



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

Estudio del efecto de la formación de beta-TCP por descomposición
térmica de la HA sintética en la respuesta termoluminiscente para posible
uso en dosimetría.

**Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y
Ciencias de los Materiales presenta:**

M.C. ANTONIO DE JESÚS BARRERA VILLATORO

Director de Tesis:

DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

IIMM UMSNH

Codirector de Tesis:

DR. TEODORO RIVERA MONTALVO

CICATA LEGARIA-IPN

Morelia, Mich., México, agosto del 2018

Dedicatoria

Con todo mi amor, cariño y respeto dedico este trabajo:

A la mujer que me ha brindado esperanza en los momentos más complicados y quien siempre tiene una palabra de aliento para mí, la mujer que me ha motivado a ser mejor cada día. A mi amada Deisy Ramírez Vinasco, de quien he aprendido el significado de la constancia y quien me ha mostrado todo su amor, cariño, solidaridad y, sobre todo; paciencia.

A mis padres, de quienes he aprendido el valor del trabajo y honestidad. Y que me han dado simplemente todo, porque sin ellos este trabajo no existiría.

A mis hermanos que han sido mis mejores amigos y quienes siempre han estado a mi lado.

A mi sobrina que me enseña el valor de la paciencia y me recuerda que siempre hay algo nuevo que aprender.

A todos ustedes les agradezco por ser parte de mi vida.

Agradecimientos

Antes que nada, quiero agradecer a la vida por esta oportunidad.

A todos los involucrados en este proyecto, especialmente a:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante la realización de este proyecto de investigación, mediante la beca de manutención otorgada y por la financiación de los proyectos 177912 y 223069.

Al Dr. Juan Zárate Medina, por su labor como asesor del proyecto, por sus consejos dentro y fuera de la institución. Y por todo el apoyo brindado durante la realización del proyecto.

Al Dr. Teodoro Rivera Montalvo por su disposición para trabajar conmigo, y por todas las atenciones que he recibido y consejos que me ha brindado.

A toda la comunidad del IIMM, y en especial a la Sra. Victoria Luke Valdivia, por su valioso apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A los profesores que me han orientado y me han brindado la confianza para resolver mis dudas.

A la UMSNH y a la CIC por el apoyo 12937 otorgado para la realización de este proyecto.

Al CICATA campus Legaria, por permitirme realizar la estancia y el desarrollo de la parte de caracterización termoluminiscente.

A los integrantes de CIEMAT, en especial al Dr. Virgilio Correcher Delgado por sus atenciones y asesoramiento durante mi estancia de investigación en la ciudad de Madrid.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
Resumen	ix
Abstract.....	x
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 General.....	2
1.2.2 Específicos.....	2
1.3 HIPÓTESIS	3
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Fosfatos de calcio	4
2.1.1 Hidroxiapatita	6
2.1.2 Fosfatos tricálcicos (TCPs).....	7
2.2 Métodos de síntesis.....	11
2.3 Luminiscencia.....	15
2.3.1 Dosimetría TL	16
2.3.2 Catodoluminiscencia	17
2.3.3 Termoluminiscencia	18
2.3.3.1 Tipos de defectos	19
2.3.3.2 Transiciones electrónicas en TL	22
2.3.3.3 Análisis fenomenológico	23
2.3.3.4 Modelos cinéticos	24
2.3.4 Materiales TL	26

2.4 Aplicaciones de los fosfatos de calcio.....	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Materiales Precursores.....	35
3.2 Síntesis de los fosfatos de calcio	35
3.3 Técnicas de caracterización	37
3.3.1 Análisis Termogravimétrico	37
3.3.2 Difracción de Rayos X	37
3.3.2.1 Refinamiento Rietveld.....	37
3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	38
3.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo por la Transformada de Fourier (IR-TF).....	38
3.3.5 Espectroscopía Raman.....	38
3.4 caracterización luminiscente.....	39
3.4.1 Caracterización Termoluminiscente (TL)	40
3.4.2 Caracterización por catodoluminiscencia	43
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
4.1 Caracterización por la técnica DRX.....	44
4.2 Análisis de las curvas DCS-TGA	50
4.3 Análisis de espectroscopía por la técnica de infrarrojo (FT-IR)	52
4.4 Microscopía Electrónica.....	59
4.4.1 Caracterización por MEB	59
4.5 Caracterización de polvos de HA	63
4.5.1 Caracterización por DRX	63
4.5.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.....	64
4.5.3 Caracterización Raman.....	65
4.5.3.1 Caracterización Raman de los polvos de la síntesis 1 calcinados a 1300°C	65
4.5.3.2 Raman de la muestra de β -TCP.....	68

4.6 Análisis luminiscente.....	70
4.6.1 Caracterización termoluminiscente	70
4.6.1.1 Análisis de la curva por deconvolución.....	72
4.6.1.2 Análisis de la curva mediante el llenado de la curva por simulación.....	73
4.6.2 Caracterización termoluminiscente de la curva de HA	76
4.6.2.1 Comparación de curvas TL.....	77
4.7 Análisis catodoluminiscente de la curva TCP	79
4.7.1 Análisis de la curva TL obtenida por Riso	80
4.8 Discusión General	83
5. CONCLUSIONES	87
TRABAJO A FUTURO	88
REFERENCIAS	89
ANEXOS	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Número de publicaciones en Scopus de fosfatos de calcio hechas desde 2012 y hasta el año pasado. a) número de publicaciones que contienen la palabra fosfatos de calcio en el título o en palabras clave; b) número de publicaciones que hacen referencia a la síntesis o proceso de fabricación. (Fuente: Scopus).....	6
Figura 2.2 Vista del arreglo atómico en la estructura de la hidroxiapatita. Vista (a) hacia abajo en el eje c, y (b) vista perpendicular del eje c [13].....	7
Figura 2.3 Diagrama de equilibrio para el sistema CaO-P ₂ O ₅ [14].....	8
Figura 2.4 Representación esquemática de las proyecciones de las celdas unitarias de los polimorfos fosfatos tricálcicos a lo largo de la dirección [100]: Ca ²⁺ , verde; P ⁵⁺ , morado; O ²⁻ , no se representa para mayor claridad [16,17]. ..	9
Figura 2.5 Celda unitaria proyectada en el plano (a, c). Los tetraedros representan a los grupos PO ₄ , las esferas pequeñas representan los átomos de Ca y las esferas grandes son para los Ca con la mitad de ocupancia [18].....	10
Figura 2.6 Número de publicaciones referentes a la síntesis de fosfatos de calcio en Scopus. En negro las publicaciones que corresponden al método de precipitación (Fuente: Scopus).	13
Figura 2.7 El ion luminiscente A en una matriz. Emisión: (regreso al estado basal con emisión radiativa); Calor: regreso al estado basal sin emisión radiativa [42].	16
Figura 2.8 Esquema de la interacción de los electrones bombardeados con la superficie de un sólido [44].	18
Figura 2.9 Estructura de un cristal ideal, ejemplo; LiF. Li ⁺ , álcali; F ⁻ , haluro [47].	20
Figura 2.10 Esquema de un cristal real: [+] vacancia de ion álcali, [-] vacancia de ion haluro, + ion intersticial álcali, - ion intersticial haluro [47].....	21
Figura 2.11 Diferentes centros de color generados en cristales LiF [47].	22
Figura 2.12 Modelo de energía de bandas mostrando las transiciones electrónicas en un material TL de acuerdo con el modelo simple de dos niveles: a) generación de electrones y huecos; b) atrapamiento de electrones y huecos; c) liberación de electrones como resultado [48].....	23
Figura 2.13 Típica curva TL de LiF:Mg, Ti, mostrando su compleja estructura [51].	29
Figura 2.14 Espectro de emisión FL para una fluorapatita: 1) natural, y 2) sintética [56].	30
Figura 3.1 Diagrama de flujo general para fabricación y caracterización de los fosfatos de calcio.	34
Figura 3.2 Diagrama general de la síntesis de los polvos de fosfato de calcio.	36
Figura 3.3 Diagrama de flujo de la caracterización luminiscente de las muestras de CaP.	40
Figura 3.4 Los valores geométricos de τ , δ y ω [73].....	42
Figura 4.1 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 7 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d) 1100°C.....	45
Figura 4.2 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 8 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d) 1100°C.....	46
Figura 4.3 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 9 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d)1100°C.	47
Figura 4.4 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 10 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d) 1100°C.....	48

