dosimétrico termoluminiscente.	25
5	Muestras de CaO sintetizadas por el método de solución en combustión utilizando urea o glicina como combustible en diferentes proporciones obteniendo distintos valores de Φ_e . Antes (izquierda) y después (derecha) de someterlas a tratamiento térmico a 900 °C durante 2 horas en aire.	42
6	Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO U 1.00, sin tratamiento térmico.	43
7	Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO GLY 1.00 sin tratamiento térmico.	45
8	Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO GLY 1.50 sin tratamiento térmico.	46

Figura		Página
9	Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO GLY 2.00 sin tratamiento térmico.	46
10	Patrones de difracción de rayos X de polvos de los polvos obtenidos mediante SCS y tratados térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire.	47
11	Imágenes de MEB de los polvos de CaO U 0.75 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).	49
12	Imágenes de MEB de los polvos de CaO U 1.00 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).	50
13	Imágenes de MEB de CaO GLY 1.00 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).	51
14	Imágenes de MEB de CaO GLY 1.50 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).	52
15	Imágenes de MEB de CaO GLY 2.00 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).	53
16	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO U 0.75 tratada térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a). El recuadro interior muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1 Gy.	55
17	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO U 1.00 tratada térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); el recuadro interior muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1.5 Gy.	57

Figura		Página
18	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 1.00, expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis inferiores a 1 Gy.	58
19	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 1.50 tartada térmicamente, expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1 Gy.	59
20	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 2.00 tratada térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1.4 Gy.	61
21	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO comercial tratado térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1.6 Gy.	62
22	TL integrada medida en veinte ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de muestras CaO U 1.00 y CaO U 0.75 tratadas térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire.	65
23	TL integrada medida en veinte ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de las muestras CaO GLY 1.50 y CaO GLY 2.00 tratadas térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire.	65

Figura		Página
24	TL integrada medida en veinte ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de una muestra de CaO comercial tratada térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire.	66
25	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 1.50 tratada térmicamente, al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL y, (b) desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo de almacenamiento de la muestra a temperatura ambiente.	73
26	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 2.00 tratada térmicamente al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL y, (b) desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo de almacenamiento de la muestra a temperatura ambiente.	75
27	Comparación de las curvas de brillo de las muestras sintetizadas con las del dosímetro comercial TLD-100 y el CaO comercial tratados térmicamente, obtenidas después de 0.50 Gy de irradiación con partículas beta.	77
28	Comparación de las curvas de brillo de la muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente con las del dosímetro comercial TLD-100 y el CaO comercial tratados térmicamente, obtenidas después de 0.50 Gy de irradiación con partículas beta.	78

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Combustibles comúnmente utilizados en la síntesis por solución en combustión.	11
2	Composición de las mezclas de combustión	37
3	Tipos de combustión observados en la síntesis de CaO variando el valor de Φ_e .	40
4	Principales características de las curvas de brillo obtenidas	63
5	Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO U 0.75.	68
6	Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO U 1.00.	69
7	Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO GLY 1.50.	70
8	Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO GLY 2.00.	71
9	Sensibilidad relativa de las muestras sintetizadas tratadas térmicamente respecto al dosímetro comercial TLD-100 y el CaO comercial tratados térmicamente.	77

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de fósforos termoluminiscentes de CaO por el método de síntesis por solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés), utilizando mezclas estequiométricas y no estequiométricas de nitrato de calcio-combustible. Los dos combustibles utilizados en este trabajo fueron glicina y urea. Los materiales obtenidos de la reacción fueron tratados térmicamente a una temperatura de 900 °C durante 2 horas en aire. Se confirmó la obtención de CaO puro de estas muestras mediante difracción de rayos X de polvos.

Los fósforos de CaO sintetizados presentaron propiedades atractivas para ser utilizados en dosimetría termoluminiscente, ya que la respuesta a la dosis fue lineal para dosis menores a 2 Gy, al exponerlos a radiación beta. Este resultado indica que los materiales obtenidos tienen el potencial para ser empleados en dosimetría personal y ambiental.

Los fósforos de óxido de calcio sintético poseen la ventaja de mostrar una mayor estabilidad de la señal termoluminiscente que el óxido de calcio comercial como lo indican las pruebas de reusabilidad, llevando a cabo ciclos repetidos de irradiación-lectura de TL, además de presentar dosis mínimas detectables del orden de 10^{-3} Gy. La muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente exhibió una sensibilidad 16% mayor que el dosímetro comercial TLD-100.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de calcio (CaO) también conocido como cal viva, es un material altamente versátil que ha sido utilizado por más de dos mil años en la construcción, la agricultura, la manufactura de químicos y, recientemente, en el tratamiento de aguas y control de contaminantes.¹ La estructura cristalina de este compuesto es cúbica centrada en las caras (fcc) y muestra un comportamiento de aislante, con un valor de banda de energía prohibida de 7.1 eV.²

El óxido de calcio presenta una alta resistencia mecánica y a la radiación², sin embargo, no se ha realizado un estudio sistemático relacionado con el uso de este material como detector y dosímetro de radiaciones. La detección precisa de los niveles de radiación en las áreas donde se utilizan fuentes radioactivas, como la industria y la medicina, es de vital importancia debido a la gran cantidad de efectos nocivos a la salud que éstas producen. Puesto que no es posible percibir la radiación ionizante directamente con los sentidos, se comprende que los métodos para su detección y monitoreo juegan un papel fundamental. Generalmente es muy complicado, debido a que se requiere tomar mediciones de la dosis absorbida de forma directa por técnicas como la calorimetría por ejemplo. El campo de la dosimetría de radiaciones requiere de técnicas más confiables y precisas para la medición de dosis absorbidas.^{3,4}

La técnica dosimétrica luminiscente más ampliamente utilizada es la luminiscencia térmicamente estimulada, comúnmente llamada termoluminiscencia (TL). La dosimetría termoluminiscente ha mostrado ser una técnica más versátil, eficaz y confiable que utiliza principalmente materiales fósforos aislantes o semiconductores.⁴ En esta técnica, la emisión de luz es inducida por un proceso térmico, y se genera debido a la energía almacenada por efecto de la radiación a la cual ha sido expuesto el material. A una determinada temperatura, algunos materiales presentan una intensidad en la emisión termoluminiscente característica, la cual es proporcional a la cantidad de dosis absorbida.^{3,5}

Existen varios estudios que reportan las propiedades de TL del óxido de calcio en forma de monocristal, sin embargo, estos trabajos se relacionan con la emisión de luz a bajas temperaturas y vacío.⁶⁻⁸ En la literatura se encuentran pocos estudios de TL de CaO en forma de polvo policristalino.^{9, 10} En otros trabajos, se reporta el efecto sobre las propiedades ópticas de la incorporación de dopantes en la red cristalina del CaO.¹¹⁻¹³ Sin embargo, no existe ningún reporte del uso de este material con aplicaciones en el área de dosimetría de radiaciones. Por otra parte, sólo existe un trabajo que reporta la síntesis de CaO por el método de solución en combustión. El CaO reportado en este trabajo se sintetizó codopado con europio y metales alcalinos, y no se estudiaron las propiedades de TL de estos materiales.¹⁴

La síntesis de fósforos óxidos ha sido propuesta por una gran variedad de rutas tales como: precipitación alcalina con hidróxido, pirólisis en aerosol, sol-gel, síntesis por medio de precursores orgánicos, método de Pechini, síntesis hidrotérmica, entre otros. Sin embargo, estos métodos requieren de varias técnicas sofisticadas y procedimientos tardados, los cuales representan obstáculos para la reproducibilidad, costo y confiabilidad del producto final. Una posible solución a los problemas antes mencionados es la síntesis por solución en combustión, la cual es un proceso de producción particularmente sencillo, seguro y rápido, además de ser ahorrador de tiempo y energía. Este proceso puede ser utilizado para producir polvos de óxidos cerámicos cristalinos, homogéneos y de alta pureza.^{15, 16}

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de CaO mediante el método de solución en combustión, con el fin de evaluar sus propiedades termoluminiscentes. Se utilizaron dos combustibles distintos, glicina y urea, para determinar las condiciones de síntesis óptimas para obtener una mayor sensibilidad, estabilidad y linealidad de la señal de TL para evaluar su posible aplicación como dosímetro de radiación. Así mismo, se llevó a cabo la caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) de los materiales sintetizados.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Sintetizar óxido de calcio por el método de solución en combustión y evaluar sus propiedades termoluminiscentes al ser expuesto a irradiación con partículas beta, con el fin de determinar su potencial aplicación como dosímetro de radiación ionizante.

1.1.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar óxido de calcio por el método de solución en combustión utilizando proporciones estequiométricas y no estequiométricas de nitrato metálico-combustible.
- Evaluar dos combustibles distintos, glicina y urea, con el fin de determinar el más adecuado para obtener las mejores características de termoluminiscencia.
- Llevar a cabo la caracterización dosimétrica del óxido de calcio cuya síntesis presente las mejores características de termoluminiscencia al exponerlo a radiación beta.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los fósforos sintetizados que presenten las mejores propiedades dosimétricas.
- Comparar las propiedades termoluminiscentes óptimas de los fósforos sintetizados con las del óxido de calcio comercial.

2. ANTECEDENTES

2.1. Método de Solución en Combustión

Actualmente, uno de los principales retos de la ciencia de materiales es la síntesis de materiales de composición, estructura y propiedades específicas para una aplicación en particular. La síntesis racional de materiales requiere del conocimiento de la química cristalina, además de la termodinámica, el equilibrio de fases y la cinética de reacción. Las propiedades fisicoquímicas de varios materiales son determinadas por la elección del método de síntesis. La selección de una ruta específica de síntesis es crucial para el control de la composición, estructura y morfología del material deseado.¹⁷

Debido a lo anterior, existe un gran interés por desarrollar nuevos métodos de síntesis de óxidos metálicos con interesantes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y catalíticas para aplicación tecnológica. Usualmente, este tipo de materiales es preparado por reacciones de estado sólido, ya sea por métodos de obtención de materiales cerámicos o por precipitación a partir de una solución y su subsecuente descomposición térmica. Este proceso involucra el mezclado de los materiales constituyentes en forma de óxidos, carbonatos, etc., seguidos de calentamientos y moliendas repetidas. Sin embargo, hay una creciente demanda por rutas alternas de síntesis para este tipo de materiales con propiedades superiores comparadas con las obtenidas por el método convencional. Esta demanda de rutas alternas surge debido a problemas intrínsecos relacionados con:

- Inhomogeneidad de los productos obtenidos por métodos cerámicos.
- Incorporación de impurezas químicas durante las operaciones de calentado y molienda repetidas.
- Las partículas obtenidas por rutas convencionales no son adecuadas para recubrimientos.¹⁷

La tendencia actual es evitar los métodos mecánico-térmicos para obtener un mejor control de la estequiometría, estructura y pureza de fases de los óxidos metálicos. Por lo

anterior, los métodos de química suave han ganado importancia para la preparación de una gama de óxidos, incluyendo óxidos nanocristalinos. Estas nuevas propuestas hacen uso de reacciones químicas sencillas como la coprecipitación, sol-gel, intercambio iónico, hidrólisis (ácida y alcalina), lixiviación ácida, entre otras, las cuales hacen uso de bajas temperaturas en comparación con el método cerámico. Otros métodos contemporáneos son: el uso de precursores, reacciones de intercalación, métodos electroquímicos, procesos hidrotérmicos y la síntesis de autopropagación de altas temperaturas (SHS, por sus siglas en inglés) o síntesis por combustión. Cabe señalar que la síntesis por combustión es bastante sencilla, rápida y económica.¹⁷

El método SHS desarrollado por Merzhanov en 1967 para la síntesis de boruro de titanio se basa en la alta exotermicidad de la reacción iniciada entre el titanio (combustible, donador de electrones) y el boro (oxidante, aceptor de electrones) además de ser una reacción autopropagativa, que permite obtener el material deseado en cuestión de minutos. Posteriormente, la reacción altamente exotérmica entre metales (combustible) y no metales (oxidantes) fue utilizada para la síntesis de una gran cantidad de materiales: boruros, carburos, carbonitruros, cermets, calcogenuros, hidruros, nitruros y siliciuros.¹⁸

Aunque el método SHS fue utilizado exitosamente para sintetizar materiales no óxidos, en el caso de los óxidos metálicos dicho método no fue adecuado para la preparación de materiales nanocristalinos debido a las altas temperaturas empleadas. Además, al ser un método de estado sólido, no fue posible obtener pureza de fase ni control en el tamaño de partícula. En este contexto, Patil y colaboradores desarrollaron un método de combustión iniciado a temperaturas bajas.¹⁷

Un proceso de combustión es una reacción redox exotérmica, es decir, reacciones de oxidación y reducción tienen lugar simultáneamente, entre un oxidante y un combustible. Sólo cuando el oxidante y el combustible están íntimamente mezclados en una proporción fija, pueden iniciar la combustión. En varios casos el calor necesario para iniciar la reacción es generado de manera interna sin embargo, éste también puede ser suministrado por una fuente externa. Una vez que la mezcla se enciende, ocurre una reacción química rápida que

normalmente es autosostenida; es decir, el calor liberado es mayor al calor requerido para la reacción y las reacciones que ocurren en el sistema se llevan a cabo a altas temperaturas.¹⁸

En un proceso de combustión, la mezcla de reactivos puede ser hipergólica (enciende por contacto) o encenderse de manera controlada por una fuente externa. El proceso de combustión se puede ser de las siguientes maneras:

- Reacción con flama. La combustión ocurre en fase gaseosa y se alcanzan temperaturas superiores a los 1000 °C.
- Reacción sin flama. La combustión ocurre en fases sólidas y gaseosas y se obtienen temperaturas inferiores a los 1000 °C.
- Reacción explosiva. La combustión alcanza altas temperaturas y presiones.

El residuo o la ceniza que emerge después de que se completa la combustión es el óxido metálico. El proceso de combustión difiere de la pirólisis en que una vez que ha iniciado la reacción, el método de combustión ya no requiere un suministro externo de energía.¹⁸

El método de síntesis desarrollado por Patil y colaboradores se basa en la combinación de combustión y soluciones reactivas, este método es denominado síntesis por solución en combustión (SCS, por sus siglas en inglés). Esta técnica está basada en una reacción de combustión autosostenida entre un combustible y un oxidante, que, típicamente, involucra a un precursor metálico en forma de nitrato. Esta característica la hace distinta del proceso de combustión en estado sólido, donde la onda de reacción a altas temperaturas se propaga a través de una mezcla heterogénea de reactivos debido al gran calor de formación del producto. En esta versión acuosa, los reactivos se disuelven en agua para alcanzar, esencialmente, un nivel de homogenización molecular en el medio de reacción. La solución de los reactivos deseados es precalentada a temperaturas moderadas (150-200 °C), causando la evaporación del agua y, cuando se alcanza una temperatura crítica, la solución se autoenciende y la temperatura se incrementa de manera muy rápida (a una razón de hasta 10^4 °C/s) hasta valores tan altos como 1500 °C. Simultáneamente, la reacción autosostenida convierte la mezcla inicial en polvos finos con alto grado de cristalinidad y con la composición deseada.^{17, 19-22}

En la síntesis de nanomateriales por rutas químicas suaves, existen dos enfoques: (a) procesos de rompimiento y (b) procesos de formación. La síntesis por solución en combustión aparenta ser un proceso de rompimiento, cuando en realidad es un proceso integral, debido a que los óxidos deseados nuclean y crecen a partir del residuo de combustión.¹⁷

Se ha reportado la síntesis por combustión en solución de diferentes óxidos metálicos utilizando una gran variedad de combustibles, algunos de éstos han sido reportados como específicos para ciertas clases de óxidos; sin embargo, existen muy pocos intentos de describir el mecanismo de la combustión y la optimización de las propiedades del producto en base a la selección del combustible. Patil describe la solución en combustión como una reacción redox donde la gran exotermicidad de la reacción se atribuye a la oxidación, debida al oxígeno atmosférico, de los grupos COO^- , N_2H_3^- , N_2H_4 o N_2H_5^+ (presentes en los precursores), para formar CO_2 , H_2O y N_2 .²¹

Dentro de las ventajas que ofrece el método de solución en combustión están las siguientes:

- Es un proceso simple y rápido que utiliza equipo relativamente sencillo.
- La composición, estructura, homogeneidad y estequiometría de los productos puede ser controlada.
- La formación de productos de alta pureza está asegurada por este método.
- La alta exotermicidad de la reacción entre nitratos y combustibles permite la incorporación de una cantidad deseada de impurezas o dopantes para preparar materiales industrialmente útiles tales como óxidos magnéticos, pigmentos y fósforos, así como cupratos de alta temperatura crítica y catalizadores.
- Es posible la estabilización de fases metaestables.
- Es posible la formación de productos de cualquier tamaño (micro o nanométrico) y forma (desde esférico a hexagonal).
- El método involucra bajos costos de preparación comparado con los métodos cerámicos convencionales.

- La distribución uniforme de los dopantes tiene lugar en todo el material huésped debido al mezclado atómico de los reactivos en la solución inicial.¹⁷

Recientemente se ha llevado a cabo la síntesis de nanomateriales por el método de solución en combustión, con las siguientes características:

- Se han utilizado precursores como acetatos metálicos y glicina, para la preparación de óxidos de tamaño nanométrico por combustión controlada.
- Se evita el uso de combustibles a base de hidrazina, debido a su carácter carcinógeno.
- La combustión puede iniciarse por medio de microondas, lo cual permite productos uniformes con una distribución de tamaños estrecha.¹⁹

La síntesis de materiales luminiscentes y catalizadores ocupan el primer lugar en cuanto a compuestos sintetizados por solución en combustión. La síntesis de nanofósforos es, actualmente, un tema principal en el campo de la SCS. La urea es el combustible preferido para la obtención de estos materiales.²⁵

2.1.1. Coeficiente Estequiométrico Elemental

La estequiometría de la mezcla de oxidante-combustible se expresa en términos del coeficiente estequiométrico elemental, Φ_e , el cual es un parámetro utilizado para describir mezclas de propulsión de combustible/oxidante. El coeficiente estequiométrico elemental fue sugerido por Bakhman²⁶ para corregir los errores de balance de oxígeno en las mezclas de propulsión. Este coeficiente refleja la relación entre los combustibles y oxidantes intramoleculares, a diferencia de la proporción de equivalencia que no los toma en cuenta.²⁶

Debido a que el método de Bakhman para calcular el coeficiente estequiométrico elemental era bastante tedioso e involucraba el balance y solución de ecuaciones químicas, Jain y colaboradores propusieron un método más sencillo de cálculo para este coeficiente, el cual proporciona los mismos resultados que los reportados por Bakhman.²⁷

La proporción molar oxidante/combustible ($f = O/C$) requerida para una mezcla estequiométrica se determina sumando el total de valencias que se oxidan y se reducen en el oxidante y se divide entre la suma total de valencias que se oxidan y se reducen en los combustibles. En este tipo de cálculos, el oxígeno se considera como el único elemento oxidante; carbono, hidrógeno y los cationes metálicos son los elementos que se reducen; mientras que el nitrógeno es neutro. Los elementos oxidantes tienen valencias positivas y los elementos reductores valencias negativas.²⁸

$$f = \frac{O}{C} = \frac{\sum (\text{coeficiente de los elementos oxidantes en la fórmula específica}) \times (\text{valencia})}{(-1) \sum (\text{coeficiente de los elementos reductores en la fórmula específica}) \times (\text{valencia})}$$

Después, se calcula el valor de Φ_e :

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{ todos los elementos oxidantes en cada uno de los oxidantes y un combustible}}{(-1) \sum \text{ elementos reductores en cada uno de los oxidantes y un combustible}}$$

Se dice que una mezcla es estequiométrica cuando $\Phi_e = 1$, es deficiente en combustible cuando $\Phi_e > 1$ y rica en combustible cuando $\Phi_e < 1$. Además, está reportado que las mezclas estequiométricas son aquellas que producen un máximo de energía en sistemas de propulsión.²⁸

2.1.2. Papel de los Combustibles en la Síntesis por Solución en Combustión

Se ha reportado que la urea es un combustible ideal para la síntesis por combustión de óxidos de alta temperatura como la alúmina o los aluminatos de metales alcalinotérreos. Sin embargo, fue necesario emplear combustibles alternos para preparar óxidos que eran inestables a temperaturas superiores a 1000 °C, como por ejemplo, los aluminatos de los metales de transición. Tomando en cuenta lo anterior, se encontró que los combustibles basados en hidracina como la carbohidrazida (CH), oxalil dihidrazida (ODH) y la dihidrazida malónica (MDH), eran adecuados. Estos tres compuestos presentan temperaturas de ignición bajas y son combustibles debido a la presencia del enlace N-N que se descompone

exotérmicamente a N_2 ($N\equiv N$). En la Tabla 1 se enlistan los principales combustibles investigados y utilizados en la síntesis por solución en combustión.¹⁷

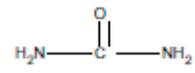
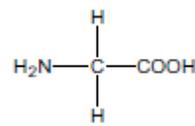
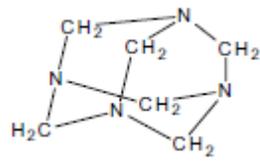
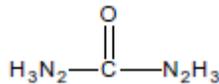
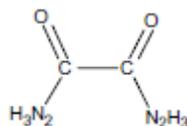
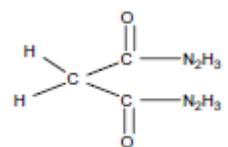
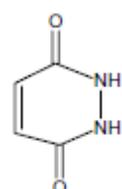
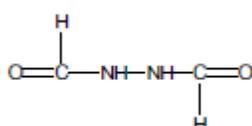
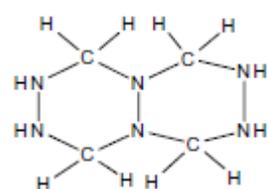
En general, todos los combustibles sirven para los siguientes propósitos:

- Son una fuente de carbono e hidrógeno, elementos que al momento de la combustión forman moléculas de gases simples como dióxido de carbono y agua, además de liberar calor.
- Estos combustibles forman complejos con los iones metálicos, lo cual facilita el mezclado homogéneo de los cationes presentes en la solución.
- Estas moléculas se degradan en diferentes componentes, los cuales a su vez se descomponen para producir combustibles gaseosos como ácido isociánico (HNCO) y amoníaco (NH_3), los cuales se encienden en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x).¹⁷

El proceso glicina-nitrato es una de las variantes más empleadas de la síntesis por solución en combustión, el cual consiste en utilizar nitratos metálicos como precursores metálicos y glicina como agente reductor. La glicina es un aminoácido barato, del cual se conoce que actúa como un agente acomplejante para un gran número de iones metálicos debido a que contiene un grupo carboxilo en un extremo y un grupo amino en el otro. Los aminoácidos se convierten en zwitteriones cuando están disueltos en agua con ambas cargas, positiva y negativa, presentes en la misma molécula; este carácter zwitteriónico de la molécula de glicina la hace capaz de formar complejos con los iones metálicos de varios tamaños, lo cual ayuda a prevenir la precipitación selectiva y a mantener la composición homogénea de los constituyentes de material deseado. Además, la glicina también sirve como combustible durante la reacción de combustión, siendo ésta oxidada por los iones nitrato. Por último, la combustión en este tipo de procesos produce, además del producto deseado, la emisión de productos gaseosos como N_2 , H_2O , y CO_2 .^{23,24}

Los compuestos sencillos como urea y glicina están reconocidos como combustibles potenciales; en cambio, los compuestos que contienen enlaces N-N en sus estructuras asisten la combustión de una manera mucho mejor. Algunos criterios importantes que califican a un combustible ideal son:

Tabla 1. Combustibles comúnmente utilizados en la síntesis por solución en combustión¹⁷

Combustible	Fórmula	Valencia reductora	Estructura
Urea (U)	CH ₄ N ₂ O	+6	
Glicina (GLY)	C ₂ H ₅ NO ₂	+9	
Hexametilentetramina (HMT)	C ₆ H ₁₂ N ₄	+36	
Carbohidrazida (CH)	CH ₆ N ₄ O	+8	
Dihidrazida de ácido oxálico (ODH)	C ₂ H ₆ N ₄ O ₂	+10	
Dihidrazida de ácido malónico (MDH)	C ₃ H ₈ N ₄ O ₂	+16	
Hidrazida maléica (MH)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	+16	
Diformilhidrazida (DFH)	C ₂ H ₄ N ₂ O ₂	+8	
Tetraformal trisazina (TFTA)	C ₄ H ₁₂ N ₆	+28	

- Deben de ser solubles en agua.
- Su temperatura de ignición debe ser baja (<500 °C).
- Deben de ser compatibles con los nitratos metálicos, la combustión debe de ser controlada y tranquila y no debe de dar lugar a una explosión.
- No debe producirse ninguna masa residual, a excepción del óxido en cuestión.
- Debe de ser un compuesto disponible o, en su caso, fácil de preparar.¹⁷

Una reacción de síntesis por combustión se ve influenciada por el tipo de combustible y por la proporción combustible-oxidante. La temperatura exotérmica de la reacción redox (T_{ad}) varía desde 1000 °C a 1500 °C, dependiendo del combustible utilizado y del tipo de ión metálico involucrado. La naturaleza de la combustión puede diferir, desde una combustión con flama a una reacción sin flama. Las reacciones con flama se atribuyen a la generación de productos gaseosos como óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a los nitratos metálicos y a gases como $HNCO$, NH_3 , CO , etcétera, generados por combustibles como la urea.¹⁷

Un detalle interesante de este tipo de reacciones es que algunos combustibles son específicos para una clase de óxidos en particular. Por ejemplo, la urea es específica para la síntesis de alúmina y óxidos relacionados. De una manera similar, la carbohidrazida es específica para la zirconia y óxidos relacionados; oxalil dihidrazida para Fe_2O_3 y ferritas; tetraformal trisazina para óxidos de titanio y la glicina para óxidos de cromo. Esta especificidad del combustible parece estar relacionada con la formación de complejos metal-ligando, la termodinámica de la reacción así como de la estabilidad térmica del óxido formado.¹⁷

Teóricamente, cualquier mezcla redox, una vez encendida, experimenta una combustión. Todos los nitratos metálicos durante la pirólisis producen el óxido metálico correspondiente. La temperatura de descomposición de los nitratos metálicos es reducida por la adición de un combustible. Por lo tanto, la elección del combustible es crítica para determinar la exotermicidad de la reacción redox entre el nitrato metálico y éste. Dependiendo del tipo de combustible, esta reacción puede ser una combustión que arda lentamente, con flama o explosiva. Por ejemplo, la reacción entre el nitrato de aluminio y la urea es una

reacción exotérmica ($T_{ad} \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) pero no explosiva; mientras que la reacción de un nitrato de algún metal de transición con urea es violenta. Cambiando el combustible de urea a carbohidrazida o glicina, la combustión es mucho más controlada debido a la formación de complejos entre los iones metálicos y algún ligante como carbohidrazida.¹⁷

Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción, y porque funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de descomposición del combustible.²⁹ En el caso donde los precursores no son nitratos, por ejemplo en la síntesis de Mo_5Si_3 , la reacción es autosustentable debido a la formación de mezclas eutécticas que promueven la disminución de la temperatura de reacción.⁵¹

2.2. Luminiscencia

La luminiscencia se define como la emisión de luz por parte de algunos materiales denominados fósforos. Esta emisión, llamada luminiscencia, se debe a la liberación de energía absorbida por el material durante una excitación previa de su sistema electrónico, por ejemplo, al ser expuesto a luz visible, infrarroja o ultravioleta o a radiación ionizante. La luz emitida tiene una longitud de onda mayor que la de la radiación incidente (Ley de Stokes). Además, la longitud de onda de la luz emitida es característica del material luminiscente. La capacidad para almacenar energía es importante en dosimetría luminiscente y está asociada, generalmente, con la presencia de activadores (por ejemplo, átomos de impurezas o defectos estructurales), los cuales actúan como niveles de atrapamiento para los electrones libres generados en la etapa de excitación.³⁰

Las propiedades luminiscentes de los materiales están íntimamente relacionadas a sus niveles energéticos y, las diferentes características del fenómeno son causadas por una diversidad de procesos electrónicos que ocurren dentro del material. Estas propiedades son

sensibles a la estructura y determinadas, en gran parte, por la naturaleza, la concentración, la distribución espacial y las interacciones mutuas de varios tipos de imperfecciones en la red cristalina del fósforo.³¹

La emisión de luz se lleva a cabo a un tiempo característico τ_c después de la absorción de radiación, cuyo valor nos permite clasificar al proceso luminiscente. Así, podemos distinguir entre fluorescencia ($\tau_c < 10^{-8}$ s) y fosforescencia ($\tau_c > 10^{-8}$ s). Lo anterior nos da una definición para el proceso espontáneo de la emisión fluorescente, la cual tiene lugar simultáneamente con la absorción de radiación y termina inmediatamente después de retirar la fuente de excitación. Este proceso, además, es independiente de la temperatura. Por otro lado, la fosforescencia está caracterizada por un retraso entre la absorción de radiación y el tiempo t_{\max} para alcanzar la intensidad máxima cuando hay emisión durante la excitación, además de continuar después de retirar la fuente de excitación y depender de la temperatura.⁵

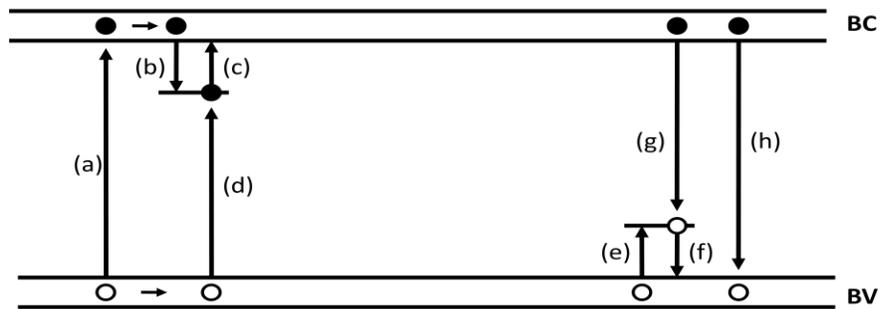


Figura 1. Transiciones electrónicas comunes presentes en semiconductores y aislantes. (a) ionización; (b) y (e) atrapamiento de electrón y hueco, respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco, respectivamente; (d) y (g) recombinación indirecta, (h) recombinación directa; ○ huecos; ● electrones; BV: banda de valencia; BC: banda de conducción.⁵

2.2.1. Luminiscencia Térmicamente Estimulada

El fenómeno luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL), consiste en la emisión de luz por parte de un aislante o semiconductor, previamente irradiado, al ser calentado. Es decir, es un caso de fosforescencia observado en condiciones de incremento de temperatura.^{5, 32}

Desde un punto de vista microscópico, la TL consiste en una perturbación del sistema electrónico de los materiales aislantes o semiconductores, desde un estado de equilibrio termodinámico a un estado metaestable, por medio de la absorción de energía externa, por ejemplo radiación ionizante. Este proceso va seguido de la relajación térmicamente estimulada del sistema a las condiciones de equilibrio iniciales. Desde un punto de vista macroscópico, la TL es la emisión de luz estimulada térmicamente, después de remover la fuente de excitación.^{33, 34}

La forma típica de presentar la información de un experimento de termoluminiscencia consiste en una gráfica de la intensidad de la luz emitida como función de la temperatura, el termograma obtenido se denomina curva de brillo y puede estar compuesta de uno o más picos, los cuales están relacionados con diferentes niveles de atrapamiento presentes en la muestra. Como se mostrará más adelante, la posición a la cual aparecen dichos picos está relacionada con la profundidad de la trampa, el factor de frecuencia y la razón de calentamiento utilizada; además, el área debajo de cada pico está directamente relacionada con el número de trampas ocupadas y, a su vez, con la dosis de radiación a la que fue expuesta la muestra inicialmente, lo cual es muy útil en dosimetría de radiaciones.^{5, 33, 35}

Un experimento de termoluminiscencia consiste en dos pasos generales: irradiación y calentamiento (figura 2), los cuales se describen a continuación:

1. El proceso de irradiación produce electrones libres y huecos. Estos electrones son libres de moverse a través de la banda de conducción del sólido por tiempos cortos, siendo atrapados posteriormente en los defectos del material o regresando a la banda de valencia recombinándose radiativa (fluorescencia) o no radiativamente con los

huecos; o pueden ser capturados en centros luminiscentes activados con huecos, como resultado de la irradiación y desactivarlos emitiendo luz. De manera análoga a los electrones, ocurren procesos similares para los huecos.³²

2. Durante la etapa de calentamiento, los electrones atrapados en estados metaestables adquieren la energía suficiente para liberarse y pasar hacia la banda de conducción. Estos electrones pueden ser reatrapados o regresar a la banda de valencia y recombinarse de manera no radiativa o radiativa con centros luminiscentes activados. La luz emitida por este último proceso es termoluminiscencia. Un proceso similar ocurre en el caso de los huecos.³²

En los siguientes desarrollos de los modelos de termoluminiscencia se hará la suposición de que la señal de TL es estimulada por la liberación de electrones atrapados, sin embargo, es posible suponer que los transportadores de carga térmicamente inestables son los huecos. En este caso, la forma de las ecuaciones será similar pero es necesario modificar las definiciones de los términos utilizados.³⁴

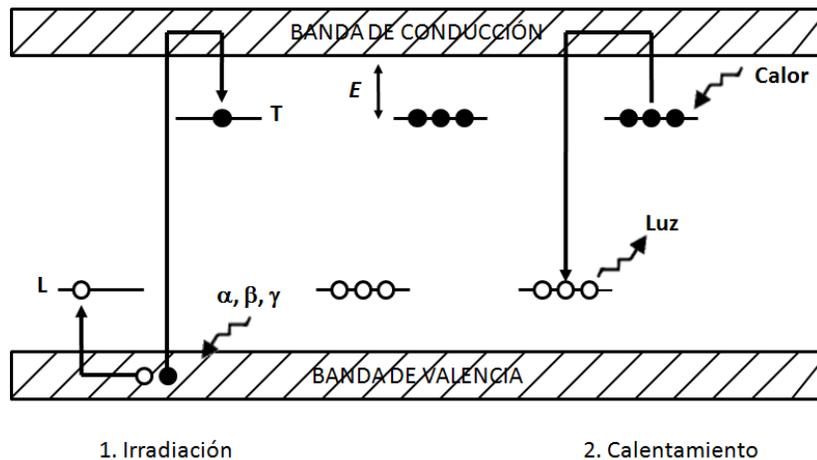


Figura 2. Representación gráfica de los procesos que ocurren en cada una de las etapas de un experimento de TL. Donde la trampa de electrón se representa con la letra T, los centros luminiscentes con la letra L y la profundidad de la trampa se representa con la letra E, ○ huecos, ● electrones; α, β, γ : radiación alfa, beta y gamma, respectivamente.³⁵

2.2.1.1 Modelo de Randall-Wilkins

En 1945 Randall y Wilkins propusieron un modelo matemático para describir cada pico en una curva de brillo. Este modelo supone que sólo existe un tipo de trampa y considera nula la probabilidad de que un electrón que ha sido liberado de ésta pueda ser capturado de nuevo. Esta suposición recibe el nombre de cinética de primer orden.³²

La probabilidad p por unidad de tiempo de que un electrón atrapado pueda escapar de una trampa con profundidad E (en eV), es:

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

donde k es la constante de Boltzmann (J/K), T es la temperatura absoluta (K) y s es el factor de frecuencia (s^{-1}), el cual se interpreta como el número de veces por segundo que el electrón interactúa con la red cristalina y cuyo valor es similar a la frecuencia vibracional de la red, siendo ésta del orden de 10^{12} - $10^{14} s^{-1}$. La profundidad de la trampa también se llama energía de activación.³²

El tiempo promedio, τ , que el electrón permanece en el estado metaestable a temperatura T está dado por:

$$\tau = p^{-1} \quad (2)$$

Si n es el número de electrones atrapados por unidad de volumen en el material, y se mantiene la temperatura constante, la rapidez de escape de los electrones viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad (3)$$

Si se sustituye la ecuación (1) en la ecuación (3) y se integra considerando la temperatura constante:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_0^t s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (4)$$

y finalmente,

$$n(t) = n_0 \exp \left[-s \cdot t \cdot \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (5)$$

Donde n_0 es el número de electrones atrapados al tiempo $t_0 = 0$.

Tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- La irradiación del fósforo se lleva a cabo a una temperatura suficientemente baja, de manera que no haya liberación de electrones.
- El calentamiento se realiza a una razón de calentamiento constante.
- Se sigue una cinética de primer orden y se considera un sólo tipo de profundidad de trampa

De acuerdo a las consideraciones anteriores, la intensidad de TL, I , a una temperatura constante, es directamente proporcional a la rapidez de liberación de electrones atrapados:

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt} \right) = c p n \quad (6)$$

donde c es una constante que puede ser considerada igual a la unidad.

Sustituyendo las ecuaciones (1) y (5) en la ecuación (6) obtenemos:

$$I(t) = n_0 s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \exp \left[-s t \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (7)$$

La ecuación (7) describe la intensidad de la fosforescencia como función del tiempo a temperatura T constante.

Si en vez de suponer una temperatura constante, se considera que el fósforo previamente irradiado se calienta usando una razón lineal de calentamiento $\beta = dT/dt$, en la ecuación (4), tenemos:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'$$

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'$$

$$n(T) = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (8)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1) y (8) en la ecuación (6) obtenemos:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (9)$$

Esta última expresión puede ser evaluada y da como resultado una curva en forma de campana asimétrica, con un máximo de intensidad a una temperatura característica (T_M).

Si se obtiene el logaritmo natural de la ecuación (9), después se deriva respecto a la temperatura y se iguala a cero, obtenemos :

$$\left[\frac{d(\ln I)}{dT}\right]_{T=T_M} = \frac{E}{kT_M^2} - \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = 0$$

lo cual nos lleva a la siguiente expresión:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (10)$$

Del análisis de esta última ecuación pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- Para una razón de calentamiento constante, T_M se desplaza a temperaturas más altas conforme se incrementa el valor de E o disminuye el valor de s .

- Para una trampa dada (con E y s constantes), T_M se desplaza a temperaturas más altas conforme aumenta la razón de calentamiento.
- T_M es independiente de n_0 y, por lo tanto, de la dosis.³²

2.2.1.2. Modelo de Garlick-Gibson

En 1948 Garlick y Gibson consideraron el caso de que un portador de carga liberado por estimulación térmica desde un estado de atrapamiento con profundidad de trampa E tiene la misma probabilidad de ser reatrapado que de recombinarse con un centro luminiscente. El término cinética de segundo orden se utiliza para describir esta situación. De tal manera que:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (11)$$

Donde el término constante $s' = s/N$ se conoce como factor pre-exponencial, tiene dimensiones de cm^3s^{-1} y N (cm^{-3}) es la concentración de trampas.³²

Integrando la ecuación (11) considerando una temperatura constante T , obtenemos:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

$$n = n_0 \left[1 + s' n_0 t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (12)$$

De esta manera, la intensidad de la luminiscencia isotérmica $I(t)$ viene dada por la siguiente expresión:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^2} \quad (13)$$

Si consideramos una razón de calentamiento lineal $\beta = dT/dt$ en la ecuación (11) tenemos:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

Integrando la ecuación anterior, obtenemos el número de electrones atrapados en función de la temperatura, $n(T)$:

$$n(T) = n_0 \left[1 + \left(\frac{s' n_0}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-1} \quad (14)$$

Sustituyendo la ecuación (14) en la ecuación (11) es posible determinar la intensidad de la luminiscencia en función de la temperatura, $I(T)$, lo cual constituye la curva de brillo termoluminiscente:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^2} \quad (15)$$

Las ecuaciones (9) y (15) son las funciones que describen las curvas de TL para cinética de primer y segundo orden, respectivamente. La ecuación (15) es más simétrica que la ecuación (9) debido al retraso de la luminiscencia causado por el reatrapamiento.³²

Aplicando el criterio de la primera derivada al logaritmo natural de la expresión anterior, obtenemos:

$$\left[d\left(\frac{\ln I}{dT}\right) \right]_{T=T_M} = \frac{E}{kT_M^2} - 2 \frac{\frac{s'n_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'} = 0$$

Reacomodando términos:

$$\frac{E}{kT_M^2} = 2 \frac{\frac{s'n_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)}{1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'}$$

Finalmente:

$$\frac{1}{2} \left[1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] = s'n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (16)$$

De la ecuación (16) es posible notar que, a diferencia del modelo de Randall-Wilkins, en el caso de una cinética de segundo orden la posición del máximo, T_M , depende de n_0 y, por lo tanto, de la dosis de radiación. Además, T_M muestra un incremento de 1 % en comparación a la posición del máximo para una cinética de primer orden, debido al proceso de reatrapamiento que retrasa la liberación de los electrones. La Figura 3 se muestra la diferencia en la forma de las curvas de brillo para una cinética de primer y segundo orden para un sólo tipo de trampa.³²

2.3. Dosimetría de Radiaciones

La dosimetría de radiaciones puede definirse como la ciencia encargada de la medición de la energía absorbida por un material particular, proveniente de una fuente conocida o desconocida de radiación ionizante. Las mediciones cuantitativas de las dosis de radiación permiten establecer una relación entre la dosis y los cambios físicos, químicos y biológicos inducidos por ésta.^{4, 36}

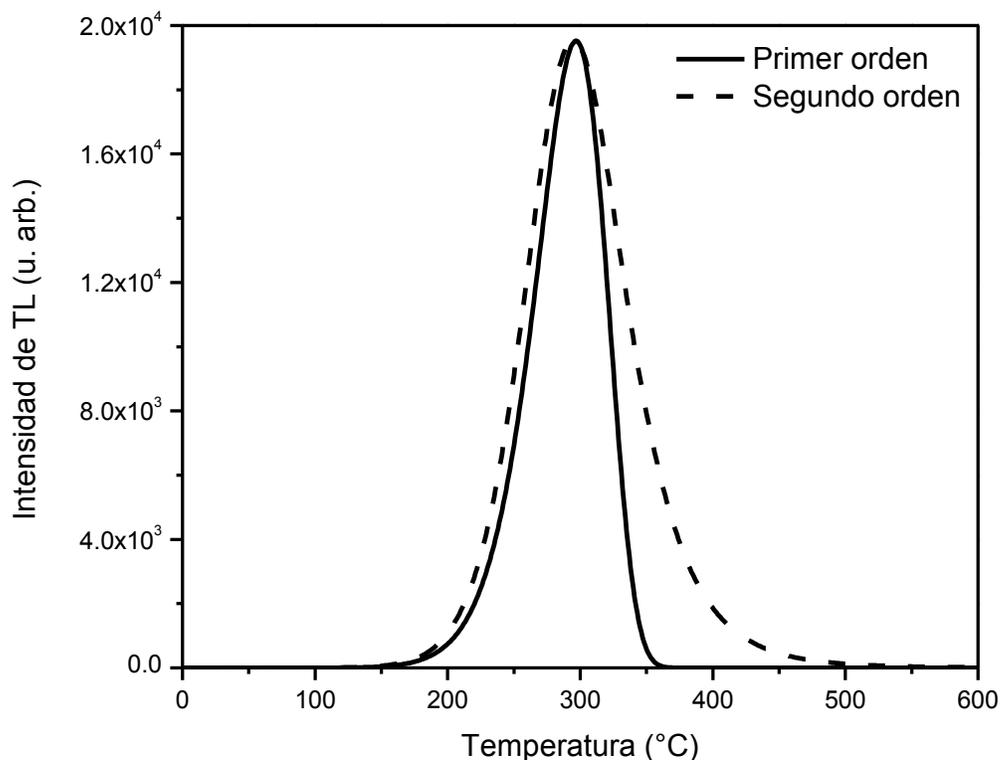


Figura 3. Comparación de dos picos de TL que siguen una cinética de primer orden (línea continua) y una cinética de segundo orden (línea discontinua), la diferencia más grande puede observarse en la parte descendente de la curva.