Figura 4.5 Curvas TG y DSC de polvos de fosfato de calcio sintetizados a diferente pH, a) 7 y 8; b) 9 y 10.	51
Figura 4.6 Curvas del flujo de calor de polvos de fosfato de calcio sintetizados a diferentes pH.	52
Figura 4.7 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio después de la síntesis: a) pH7, b) pH8, c) pH9 y d) pH10.	54
Figura 4.8 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 700, c) 900 y d) 1100 °C.	55
Figura 4.9 Espectros IR-TF de los polvos sintetizados a pH 8 y calcinados a diferentes temperaturas; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900 °C y 1100 °C.	56
Figura 4.10 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 9 con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 700, c) 900 y d)1100 °C.	58
Figura 4.11 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 10 con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 700, c) 900 y d)1100 °C.	59
Figura 4.12 Micrografía de los polvos CaPs después de la síntesis: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9 y d) pH 10.	60
Figura 4. 13 Micrografías de los polvos CaPs después de la calcinación a 1100°C: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9 y d) pH 10.	62
Figura 4.14 Difractogramas obtenidos para los polvos obtenidos por la ruta de síntesis 2, para diferentes temperaturas de calcinación; (a) después del secado; (b) 900°C; (c) 1100°C y (d) 1300°C.	64
Figura 4.15 Imágenes obtenidas por MEB para los precipitados HA calcinados a 900 (a), 1100 (b), 1300 (c).	65
Figura 4.16 Espectros Raman de la muestra calcinada a 1300°C. 1) 0-800 cm ⁻¹ ; 2) 85-1100 cm ⁻¹ ; 3) 3500-3700 cm ⁻¹	66
Figura 4.17 Espectro Raman de HA a 1300°C en el rango 1000-1120 cm ⁻¹	68
Figura 4.18 Espectros Raman de los polvos β-TCP; a) rango 0-850 cm ⁻¹ y b) rango 850-1100 cm ⁻¹	69
Figura 4.19 intensidad integrada vs temperatura de calcinación de las muestras de CaP irradiadas.	70
Figura 4.20 Curvas TL de los polvos de CaP calcinados a 1100 °C, obtenidas en un TLD 5000.	71
Figura 4.21 Deconvolución de la curva TL experimental de la muestra a pH 7 y calcinada a 1100 °C, con el uso del software "GlowFit".	73
Figura 4.22 Representación de la curva experimental vs curva simulada con la fórmula general.	75
Figura 4.23 Curvas de brillo TL de polvos de HA calcinados a: 900, 1100 y 1300°C.	77
Figura 4.24 Comparación de curvas TL obtenidas por diferentes condiciones de síntesis.	79
Figura 4.25 Espectro CL de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 7; a) después del secado y b) calcinados a 1100 °C.	80
Figura 4.26 Curva TL de CaP calcinados a 1100 °C irradiada con 1 Gy con fuente de ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y, con una dosis de 0.010 Gy.	81
Figura 4.27 Cálculo de parámetros cinéticos de la curva por el método de Kitis (a) y GlowFit (b).	82
Figura 4.28 Respuesta a la dosis de β-TCP para; a) 1Gy, b) 2Gy, c) 4 Gy y d) 8Gy.	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Fosfatos de calcio con mayor importancia en la reparación de tejidos óseos [11].	5
Tabla 2.2 Características de los diferentes métodos de síntesis [40,41].	14
Tabla 2.3 Características de algunos materiales TLD-100 más importantes utilizados en dosimetría [53].	28
Tabla 2.4 Condiciones de síntesis para las rutas de síntesis.	35
Tabla 3. 1 Datos de ICSD utilizados para el refinamiento Rietveld.	37
Tabla 4.1 Composición química semicuantitativa de los polvos de CaP después del secado, obtenida mediante la técnica EDS.	61
Tabla 4.2 Composición química semicuantitativa de los polvos de CaP calcinados a 1100 °C, obtenida mediante la técnica EDS.	62
Tabla 4.3 Tamaño medio de partícula para precipitados calcinados a 900, 1100 y 1300°C.	65
Tabla 4.4 Modos de vibración de la muestra (S1) calcinada a 1300°C.	66
Tabla 4.5 Modos vibracionales encontrados en la muestra apH7 y calcinada a 1100°C de la S1.	69
Tabla 4. 6 Condiciones de síntesis y composición de las curvas TL.	77

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización estructural y luminiscentes de polvos de fosfato de calcio. La síntesis se llevó a cabo por el proceso de precipitación química. Para la obtención de fosfatos de calcio con la fase de hidroxiapatita cristalina se utilizó una temperatura de síntesis de 80°C, a un pH de 10 y una relación de Ca/P de 1.67 (método 1). Por otra parte, se realizó una modificación utilizando una temperatura menor (35°C) con una relación de Ca/P de 1.5, y una variación de pH desde 7 hasta 10 (método 2). Finalmente, los polvos fueron calcinados y analizados para determinar la intensidad integrada de la respuesta termoluminiscente. La muestra con una mayor respuesta TL fue la sintetizada a pH7 con una relación molar Ca/P de 1.5 y calcinada a 1100°C. Los resultados difracción de rayos-X indican que al menos el 90% del material corresponde a la fase β -TCP. Los defectos electrónicos asociados a la respuesta TL, están asociados a: (i) grupos hidroxilo (OH^-), (ii) los centros huecos de oxígenos no ligados (NBOHC) causados por tensiones en los enlaces oxígeno-metal (M-O), (iii) Ca^{2+} sustituidos por O^* y (iv) grupos peróxido (O_2^-) producidos por un exceso de oxígenos en el material debido a la pérdida de moléculas y que son el resultado de la compensación de carga en la red por el remplazo de $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ liberando una molécula de agua para permitir el ordenamiento de los iones O^{2-} . El proceso de calcinación promueve la creación de iones CO_3^{2-} que interactúan en la red, permitiendo una sustitución de PO_4^{3-} y los iones OH^- provocando la generación de vacancias de Ca^{+2} (V^{Ca}) y OH^- (V^{OH}), respectivamente.

La dependencia de la dosis del material β -TCP indica la viabilidad del material para su uso en dosimetría retrospectiva, cumpliendo con el requisito de linealidad en el rango de dosis de 1 a 8 Gy.

Palabras clave: Precipitación Química, Termoluminiscencia, Hidroxiapatita, Fosfato tricálcico β , Catodoluminiscencia.

ABSTRACT

This work involves synthesis, characterization and luminescent properties obtention of some phases of calcium phosphates powders (HA, β -TCP). The synthesis was carried out by chemical precipitation process. In the case of HA precipitation, a temperature of 80 °C was used, at pH 10 and with a 1.67 Ca/P ratio. On the other hand, with the purpose of evaluate the thermoluminescence of HA during thermal decomposition, and for calcium phosphates synthetized at different conditions. Precipitation was done at less temperature than before (35°C) with 1.5 Ca/P molar ratio and pH variation in a range from 7 to 10. Finally, the powders were calcined until 1300°C in different stages, then, powders were analyzed by thermoluminescence technique. By means of that, the sample synthetized at pH 7 with 1.5 Ca/P ratio and calcined at 1100°C was chosen as the best sample response. X ray results shows than at least 90% of sample composition correspond to β -TCP. By the cathodoluminescence determination of electronic traps or defects associated to TL response in β -TCP sample was done. The characterized defects are some kind as: (i) hydroxyl groups (OH⁻), that usually appear during the manufacture of the materials synthesized by wet chemical via, since they are exposed to hydrolysis processes which play a crucial role for the Ca-Phosphates fabrication; the OH⁻ groups are incorporated into the structure. (ii) non-bridging oxygen hole centers (NBOHC) caused for a hold stress in metal-oxygen bridges (M-O), (iii) O* substituting Ca²⁺ and (iv) peroxy groups (O₂⁻) produced by an excess of oxygen in material due to loss of zeolitic water molecules.

The doses dependence in β -TCP, showed that it is a viable material to be used as retrospective material dosimetry, based on its linear behavior when is irradiated in the doses range of 1 to 8 Gy.

Capítulo I

1. INTRODUCCIÓN

Los fosfatos de calcio sintéticos como: hidroxiapatita (HA), β -fosfato tricálcico (β -TCP) o la mezcla de ambos, también llamada fosfatos de calcio bifásicos (BCP), han tomado una gran importancia debido a sus propiedades bioactivas y a su semejanza química y cristalográfica con el hueso, los fosfatos de calcio se han utilizado de manera general; tienen utilidad ya sea en forma de materiales porosos, densos o como recubrimientos cerámicos [1–3]. El fosfato tricálcico y sus polimorfos (β -TCP, α -TCP y α' -TCP) han tenido un incremento en cuanto a su estudio y aplicación se refiere, en aplicaciones como materiales reabsorbibles en forma de mezclas con otros fosfatos de calcio aportando su excelente osteointegración y osteoconductividad con mayor solubilidad que la hidroxiapatita (HA) [4,5]. Tomando en cuenta lo anterior, en la actualidad se han encontrado un aumento en el estudio de fosfatos de calcio en el área de termoluminiscencia, en los que se ha mostrado un efecto significativo en la respuesta termoluminiscente realizando un dopaje con el uso de tierras raras (RE) [6–9]. Este trabajo nace de la necesidad de determinar cuál es el efecto que tiene en fosfato tricálcico (β -TCP) a partir del estudio realizado Zárate y col. [10], en el que se observó un incremento en la respuesta termoluminiscente de la hidroxiapatita a medida que se aumentaba la temperatura de calcinación, sin tomar en cuenta la formación de fases secundarias por ese mismo efecto. Por lo que este trabajo se enfoca en determinar cómo afecta la respuesta a medida que se aumenta la formación de la fase β -TCP a partir de la síntesis de la hidroxiapatita.

1.1 JUSTIFICACIÓN

La exposición aguda de partes biológicas a las radiaciones ionizantes debido a accidentes radiológicos donde la magnitud de la dosis es desconocida, debido a la falta de detectores o monitores in situ, no permite determinar con precisión la magnitud de la dosis recibida. Se ha observado en diversos accidentes ocurridos en los últimos años que las consecuencias pueden ser detectadas en términos de días, meses o aún en años posteriores al incidente y la información dosimétrica recabada, frecuentemente es insuficiente. En estos casos, resulta de inestimable valor el uso de materiales con propiedades de dosimetría termoluminiscente con alto grado de compatibilidad con tejidos humanos, que permita establecer un patrón con lo que regularmente se

encuentra dispuesto en el sitio, que son precisamente los huesos de seres vivos. En la literatura se han comenzado a estudiar algunos fosfatos de calcio, entre los que sobresale el uso de tratamientos térmicos en la hidroxiapatita (que es la fase mineral con mayor presencia en el tejido óseo) y se ha mostrado que presenta una baja respuesta al fenómeno de TL, por otra parte, se ha observado que su respuesta incrementa a medida que le son adicionados elementos dopantes. También, algunos estudios demuestran que la presencia de difosfatos tricálcicos- β (β -TCP) como producto de la descomposición térmica de la HA, incrementa la respuesta TL. Sin embargo, se han realizado estudios, para comprobar la respuesta TL de polvos de β -TCP, dando como resultado una baja respuesta, por lo que se ha optado por sintetizar esta fase con el uso de dopantes, principalmente tierras raras (REE) para lograr un aumento en la respuesta termoluminiscente del material.

Aunado a lo anterior, no existen estudios que hagan referencia a la influencia que tiene la formación de la fase β -TCP en las propiedades termoluminiscentes de la hidroxiapatita. Por lo que se hace importante realizar un estudio del efecto de la descomposición térmica de la HA sintética (mediante la formación de la fase β -TCP) en las propiedades termoluminiscentes, para probar su posible aplicación como dosímetro en el campo de la dosimetría retrospectiva.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 General

Determinar las características estructurales de la fase β -TCP como producto de la descomposición de la hidroxiapatita (HA) sintética y su efecto en las propiedades luminiscentes para su posible aplicación en dosimetría.

1.2.2 Específicos

- Obtener polvos de hidroxiapatita sintética mediante el proceso de precipitación química.
- Obtener HA con diferentes grados de descomposición mediante la calcinación a diferentes temperaturas; desde 700 hasta 1300 °C.
- Caracterizar estructural y morfológicamente mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos calcinados a diferentes temperaturas.

- Estudiar la composición química de los polvos mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo IR y microscopía Raman, para determinar la influencia de esta composición en su respuesta termoluminiscente.
- Obtener las características TL de los diferentes polvos obtenidos.
- Sintetizar fosfato tricálcico- β (β -TCP) mediante precipitación y caracterizar los polvos obtenidos estructural y morfológicamente.
- Comparar las características de termoluminiscencia (TL) de la hidroxiapatita (HA) sintética y la fase β -TCP como producto de su descomposición.

1.3 HIPÓTESIS

El efecto sinérgico de la descomposición de HA sintética resulta en la aparición de otros fosfatos, principalmente la fase β -TCP, por lo que mediante la aplicación de diferentes ciclos térmicos se generará una mayor cantidad de defectos en el material y con esto se mejorará la respuesta termoluminiscente (TL) inducida por radiación ionizante a diferentes dosis.

Capítulo II

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta una revisión de diversos libros y artículos científicos que sirven como sustento de la investigación. De manera general se define los fosfatos de calcio explicando los sus características cristalográficas y químicas, para dar paso a las principales aplicaciones de estos en diferentes áreas. Posteriormente, se aborda el tema de la luminiscencia, en el que se describe algunos principios físicos, principalmente la termoluminiscencia y importancia en la vida cotidiana. Para finalizar, se hace una revisión de las aplicaciones de los fosfatos de calcio en el tema de termoluminiscencia.

2.1 FOSFATOS DE CALCIO

Los fosfatos de calcio u ortofosfatos de calcio, por definición son cerámicos que contienen tres elementos principales en su estructura; calcio (Ca^{2+}), oxígeno (O^{2-}) y fósforo (P^{5+}). Su principal importancia radica en su abundancia en la naturaleza en forma de apatitas, que son consideradas unos de los minerales más importantes en el mundo, debido a que son la fuente de fosfatos de manera natural. El término *apatita* en el sentido más estricto involucra principalmente a tres minerales; *fluorapatita* [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$], *cloroapatita* [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] e *hidroxiapatita* [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], siendo esta última la que ha cobrado mayor importancia debido a la similitud estructural y química del hueso humano. Esta característica ha hecho de la hidroxiapatita, el fosfato de calcio más importante y más estudiado en lo que al área de los biomateriales se refiere. Además de estos, existen una gran cantidad de fosfatos de calcio utilizados en reparación de tejido óseo, la principal diferencia entre ellos se encuentra en las diferentes combinaciones que puede haber entre el óxido de calcio y los fosfatos, además se puede incluir la cantidad de agua que contienen en su estructura. En cuanto a clasificación se refiere, existe una forma muy común para clasificarlos, cuya base radica en la relación molar que existe entre el calcio (Ca) y fósforo (F), y debido a su amplia utilización como biomaterial, se considera el grado de disolución que corresponde a cada uno de ellos. En la Tabla 2.1, se muestran los fosfatos de calcio más comunes y su solubilidad, cuya característica es la más importante en áreas de reconstrucción de tejido óseo. A pesar de que existen una gran diversidad entre los fosfatos, aquellos cuya relación molar es cercana a la hidroxiapatita (1.67) son los que se utilizan con mayor frecuencia en diversos campos. Por décadas se han

estudiado los fosfatos de calcio. En los últimos años se han publicado una gran cantidad de artículos en los que intervienen los fosfatos de calcio. De acuerdo con Scopus el incremento en las publicaciones que tienen como título o palabra clave fosfato de calcio se ha mantenido estable, lo que indica la importancia de estos materiales al tener más de 600 publicaciones anuales desde 2012, de las cuales al menos el 20% corresponden al proceso o ruta de síntesis. Los datos anteriores se pueden observar en las gráficas de la Figura 2.1.

Tabla 2.1 Fosfatos de calcio con mayor importancia en la reparación de tejidos óseos [11].

Ca/P relación molar	Compuesto (siglas en inglés)	Formula	Solubilidad a 25 °C -log (K_s)	Solubilidad a 25 °C (g/l)
0.5	Fosfato monocalcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14	~18
0.5	Fosfato monocalcico anhídrido (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	~17
1.0	Fosfato calcico monohidrógeno (DCPD), brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	~0.088
1.0	Fosfato cálcico dibásico (DCPA), monetita	CaHPO_4	6.90	~0.048
1.33	Fosfato octacalcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.6	~0.0081
1.5	α -Fosfato tricálcico (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3\text{PO}_4$	25.5	~0.0025
1.5	β -Fosfato tricálcico (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3\text{PO}_4$	28.9	~0.0005
1.0-2.2	Fosfato de calcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n =3-4.5; 15-20 % H ₂ O	No determinado	No determinado
1.5-1.67	Hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ _{x (0 < x < 1)}	~85.1	~0.0094
1.67	Hidroxiapatita (HA, HAp o OHAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	~0.0003
1.67	Fluorapatita (FA o FAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120.0	~0.0002
1.67	Oxiapatita (OA o OAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	~69	~0.087
2.0	Fosfato tetracalcico (TTCP o TetCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38-44	~0.0007

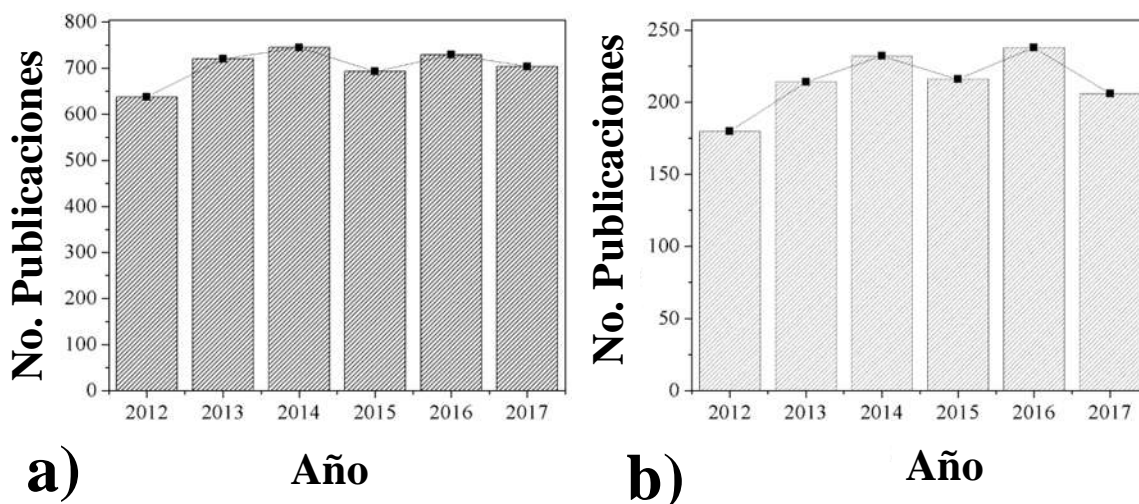


Figura 2.1 Número de publicaciones en Scopus de fosfatos de calcio hechas desde 2012 y hasta el año pasado. a) número de publicaciones que contienen la palabra fosfatos de calcio en el título o en palabras clave; b) número de publicaciones que hacen referencia a la síntesis o proceso de fabricación. (Fuente: Scopus)