La dosis absorbida de radiación se define como la cantidad de energía impartida por la radiación por unidad de masa expuesta a ella. La unidad de medición en el Sistema Internacional es el Gray (Gy), equivalente a 1 J/kg. Otro tipo de medición relacionada es la dosis equivalente la cual no depende solamente de la dosis absorbida sino de la intensidad de la ionización causada por la radiación. La unidad de dosis equivalente es el Sievert (Sv).³⁸

El rápido crecimiento del uso benéfico de las radiaciones ionizantes en la medicina, la industria, en la producción de energía, la agricultura, etcétera, ha llevado a los profesionales de estas áreas a protegerse de los efectos adversos de las radiaciones dañinas.³⁷ Debido a que las radiaciones ionizantes son imperceptibles para el ser humano y, al no haber órganos

especialmente sensibles a ellas, la única interacción detectable podría ser por calentamiento. Sin embargo, la deposición de energía que realizan es de una magnitud extraordinariamente baja, absolutamente imperceptible. Ello marca la necesidad de construir artefactos para detectar su presencia.³⁸

El punto de inicio para la protección radiológica es el conocimiento exacto de la dosis de irradiación. Lo anterior nos lleva a la tarea de monitorear al personal ocupacionalmente expuesto a la radiación ionizante, al control y medición de las dosis utilizadas en aplicaciones médicas, así como al monitoreo medioambiental. Una solución para llevar a cabo este control, son los dosímetros pasivos de estado sólido, entre los cuales los más utilizados son los dosímetros termoluminiscentes (TLD).³⁹

La dosimetría termoluminiscente está basada en el fenómeno de TL, que como se mencionó anteriormente, depende del almacenamiento de energía por parte de un material que ha sido previamente expuesto a radiación ionizante y de la cantidad de luz emitida por éste al ser calentado. La cantidad de luz emitida es cuantificada y utilizada para determinar la cantidad de radiación absorbida.⁴⁰ En general, la dosimetría termoluminiscente es una técnica sencilla, rápida y precisa con un amplio rango de aplicaciones, que puede ser utilizada tanto para el monitoreo personal y medioambiental como para las mediciones sobre los pacientes en aplicaciones médicas.^{36, 37}

Un sistema dosimétrico termoluminiscente consiste principalmente de las siguientes partes:

- Detectores o dosímetros termoluminiscentes.
- Un lector de TL, el cual consiste esquemáticamente de un elemento de calentamiento, un tubo fotomultiplicador y un sistema electrónico (Figura 4)
- Un algoritmo apropiado para convertir la señal de TL a dosis.

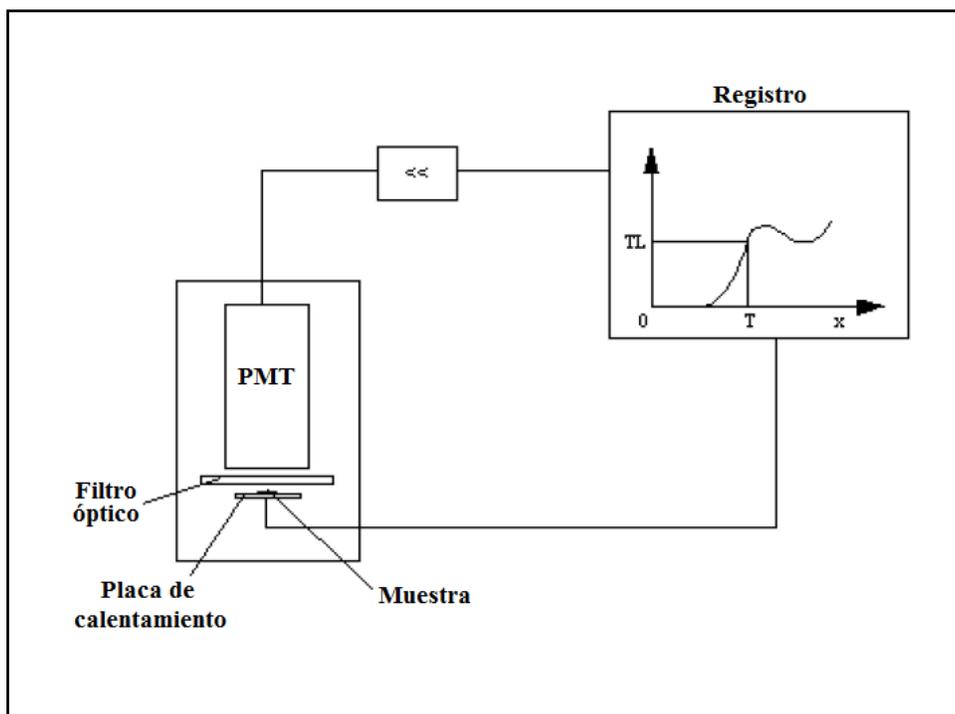


Figura 4. Esquema general de un sistema dosimétrico termoluminiscente. PMT: Tubo fotomultiplicador.³²

Para que un material pueda ser considerado como un potencial dosímetro termoluminiscente es necesario que cumpla con algunas características respecto a la aplicación específica que se le va a dar. En general, las propiedades más deseables de un fósforo termoluminiscente son:

- Una alta concentración de trampas y una alta eficiencia en la emisión de luz asociada al proceso de recombinación.
- Una buena estabilidad de almacenamiento de las trampas cargadas, en función del tiempo de almacenamiento del dosímetro a temperatura ambiente.
- Que presente una curva de brillo simple que permita la interpretación de las lecturas de la manera más sencilla posible. En caso de tener una curva de brillo compleja, que el pico dosimétrico esté bien definido en relación a los otros picos de la curva.
- Un espectro de emisión de TL para el cual el sistema detector presente una buena respuesta, siendo las longitudes de onda más deseables aquellas que se encuentren en el intervalo de 300 a 500 nm.
- El pico principal debe localizarse en el intervalo de temperaturas comprendido entre 180 °C y 250 °C.
- Debe presentar una buena resistencia contra los factores ambientales como luz, humedad, solventes orgánicos y gases, entre otros.
- El material termoluminiscente no debe sufrir daño por radiación en el intervalo de dosis en el cual se va a utilizar.
- La respuesta del material termoluminiscente debe tener una baja dependencia de la energía de la radiación.
- Debe presentar una respuesta lineal en un amplio rango de dosis.
- El material no debe ser tóxico.
- La respuesta de TL debe ser independiente de la razón de dosis y del ángulo de incidencia de la radiación.
- El límite de detección mínimo debe ser lo más bajo posible.
- Debe tener un bajo nivel de auto-irradiación debido a los radionúclidos presentes de manera natural en el TLD.³³

Un fósforo que cumpla con todas las características mencionadas sería un material ideal, sin embargo no hay ningún fósforo termoluminiscente que cumpla con todas ellas, lo cual es una gran limitante para la elección del material adecuado para una aplicación específica. Sin embargo, un material que tenga una buena respuesta para algunas de estas propiedades puede ser utilizado como TLD.³³ Entre las características principales que se evalúan en un TLD están: la respuesta a la dosis, la respuesta a la energía, reproducibilidad y estabilidad.

2.3.1. Aplicaciones de la Dosimetría Termoluminiscente

Antes de tomar una decisión sobre qué material dosimétrico es el más adecuado para una aplicación en particular, es necesario determinar las condiciones a las cuales se va a someter el material durante esa aplicación. A continuación se presenta un breve resumen de los principales campos de actividad en los cuales los TLD han adquirido un papel importante.⁴¹

2.3.1.1. Dosimetría Personal

El objetivo principal de la dosimetría personal es el monitoreo de la dosis de radiación recibida por personal ocupacionalmente expuesto. Por medio de un monitoreo se espera limitar la exposición de este personal dentro de los límites de seguridad. Estos límites están basados en las recomendaciones de agencias regulatorias como la ICRP (International Commission on Radiological Protection). Además del monitoreo continuo, el campo de la dosimetría personal también incluye la determinación de las dosis absorbidas causadas por exposición accidental a la radiación. El objetivo general deseado es el de limitar la exposición total del individuo a las dosis máximas permisibles recomendadas por la ICRP o de otra agencia equivalente. La dosimetría personal se divide en 3 categorías principales:

- Dosimetría de extremidades. Es la determinación de la dosis equivalente máxima en cualquier parte de las manos, los brazos y los pies.
- Dosimetría de cuerpo entero. La dosis equivalente absorbida a una profundidad de 1000 mg.cm⁻² (1.0 cm de profundidad) en tejido humano, y/o la dosis equivalente en órganos críticos. El interés de esta área es la radiación penetrante, por ejemplo: radiación gamma, rayos X (>15 keV) y neutrones.
- Dosimetría de tejido. Es la determinación de la dosis equivalente absorbida a una profundidad de 5 a 10 mg.cm⁻². La radiación de interés en esta dosimetría es la radiación no penetrante, por ejemplo: partículas beta y rayos X con energía menor a 15 keV.

Claramente, un requerimiento principal para un TLD para estas aplicaciones es la equivalencia con el tejido. El intervalo de dosis de interés en este campo va de $\sim 10^{-5}$ Sv a 10^{-1} Sv, con un incertidumbre máxima tolerada de $\pm 10-20$ %.⁴¹

2.3.1.2. Dosimetría ambiental.

En años recientes, las comunidades científica, de la salud, industrial y política se han hecho más conscientes de la creciente preocupación mostrada por el público sobre el potencial impacto ambiental de la liberación de radiación provocada por el hombre. Como resultado, el monitoreo continuo de la radiación liberada al medio ambiente se ha convertido en una de las principales preocupaciones de las naciones industrializadas. Principalmente, este tipo de monitoreo se realiza en lugares cercanos a instalaciones nucleares con el propósito de monitorear los niveles de radiación superiores a los nivel de radiación de fondo natural. Debido a que los niveles de exposición son bajos se requiere de largo periodos de exposición y, así, es de vital importancia que el material presente una estabilidad a largo término, además de contar con una sensibilidad extrema.⁴¹

2.3.1.3. Dosimetría clínica.

El tamaño pequeño de los materiales utilizados como TLD ha sido ampliamente explotado en estudios clínicos, insertando los TLD dentro del cuerpo humano antes de exponer al paciente a la radiación ionizante durante el diagnóstico y/o terapia. Los TLD expuestos posteriormente son retirados y analizados. De esta manera es posible determinar las dosis recibidas por ciertos órganos internos críticos durante el procedimiento.⁴¹

Las dos áreas donde es utilizada la exposición clínica a la radiación en humanos son: la radiología diagnóstica y la radioterapia. Los tipos de radiación utilizados incluyen rayos X (<10 keV), rayos gamma, electrones, partículas cargadas pesadas y neutrones. Los rangos de dosis utilizados son de 10^{-5} a 10^{-2} Gy en radiología y de hasta 20 Gy en la radioterapia. Los principales requerimientos para los dosímetros utilizados en esta área son la equivalencia con el tejido, una alta sensibilidad y un amplio rango de linealidad.⁴¹

2.3.1.4. Dosimetría de dosis altas

El uso de dosímetros termoluminiscentes para el monitoreo de altas dosis de radiación (desde 10^2 hasta 10^6 Gy) es uno de los ejemplos de los principales usos de esta tecnología. Algunas áreas donde se utilizan altas dosis de radiación son en el interior de reactores nucleares, durante la esterilización de alimentos y en el estudio de materiales. El uso de los dosímetros convencionales en este régimen de dosis puede ser limitado debido a la pérdida de linealidad o al daño generado por la radiación. En la actualidad se cuenta con pocos materiales adecuados para este tipo de dosimetría, por lo que se utilizan factores de corrección en los materiales utilizados, lo cual tiene como resultado una imprecisión en la determinación de la dosis exacta. Por lo anterior, es importante llevar a cabo mayores estudios para el desarrollo de materiales adecuados que puedan ser utilizados como detectores de dosis altas de radiación.⁴¹

2.4. Antecedentes sobre el Óxido de Calcio

El óxido de calcio (CaO) también conocido como cal viva, es un material altamente versátil que ha sido utilizado por más de dos mil años en diferentes áreas, tales como la construcción, la agricultura, la manufactura de químicos y, recientemente, en el tratamiento de aguas y control de contaminantes¹. La estructura cristalina de este compuesto es cúbica centrada en las caras (fcc) y presenta un comportamiento típico de aislante debido a la combinación de su valor de banda de energía prohibida de 7.1 eV con su razonablemente alta constante dieléctrica (11.3).²

El método más común para sintetizar óxido de calcio es la descomposición térmica del carbonato de calcio, proceso denominado calcinación. Cuando el carbonato es calentado a temperaturas de 800 °C a 1000 °C, éste se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono.¹



Esta reacción es fácilmente reversible y el proceso de recarbonatación ocurre en presencia dióxido de carbono. La presión de CO₂ en equilibrio con el CaCO₃ y el CaO se incrementa con la temperatura. Durante la calcinación en un horno abierto, se elimina el dióxido de carbono por corrientes convectivas. De esta manera, su presión parcial siempre es menor que la del equilibrio y, esencialmente, todo el carbonato se descompone. Este proceso de síntesis requiere de una gran cantidad de energía.¹

El óxido de calcio también reacciona de forma vigorosa con el agua, para producir hidróxido de calcio (cal apagada o cal hidratada), en un proceso exotérmico.¹



En la actualidad, existen varios trabajos que reportan la síntesis de óxido de calcio, puro y dopado, por medio de métodos de química suave tales como coprecipitación, síntesis hidrotérmica, sol-gel, química húmeda y síntesis por combustión, sin embargo, la mayoría de estos trabajos está enfocada en aplicaciones del CaO como adsorbente de CO₂.

En 2004, Reddy y colaboradores reportaron un método de síntesis de CaO dopado con metales alcalinos utilizando la técnica de impregnación húmeda, a partir de los siguientes precursores: CaO, cloruros, hidróxidos y carbonatos de Li, Na, K, Rb ó Cs. Durante el proceso de síntesis se utilizaron concentraciones de dopante de 10 y 20% en peso.⁴²

En 2006, Lu y colaboradores reportaron la síntesis de sorbentes de CaO preparados a partir de diferentes precursores, tales como $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los cuales se sometieron a un tratamiento térmico bajo atmósfera de helio, hasta alcanzar una calcinación completa de los precursores. Además, en este mismo trabajo se presentó la síntesis de CaO dopado con silica, a partir de la calcinación del producto obtenido por evaporación de una solución de silica y acetato de calcio. Las concentraciones de silica utilizadas fueron del 10 al 50%.⁴³

Liu y colaboradores, reportaron en 2008 la síntesis de nano y microcristales mesoporosos de CaO con morfología tri-, tetra- y hexagonal, utilizando una estrategia de disolución hidrotérmica asistida por surfactantes seguido de un proceso de recristalización; utilizando, como material de inicio, polvos de CaO no porosos e irregulares.⁴⁴

En 2009, Kang y colaboradores propusieron un método novedoso para la síntesis de $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$, llevando a cabo una reacción de coprecipitación entre soluciones de nitrato de calcio, nitrato de europio, ácido oxálico y dodecilmencensulfonato de sodio. El material depositado se mantuvo a 40 °C durante 1.5 horas a un pH de 6-8, posteriormente, el precipitado se lavó con agua y etanol y se dejó secar a 60 °C. Por último, este precursor fue calcinado durante 2 horas a diferentes temperaturas, en el rango de 850 a 1250 °C, obteniendo como producto final $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$.⁴⁵

En 2009, Lu y colaboradores sintetizaron una serie de sorbentes basados en CaO con una composición nominal $\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_x$ (donde M = Cr, Mn, Co, Cu ó Ce) por un método de coprecipitación, utilizando como precursores de la reacción nitratos metálicos y carbonato de amonio. Los geles obtenidos de la mezcla de precursores, se secaron y se sometieron a un proceso de calcinación a 900 °C durante una hora, con el objetivo de lograr una conversión completa a CaO.⁴⁶

En 2010, Liu y colaboradores reportaron la síntesis de CaO a partir de la conversión térmica de los siguientes precursores: carbonato de calcio de tamaño micro y nanométrico, hidróxido de calcio, óxido de calcio de tamaño nanométrico, acetato de calcio hidratado, L-lactato de calcio hidratado, formato de calcio, citrato de calcio tetrahidratado y D-gluconato de calcio monohidratado.⁴⁷

Luo y colaboradores reportaron en 2010 la síntesis de adsorbentes de CaO estabilizados con óxido de lantano utilizando tres técnicas distintas: mezclado físico en seco, química húmeda y síntesis por combustión de sol-gel. En todos los casos, se utilizó una proporción constante de calcio a lantano de 10:1 y una calcinación a 800 °C durante 2 horas en atmósfera de N₂ puro.⁴⁸

En 2010, Kang y colaboradores sintetizaron óxido de calcio dopado con Eu³⁺ y metales alcalinos utilizando el método de solución en combustión. En este trabajo utilizaron nitrato de calcio y nitratos de los dopantes como precursores metálicos, además de utilizar urea como combustible. Después del proceso de combustión, el producto obtenido fue calcinado durante media hora a una temperatura de 1000 °C para obtener polvos finos de CaO dopado.¹⁴

2.4.1. Termoluminiscencia del Óxido de Calcio

Existen varios trabajos donde se reportan las propiedades termoluminiscentes del óxido de calcio, así como de sus propiedades ópticas y la modificación de éstas por medio de la incorporación de dopantes en su red cristalina. Sin embargo, hasta el momento no hay ninguna publicación donde se reporte la potencial aplicación de este material en el área de dosimetría de radiaciones.

En 1967 Bettinali y Ferrareso reportaron la TL del óxido de calcio sintetizado por descomposición térmica de hidróxido de calcio a 600 °C y 1200 °C, así como la TL de este último material. Las mediciones de TL se llevaron a cabo sin irradiación, ya que la emisión de luz es debida a la quimisorción de oxígeno en la superficie del CaO y se realizaron en el intervalo de temperatura de 0 °C a 400 °C. La curva de brillo del CaO presentó dos máximos

localizados a 60 °C y 320 °C aproximadamente, mientras que la curva de brillo del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentó un único pico de gran intensidad alrededor de los 330 °C. Ninguno de los dos materiales presentó emisión luminiscente cuando las mediciones se llevaron a cabo a una presión de 10^{-4} mmHg.⁹

En 1979, Gartia y Ratnam llevaron a cabo un estudio termoluminiscente sobre la inestabilidad del óxido de calcio dopado con itrio expuesto a la humedad atmosférica. Para disminuir el efecto de la humedad durante el experimento, las irradiaciones se realizaron en periodos cortos de 2 minutos y las mediciones de TL se llevaron a cabo en vacío. El óxido de calcio utilizado en este estudio fue obtenido por descomposición térmica de carbonato de calcio y el dopaje se realizó al calentar la muestra junto con óxido de itrio a 1000 °C durante 4 horas. Las muestras fueron irradiadas con rayos X por dos minutos y se utilizó una razón de calentamiento de $1.2 \text{ }^\circ\text{C seg}^{-1}$. Los resultados obtenidos presentaron una curva de brillo con 3 máximos localizados a 120, 185 y 300 °C y demuestran que la intensidad de la luz emitida decae de manera exponencial con el tiempo de exposición a la humedad atmosférica, la cual es prácticamente cero después de un periodo de exposición de 10 horas.¹¹

En 1984, Summers y colaboradores estudiaron la luminiscencia estimulada por radiación infrarroja de vacancias de oxígeno en cristales de CaO, los cuales fueron obtenidos por el método de fusión por arco eléctrico. Las mediciones de TL de estos cristales se midieron en dos rangos de temperatura, el primero de -253 a 27 °C y el segundo de -196 a 127 °C. Las muestras fueron irradiadas con luz de 3.1 eV durante 10 minutos y posteriormente fueron calentadas a una razón de $0.1 \text{ }^\circ\text{C seg}^{-1}$. Las curvas de brillo obtenidas presentaron un traslape de varias bandas en el rango de -3-77 °C.⁶

En 1985, Aristov y colaboradores estudiaron la dependencia de la temperatura de la razón de efecto túnel en policristales de CaO irradiado con rayos γ y partículas β ; para lo cual, realizaron mediciones de luminiscencia isotérmica y TL. El CaO utilizado en estos experimentos se obtuvo por descomposición térmica de carbonato de calcio en vacío a una temperatura de 450 °C. Las muestras fueron expuestas a diferentes tiempos de irradiación con partículas β en el rango de 0.1 a 5 segundos a una temperatura de -196 °C, mientras que las

muestras irradiadas con rayos γ fueron expuestas a una dosis de $(0.03 + 1.2) \times 10^4$ Gy, las muestras fueron calentadas hasta una temperatura de 67°C con una razón de calentamiento de 1.5 a 3°C min^{-1} . Los resultados obtenidos indican que la luminiscencia es debida a la recombinación por efecto túnel de centros inducidos por irradiación tales como F_s^+ y V^- .¹⁰

Orera y colaboradores, en 1986, realizaron un estudio de termoluminiscencia y resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés) de cristales de CaO irradiados con bajas dosis de rayos X a temperatura ambiente. Todas las irradiaciones se llevaron a cabo utilizando un tubo de rayos X con cátodo de cobre operado a 40 kV y 20 mA durante 10 minutos, los calentamientos se realizaron con una razón de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura de 177°C . Los cristales medidos presentaron dos tipos de defectos, X y Y. En aquellos cristales donde predominaron los defectos X, la curva de brillo mostró dos máximos localizados a 87 y 102°C , mientras que en aquellos en los que predominaban los defectos Y sólo se observó un pico aislado a una temperatura de 127°C .⁷

En 1992, Yanagisawa y colaboradores, basados en estudios de decaimiento de la fosforescencia, curvas de brillo de TL y estudios de EPR, desarrollaron un modelo para el decaimiento de la intensidad de la fosforescencia y para la termoluminiscencia de polvos de CaO a bajas temperaturas y en alto vacío. El modelo de recombinación por efecto túnel asistido térmicamente propuesto correspondió de manera cualitativa con los datos experimentales.⁸