2.1.1 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita, es considerada la apatita con mayor interés en el área de biomateriales y uno de los fosfatos de calcio más estudiados desde su descubrimiento en 1920. Su nombre se debe básicamente a que es una apatita que contiene grupos hidroxilo en su estructura, cuya fórmula química es; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Se ha observado en la naturaleza que debido a su estructura y composición química permiten un gran número de sustituciones, incluyendo gran diversidad de metales catiónicos (Na, Mn, Sr, K, Y, Ni y U) y tierras raras (REE) que sustituyen al calcio en la estructura, y también complejos aniónicos (SO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-}) que remplazan al grupo PO_4^{3-} . En un sentido muy estricto, se considera que la hidroxiapatita pertenece al sistema hexagonal con un grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$. La unidad más pequeña representativa de un cristal contiene Ca, PO_4 y grupos OH en un empaquetamiento compacto, dichos iones se encuentran dispuestos de manera ordenada. Los diez átomos de calcio se encuentran localizados en subgrupos; Ca(I) o Ca(II). Cuatro átomos de las posiciones de Ca(I), de los cuales dos están localizados en $z=0$ y dos en $z=0.5$. Los seis átomos restantes ocupan la posición Ca(II): un grupo de tres forma un triángulo localizado en la posición $z=0.25$, y otro grupo de tres en $z=0.75$ rodeando los grupos de OH localizados en las esquinas de la celda unitaria en $z=0.25$ y $z=0.75$, respectivamente. Con respecto a los grupos (PO_4), estos se encuentran dispuestos en un arreglo helicoidal desde el nivel $z=0.25$ hasta $z=0.75$. Estos

grupos proveen de estabilidad a la estructura de la apatita. Los iones oxígeno ligados al fósforo (en forma de fosfato) se denotan como, uno (O_I), uno (O_{II}) y dos (O_{III}) [12]. Existen numerosas variantes estructurales del arreglo atómico en las apatitas, y todas son relacionadas con el mismo grupo espacial, muchas de estas sub estructuras son debidas al reordenamiento debido a la sustitución catiónica en los sitios del calcio y del fósforo, las concentraciones pueden variar y pueden ir desde muy bajas (consideradas trazas) y en algunos casos, tan altas para sustituir por completo algún elemento en particular (formando soluciones solidas), de estas sustituciones es que depende su forma en la naturaleza. En la **Figura 2.2** se observa el arreglo atómico en la estructura de la hidroxiapatita desde el eje c.

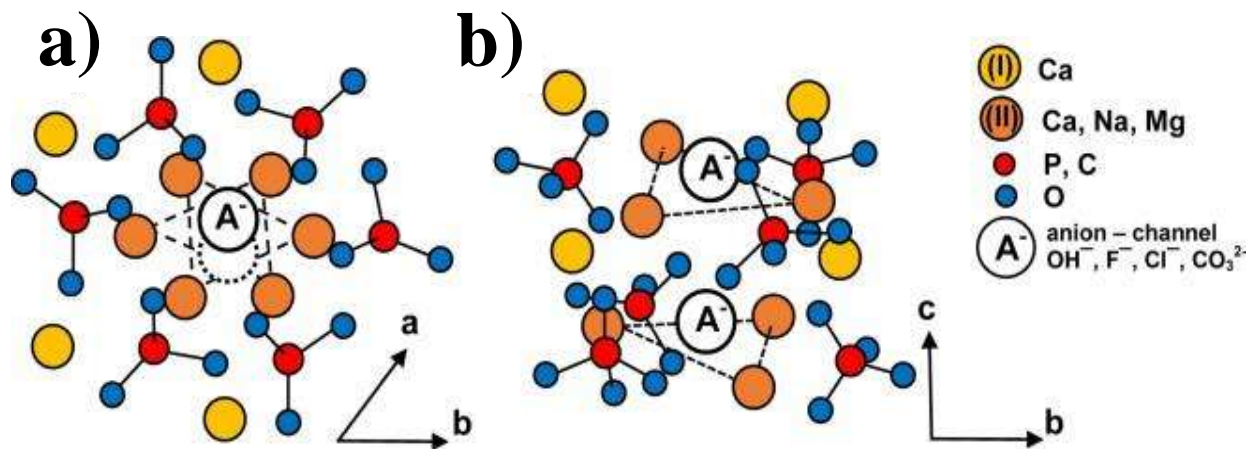


Figura 2.2 Vista del arreglo atómico en la estructura de la hidroxiapatita. Vista (a) hacia abajo en el eje c, y (b) vista perpendicular del eje c [13].

2.1.2 Fosfatos tricálcicos (TCPs)

Los fosfatos tricálcicos, son aquellos que como su nombre lo indica, están compuestos por tres átomos de calcio por dos grupos fosfato y su estructura cristalina depende del ambiente en el que se encuentre. Se han observado tres diferentes polimorfos para este cerámico; la fase α , β y α' . El β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es estable por debajo de los 1120°C , pero puede ser estabilizado con adiciones de cationes en forma de impurezas hasta los 1350°C . La α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es una fase estable en los límites de 1120°C - 1470°C en la ausencia de impurezas, aunque es metaestable a temperatura ambiente, la última fase de esta no suele ser tan mencionada porque solo se consigue a muy altas temperaturas y difícilmente se consigue mantener estable por mucho tiempo. Sin embargo, estas

temperaturas pueden ser muy variables, ya que, depende mucho de método de síntesis por las cuales son obtenidas. De manera general, estos fosfatos de calcio son considerados, la resultante del reacomodo atómico de la apatita cuando en su estructura existe una deficiencia de aniones (OH⁻, F⁻ o Cl⁻), o específicamente, la pérdida o deficiencia de grupos hidroxilo debido al calentamiento, en el caso de la hidroxiapatita. Muchos diagramas de equilibrio han sido propuestos para describir la relación que existe en el sistema CaO-P₂O₅. La principal diferencia entre todos los diagramas es considerar o no la existencia de una solución sólida en el campo del alto contenido de P₂O₅ del lado de la composición de TCP. De acuerdo con el diagrama de la Figura 2.3, la pérdida de P₂O₅ a altas temperaturas resulta en una mezcla de β-TCP y Ca₂P₂O₇, mientras que por análisis de rayos X sólo se confirma la presencia de β-TCP [14].

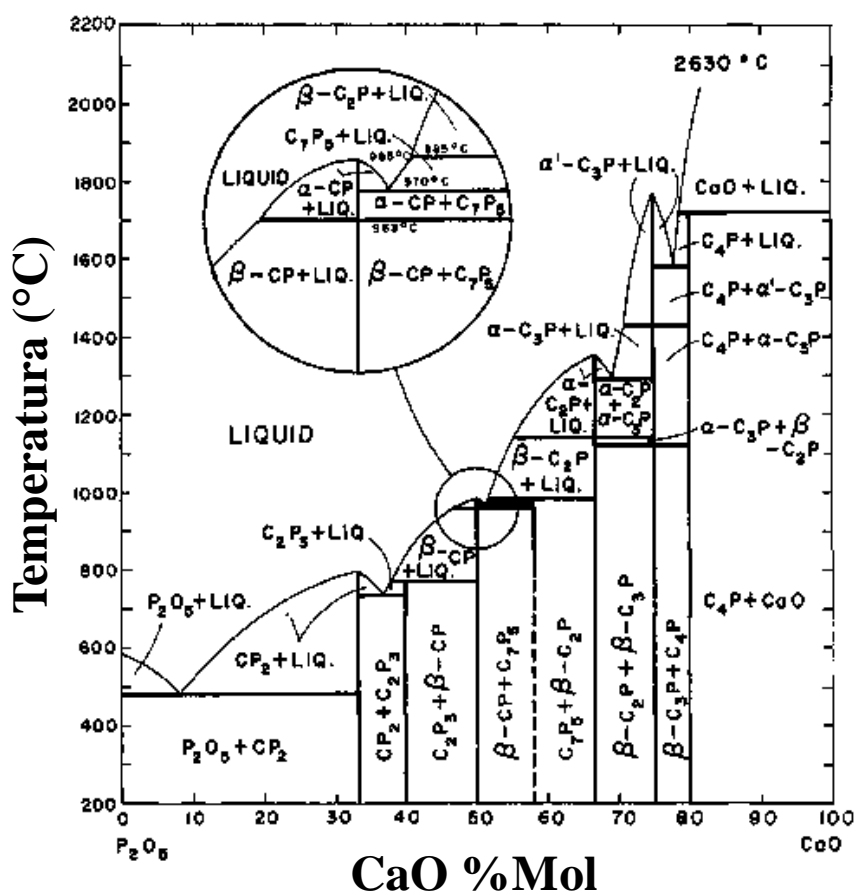


Figura 2.3 Diagrama de equilibrio para el sistema CaO-P₂O₅ [14].

La fase α-TCP estructuralmente es relacionada con el mineral glaserita (K₃Na(SO₄)₂) por Dickens y col. [15]. El α-TCP cristaliza en el sistema monoclinico perteneciente al grupo espacial P2_{1/a} y

sus constantes de red $a = 12.887 \text{ \AA}$, $b = 27.280 \text{ \AA}$, $c = 15.219 \text{ \AA}$, y $\beta = 126.20^\circ$ con un total de 24 unidades de la fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ por celda unitaria. Los iones de Ca y PO_4 constituyen la celda unitaria de α -TCP y de sus polimorfos en forma de empaquetamiento en columnas a lo largo de la dirección [001]. Existen dos tipos de columnas; uno contiene solo los cationes y el otro contiene, tanto cationes como aniones y cada columna catión-anión, alternando con una columna catión-catión y otra catión-anión. El arreglo de las columnas es una forma pseudo-hexagonal. Las columnas catión-catión están ligeramente distorsionadas de la linealidad, como se muestra en la Figura 2.4 [16]. Los desplazamientos del catión son generalmente en la dirección de las vacancias del catión en los alrededores de las columnas catión-anión. Los iones de Ca en las columnas catión-anión tienen una configuración pentagonal o hexagonal bi-piramidal con dos o tres caras de PO_4 compartidas, respectivamente, sobre el plano ecuatorial.

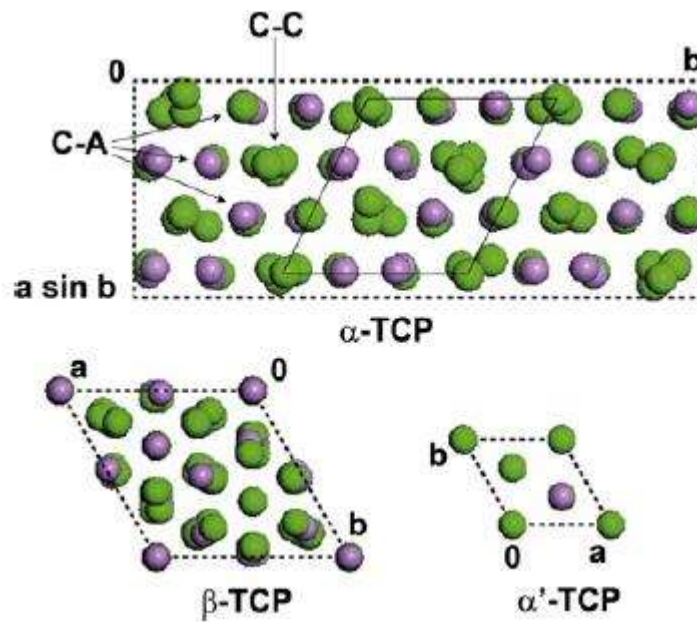


Figura 2.4 Representación esquemática de las proyecciones de las celdas unitarias de los polimorfos fosfatos tricálcicos a lo largo de la dirección [100]: Ca^{2+} , verde; P^{5+} , morado; O^{2-} , no se representa para mayor claridad [16,17].

Mientras tanto, la fase (β -TCP) se considera una fase más simétrica y ordenada, con un arreglo romboédrico que pertenece al grupo espacial $R3c$ (Figura 2.5), con valores para los parámetros de red $a = b = 10.439 \text{ \AA}$, $c = 37.375 \text{ \AA}$, y $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$. La fase de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es considerada fuertemente equivalente con el mineral whitlocklita. Se considera que una de la diferencia entre los $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y la whitocklita, es que hay al menos parte de la estructura en la

que hay dos hidrógenos para los 14 grupos de PO_4 . Lo que hace posible la sustitución de otros átomos por Ca y la formación de vacancias del tipo aniónico. A su vez, se considera que las estructuras de la whitocklita y $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ están relacionadas con la estructura de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ y $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, y basándose en este hecho es más fácil describir las características generales [15]. Las propiedades generales de $\beta\text{-TCP}$ son una iso-estructura, con dimensiones; $a' \approx a/2$ y $c' \approx c/2$, donde a y c son parámetros de la celda de $\beta\text{-TCP}$. $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ tiene un tetraedro VO_4 sin distorsión a lo largo de la dirección $[0001]$. Todos los grupos VO_4 se encuentran en capas y hay dos tipos de átomos Ba. Un Ba se encuentra dentro de la capa en coordinación con 12 grupos, y otro tiene coordinación con 10 grupos entre la capa, dando columnas de $\text{VO}_4 \dots \text{Ba}(1) \dots \text{VO}_4 \dots \text{Ba}(2)$. De manera similar, $\beta\text{-TCP}$ posee columnas de $\text{P}(2)\text{O}_4 \dots \text{Ca}(1) \dots \text{Ca}(3) \dots \text{Ca}(2) \dots \text{P}(3)\text{O}_4$ y columnas $\text{P}(3)\text{O}_4 \dots \text{Ca}(4) \dots \text{Ca}(5) \dots \text{P}(1)\text{O}_4$.

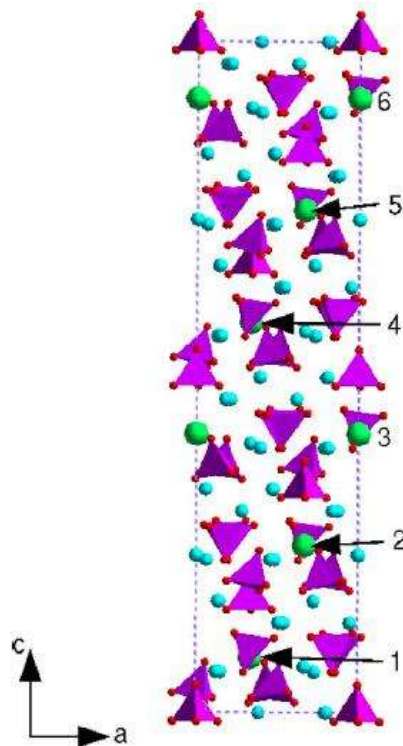


Figura 2.5 Celda unitaria proyectada en el plano (a, c). Los tetraedros representan a los grupos PO_4 , las esferas pequeñas representan los átomos de Ca y las esferas grandes son para los Ca con la mitad de ocupancia [18].

En ambas las columnas repetidas son paralelas al eje c . Pero la primera columna es fuertemente distorsionada comparada con la columna Ba/VO_4 . Las capas de los grupos PO_4 son interrumpidas y no hay vectores paralelos a $[0001]$, debido a la baja coordinación del poliedro de Ca en $\beta\text{-TCP}$.

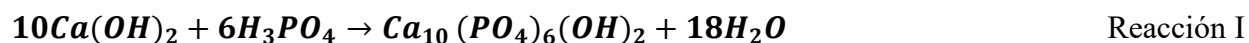
La celada unitaria de β -TCP contiene 21 unidades de la fórmula, 273 átomos en total, pero seis sitios de Ca de un tipo en particular solo con la mitad de ocupación, lo que implica una estructura con tres vacancias de Ca por celda unitaria [18]. Los resultados del estudio de Xilin y Stott indican que el β -TCP es mucho más estable que el α -TCP. Encuentran que las distribuciones variables de los átomos de Ca en β -TCP no tienen efectos significativos en los parámetros de red, pero sí un gran efecto en la estabilidad y las propiedades electrónicas [18].

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Se han reportado una gran cantidad de métodos para la producción de fosfatos de calcio que se clasifican dependiendo de la ruta; ruta seca o ruta húmeda. Los métodos de ruta seca incluyen, materiales obtenidos mediante fundición de CaPs y un enfriamiento rápido, técnicas de baja temperatura; como ion sputtering. Sin embargo, estas técnicas tienen complicaciones como incorporación de elementos del tipo mineral en su estructura, bajo control en la en las proporciones de Ca/P del material, sin mencionar, la dificultad para producir grandes cantidades del material [19]. Los métodos de reacciones en sólido resultan en materiales bien cristalizados y con estequiometría bien definida, pero requieren de temperaturas muy altas para su procesamiento. El caso de métodos mecano-químicos han mostrado ser efectivos para la producción de fosfatos de calcio y logran un mejor control en cuanto a la relación Ca/P. La fase más producida mediante este método es; la hidroxiapatita. Sin embargo, para lograrlo, aspectos como tiempo de molienda y el tiempo en los tratamientos térmicos se incrementan, lo que aumenta los costos de producción [20–22]. Debido a la necesidad de producir materiales amigables con el medio ambiente, se han realizado la obtención de fosfatos de calcio, a partir de desperdicios orgánicos; como cáscaras de huevo [23–25], huesos de animales [26,27], entre otros [28].

Los métodos húmedos (wet methods) son aquellos en los que la síntesis se realiza en un medio acuoso o de alcohol principalmente, y la mezcla de sales, tanto de calcio, como de fuentes de fosfato. Tal es el caso del proceso hidrotermal que permite controlar el tamaño y morfología de las partículas mediante la adición de complejos poliméricos [29,30]. La selección de un método en específico varía según los resultados esperados. Por ejemplo, mediante el método sol-gel se pueden obtener vidrios base Si recubiertos de CaPs y polvos de tamaño nanométrico sin la presencia de elementos contaminantes [31–33]. En el caso de la producción de polvos nanométricos sin

presencia de elementos contaminantes, se han utilizado métodos como precipitación química, que consiste en la doble descomposición en soluciones acuosas de sales de calcio y fosforo. Lo anterior se debe a la facilidad del método y al bajo costo de producción. Este método fue planteado por H. Tagai y H. Aoki en 1987 [34], y consiste en mezclar el hidróxido de calcio y el ácido fosfórico para obtener como producto hidroxiapatita y agua como subproducto, mediante la siguiente reacción ($10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$):



Este método demostró que se podía obtener HA en diferentes rangos de tamaño y formas de partícula, y que estos parámetros están asociados a las variaciones de pH, velocidad en la adición del ácido fosfórico y temperatura [35]. El mismo método pero que involucra la reacción del nitrato de calcio tetra hidratado $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ y fosfato ácido de amonio $[(NH_4)_2HPO_4]$, propuesto por Jarcho y col.[36], en el que sugiere que mediante esta reacción se puede controlar el tamaño de partícula variando el tiempo de reacción y la temperatura. El uso de este método se ha vuelto una constante en la fabricación de los fosfatos de calcio, ya que de la producción total de fosfatos de productos de fosfatos de calcio al menos el 20% del total se debe al uso del método de precipitación. Lo anterior lo podemos observar en el gráfico de la Figura 2.6, donde se observa el total de publicaciones referentes a la síntesis de fosfatos de calcio y con negro los que pertenecen al método de precipitación.