En 1996, Natarajan y colaboradores estudiaron la estabilidad del U^{+5} en una matriz de CaO por medio de luminiscencia térmicamente estimulada y EPR. Las muestras fueron sintetizadas a partir de soluciones de nitrato de calcio con o sin nitrato de uranilo. Posteriormente, se llevó a cabo una reacción de precipitación al agregar una solución de carbonato de amonio. El carbonato de calcio precipitado se trató térmicamente a 1000°C durante 24 horas, obteniendo como producto final CaO dopado o puro. Las mediciones de TL se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas comprendido entre los 300 y 650°C . Las muestras fueron expuestas a una dosis de 4 kGy de radiación gamma y las mediciones de TL se llevaron a cabo utilizando una razón de calentamiento de 5°C seg^{-1} . Las curvas de brillo del

CaO sin dopar presentaron 3 máximos localizados alrededor de los 130, 170 y 212 °C, mientras que las muestras dopadas con U^{+5} presentan picos de TL alrededor de 132, 167, 210 y 267 °C.¹²

En 1999, Fukuda y Tomita reportan la termoluminiscencia del $CaF_2:Tb$ y del $CaO:Tb$ expuestos a radiación ultravioleta. La muestra de $CaF:Tb$ se preparó por reacción de estado sólido entre el CaF_2 y el Tb_2O_3 a diferentes temperaturas de sinterizado (1100, 1200 y 1300 °C). Las muestra fueron expuestas a radiación UV durante 1 minuto y la razón de calentamiento utilizada fue de 20 °C min^{-1} . Las curvas de brillo de este material presentaron 3 picos localizados a 353, 378 y 458 °C. Se encontró por medio de difracción de rayos X que la muestra sinterizada a 1300 °C presentó únicamente la fase CaO. Por último, una de las conclusiones de este trabajo es que el $CaO:Tb$ puede ser utilizado como TLD para los tres tipos de radiación ultravioleta.¹³

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

Durante el desarrollo experimental del presente trabajo se utilizaron los siguientes reactivos:

1. Nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), marca Alfa Aesar, pureza grado ACS, 99.0-103 %.
2. Glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), marca Sigma, pureza ≥ 99 %.
3. Urea (NH_2CONH_2), marca J. T. Baker, pureza grado ACS 99.0-100.5 %.
4. Óxido de calcio (CaO), marca Aldrich, pureza 99.9 %.
5. Agua deionizada con una conductividad eléctrica de $0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$

3.2. Métodos

3.2.1. Síntesis de Fósforos de CaO

Para la síntesis de óxido de calcio por el método de solución en combustión se prepararon 50 mL de una solución acuosa de nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y combustible: urea (NH_2CONH_2) o glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), en un vaso de precipitados de 400 mL de capacidad, utilizando las proporciones de nitrato metálico-combustible descritas en la tabla 2. Dicha solución se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos con el fin de lograr una homogenización completa de los reactivos. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se evaporó el exceso de agua de la mezcla de combustión introduciendo el vaso de reacción en una estufa de vacío a una temperatura constante de 80°C durante 2 horas. Posteriormente, se

colocó en una placa de calentamiento precalentada a 500 °C, colocada dentro una campana de extracción, la mezcla de reacción hirvió, se evaporó el exceso de agua y por último ocurre la combustión acompañada de la emisión de grandes cantidades de gas con o sin la presencia de flama. Una vez ocurrido el proceso de combustión, se dejó enfriar el vaso de reacción y se recolectó el producto obtenido (producto de combustión), el cual se secó posteriormente en una estufa de vacío a 80 °C durante 12 horas. El polvo seco obtenido se homogenizó en un mortero de ágata y se separó en 3 porciones: dos para su caracterización morfológica y estructural (microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X), y una tercera porción para ser tratada térmicamente.

Tabla 2. Composición de las mezclas de combustión

Muestra*	Φ_e	Nitrato de calcio	Combustible
CaO U 0.75	0.75	11.8075 g	7.88 g
CaO U 1.00	1.00	11.8075 g	5.00 g
CaO GLY 1.00	1.00	11.8075 g	4.17 g
CaO GLY 1.50	1.50	11.8075 g	2.17 g
CaO GLY 2.00	2.00	11.8075 g	1.36 g

*U = óxido de calcio sintetizado utilizando urea como combustible; GLY = óxido de calcio sintetizado utilizando glicina como combustible.

3.2.2. Tratamiento Térmico de los Polvos Sintetizados y de CaO Comercial

Una porción del polvo seco obtenido de la reacción de combustión se colocó en un crisol de alúmina y se sometió a un tratamiento térmico dentro de un horno Thermolyne 1300 a una temperatura de 900 °C durante 2 horas, en aire, con el fin de eliminar residuos del proceso de combustión (tales como reactivos que no reaccionaron o productos no deseados), así como de oxidar por completo el producto de combustión y aumentar la cristalinidad del material deseado. Una vez finalizado el tiempo de tratamiento térmico, se apagó el horno y se

dejó que la muestra alcanzara el equilibrio térmico con el ambiente. Por último, la muestra fría se homogenizó en un mortero de ágata y se separó en tres porciones para su caracterización posterior.

El CaO comercial se trató de manera similar a las muestras sintetizadas, colocando el CaO en un crisol de alúmina y sometiéndolo a un tratamiento térmico a 900 °C durante 2 horas, dentro de un horno Thermolyne 1300. Una vez terminado el tiempo de tratamiento térmico, el horno se apagó y se dejó que la muestra alcanzara el equilibrio térmico con el ambiente. La muestra fría se homogenizó en un mortero de ágata y se almacenó en vacío para su caracterización posterior.

3.2.3. Caracterización.

3.2.3.1. Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X marca Rigaku, modelo Geigerflex, equipado con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito, así como en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance equipado con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

3.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X.

3.2.3.3. Caracterización termoluminiscente.

La caracterización termoluminiscente de las muestras se llevó a cabo en un lector automatizado marca RISØ TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20, equipado con una fuente de radiación beta de ^{90}Sr . Todas las mediciones se llevaron a cabo utilizando una razón de dosis de 5.0 Gy/min a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las mediciones de termoluminiscencia se realizaron en atmósfera de nitrógeno desde la temperatura ambiente hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando una razón de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de Fósforos de CaO

Es bien conocido que la temperatura de combustión y el calor liberado durante un proceso de combustión sin flama son mucho menores comparados con la reacción de combustión con flama. Así, las características de los polvos obtenidos son altamente dependientes del tipo de combustión¹⁵. En este trabajo se emplearon diferentes condiciones de síntesis de CaO por el método de solución en combustión, con el propósito de obtener materiales con distintas características estructurales y propiedades de luminiscencia estimulada, con posibilidades de ser utilizados como detectores y dosímetros de radiación.

La tabla 3 muestra las características de la combustión observada en la síntesis de CaO utilizando proporciones molares estequiométricas y no estequiométricas de nitrato metálico/combustible. Como se indica en la tabla, a partir de la mezcla de nitrato de calcio/urea, se observó solamente la emisión de gases blancos y la formación de un sólido de color café claro, aproximadamente seis minutos después de aumentar la temperatura del vaso de reacción a 500 °C, sin observarse señales de combustión, tales como flama o explosión. Las muestras obtenidas a partir de esta reacción se etiquetaron como CaO U 0.75 y CaO U 1.00, tal como se indica en las tablas 2 y 3.

Tabla 3. Tipos de combustión observados en la síntesis de CaO variando el valor de Φ_e .

Muestra	Φ_e	Características de combustión
CaO U 0.75	0.75	Sin flama, con emisión de gas blanco
CaO U 1.00	1.00	Sin flama, con emisión de gas blanco
CaO GLY 1.00	1.00	Con flama, explosiva, con emisión de gas blanco
CaO GLY 1.50	1.50	Con flama, con emisión de gas blanco
CaO GLY 2.00	2.00	Sin flama, con emisión de gas blanco

Durante la síntesis de la muestra etiquetada como CaO GLY 1.00 se observó la formación de un sólido blanco, aproximadamente cinco minutos después de aumentar la temperatura del vaso de reacción a 500 °C. Posteriormente, transcurridos dos minutos, se llevó a cabo el proceso de combustión observándose una flama, de una manera muy rápida y violenta. Dicho proceso estuvo acompañado de una gran emisión de gases de color blanco y la formación de polvo color café claro de consistencia muy fina. El desarrollo de la reacción durante la obtención de la muestra CaO GLY 1.50 fue similar al de la muestra CaO GLY 1.00, sin embargo, la intensidad de la flama de combustión disminuyó, debido a que el combustible se encontraba en menor proporción. En este caso la llama fue de color naranja, acompañado de la emisión de grandes cantidades de gases de color blanco, y el proceso de combustión ocurrió aproximadamente siete minutos después de aumentar la temperatura del vaso de reacción a 500 °C. El polvo resultante presentó un color café grisáceo y una consistencia fina. Por último, durante la síntesis de la muestra CaO GLY 2.00 se observó la formación de un sólido blanco después de cuatro minutos de mantener la temperatura del vaso de reacción en 500 °C, posteriormente, el material se tornó negro y se observó la emisión de gases de color blanco, obteniéndose como producto final un sólido negro altamente higroscópico.

Los polvos obtenidos como producto de las distintas reacciones de combustión, fueron sometidos a un tratamiento térmico a 900 °C durante 2 horas, obteniéndose, en todos los casos, un sólido de color blanco, sin embargo, la apariencia de estos materiales fue distinta. En las muestras CaO U 0.75, CaO U 1.00 y CaO GLY 2.00 el material se encontró aglomerado en el fondo del crisol, mientras que en las muestras CaO GLY 1.00 y CaO GLY 1.50 el material mostró una consistencia esponjosa, la cual puede deberse a la emisión de CO₂ originado en la descomposición térmica del carbonato de calcio presente en la muestra. En la figura 5 se muestran los diferentes materiales obtenidos, antes y después del tratamiento térmico.

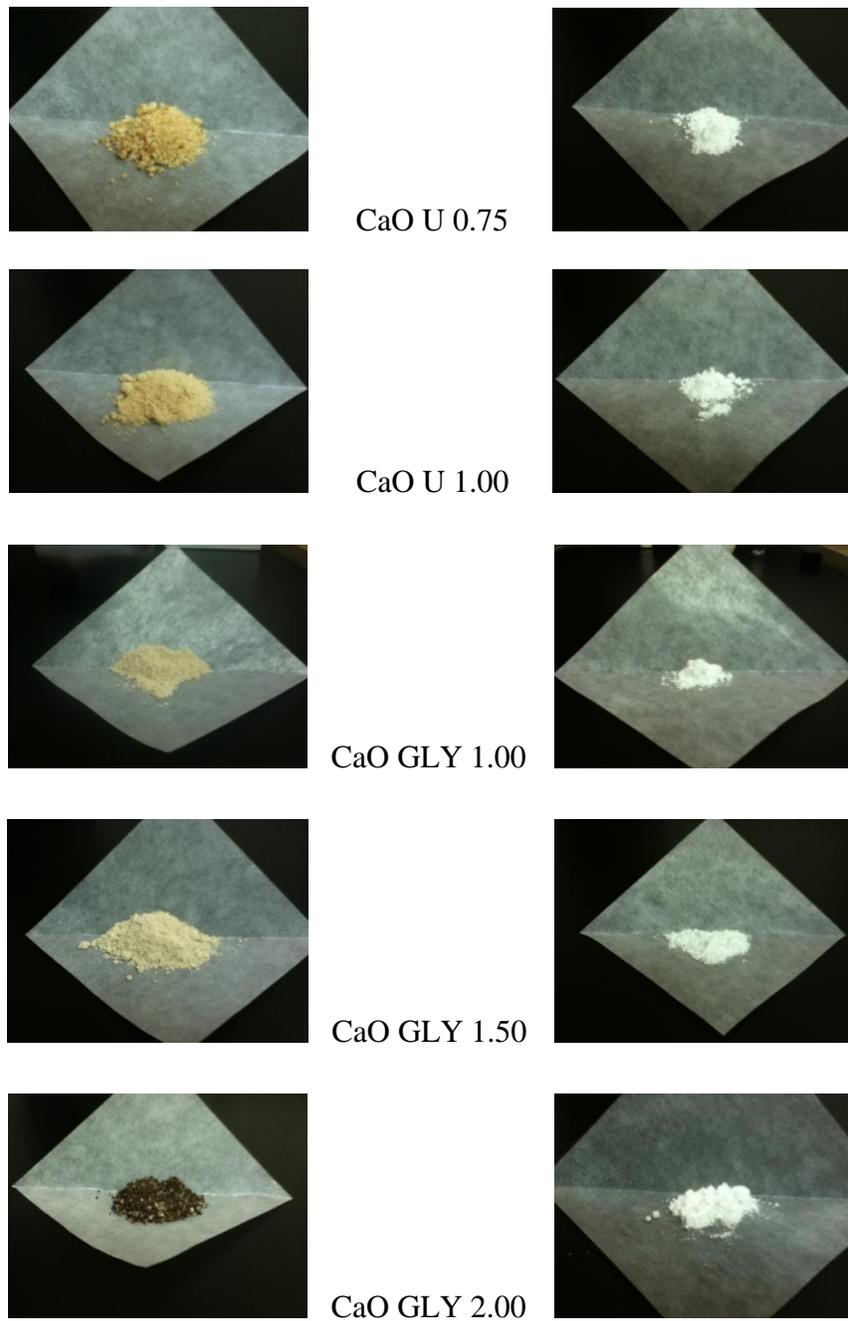


Figura 5. Muestras de CaO sintetizadas por el método de solución en combustión utilizando urea o glicina como combustible en diferentes proporciones obteniendo distintos valores de Φ_e . Antes (izquierda) y después (derecha) de someterlas a tratamiento térmico a 900 °C durante 2 horas en aire.

4.2. Difracción de Rayos X

En la figura 6 se muestra el patrón de difracción del polvo obtenido a partir de la reacción de nitrato de calcio con urea y se compara con el patrón de difracción de rayos X de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ICDD #: 07-0204). Los picos de difracción de la muestra CaO U 1.00 corresponden con los de la referencia, lo cual indica que para esta proporción de oxidante/combustible no ocurre ningún tipo de reacción y es posible que los gases emitidos en el proceso de síntesis hayan sido productos de descomposición térmica de la urea, razón por la cual no aparecen picos de difracción de la misma en la muestra analizada.

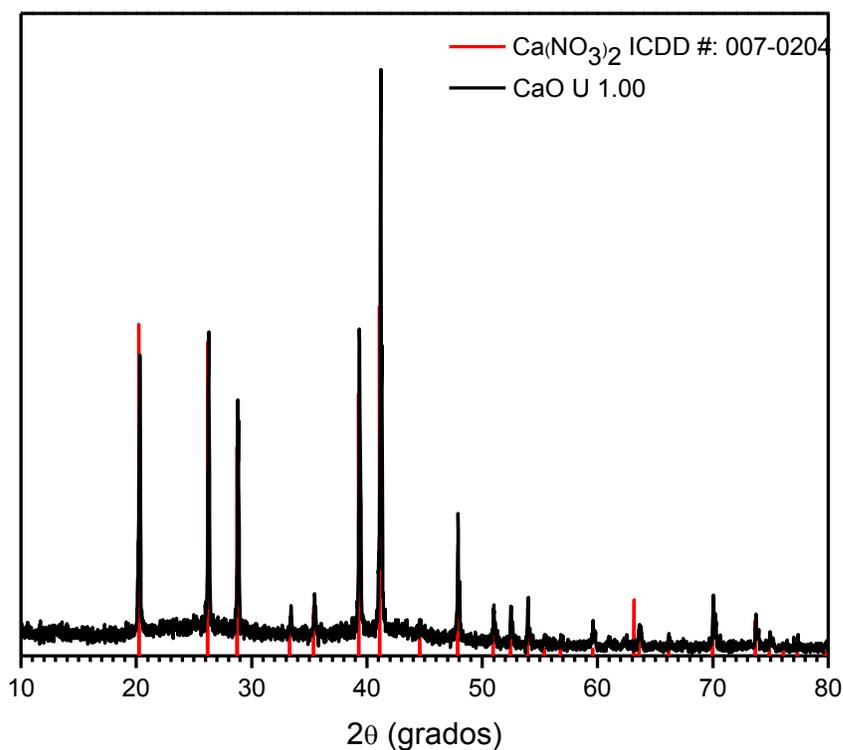


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO U 1.00, sin tratamiento térmico.

Las figuras 7-9 muestran los patrones de difracción de los productos de combustión de cada una de las reacciones llevadas a cabo utilizando glicina como combustible. Los picos de difracción del producto de la reacción CaO GLY 1.00 (Figura 7) coinciden con los picos de las referencias utilizadas, CaO (ICDD #: 037-1497) y CaCO₃ (ICDD #: 005-0586), es decir, que el producto de combustión es una mezcla de dos fases, a diferencia de las muestras donde se utilizó una menor cantidad de glicina, las cuales se componen de una sola fase: los picos de difracción de la muestra CaO GLY 1.50 corresponden con los del patrón de referencia de CaCO₃ (ICDD #: 005-0586). Los picos de difracción de la muestra CaO GLY 2.00 corresponden a su vez con los de nitrato de calcio (ICDD #: 007-0204), lo anterior indica que no hubo reacción, razón por la cual no se observó flama en el proceso de síntesis y la emisión de gases probablemente se deba a productos de descomposición térmica de la glicina, cuyos picos de difracción no aparecen, de manera similar a lo que posiblemente ocurre en las muestras donde se utilizó urea como combustible.

La formación de productos de combustión incompleta (PCI) en el proceso glicina-nitrato, tal como el carbonato de calcio obtenido en las muestras CaO GLY 1.00 y CaO GLY 1.50, pueden explicarse en función de las condiciones de síntesis, ya que está reportado que los PCI pueden formarse cuando los tiempos de exposición a altas temperaturas son muy cortos, lo cual ocasiona limitaciones en la cinética de la reacción. Además, dependiendo de la temperatura a la que ocurre la reacción, así como de las razones de calentamiento y enfriamiento es posible que los productos de combustión completa no sean favorecidos.⁴⁹

La figura 10 muestra los patrones de difracción de todas las muestras tratadas térmicamente. Como puede observarse, todos los picos de difracción de los materiales obtenidos coinciden con los picos correspondientes al patrón de difracción de CaO puro (ICDD #: 037-1497), lo cual confirma la obtención del óxido deseado en este trabajo.

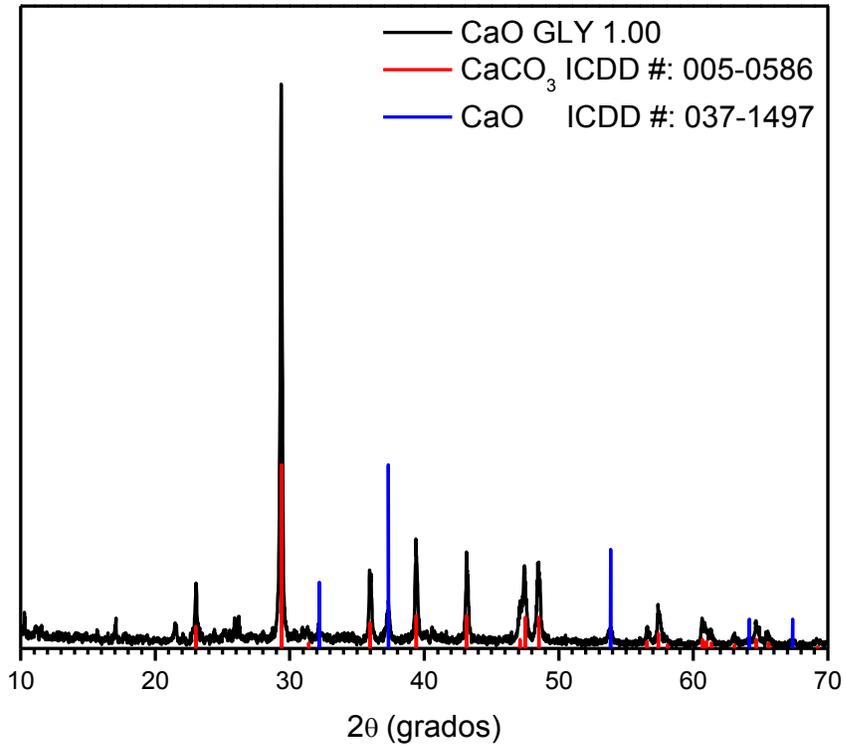


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO GLY 1.00 sin tratamiento térmico.

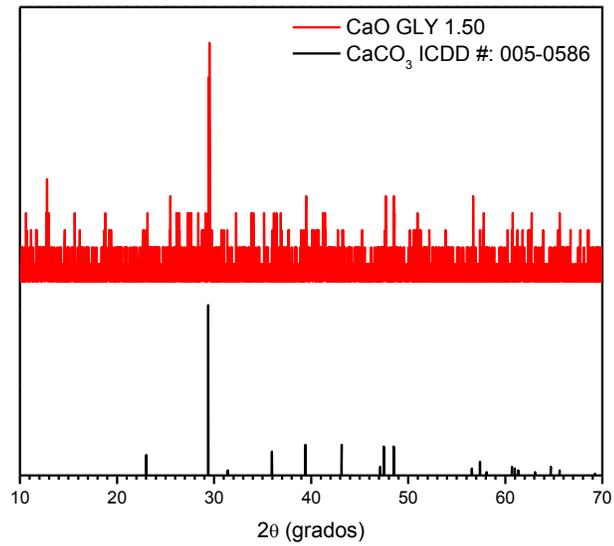


Figura 8. Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO GLY 1.50 sin tratamiento térmico.

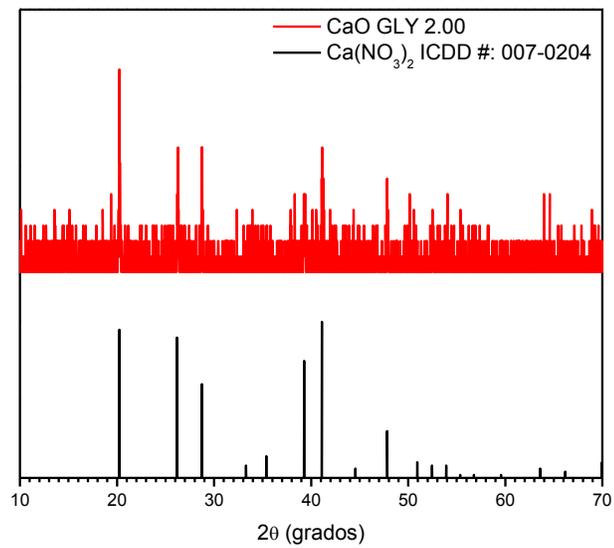


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X de polvos del producto de combustión CaO GLY 2.00 sin tratamiento térmico.

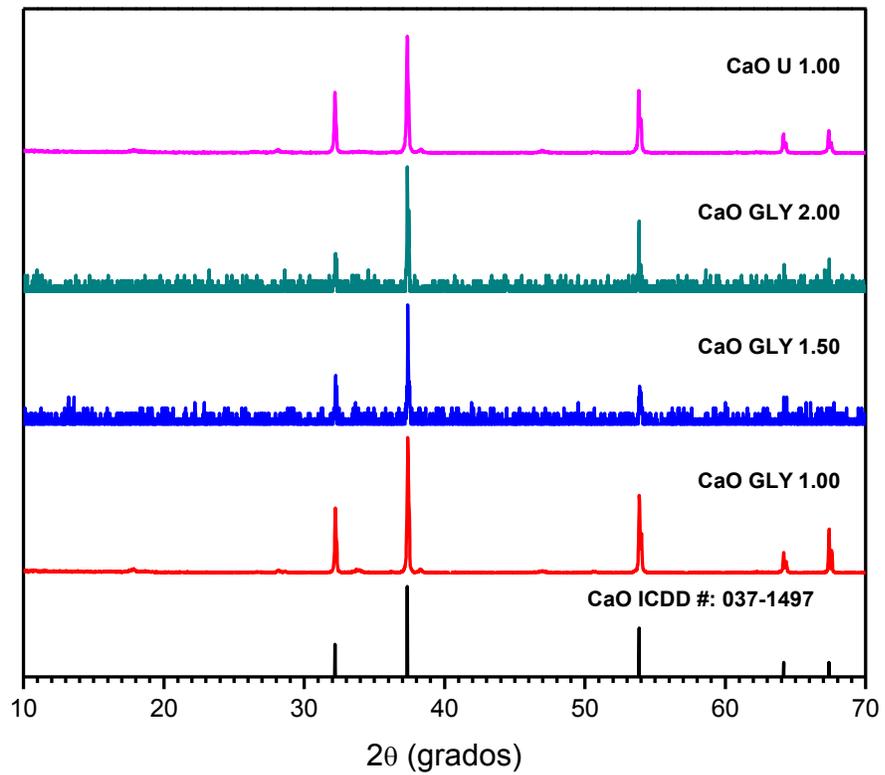


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de los polvos obtenidos mediante SCS y tratados térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire.

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

En las figuras 11 a 15 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos obtenidos a partir de las diferentes reacciones antes y después de haber sido sometidos a tratamiento térmico. La figura 11(a) muestra la imagen del polvo de la muestra CaO U 0.75 sin tratar térmicamente. Se puede observar un cúmulo de gran tamaño, formado por partículas irregulares de tamaños variados inferiores a 15 μm . La figura 11(b) muestra la imagen de MEB de la misma muestra después de ser tratada térmicamente; se observan aglomeraciones porosas de tamaño aproximado de 15 μm formados por pequeñas partículas irregulares con tamaños variados por debajo de los 10 μm . Las figuras 12(a) y 12(b) presentan la morfología de la muestra CaO U 1.00 antes y después del tratamiento térmico; en 12(a) se observa una superficie sólida, y no se aprecia la formación de partículas definidas, Mientras que en la imagen de la muestra tratada térmicamente mostrada en la figura 12(b) es posible observar partículas irregulares con tamaños variables de aproximadamente 10 μm . La figura 13(a) muestra la morfología del producto de combustión de la muestra CaO GLY 1.00. En esta micrografía es posible apreciar grandes cúmulos porosos formados por cristales con un tamaño inferior a los 5 μm . En la figura 13(b) se observa que después del tratamiento térmico la muestra sigue presentando una morfología porosa, en cuya superficie se observan partículas microsoldadas de mayor tamaño, de aproximadamente 10 μm . En la figura 14(a) se puede apreciar la morfología de la muestra CaO GLY 1.50 antes del tratamiento térmico. Es posible observar dos tipos de estructuras, algunos cristales de forma cúbica con tamaño aproximado de 5 μm y estructuras en forma de placas, ambas embebidas en un cúmulo de forma irregular. Después del tratamiento térmico (Figura 14(b)) la morfología es completamente diferente, mostrando partículas irregulares de tamaño variado, por debajo de los 10 μm . La micrografía de la muestra CaO GLY 2.00 antes del tratamiento térmico (Figura 15(a)) muestra una estructura muy porosa donde no se observa ningún tipo de partícula. En cambio, después del tratamiento térmico a 900 °C (Figura 15(b)), se observan pequeñas partículas sin forma, con tamaños variados inferiores a los 10 μm , organizados en cúmulos de mayor tamaño.

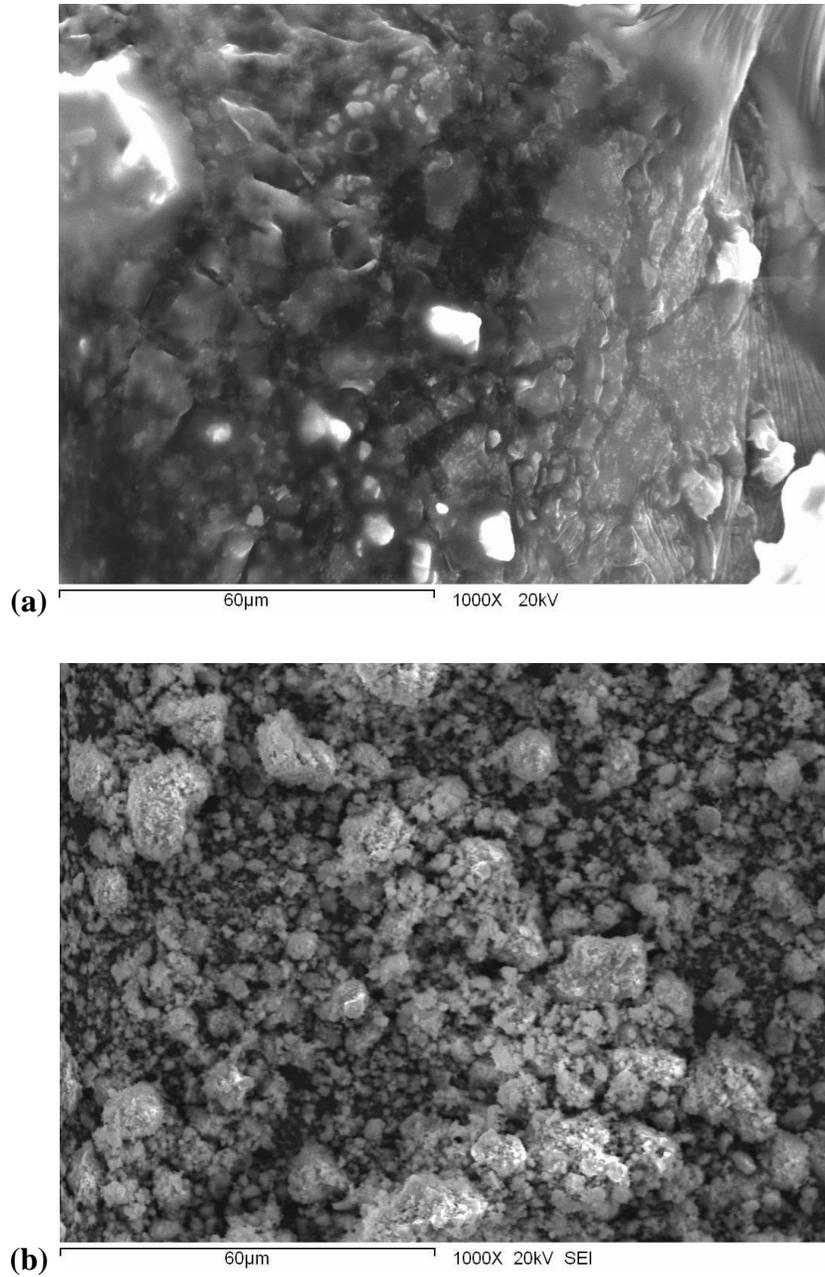


Figura 11. Imágenes de MEB de los polvos de CaO U 0.75 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).

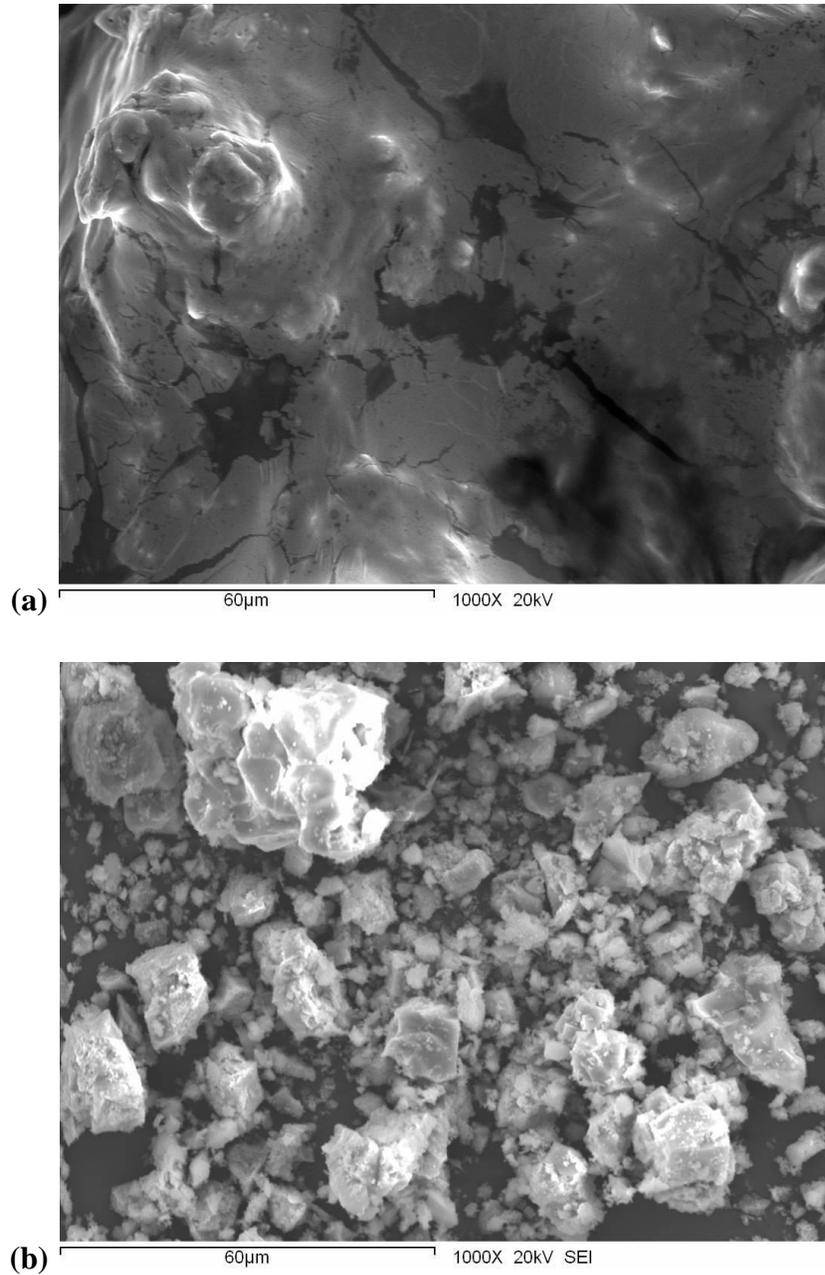


Figura 12. Imágenes de MEB de los polvos de CaO U 1.00 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).

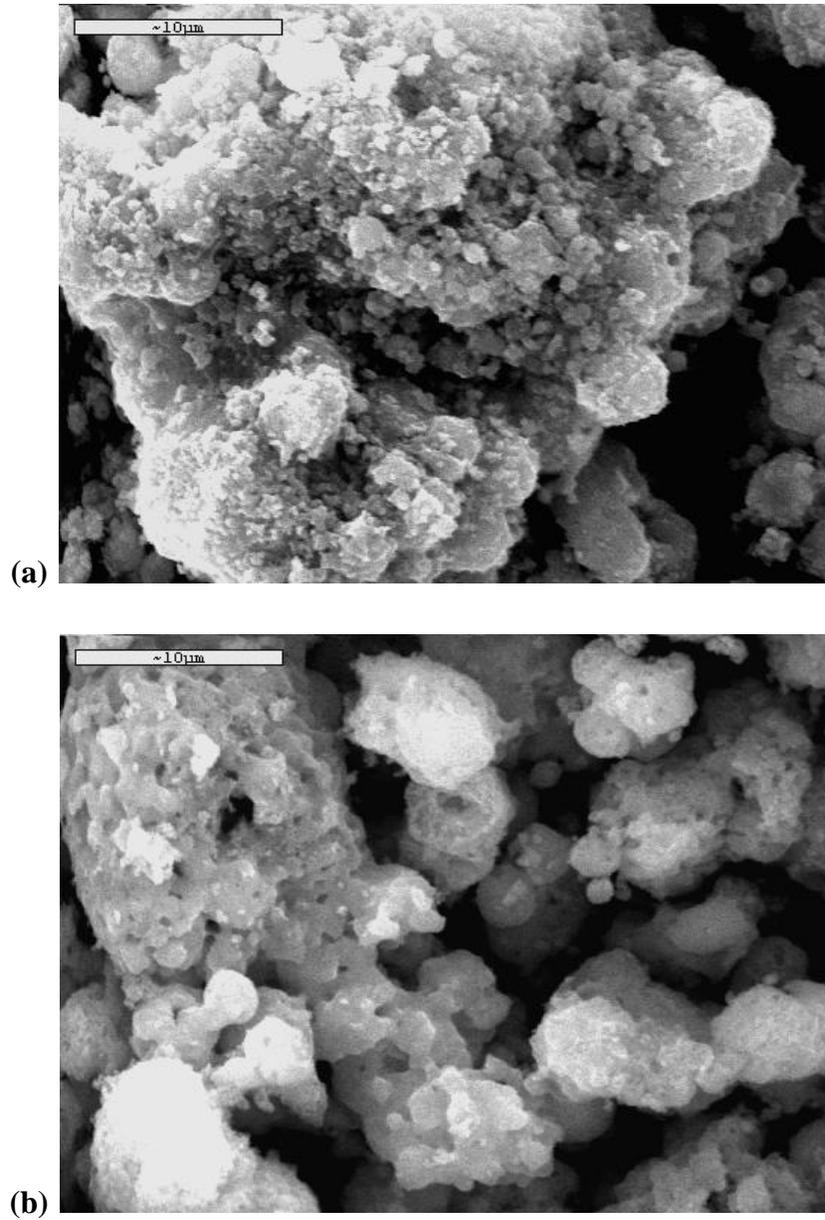


Figura 13. Imágenes de MEB de CaO GLY 1.00 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).

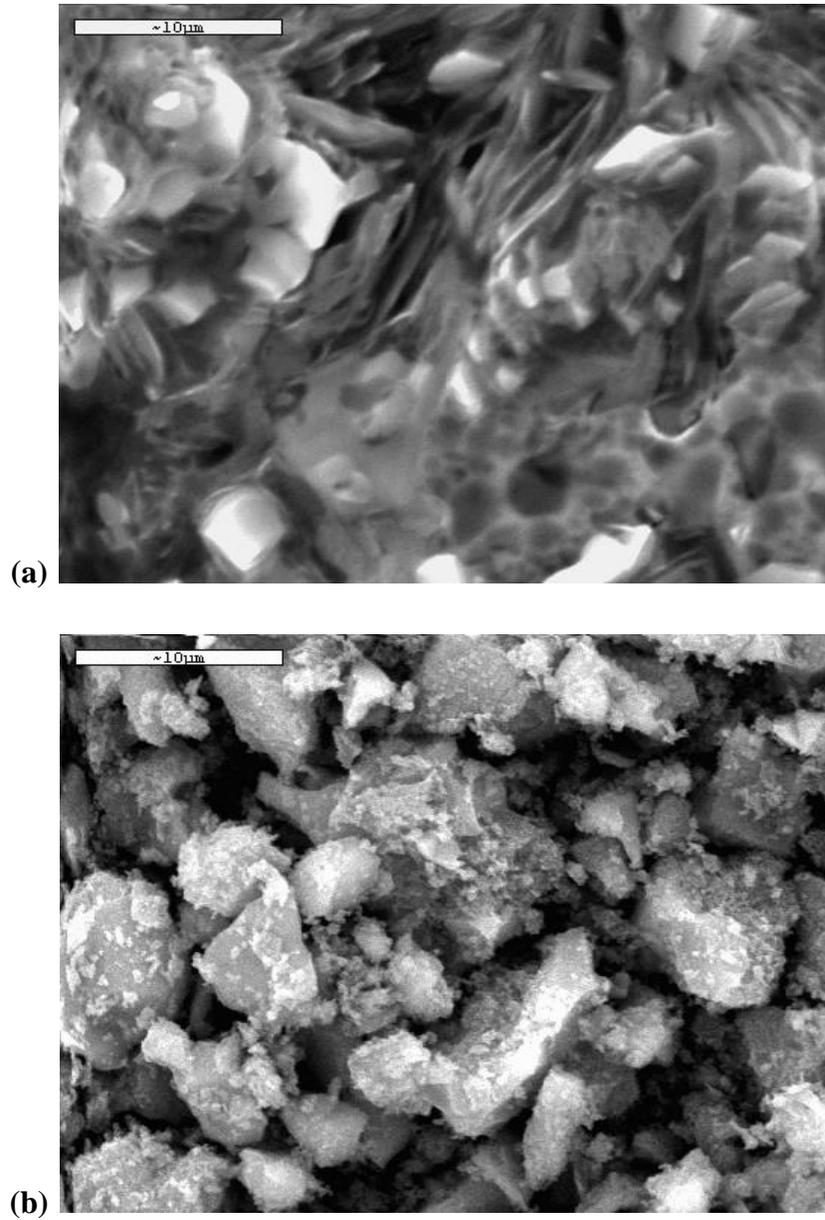


Figura 14. Imágenes de MEB de CaO GLY 1.50 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).

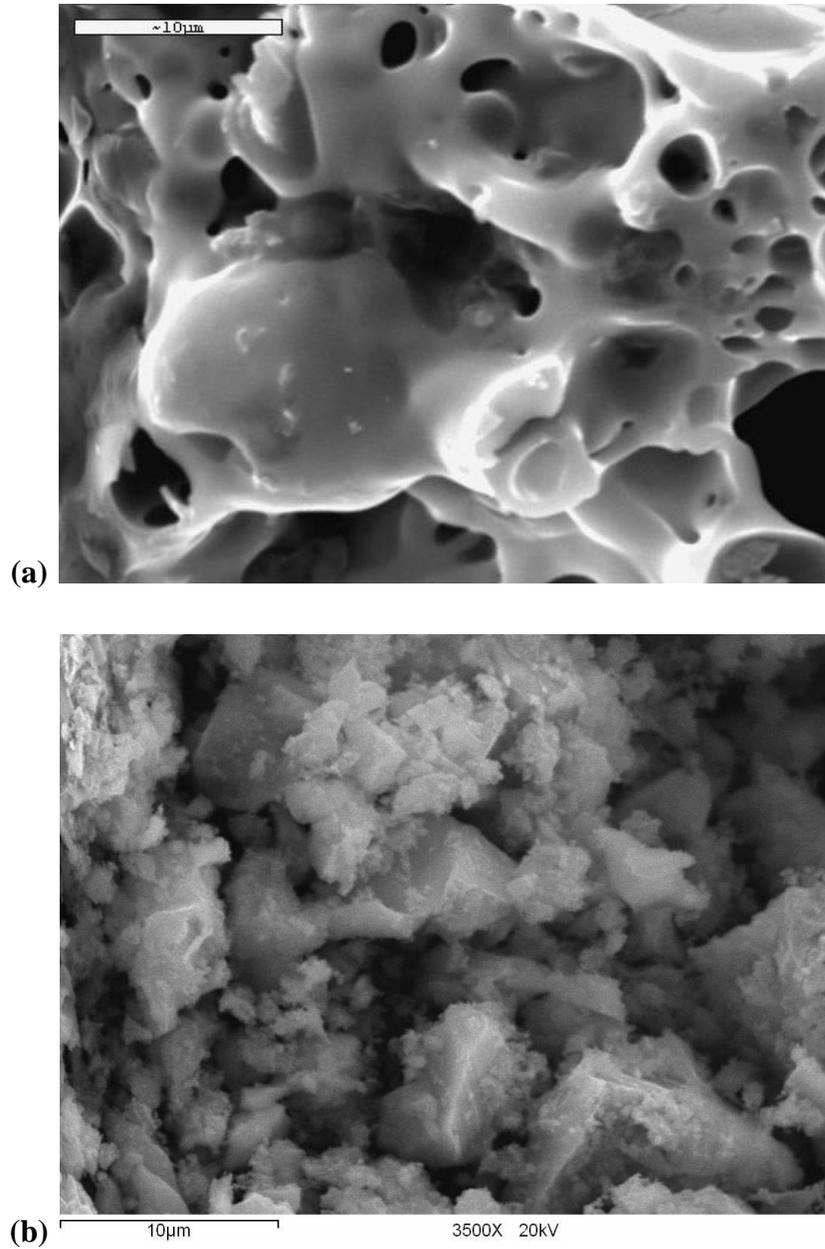


Figura 15. Imágenes de MEB de CaO GLY 2.00 sin tratar térmicamente (a) y tratado térmicamente a 900 °C durante 2 horas en aire (b).

4.4. Caracterización Termoluminiscente

Se llevó a cabo la caracterización termoluminiscente de los materiales tratados térmicamente expuestos a radiación beta, para evaluar su posible aplicación en el área de dosimetría de radiaciones. Las características evaluadas fueron: respuesta a la dosis, reusabilidad, dosis mínima detectable, estabilidad y sensibilidad, así como la comparación con el dosímetro TLD-100 y con CaO comercial.