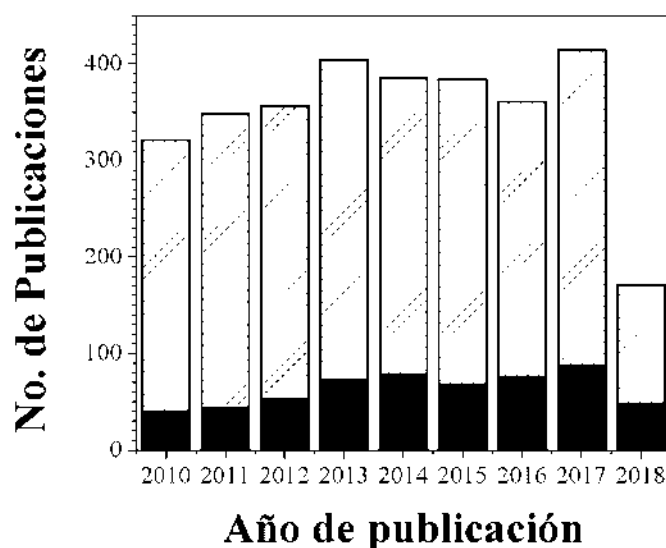


Figura 2.6 Número de publicaciones referentes a la síntesis de fosfatos de calcio en Scopus. En negro las publicaciones que corresponden al método de precipitación (Fuente: Scopus).

Se observa un incremento en el número de publicaciones, teniendo el máximo número de publicaciones tanto de la síntesis de fosfatos de calcio, como el proceso de precipitación en el año 2017. Los datos obtenidos para el 2018 solo incluyen datos de la mitad del año.

La inserción de diferentes métodos de síntesis resulta en el uso de técnicas combinadas, estos métodos han mostrado tener buenos resultados cuando de control y modificación de la morfología se trata. El caso del método de precipitación, influye mucho el tipo de precursores y el pH utilizados en la síntesis [37]; Por ejemplo; Subramanian R y col.[38], sintetizaron hidroxiapatita a partir de nitrato de calcio y fosfato ácido de amonio, para estudiar el efecto de la piperina en la morfología de las partículas, observando que a mayor cantidad de piperina, los aglomerados contenían partículas con una morfología más definida en forma y tamaño. Por otra parte, Yan D. y col. [39], han estudiado el uso de ácido poliacrílico (PPA) para el control del tamaño de partícula en la síntesis por precipitación, logrando disminuir el tamaño mediante la estabilización de HA nanométrica debido a la interacción de entre -COO^- del PPA y el Ca^{2+} de la superficie. Características como morfología, tamaño de partícula y fases deseadas, son aspectos muy importantes que considerar al elegir el método de síntesis, siendo uno de los principales el costo de producción y la capacidad de producción de cada método [40]. En la **Tabla 2.2**, se presenta un

resumen de los métodos con diversas características de producción entre las que se estima si el costo de producción es alto, medio o bajo.

Tabla 2.2 Características de los diferentes métodos de síntesis [40,41].

Método	Aspectos de procesamiento		Características del polvo		
	Número de reactivos	Costo	Morfología	Grado de cristalinidad	Tamaño
En estado sólido	Pocos	Bajo	Diversa	Muy alta	Micras
Mecanoquímica	Pocos	Bajo	Diversa	Muy alta	Nano
Precipitación química	Frecuentemente pocos	Bajo	Diversa	Frecuentemente baja	Nano
Hidrolisis	Pocos	Usualmente alto	Diversa	Variable	Variable
Sol-gel	Variable	Variable	Diversa	Variable (usualmente baja)	Nano
Hidrotermal	Variable	Usualmente alto	Forma de agujas	Muy alta	Nano o Micras
Emulsión	Muchos	Alto	Forma de agujas	Frecuentemente baja	Nano
Sono-químico	Pocos	Usualmente bajo	Diversa (agujas)	Variable	Nano
Combustión	Pocos	Usualmente bajo	Diversa (irregular)	Variable	Usualmente nano
Pirolisis	Variable	Usualmente bajo	Diversa	Alta	Nanopartículas embebidas en agregados micrométricos
A partir de fuentes biogénicas	Pocos	Usualmente bajo	Diversa	Variable	Variable

Procesos combinados	Variable	Variable	Diversa (agujas)	Frecuentemente alta	Usualmente nano
---------------------	----------	----------	------------------	---------------------	-----------------

2.3 LUMINISCENCIA.

Estamos en contacto diariamente con materiales luminiscentes; en los laboratorios o en nuestras casas. Ejemplos claros de ellos son las lamparas fluorescentes, las pantallas de algunos televisores o la pantalla de la computadora. Claro que hay ejemplos más especializados de ellos, como las placas radiográficas, cuando visitamos un hospital, o las láser; cuyo componente principal consiste en un material luminiscente. A partir de esto podemos preguntar “¿Qué es un material luminiscente?” entonces podemos decir que un material luminiscente o fosforo, es un sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética más allá de la radiación térmica. Cuando un sólido es calentado arriba de 600°C, el sólido emite radiación considerada infrarroja. Esto se llama radiación térmica y no se considera luminiscencia. La radiación electromagnética se presenta comúnmente en el rango de espectro magnético, aunque también puede presentarse en otras regiones espectrales, como la infrarroja o ultravioleta. En la Figura 2.7, se muestra un esquema de un cristal o grano de un material fotoluminiscente para poder ilustrar la definición. El sistema está constituido de una matriz y un centro luminiscente, también llamado activador. Ejemplos de activadores se tienen muchos, por ejemplo; $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubí) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Las matrices en este caso son la Al_2O_3 y Y_2O_3 y los activadores son los iones Cr^{3+} y Eu^{3+} [42].

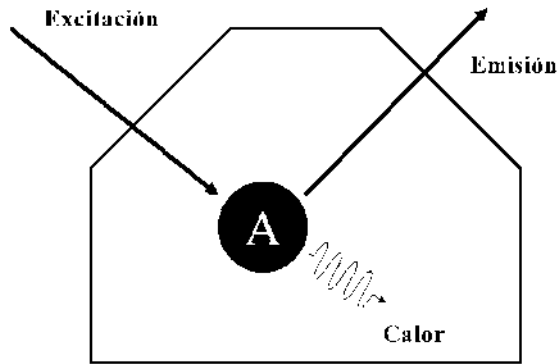


Figura 2.7 El ion luminiscente A en una matriz. Emisión: (regreso al estado basal con emisión radiativa); Calor: regreso al estado basal sin emisión radiativa [42].

2.3.1 Dosimetría TL

La dosimetría consiste propiamente en la determinación de la energía transferida a la materia mediante la radiación, para lo que es necesario contar con un material con alta resistencia a la radiación y que además sea sensible a sus efectos. Muchos de los cambios que se producen por la radiación son proporcionales a la dosis absorbida, lo que da paso a la posibilidad de utilizar algún material como la parte sensible de un dosímetro. Una vez que el material ha sido irradiado con alguna fuente radiativa, esa energía se acumula en el material, por lo que es necesario liberar esa energía para poder medirla. La liberación de la energía provoca un fenómeno denominado “luminiscencia”, que es un fenómeno de emisión de luz gracias a la transmisión de fotones debido a transiciones electrónicas de los materiales de los átomos. El fenómeno de luminiscencia puede ser presentado en diferentes materiales, pero se pueden dividir en dos grupos en general; materiales orgánicos y materiales inorgánicos. En el primero, la luminiscencia es debida a la formación de radicales libres, mientras que el segundo se debe fundamentalmente en la creación de electrones libres y agujeros. En algunos casos la emisión de luz dura mientras que la que existe excitación, y en otros continua aun cuando la excitación se elimina, a estos fenómenos se le llama fluorescencia y fosforescencia, respectivamente. El fenómeno luminiscente puede dividirse dependiendo de la duración de emisión de luz después de la excitación. Cuando la excitación se suspende, siempre existe un decaimiento exponencial de la luz emitida. Se estima que, durante la fluorescencia de un material, los electrones del átomo o molécula pueden permanecer excitados durante 10^{-8} s, regresando a su estado de equilibrio mediante la emisión de un fotón con una longitud de onda mayor al de la radiación incidente. En el proceso de fosforescencia este fenómeno puede durar más

de 10^{-8} s debido principalmente a la presencia de estados excitados que se consideran metaestables, por lo que el retorno al estado fundamental se ve impedido por diversas causas, como; la temperatura a la que es examinado el material, tipo de agente excitante, etc. Las diferentes variantes productoras del fenómeno luminiscente son definidos de acuerdo con el método que causa dicha emisión de luz. Por ejemplo, (i) la fotoluminiscencia es obtenida por la estimulación con luz en el rango UV (ultravioleta), (ii) cuando la estimulación se obtiene mediante el bombardeo de electrones, la emisión producida suele ser llamada catodoluminiscencia, (iii) cuando la estimulación se da gracias a una reacción química, entonces es llamado quimioluminiscencia, esta última no es muy frecuente, ya que la energía liberada incluso en las reacciones exotérmicas no es suficiente para lograr una excitación electrónica, la cual necesita un par de eV de energía, (iv) la bioluminiscencia es causada por reacciones químicas en especies vivas; es una forma de quimioluminiscencia, (v) materiales orgánicos e inorgánicos sometidos a estrés mecánico, emiten luz, llamada triboluminiscencia, (vi) la termoluminiscencia, formalmente llamada luminiscencia térmicamente estimulada, es la fosforescencia provocada por un calentamiento constante por encima de un punto determinado, de un material previamente irradiado [43].

2.3.2 Catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia es un proceso causado por la irradiación de un sólido en la superficie con un bombardeo de electrones (Figura 2.8). La profundidad de la penetración de los electrones en un cristal depende de la energía de los electrones y está en el rango de 2-8 μm [44].