4.4.1. Respuesta a la dosis

En esta sección se presentan las curvas de brillo termoluminiscentes características de cada uno de los fósforos sintetizados, así como su evolución en función de la dosis de irradiación del material.

La figura 16(a) muestra la curva de brillo de una muestra CaO U 0.75 tratada térmicamente irradiada con partículas beta a diferentes dosis en el intervalo de 0.08 a 2 Gy. Puede observarse que la curva de brillo está compuesta por al menos 4 máximos de TL localizados alrededor de los 90, 190, 216 y 346 °C. Conforme se incrementa la dosis de irradiación aumenta la intensidad de emisión termoluminiscente; puede apreciarse un ligero desplazamiento del máximo de TL localizado alrededor de 190 °C hacia temperaturas menores y la desaparición del máximo a 216 °C. El desplazamiento anterior no necesariamente puede asociarse a una cinética de segundo orden, tomando en cuenta la desaparición del segundo pico (el de 216 °C) por traslape. La figura 16(b) presenta la dependencia de la TL integrada de las curvas de brillo de la figura 16(a) en función de la dosis de irradiación, en la gráfica del recuadro interior de la figura 16(b) puede observarse que la intensidad de TL presenta un comportamiento lineal en el intervalo de 0.25 a 0.83 Gy, con una tendencia a la saturación para dosis mayores.

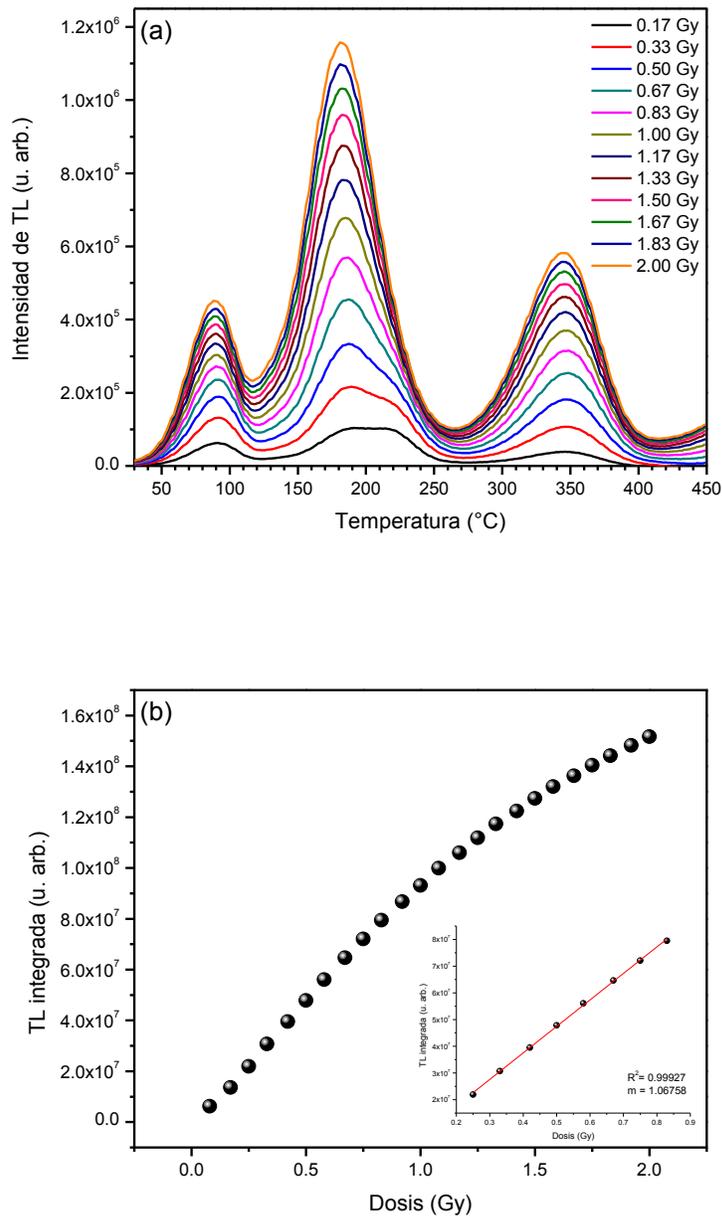


Figura 16. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO U 0.75 tratada térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a). El recuadro interior muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1 Gy.

La figura 17(a) exhibe la curva de brillo de una muestra CaO U 1.00 tratada térmicamente al ser irradiada con partículas beta en el mismo intervalo de dosis de 0.08 a 2 Gy. Puede apreciarse que la curva está compuesta por al menos 4 máximos de TL localizados alrededor de los 82, 188, 214 y 337 °C. Conforme aumenta la dosis de irradiación se incrementa la intensidad de emisión termoluminiscente, acompañado de un ligero corrimiento a temperaturas menores de los máximos de emisión a 82 y 188 °C, así como la desaparición del pico localizado a 214 °C. En la figura 17(b) se muestra la dependencia de la TL integrada respecto a la dosis en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy; en el recuadro interior de la figura 17(b) puede observarse el comportamiento lineal de la intensidad de TL en el rango de dosis de 0.25 a 1.17 Gy. Para dosis mayores la señal total de TL tiende a la saturación.

La figura 18(a) muestra las curvas de brillo de una muestra CaO GLY 1.00 tratada térmicamente al ser expuesta a radiación beta en el intervalo de dosis de 0.08 a 2 Gy. Puede observarse que la curva de brillo está constituida por al menos 4 máximos de emisión de TL localizados alrededor de los 100, 189, 225 y 363 °C. Conforme se incrementa la dosis de irradiación aumenta la intensidad de la emisión termoluminiscente, observándose un ligero desplazamiento del pico a 189 °C hacia temperaturas menores, así como la conversión del máximo localizado a 225 °C en un hombro. La figura 18(b) presenta la dependencia de la TL integrada en función de la dosis de irradiación, en el rango de dosis estudiado. En la gráfica del recuadro interior de la figura 18(b) se puede observar el comportamiento lineal con la dosis en el intervalo de 0.08 a 0.75 Gy.

La figura 19(a) expone la curva de brillo de una muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente obtenida después de ser irradiada con partículas beta a diferentes dosis en el intervalo de 0.08 a 2 Gy. Se puede apreciar que la curva está compuesta por al menos 4 máximos de TL localizados alrededor de los 78, 135, 196 y 339 °C. La intensidad de TL aumenta conforme se incrementa la dosis de irradiación sin que se aprecie desplazamiento de los máximos de TL. El hombro localizado a 135 °C se define como pico al aumentar la dosis. En la figura 19(b) se muestra el comportamiento de la TL integrada en función de la dosis de irradiación, observándose un comportamiento lineal en el intervalo de 0.25 a 1.17 Gy, con una tendencia a la saturación para dosis mayores.

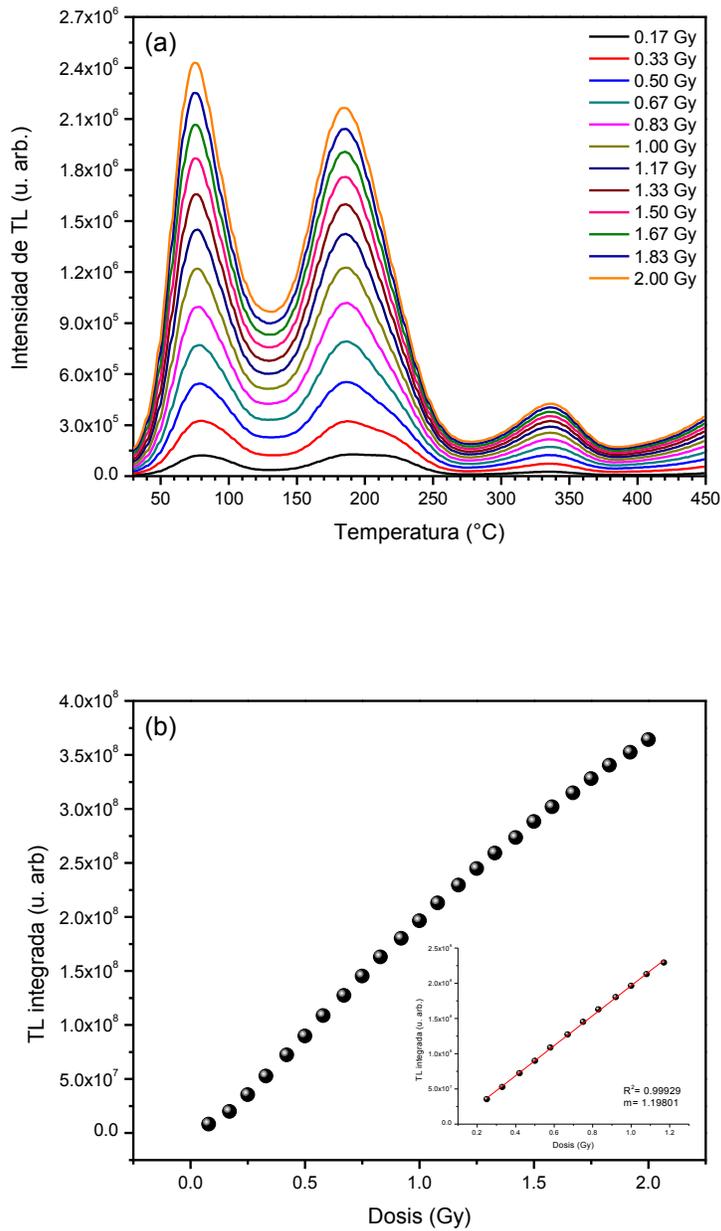


Figura 17. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO U 1.00 tratada térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); el recuadro interior muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1.5 Gy.

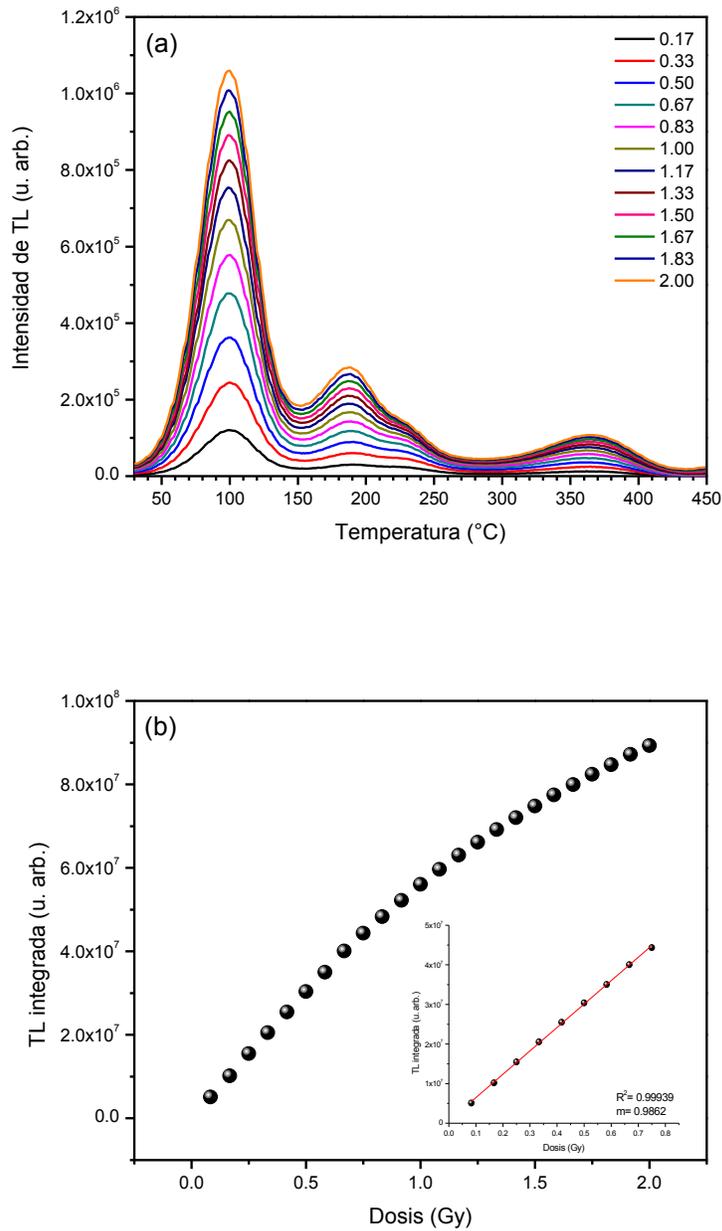


Figura 18. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 1.00, expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis inferiores a 1 Gy.

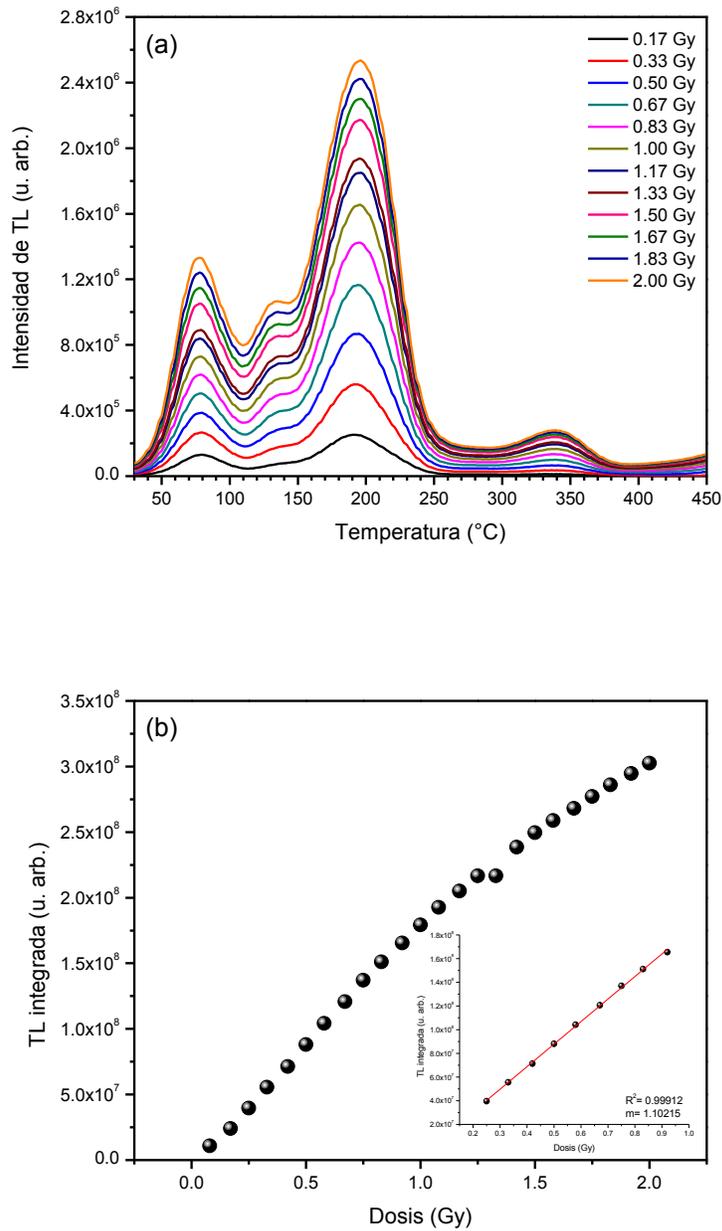


Figura 19. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 1.50 tartada térmicamente, expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1 Gy.

La figura 20(a) muestra las curvas de brillo de una muestra CaO GLY 2.00 tratada térmicamente expuesta a diferentes dosis de irradiación con partículas beta en el intervalo de dosis de 0.08 a 2 Gy. Puede observarse una curva de brillo más compleja que en los casos anteriores, formada por al menos 3 picos de emisión de TL localizados alrededor de los 82, 188 y 339 °C, además de 2 hombros localizados alrededor de los 127 y 219 °C. Se observa un incremento en la intensidad de TL conforme aumenta la dosis de irradiación, sin observarse desplazamiento de los máximos de emisión. En la figura 20(b) se presenta el comportamiento de TL integrada como función de la dosis de irradiación. Se puede apreciar un comportamiento lineal de TL integrada en el intervalo de dosis de 0.25 a 1.25 Gy.

La figura 21(a) presenta las curvas de brillo de una muestra comercial de CaO tratada térmicamente. Estos termogramas muestran gran similitud con los de las muestras sintetizadas utilizando urea como combustible, y están constituidos por al menos 4 máximos localizados alrededor de 96, 187, 302 y 345 °C sin desplazamiento aparente de los mismos al aumentar la dosis. Puede apreciarse que la intensidad de TL aumenta conforme se incrementa la dosis de irradiación, así como la desaparición del máximo localizado a 302 °C. En la figura 21(b) se puede observar el comportamiento de la señal de TL en función de la dosis de irradiación. En comparación con las muestras sintetizadas, el comportamiento lineal de la TL comienza a partir de una dosis mayor de 0.75 Gy y termina en una dosis de 1.5 Gy, a partir de la cual la muestra comienza a dar indicios de saturación.

De acuerdo a los resultados de evolución de las curvas de brillo de TL, así como de respuesta a la dosis, se observó que la proporción nitrato de calcio:combustible, el tipo de combustible y por ende, el tipo de reacción ocurrida influyen sobre la forma y proporción relativa de los máximos de la curva de brillo y el rango de dosis en el que la respuesta es lineal. Todas las muestras, incluyendo la de CaO comercial, presentan máximos localizados alrededor de las mismas temperaturas, además de contar con el máximo principal localizado en el intervalo de temperaturas adecuadas para dosimetría. La similitud en la localización de los máximos de emisión puede deberse a que el método de síntesis utilizado genera defectos intrínsecos similares en todas las muestras; sin embargo, la sensibilidad a la radiación ionizante varía considerablemente entre ellas.

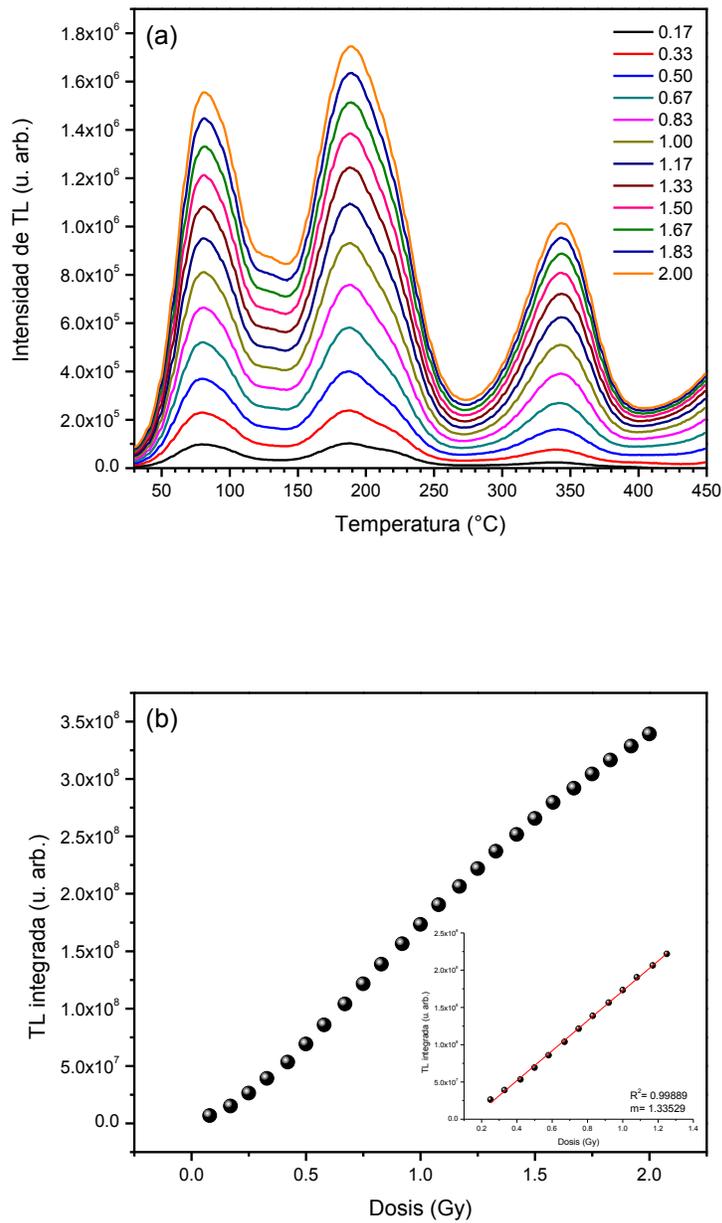


Figura 20. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 2.00 tratada térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1.4 Gy.

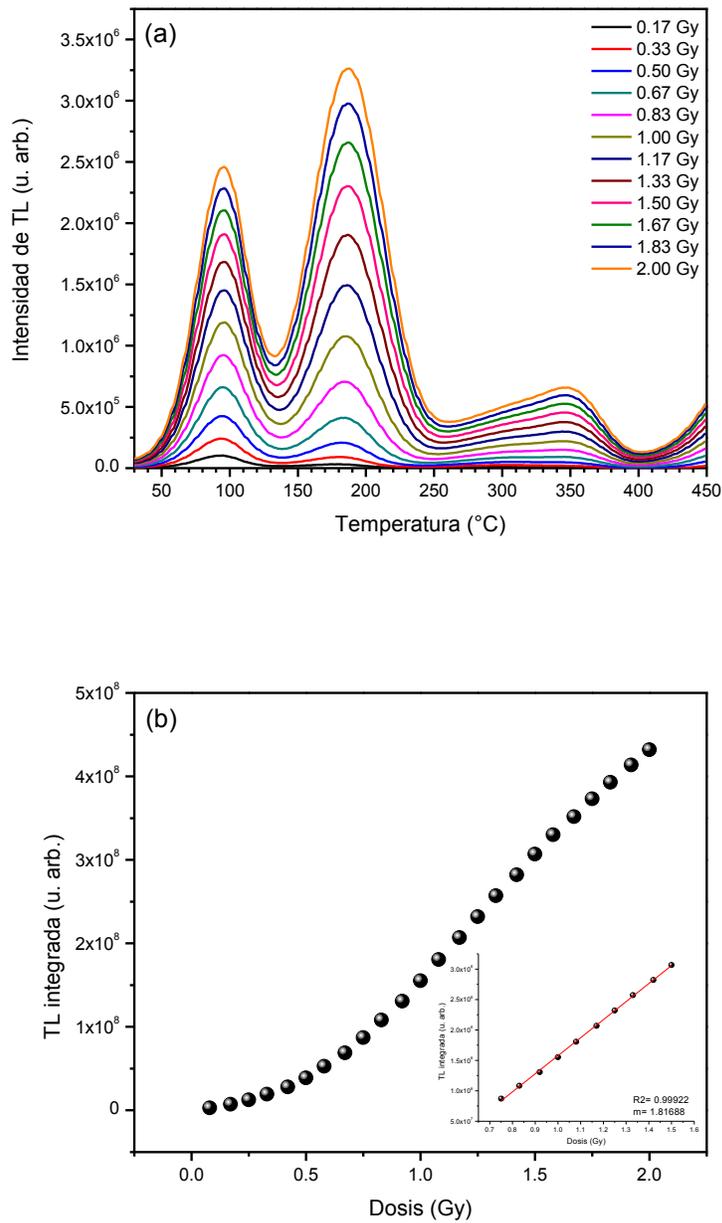


Figura 21. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO comercial tratado térmicamente, al ser expuesta a radiación beta en el rango de dosis de 0.08 a 2 Gy. (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis obtenida integrando las curvas de brillo de (a); en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis menores a 1.6 Gy.