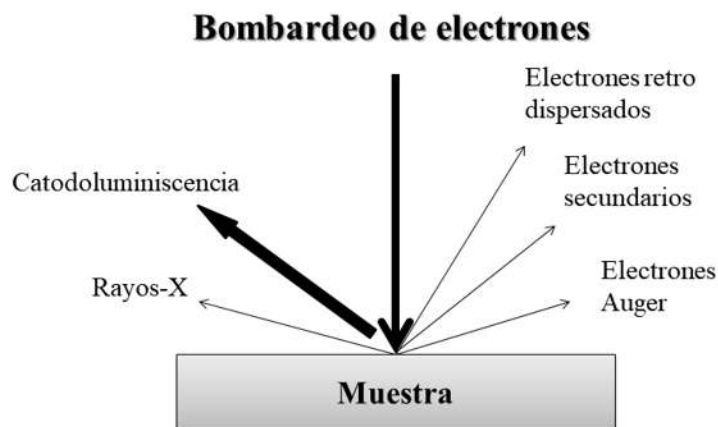


Figura 2.8 Esquema de la interacción de los electrones bombardeados con la superficie de un sólido [44].

Sin embargo, la transferencia de energía puede ocurrir en un cristal promovido por la red, grupos de aniones, o interacción entre los defectos de red vecinos, y entonces el sitio de emisión puede estar muy lejos del sitio de excitación. La intensidad CL es proporcional al voltaje de aceleración y a la densidad de corriente, pero el nivel de potencia está limitado por la destrucción de la muestra o de defectos específicos; incluyendo, centros luminiscentes bajo el bombardeo electrónico.

2.3.3 Termoluminiscencia

La luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia involucra la emisión de luz de un sólido, generalmente, un aislante o un semiconductor. La emisión de la luz representa la liberación de la energía almacenada o contenida en el sólido, en cuyo sistema fue previamente excitado, mediante un proceso de radiación inducida. Si en un cristal, existen defectos puntuales, el fenómeno de luminiscencia puede ser observado debido a que estos defectos funcionan como trampas electrónicas para los portadores de carga. Los tipos de defectos son básicamente tres:

- 1) Intrínsecos; vacancias, defectos intersticiales.
- 2) Defectos inducidos por radiaciones ionizantes; centros F, centros V y centros V_k .
- 3) Extrínsecos; impurezas sustitucionales e impurezas intersticiales.

Un experimento de TL se lleva a cabo mediante un bombardeo de radiación ionizante a una temperatura donde la intensidad fosforescente es baja, posteriormente, se calienta en un rango de temperaturas en el que la fosforescencia es brillante, por encima de la temperatura a la cual las cargas han sido térmicamente excitadas fuera de sus niveles metaestables y después la luminiscencia desaparece por completo.

Los materiales luminiscentes, también son llamados fósforos, son mayormente sólidos inorgánicos que consisten en una red cristalina huésped, usualmente dopada con impurezas [45]. Los materiales TL han sido utilizados tradicionalmente para la detección de rayos X, radiaciones gamma y beta. En años recientes, las propiedades dosimétricas de estos materiales han sido estudiadas extensamente con respecto a mediciones de partículas de alta energía (partículas alfa, protones, iones cargados, neutrones rápidos). Existen tres ingredientes necesarios para la producción de un material TL [46].

- i. El material tiene que ser un material aislante, o semiconductor, ya que los metales no exhiben propiedades termoluminiscentes.
- ii. El material tiene que absorber energía y mantenerla durante la exposición a la radiación ionizante.
- iii. La emisión luminiscente es activada por el calentamiento del material.

Con lo anterior se puede decir entonces que “un material TL es un material que guarda energía cuando es sometido a una radiación ionizante y que emite esa energía en forma de luz una vez que es sometido a un calentamiento”. Esta capacidad de los materiales TL es la principal ventaja para su aplicación en dosimetría.

2.3.3.1 Tipos de defectos

Los materiales, de manera más concreta, los cerámicos; son materiales cristalinos. Partiendo de la idealidad, la cristalinidad se refiere a que los átomos o moléculas tienen una posición o acomodo periódico en 3D dentro de una celda cristalina. Sin embargo, las vibraciones térmicas provocan una pérdida de periodicidad, por lo que se le considera imperfecto en la realidad. Básicamente, todos los cristales están limitados por sus superficies, en la que radica el primer defecto del cristal. Por lo tanto, la probabilidad de contener defectos en la superficie nos indica que estos defectos pueden dispersarse a lo largo del cristal. Una forma de esquematizar los defectos en los cristales es a partir de un cristal de la estructura de una sal alcalina (Figura 2.9), como propone C. Furetta [47], para entender el fenómeno de luminiscencia. Cada defecto generado actúa como una trampa de transportadores de carga creados por la exposición a una fuente secundaria de partículas cargadas, fenómeno ocurrido durante la exposición a un fenómeno de radiación.

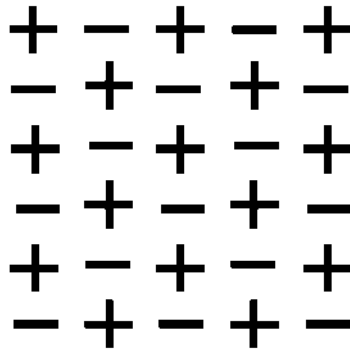


Figura 2.9 Estructura de un cristal ideal, ejemplo; LiF. Li^+ , álcali; F^- , haluro [47].

Los haluros alcalinos tienen una estructura con un arreglo ordenado de iones álcali y haluro, uno después de otro, alternándose en tres direcciones. De manera contraria, un cristal real posee defectos como los que se mencionaron anteriormente.

- (i) Intrínsecos o defectos nativos.
 - a) Vacancias o ausencia de átomos (defectos Schottky).
 - b) Intersticial o defectos Frenkel. Cuando un átomo X se encuentra en una posición que no le corresponde en la red.
 - c) Defectos sustitucionales. Cuando hay un intercambio entre iones haluro y álcali.
 - d) Formación de agregados de defectos previos.

Estos defectos se esquematizan en la Figura 2.10.

- (ii) Extrínsecos, como adición de impurezas químicas.
 - a) Impureza sustitucional: un átomo Y se coloca en la posición de un átomo X.
 - b) Impureza intersticial: un átomo Y se inserta en un sitio adicional de la red al que no pertenece.

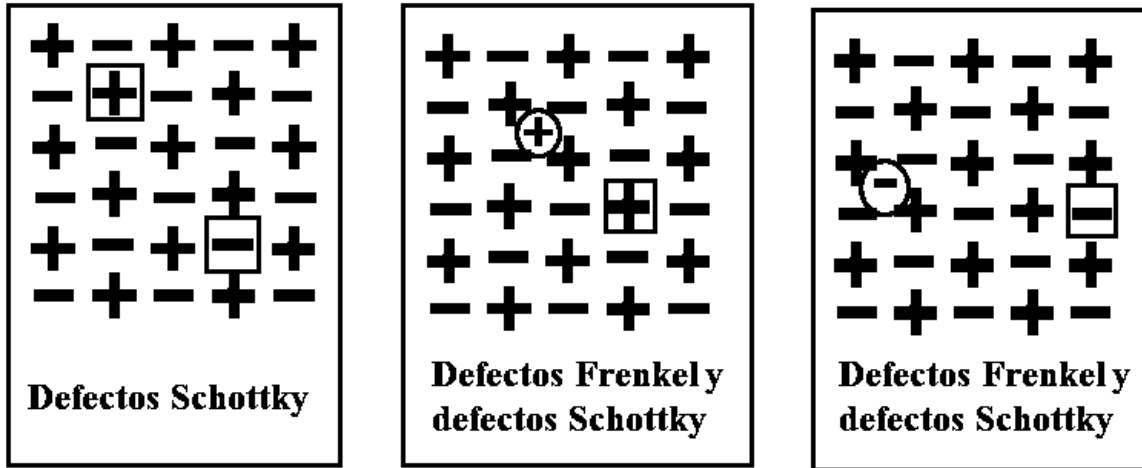


Figura 2.10 Esquema de un cristal real: [+] vacancia de ion álcali, [-] vacancia de ion haluro, + ion intersticial álcali, - ion intersticial haluro [47].

Estas impurezas crecen en la estructura del cristal a partir de la fundición, difusión o implantados.

Radiación ionizante produce también defectos. Este tipo de defectos son llamados centros de color, los cuales son centros de absorción. Por ejemplo, las vacancias de iones negativos se localizan las cargas positivas, debido a que el ión negativo que normalmente ocupa ese sitio se perdió y las cargas negativas de los alrededores no están neutralizadas. Como resultado de la radiación ionizante, un electrón es libre en el cristal y puede ser atraído por fuerzas de Coulomb hacia cargas positivas y atrapado en una vacancia. Este sistema de trampas se llama centros F, de manera similar, una vacancia de ion positivo representa una trampa de huecos y el sistema de llama centro V. Existen otros tipos de centros huecos (Figura 2.11):

- Los centros V_k se obtienen cuando un hueco es atrapado por un par de iones negativos,
- Los centros V_3 consisten de una molécula de halógenos neutral la cual ocupa el sitio de un ion de halógeno: es decir, dos iones haluro con dos trampas de huecos [47].