En la tabla 4 se resumen las principales características de las curvas de brillo de las muestras sintetizadas.

Tabla 4. Principales características de las curvas de brillo obtenidas

Muestra	No. de máximos	Posición de los máximos		Observaciones
U 0.75	4	Pico 1	90 °C	Desplazamiento a T menores del pico 2 con el incremento de la dosis
		Pico 2	190 °C	
		Pico 3	216 °C	
		Pico 4	346 °C	
U 1.00	4	Pico 1	82 °C	Desplazamiento a T menores de los picos 1 y 2 con el incremento de la dosis
		Pico 2	188 °C	
		Pico 3	214 °C	
		Pico 4	337 °C	
GLY 1.00	4	Pico 1	100 °C	Desplazamiento a T menores del pico 2 y conversión del pico 3 en hombro con el incremento de la dosis
		Pico 2	189 °C	
		Pico 3	225 °C	
		Pico 4	363 °C	
GLY 1.50	4	Pico 1	78 °C	El pico 2 se define mejor con el incremento de la dosis
		Pico 2	135 °C	
		Pico 3	196 °C	
		Pico 4	339 °C	
GLY 2.00	3	Pico 1	82 °C	Dos hombros localizados alrededor de los 127 y 219 °C
		Pico 2	188 °C	
		Pico 3	339 °C	
CaO comercial	4	Pico 1	96 °C	Desaparición del pico 3 con el incremento de la dosis
		Pico 2	187 °C	
		Pico 3	302 °C	
		Pico 4	345 °C	

4.4.2. Reusabilidad

Para el estudio de reusabilidad en las muestras de CaO sintetizadas, fueron realizados 20 ciclos de irradiación-lectura de TL, utilizando una dosis constante de 0.25 Gy de radiación beta, correspondiente a la dosis más baja del intervalo lineal de respuesta. Los resultados se compararon con los obtenidos para una muestra comercial de CaO sometida al mismo número de ciclos de irradiación-lectura. La figura 22 presenta los resultados obtenidos para las muestras sintetizadas utilizando urea como combustible. La muestra CaO U 1.00 tratada térmicamente experimenta un aumento en la TL integrada del 52 % entre el primer y último ciclo de irradiación-lectura de TL. El mayor porcentaje de sensibilización de la muestra ocurre en los primeros 7 ciclos, alcanzando una etapa posterior de estabilización, con variaciones inferiores al 1%, en los ciclos posteriores. La muestra CaO U 0.75 tratada térmicamente exhibe un comportamiento similar a la muestra anterior, sólo que el porcentaje de sensibilización es del 57 % y la estabilización ocurre después de 8 ciclos de irradiación-lectura.

En la figura 23 se exhiben los resultados de reusabilidad para las muestras CaO GLY 1.50 y CaO GLY 2.00 tratadas térmicamente, ambas muestran comportamientos similares a las muestras de urea, con un incremento en la sensibilidad en los primeros 6 ciclos de irradiación-lectura de TL, alcanzando una fase de estabilidad en los ciclos posteriores. La muestra CaO GLY 1.50 presenta un incremento del 30 % entre la primera y la última lectura, en cambio la muestra CaO GLY 2.00 sufre un aumento de sensibilidad del 21 % entre el primer y el último ciclo de irradiación-lectura de TL.

Los resultados de reusabilidad fueron comparados con los obtenidos de una muestra de CaO comercial tratada térmicamente. La figura 24 presenta la TL integrada en función del número de ciclos de irradiación-lectura para esta muestra. Como puede apreciarse, el CaO comercial sufre una marcada sensibilización, con un incremento en la señal total de TL del 422 %, sin alcanzar una fase de estabilización como la observada en las muestras sintéticas.

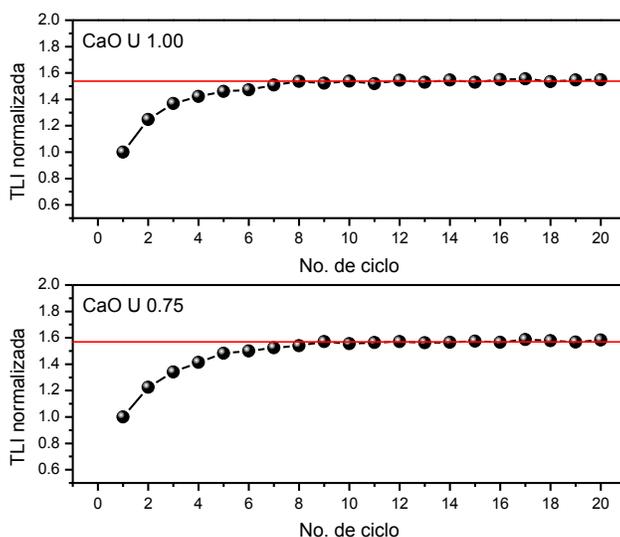


Figura 22. TL integrada medida en veinte ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de muestras CaO U 1.00 y CaO U 0.75 tratadas térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire.

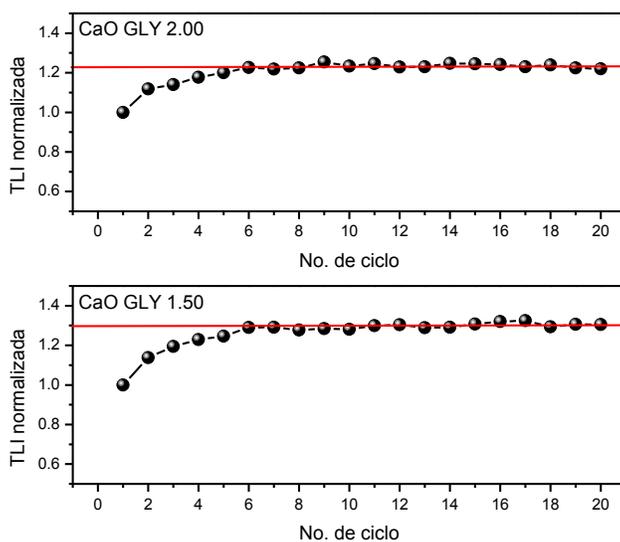


Figura 23. TL integrada medida en veinte ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de las muestras CaO GLY 1.50 y CaO GLY 2.00 tratadas térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire.

Esta comparación muestra de manera contundente la mejora en la estabilidad de las muestras sintetizadas, las cuales, a pesar de mostrar una sensibilización considerable, son mucho más estables que el CaO disponible comercialmente, al ser expuestos a varios ciclos de irradiación-lectura de TL.

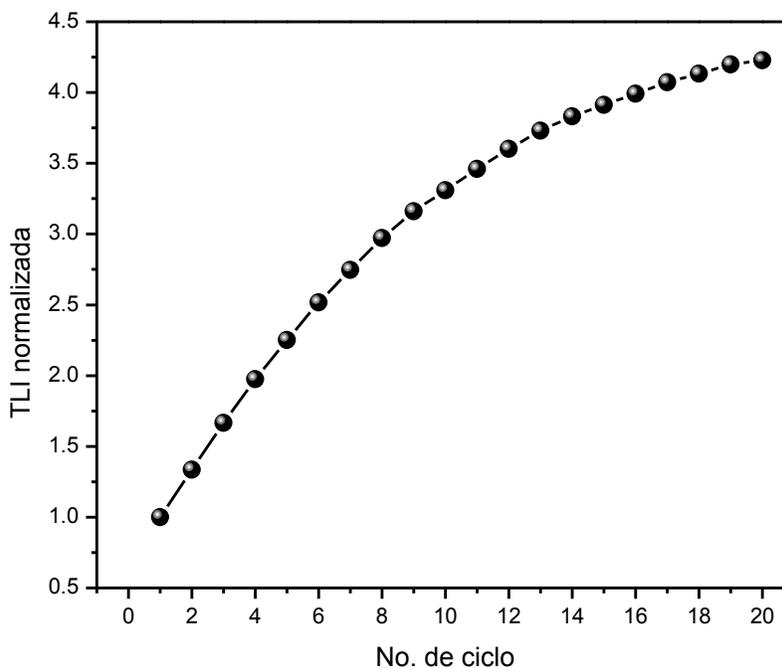


Figura 24. TL integrada medida en veinte ciclos sucesivos irradiación-lectura de TL, de una muestra de CaO comercial tratada térmicamente a 900 °C durante 2 h en aire.

4.4.3. Dosis mínima detectable

La dosis mínima detectable de los fósforos sintetizados fue estimada utilizando las mediciones obtenidas en la fase estable observada en las pruebas de reusabilidad, considerando 13 lecturas para las muestras tratadas térmicamente de CaO U 0.75 y CaO U 1.00 y 15 mediciones para las muestras tratadas térmicamente de CaO GLY 1.50 y CaO GLY 2.00. Todas las mediciones se realizaron exponiendo la muestra a una dosis constante de 0.25

Gy de radiación beta. Debido a la inestabilidad observada en la muestra de CaO comercial, no se llevó a cabo la estimación de su dosis mínima detectable.

La dosis mínima detectable (D_{MD}) se define como tres veces la desviación estándar de las lecturas de TL previas a la irradiación, σ_{Fondo} , dada en unidades de dosis absorbida (Gy). Para obtener el valor de D_{MD} , las lecturas obtenidas fueron convertidas a dosis absorbida. Para llevar a cabo dicha conversión, se calculó el factor de calibración del lector de TL, Φ_C , el cual está dado por el cociente de la dosis de Calibración D_C dividida por el valor promedio de las lecturas netas de TL (\bar{M}):

$$\Phi_C = \frac{D_C}{\bar{M}} = \frac{D_C}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - M_{0i})}, \quad (17)$$

donde D_C es la dosis de calibración, N es el número de dosímetros termoluminiscentes (TLD), M_i es la lectura del i -ésimo TLD y M_{0i} es la lectura del i -ésimo TLD antes de ser irradiado.⁵⁰

En la tabla 5 se muestran las lecturas obtenidas para la muestra CaO U 0.75 tratada térmicamente. En la columna dos se presenta la lectura de fondo previa a la irradiación de la muestra, mientras que en la columna tres se muestra las lecturas obtenidas después de que la muestra fue irradiada y la columna cuatro nos da la información de las lecturas netas obtenidas de la muestra irradiada.

El valor promedio de las lecturas es $\bar{M} = 2.87 \times 10^7$, con una desviación estándar de $\sigma = 2.21 \times 10^5$. Utilizando la ecuación (17) obtenemos el factor de calibración $\Phi_C = 8.71 \times 10^{-9}$ Gy/unidad del lector de TL, con un error de:

$$\frac{\Delta\Phi_C}{\Phi_C} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{\bar{M}} = 7.71 \times 10^{-3}$$

y, $\Delta\Phi_C = (8.71 \times 10^{-9})(7.71 \times 10^{-3}) = 6.71 \times 10^{-11}$ Gy/unidad del lector de TL. Finalmente tenemos que:

$$\Phi_C = 8.71 \times 10^{-9} \pm 6.71 \times 10^{-11} \text{ Gy/unidad del lector de TL}$$

$$D_{MD} = 3(5.29 \times 10^4)(8.71 \times 10^{-9}) = 1.38 \times 10^{-3} \text{ Gy}$$

Tabla 5. Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO U 0.75.

No. de medición	M_0	M_i	$M_i - M_0$
1	1476890.5	29673666.0	28196775.5
2	1463033.5	30223186.5	28760153.0
3	1448036.5	29939136.0	28491099.5
4	1438388.5	30078475.5	28640087.0
5	1415238.0	30184862.5	28769624.5
6	1396889.5	29989918.5	28593029.0
7	1381522.0	30044038.5	28662516.5
8	1363021.0	30181203.0	28818182.0
9	1352844.5	30035739.5	28682895.0
10	1347134.5	30407594.5	29060460.0
11	1338399.5	30228993.5	28890594.0
12	1335509.5	30033509.5	28698000.0
13	1321578.5	30317753.5	28996175.0
\bar{M}	1.39×10^6		2.87×10^7
σ	5.29×10^4		2.21×10^5

La tabla 6 muestra las lecturas obtenidas para la muestra CaO U 1.00 tratada térmicamente. El valor promedio de las lecturas es $\bar{M} = 4.41 \times 10^7$, con una desviación estándar de $\sigma = 3.26 \times 10^5$. El factor de calibración calculado es de $\Phi_C = 5.66 \times 10^{-9}$ Gy/unidad del lector de TL, con un error de:

$$\frac{\Delta\Phi_C}{\Phi_C} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{\bar{M}} = 7.39 \times 10^{-3}$$

y, $\Delta\Phi_C = (5.66 \times 10^{-9})(7.39 \times 10^{-3}) = 4.18 \times 10^{-11}$ Gy/unidad del lector de TL. Finalmente tenemos que:

$$\Phi_C = 5.66 \times 10^{-9} \pm 4.18 \times 10^{-11} \text{ Gy/unidad del lector de TL}$$

$$D_{MD} = 3(1.52 \times 10^5)(5.66 \times 10^{-9}) = 2.59 \times 10^{-3} \text{ Gy}$$

Tabla 6. Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO U 1.00.

No. de medición	M_0	M_i	$M_i - M_0$
1	2850184.0	46927456.5	44077272.5
2	2751039.0	46423442.5	43672403.5
3	2667954.0	46798906.5	44130952.5
4	2635685.5	46213737.0	43578051.5
5	2559890.0	46887273.0	44327383.0
6	2542540.0	46418535.5	43875995.5
7	2492132.0	46847950.0	44355818.0
8	2476364.0	46364934.0	43888570.0
9	2458057.5	46932460.0	44474402.5
10	2386895.0	47011686.5	44624791.5
11	2399376.5	46417280.0	44017903.5
12	2376937.5	46775160.0	44398222.5
13	2365188.5	46812587.0	44447398.5
\bar{M}	2.53×10^6		4.41×10^7
σ	1.52×10^5		3.26×10^5

En la tabla 7 se presentan las mediciones obtenidas para la muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente. El valor promedio de las lecturas es $\bar{M} = 4.51 \times 10^7$, con una desviación estándar de $\sigma = 4.76 \times 10^5$. El factor de calibración calculado es de $\Phi_C = 5.55 \times 10^{-9}$ Gy/unidad del lector de TL, con un error de:

$$\frac{\Delta\Phi_C}{\Phi_C} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{\bar{M}} = 1.06 \times 10^{-2}$$

y, $\Delta\Phi_C = (5.55 \times 10^{-9})(1.06 \times 10^{-2}) = 5.86 \times 10^{-11}$ Gy/unidad del lector de TL. Finalmente tenemos que:

$$\Phi_C = 5.55 \times 10^{-9} \pm 5.86 \times 10^{-11} \text{ Gy/unidad del lector de TL}$$

$$D_{MD} = 3(1.10 \times 10^6)(5.55 \times 10^{-9}) = 1.83 \times 10^{-2} \text{ Gy}$$

Tabla 7. Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO GLY 1.50.

No. de medición	M_0	M_i	$M_i - M_0$
1	7903634.0	52710515.0	44806881.0
2	7346804.5	52213141.0	44866336.5
3	6910815.0	51271105.0	44360290.0
4	6521579.5	51132486.5	44610907.0
5	6209712.5	50705621.5	44495909.0
6	5912871.0	51033090.5	45120219.5
7	5673326.5	50974744.5	45301418.0
8	5459287.5	50227191.0	44767903.5
9	5249120.5	50094933.0	44845812.5
10	5051885.0	50474480.0	45422595.0
11	4888054.5	50748412.5	45860358.0
12	4740763.0	50745252.5	46004489.5
13	4587614.0	49518379.5	44930765.5
14	4461047.5	49843542.5	45382495.0
15	4317459.5	49668138.0	45350678.5
\bar{M}	5.68×10^6		4.51×10^7
σ	1.10×10^6		4.76×10^5

En la tabla 8 se presentan las mediciones obtenidas para la muestra CaO GLY 2.00 tratada térmicamente. El valor promedio de las lecturas es $\bar{M} = 2.89 \times 10^7$, con una desviación estándar de $\sigma = 2.61 \times 10^5$. El factor de calibración calculado es de $\Phi_C = 8.65 \times 10^{-9}$ Gy/unidad del lector de TL, con un error de:

$$\frac{\Delta\Phi_C}{\Phi_C} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta\bar{M}}{\bar{M}} = 9.03 \times 10^{-3}$$

y, $\Delta\Phi_C = (8.65 \times 10^{-9})(9.03 \times 10^{-3}) = 7.81 \times 10^{-11}$ Gy/unidad del lector de TL. Finalmente tenemos que:

$$\Phi_C = 8.65 \times 10^{-9} \pm 7.81 \times 10^{-11} \text{ Gy/unidad del lector de TL}$$

$$D_{MD} = 3(1.28 \times 10^5)(8.65 \times 10^{-9}) = 3.32 \times 10^{-3} \text{ Gy}$$

Tabla 8. Datos obtenidos de las mediciones para el cálculo de la D_{MD} de CaO GLY 2.00.

No. de medición	M_0	M_i	$M_i - M_0$
1	1927991.0	30650258.5	28722267.5
2	1832587.0	30364541.0	28531954.0
3	1778935.5	30466425.5	28687490.0
4	1732261.5	31116739.5	29384478.0
5	1700271.5	30599860.0	28899588.5
6	1669915.0	30870761.0	29200846.0
7	1603539.0	30374696.5	28771157.5
8	1583407.0	30384990.5	28801583.5
9	1578808.0	30796149.0	29217341.0
10	1564049.5	30725872.0	29161822.5
11	1566112.0	30648907.5	29082795.5
12	1540265.5	30343933.0	28803667.5
13	1522350.0	30547344.0	29024994.0
14	1517219.0	30182977.0	28665758.0
15	1503086.5	30074313.5	28571227.0
\bar{M}	1.64×10^6		2.89×10^7
σ	1.28×10^5		2.61×10^5

Los resultados anteriores indican que los fósforos de óxido de calcio sintetizados presentan dosis mínimas detectables dentro de los intervalos considerados adecuados para su aplicación en las áreas de dosimetría personal y clínica.

4.4.4. Estabilidad

Una de las características requeridas de un material dosimétrico es que sea capaz de mantener la información de la dosis a la que ha sido expuesto; es decir, que la energía almacenada en el material no se desvanezca completamente en el tiempo que transcurre entre irradiación y la medición de TL correspondiente. Para evaluar la capacidad de almacenar la energía de radiación absorbida por los fósforos de CaO, se llevó a cabo el estudio del desvanecimiento de la TL como función del tiempo transcurrido entre la irradiación y su correspondiente lectura de TL. Las muestras irradiadas a una dosis constante de 0.25 Gy fueron mantenidas en la oscuridad y a temperatura ambiente (~ 25 °C) por periodos de tiempo desde 5 minutos hasta 32 horas.

La figura 25(a) muestra el comportamiento de la curva de brillo de una muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente, a medida que se incrementa el intervalo de tiempo entre irradiación y la correspondiente lectura de TL. Puede observarse el desvanecimiento del máximo localizado a menor temperatura en un periodo de 15 minutos post-irradiación y el borrado parcial del hombro localizado alrededor de los 140 °C, así como un aumento de intensidad en los máximos localizados a temperaturas mayores que 300 °C, en un periodo de 32 horas de almacenamiento. La figura 25(b) presenta la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura. Puede apreciarse un aumento de la señal en las primeras 5 lecturas, este incremento puede deberse a la sensibilización que sufre el material durante mediciones sucesivas (Figura 23); además de la contribución del área localizada por arriba de los 300 °C, la cual puede ser causada por procesos de transferencia de carga desde trampas más profundas. A periodos de tiempo mayores a 16 horas, la señal de TL comienza a desvanecerse lentamente.

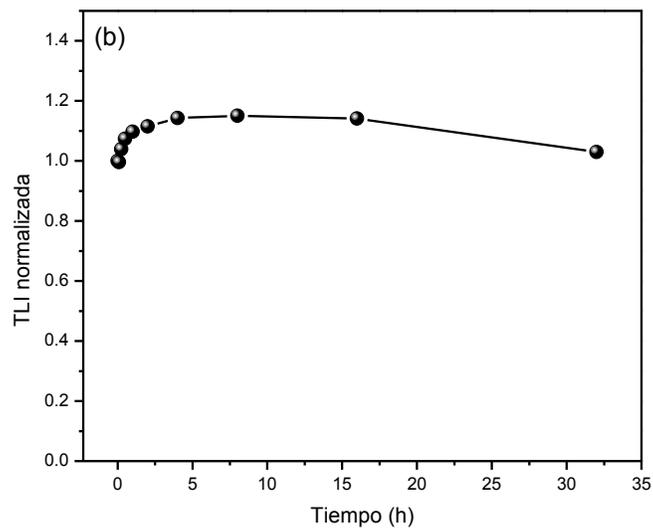
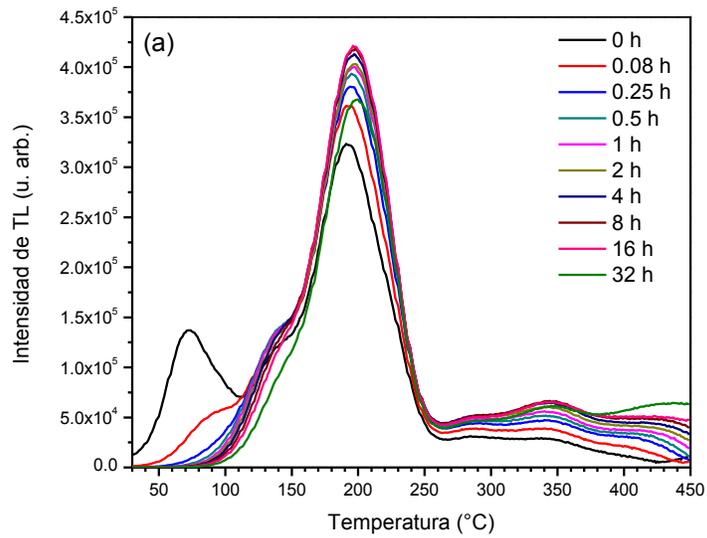


Figura 25. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 1.50 tratada térmicamente, al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL y, (b) desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo de almacenamiento de la muestra a temperatura ambiente.

La figura 26(a) exhibe la evolución de la curva de brillo de la muestra CaO GLY 2.00 tratada térmicamente, al incrementar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL. El máximo localizado a menor temperatura se desvanece por completo 30 minutos después de la irradiación de la muestra, disminuyendo de manera considerable el área bajo la curva y definiéndose un hombro localizado entre los 2 primeros máximos de la curva de brillo, el cual se desvanece por completo transcurridas 32 horas entre irradiación y lectura. La desaparición del primer máximo de emisión es compensada por el efecto de la sensibilización de los picos de emisión termoluminiscente. La figura 26(b) presenta el comportamiento de la TL integrada en función del tiempo transcurrido entre irradiación y lectura de TL; puede observarse que el comportamiento es similar al de la muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente, con un rápido incremento en la señal de TL durante las primeras lecturas, el cual se debe, posiblemente, a la sensibilización observada en la muestra después de varios ciclos de irradiación-lectura de TL. Para intervalos de tiempo mayores a 16 horas, comienza a observarse un decaimiento de la señal termoluminiscente.

4.4.5. Sensibilidad

Para determinar la sensibilidad relativa de los materiales sintetizados, se comparó la sensibilidad de cada una de las muestras con el dosímetro comercial TLD-100, el cual fue tratado térmicamente a 400 °C durante una hora, seguido de un tratamiento térmico a 100 °C durante 2 horas³². La sensibilidad de un dosímetro termoluminiscente puede ser expresada, en general, como la respuesta de TL, en unidades del lector, por unidad de dosis y unidad de masa de la muestra y puede calcularse con la siguiente expresión³³:

$$S = \frac{TL}{D \cdot m}$$

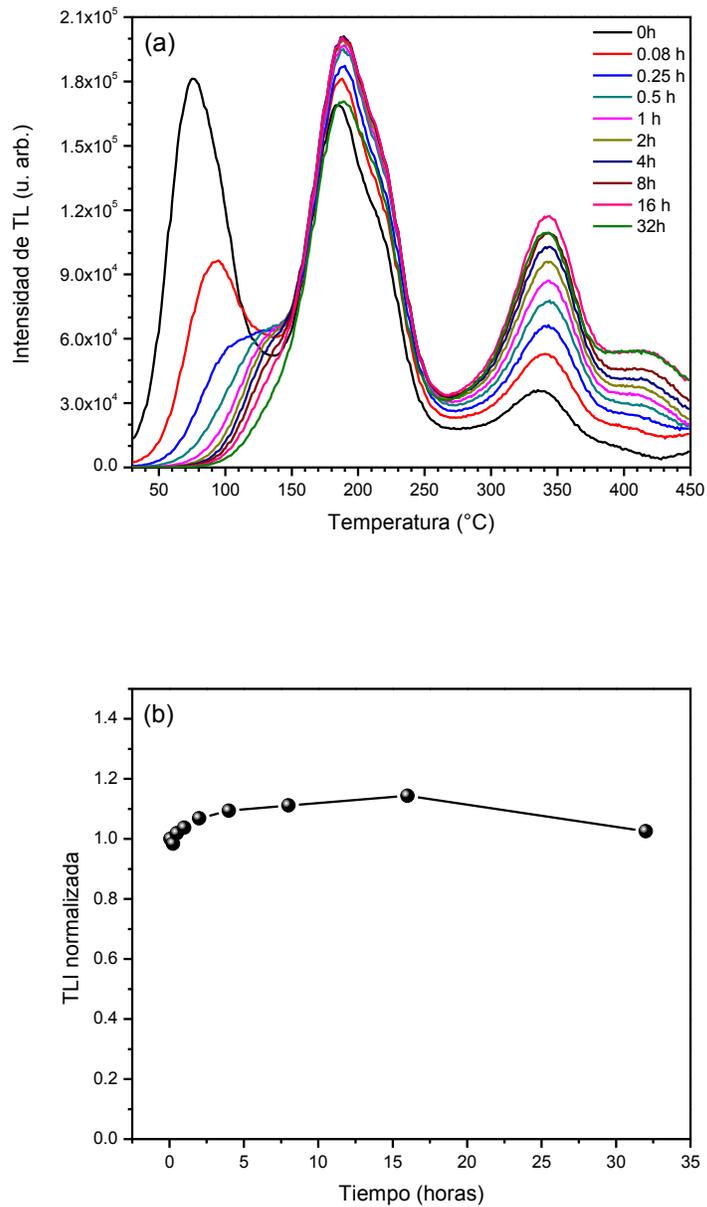


Figura 26. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente de una muestra de CaO GLY 2.00 tratada térmicamente al aumentar el intervalo de tiempo entre irradiación y lectura de TL y, (b) desvanecimiento de la TL integrada en función del tiempo de almacenamiento de la muestra a temperatura ambiente.

Donde:

S = sensibilidad de la muestra (u. arb./Gy·g)

TL = Señal de TL máxima de la muestra (u. arb.)

D = Dosis de irradiación (Gy)

m = masa de la muestra (g)

En la figura 27 se muestra una comparación de las curvas de brillo de las muestras sintetizadas, comparadas con la del dosímetro comercial TLD-100 y del CaO comercial, obtenidas después de ser expuestas a una dosis de 0.50 Gy de radiación beta. Las intensidades de los máximos de estas curvas fueron utilizadas para calcular la sensibilidad relativa. En este caso utilizamos el TLD-100 como referencia. Dado que la dosis utilizada para calcular las sensibilidades relativas está cerca a la dosis en donde hay indicios de saturación, es posible que se obtengan valores mayores a dosis menores, por ejemplo con valores de unos cuantos mGy.

Los resultados obtenidos a partir de las mediciones de TL realizadas a las muestras de CaO obtenidas por SCS y tratadas térmicamente, a una dosis fija de 0.50 Gy se resumen en la Tabla 9. Todas las muestras sintetizadas presentan una sensibilidad comparable a la del dosímetro comercial TLD-100, destacando la muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente con una sensibilidad 16% mayor (ver figura 28).

Debido a las características que presentan los fósforos de óxido de calcio sintetizados tales como: picos termoluminiscentes en el rango considerado adecuado para dosimetría, buena estabilidad y reusabilidad, así como dosis mínimas detectables del orden de mGy, se propone utilizar estos materiales como dosímetros de radiación ionizante para su posible aplicación en las áreas de dosimetría personal y clínica.

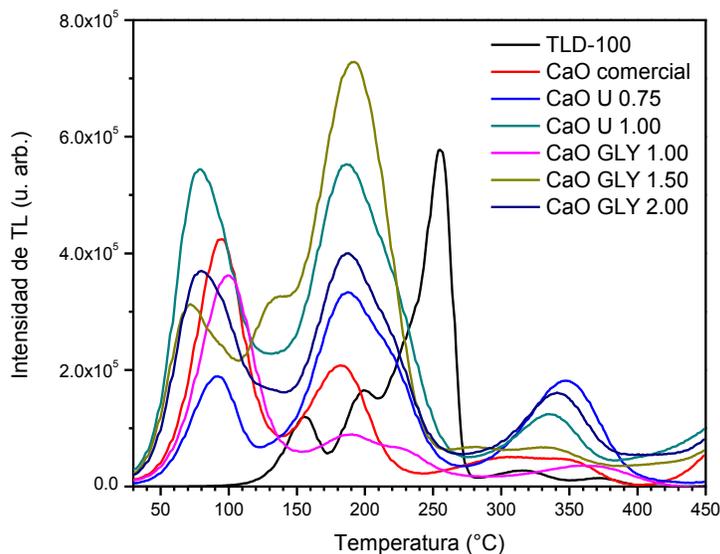


Figura 27. Comparación de las curvas de brillo de las muestras sintetizadas con las del dosímetro comercial TLD-100 y el CaO comercial tratados térmicamente, obtenidas después de 0.50 Gy de irradiación con partículas beta.

Tabla 9. Sensibilidad relativa de las muestras sintetizadas tratadas térmicamente respecto al dosímetro comercial TLD-100 y el CaO comercial tratados térmicamente.

Muestra	TL	Dosis	Masa	Sensibilidad	Sensibilidad relativa al TLD-100
TLD-100	577533	0.50	0.02317	4.985×10^7	1
CaO comercial	423872	0.50	0.02511	3.376×10^7	0.68
CaO U 0.75	333242	0.50	0.02498	2.668×10^7	0.53
CaO U 1.00	552976	0.50	0.02501	4.422×10^7	0.89
CaO GLY 1.00	362085	0.50	0.02492	2.906×10^7	0.58
CaO GLY 1.50	728258	0.50	0.02512	5.798×10^7	1.16
CaO GLY 2.00	400447	0.50	0.02504	3.198×10^7	0.64

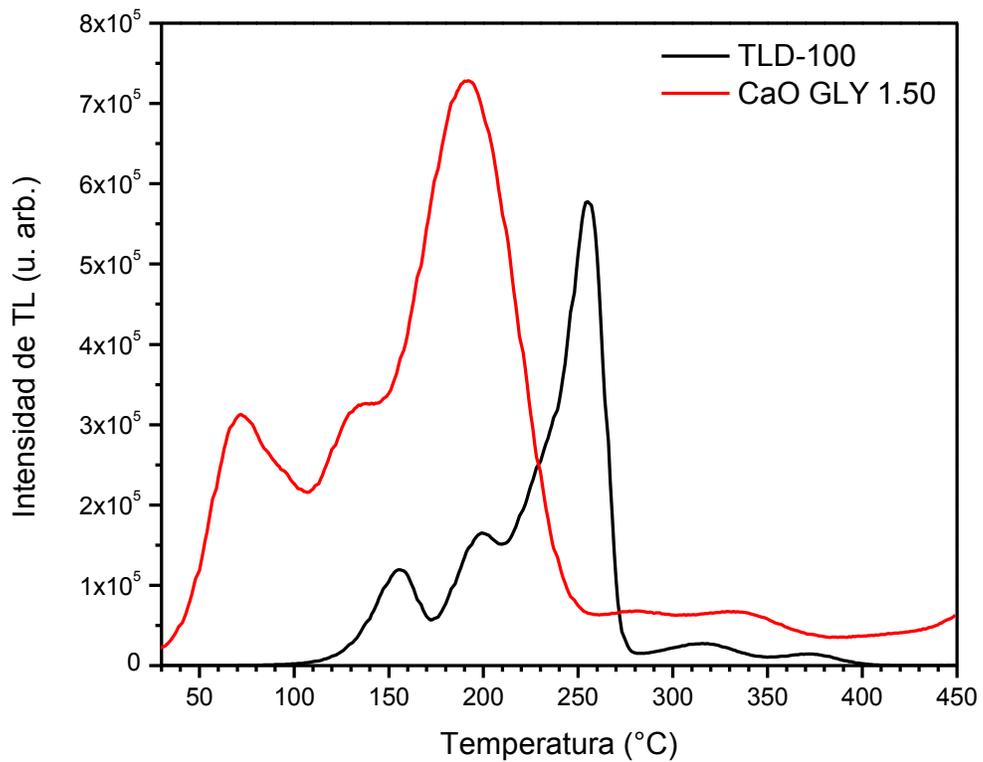


Figura 28. Comparación de las curvas de brillo de la muestra CaO GLY 1.50 tratada térmicamente con las del dosímetro comercial TLD-100 y el CaO comercial tratados térmicamente, obtenidas después de 0.50 Gy de irradiación con partículas beta.

5. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar fósforos termoluminiscentes de CaO puro mediante el método de solución en combustión y tratamiento térmico posterior a 900 °C durante 2 horas en aire, de acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización estructural por difracción de rayos X.

Fue posible determinar el cambio en la morfología y el tamaño de partícula de las muestras de CaO sintetizadas, al variar el combustible utilizado y las proporciones molares de nitrato metálico:combustible, según los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido.

Este trabajo reporta por primera vez la caracterización termoluminiscente de CaO sintetizado por el método de solución en combustión, y se propone para su uso potencial en el área de dosimetría de radiaciones.

El combustible utilizado en la reacción, así como la proporción molar nitrato metálico:combustible utilizada, tiene un efecto directo sobre las propiedades termoluminiscentes de los materiales sintetizados, tales como la forma de la curva de brillo, la sensibilidad y la estabilidad de la señal de TL.

El mejor combustible para la síntesis de CaO es la glicina y la mezcla no estequiométrica de nitrato de calcio y glicina con un coeficiente elemental ($\Phi_e = 1.50$), presentó las mejores propiedades termoluminiscentes.

En todos los casos, las curvas de brillo termoluminiscentes características exhiben emisión en un amplio rango de temperaturas, con máximos de emisión en el intervalo de temperaturas considerado adecuado para dosimetría termoluminiscente (180-250 °C). Todas las especies poseen un comportamiento lineal a dosis menores que 2 Gy, por lo que los materiales sintetizados tienen uso potencial en dosimetría personal y ambiental.

La sensibilidad de la respuesta termoluminiscente de los fósforos de CaO sintetizados es comparable a la del dosímetro comercial TLD-100; e incluso, la muestra CaO GLY 1.50 presenta una sensibilidad 16 % mayor. Los fósforos obtenidos por SCS en este trabajo tienen mayor estabilidad en ciclos sucesivos de irradiación-lectura de TL que el CaO comercial tratado térmicamente, además todas las muestras sintetizadas presentan dosis mínimas detectables con valores del orden de mGy.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Para investigaciones futuras, se propone la síntesis de CaO utilizando otros combustibles y a diferentes proporciones estequiométricas, con el fin de optimizar las propiedades termoluminiscentes de este material, además de mejorar su estabilidad.

También estudiar el efecto de la incorporación de diferentes tipos de dopantes sobre las propiedades termoluminiscentes del CaO.

Caracterizar los precursores y la mezcla de reacción por medio de un análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TG-DTA) para determinar el posible mecanismo de reacción, así como algunos parámetros termodinámicos de ésta.

Llevar a cabo la deconvolución experimental y computacional de las curvas de brillo con el fin de determinar los parámetros cinéticos de los estados de atrapamiento involucrados en la emisión termoluminiscente.

Dado que los intervalos de respuesta lineal de las muestras sintetizadas están debajo de 2.0 Gy, se recomienda profundizar en su caracterización llevando a cabo un estudio de sus propiedades termoluminiscentes irradiando a dosis menores a las utilizadas en el desarrollo de esta tesis.

Para disminuir el efecto de sensibilización debe de aplicarse una dosis alta de radiación antes de utilizar las muestras, además, se debe de realizar una búsqueda sistemática de un tratamiento térmico pre-irradiación, con la finalidad de mejorar las propiedades termoluminiscentes del material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Watkins, K. W. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 60-63.
- [2] Albuquerque, E. L.; Vasconcelos, M. S. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, 100, 42006.
- [3] Ortega, X.; Jorba, J. *Radiaciones Ionizantes: Utilización y Riesgos I*; Ediciones UPC: Barcelona, España, **1996**.
- [4] Azorín, J. *Thermoluminescence Dosimetry: Theory and Applications*; Ediciones Técnico Científicas SA de CV: México, **1990**.
- [5] McKeever, S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*; Cambridge University Press: Nueva York, **1988**.
- [6] Summers, G. P.; Chakrabarti, K.; Chen, Y. *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 5878-5880.
- [7] Orera, V. M.; Sanjuán, M. L.; Alonso, P. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, 19, 4763-4769.
- [8] Yanagisawa, Y.; Inishi, N.; Narumi, A. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 11121-11124.
- [9] Bettinali, C.; Ferrareso, G. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 4263-4264.
- [10] Aristov, Yu. I.; Fiskel, A. I.; Parmon, V. N. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1985**, 28, 159-165.
- [11] Gartia, R. K.; Ratnam, V. V. *J. Mater. Sci.* **1979**, 14, 747-749.
- [12] Natarajan, V.; Seshagiri, T. K.; Sastry, M. D. *Pramana - J. Phys.* **1996**, 47, 325-330.
- [13] Fukuda, Y.; Tomita, A. *Radiat. Prot. Dosim.* **1999**, 84, 269-272.
- [14] Kang, M.; Yan, W.; Liu, J.; Liu, J. Sun, R. *J. Wuhan Univ. Technol.* **2010**, 25, 179-183.
- [15] Ianoş, R.; Lazău, I.; Păcurariu, C. *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 1016-1023.

- [16] Nagabhushana, K. R.; Lakshminarasappa, B. N.; Revannasiddaiah, D.; Singh, F. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, 31, 669-672.
- [17] Patil, K. C.; Hegde, M. S.; Rattan, T.; Aruna, S. T. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*; World Scientific: Singapur, **2008**.
- [18] Mimani, T. *Resonance* **2000**, 5, 50-57.
- [19] Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani, T. *Curr. Opin. Solid St. M.* **2002**, 6, 507-512.
- [20] Deshpande K.; Mukasyan, A.; Varma, A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4896-4904.
- [21] Erri, P.; Pranda, P.; Varma, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3092-3096.
- [22] Mukasyan, A. S.; Dinka, P. *Int. J. Self Propag. High Temp. Synth.* **2007**, 16, 23-35.
- [23] Toniolo, J. C.; Lima, M. D.; Takimi, A. S.; Bergmann, C. P. *Mater. Res. Bull.* **2005**, 40, 561-571.
- [24] Zhuravlev, V. D.; Vasil'ev, V. G.; Vladimirova, E. V.; Shevchenko, V. G.; Grigorov, I. G.; Bamburov, V. G.; Beketov, A. R.; Baranov, M. V. *Glass Phys. Chem.* **2010**, 36, 506-512.
- [25] Aruna, S. T.; Mukasyan, A. S. *Curr. Opin. Solid St. M.* **2008**, 12, 44-50.
- [26] Bakhman, N. N. *Combust. Explo. Shock+* **1968**, 4, 9-10.
- [27] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. *Combust. Flame* **1981**, 40, 71-79.
- [28] Shea, L. E.; McKittrick, J.; Lopez, O. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 3257-3265.
- [29] Sandoval, D. M.; Gaona, S.; Caneiro, A. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* **2008**, 28, 29-37.
- [30] Furetta, C.; Kitis, G. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 2277-2294.
- [31] Bose, H. N. *Indian. J. Hist. Sci.* **1992**, 27, 409-419.

- [32] Furetta, C.; Weng, P. S. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*; World Scientific: Singapur, **1998**.
- [33] Furetta, C. *Handbook of Thermoluminescence*; World Scientific: Singapur, **2003**.
- [34] McKeever, S. W. S.; Chen, R. *Radiat. Meas.* **1997**, 27, 625-661.
- [35] Bøtter-Jensen, L. *Development of Optically Stimulated Luminescence Techniques using Natural Minerals and Ceramics, and their Application to Retrospective Dosimetry*; Risø National Laboratory: Roskilde, Dinamarca, **2000**.
- [36] Ranogajec-Komor, M. *Thermoluminescence Personal and Medical Dosimetry* en Zaidi, M. K.; Mustafaev, I. *Radiation Safety Problems in the Caspian Region (177-190)*; Kluwer Academic Publishers: Países Bajos, **2004**.
- [37] Nehate, A. K.; Kale, R. D.; Joshi, T. R. *Czech. J. Phys.* **1997**, 47, 1053-1058.
- [38] Moro Vallina, M. *Fundamentos de Ingeniería Nuclear*; UNED Editorial: Madrid, **2005**.
- [39] Ranogajec-Komor, M. *Passive Solid State Dosimeters in Environmental Monitoring* en Aycik, G. A. *New Techniques for the Detection of Nuclear and Radioactive Agents (97-111)*; Springer: Países Bajos, **2009**.
- [40] Cameron, J. *Environ. Health Persp.* **1991**, 91, 45-48.
- [41] McKeever, S. W. S.; Moscovitch, M.; Townsend, P. D. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing: Inglaterra, **1995**.
- [42] Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7794-7800.
- [43] Lu, H.; Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3944-3949.
- [44] Liu, C.; Zhang, L.; Deng, J.; Mu, Q.; Dai, H.; He, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19248-19256.

- [45] Kang, M.; Yin, G.; Liu, J.; Yang, D. Sun, R. *J. Wuhan Univ. Technol.* **2009**, 24, 20-24.
- [46] Lu, H.; Smirniotis, P. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 5454–5459.
- [47] Liu, W.; Low, N. W. L.; Feng, B.; Wang, G.; Diniz da Costa, J. C. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 841–847.
- [48] Luo, C.; Zheng, Y.; Ding, N.; Wu, Q.; Bian, G.; Zheng, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 11778–11784.
- [49] Pine, T.; Lu, X.; Mumm, D. R.; Samuelsen, G. S.; Brouwer, J. J. *Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, 3735-3740.
- [50] Pagonis, V.; Kitis, G.; Furetta, C. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. Springer: Estados Unidos de América, **2006**.
- [51] Moore, J. J.; Feng, H. J. *Progr. Mater. Sci.* **1995**, 39, 243-273.