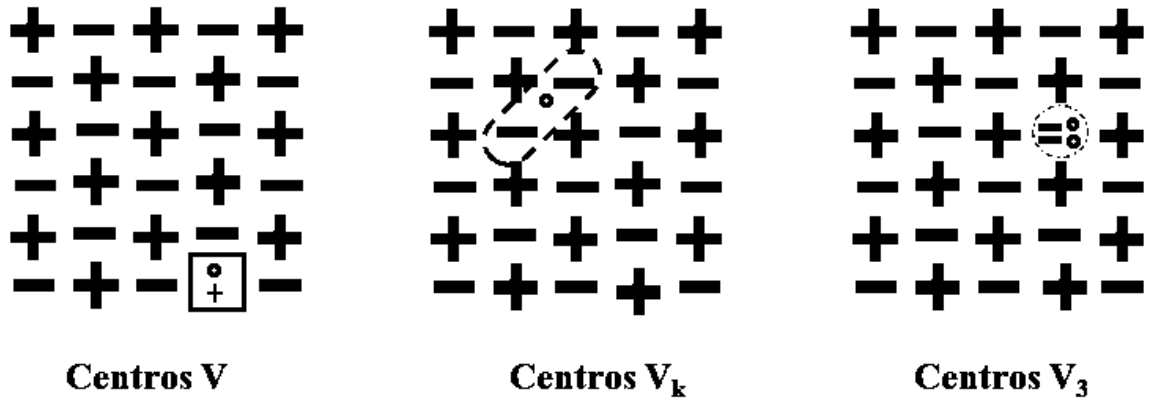


Figura 2.11 Diferentes centros de color generados en cristales LiF [47].

2.3.3.2 Transiciones electrónicas en TL

Una explicación de las propiedades observadas en termoluminiscencia puede ser obtenida de la teoría de bandas de sólidos. En un material cristalino (semiconductor o aislante) muchos de los electrones se encuentran en la banda de valencia. La siguiente banda grande que los electrones pueden ocupar, es la banda de conducción, separada de la banda de valencia por la llamada banda prohibida. La diferencia de energía entre las bandas es conocida como E_g . Sin embargo, siempre que existan defectos estructurales en un cristal, o si hay impurezas dentro de la red, existe la posibilidad que se encuentren electrones dentro de la banda prohibida en el cristal perfecto, siempre y cuando los electrones tengan la energía necesaria. En un modelo simple de TL se asumen dos niveles, uno situado por debajo de la parte inferior de la banda de conducción y el otro situado en la parte superior de la banda de valencia, lo anterior puede ser observado en la Figura 2.12 [48]. El nivel más alto indicado por T está situado por encima del nivel de Fermi (E_F) y entonces vacío en el estado de equilibrio, esto puede ser antes de la exposición a una radiación ionizante y de la creación de electrones y huecos. Por lo tanto, esto es una potencial trampa de electrón. El nivel indicado por R es una potencial trampa de huecos. La absorción de energía radiante con $h\nu > E_g$ resulta en la ionización de electrones de valencia, produciendo electrones energéticos y huecos, los cuales y después del calentamiento, producen electrones libres en la banda de conducción y huecos libres en la banda de valencia (transición a). Los transportadores de carga liberada se recombinan con cualquier otro o llegan a ser atrapados. Sin embargo, en semiconductores y aislantes cierto porcentaje de los transportadores de carga son atrapados: los electrones en T y los

huecos en R (transición b). La probabilidad por unidad de tiempo de la liberación de un electrón de la trampa se asume en la siguiente ecuación tipo Arrhenius:

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

donde p es la probabilidad por unidad de tiempo. El término s es conocido como factor de frecuencia o factor de intento de escape. En el modelo más simple, (s) se toma como constante con un valor de $10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$, E es la profundidad de la trampa o energía de activación, la energía necesaria para liberar un electrón de la trampa dentro de la banda de conducción, esto se puede observar de manera más esquemática en la Figura 2.12, que es un modelo simple de dos niveles.

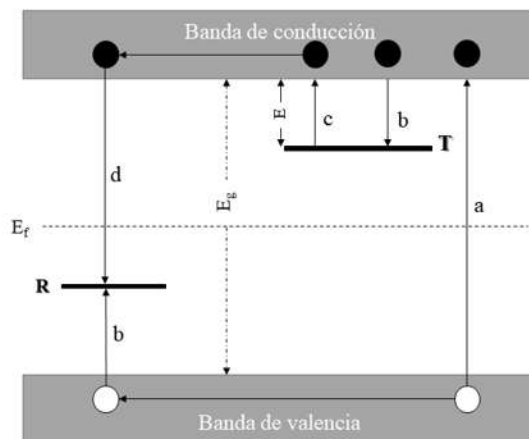


Figura 2.12 Modelo de energía de bandas mostrando las transiciones electrónicas en un material TL de acuerdo con el modelo simple de dos niveles: a) generación de electrones y huecos; b) atrapamiento de electrones y huecos; c) liberación de electrones como resultado [48].

2.3.3.3 Análisis fenomenológico

El proceso físico como; la interacción de la radiación con la excitación electrónica, activación térmica, carga y transporte de energía o la recombinación no son considerados del todo. Esto quiere decir que no todos los procesos de transición y la contribución de los fotones en la simulación térmica son investigados. Tampoco se presta interés en la estructura de los centros luminiscentes. Como se mencionó anteriormente, muchas de las propiedades de los sólidos, pueden ser explicadas mediante el uso del modelo de banda de energía (Figura 2.12). Recordando que la presencia de defectos puede introducir niveles intermedios de energía en la banda prohibida. Después de la excitación por radiación energética, los electrones y huecos pueden ser capturados en las trampas

y centros de recombinación, respectivamente. Para hacerlo más simple se consideran solo los electrones. Si la energía es suficientemente energética, esto será suficiente para que los electrones atrapados puedan ser llevados a la banda de conducción, entonces la conductividad eléctrica puede ser medida. Desde el fondo de la banda de conducción el electrón puede ser reagrupado por las trampas o puede recombinarse con activadores vacías de manera radiativas. Este último fenómeno, da origen a la termoluminiscencia.

2.3.3.4 Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos más simples involucran sólo un tipo de trampa y un nivel de recombinación simple. De manera general, es muy poco probable que dichos modelos representen la situación que ocurre en solidos ya que para esto se tendrían que introducir simplificaciones esenciales para su funcionamiento. Algunas simplificaciones serían;

- (i) Los portadores de carga son electrones y el temple electrónico no existe. Esto implica que se omiten las transiciones de electrones desde la banda de valencia a la recombinación de centros.
- (ii) No hay interacción entre los centros, los cuales excluyen la recombinación donador-aceptor y la disminución de trampas.
- (iii) Solo se involucra un tipo de centro en la recombinación; por lo que no existen destructores de centros.
- (iv) La recombinación de los electrones atrapados mediante los estados excitados de centros o defectos, no pueden ocurrir.

Con estas suposiciones se hace más fácil el funcionamiento de los modelos [49].

La intensidad termoluminiscente (I) está dada por la transición por unidad de tiempo y volumen y por lo tanto es proporcional al grado de recombinación:

$$I \sim \gamma n f \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde: γ = coeficiente de recombinación.

n = densidad de la carga de los transportadores.

f = densidad de recombinación.

La conductividad eléctrica σ es determinada por los transportadores de carga en la banda de conducción cuando la movilidad μ se asume constante:

$$\sigma = ne\mu \quad \text{(Ecuación 3)}$$

donde e = carga del electrón.

Modelos cinéticos

Si asumimos que el tiempo de vida de los transportadores libres en la banda de conducción es corto cuando se compara con el tiempo de vida de los transportadores atrapados. Como resultado se tiene una pequeña concentración electrónica cuasi-estacionaria en la banda de conducción. Esto significa que la densidad de carga de los transportadores de carga es mucho menor que la densidad de carga de los transportadores:

$$n \ll h \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Y el tiempo de la tasa de cambio de la densidad de carga de los transportadores libres es mucho menor que el tiempo del tiempo de la tasa de cambio de la densidad de los transportadores atrapados:

$$\frac{dn}{dt} \ll \frac{dh}{dt} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

También se utiliza una tasa de calentamiento constante (q):

$$T = T_0 + qt \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde; T_0 = Temperatura inicial.

Teniendo las suposiciones anteriores se puede obtener una solución solo en dos situaciones.

- (i) No están permitidas las transiciones de reatrapamiento.
- (ii) Los coeficientes de transición para el reatrapamiento y recombinación tienen una relación $\beta/\gamma = 1$.

Para el caso en el que ($\beta = 0$) si se sustituye $q = \frac{dT}{dt}$ (Ecuación 7) en:

$$\frac{dh}{dt} = -\alpha h + \beta n(H - h) \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Se obtiene una ecuación diferencial:

$$q \frac{dh}{dT} = -\alpha h \quad \text{(Ecuación 9)}$$

considerando $\alpha = \alpha_0 \exp(-E/kT)$; se obtiene la ecuación que corresponde a una cinética de primer orden.

En el caso de que exista liberación de electrones que pueden ser recapturados por las trampas con una probabilidad finita, ya que las trampas son positivas en la red. Con esta suposición $\beta = \gamma$ se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales;

$$q \frac{dh}{dT} = \alpha h + \gamma n(H - h) \quad \text{(Ecuación 10)}$$

$$q \frac{dn}{dT} = \alpha h - \gamma n(H - h) - \gamma n f \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Cuando se utilizan las aproximaciones:

$$n \ll h \quad \text{y} \quad \frac{dn}{dt} \ll \frac{dh}{dt}$$

Se obtiene de la ecuación 12:

$$q \frac{dh}{dT} = -\gamma n h \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Y sustituyendo $n = \alpha h / \gamma H$; en la ecuación 11 se obtiene la ecuación para la cinética de segundo orden:

$$q \frac{dh}{dT} = -\alpha h^2 / H \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Las curvas calculadas por este modelo tienen una caída más lenta que el caso de las de primer orden; incluso es más extendida después de la intensidad máxima [49].

2.3.4 Materiales TL

En nuestros días se han estado desarrollando nuevos materiales para el área de dosimetría TL y sus propiedades termoluminiscentes son estudiadas de manera muy activa. Sin embargo, se han impuesto requerimientos muy complicados en los materiales dosimétricos TL y muy pocos de los materiales actuales los cumplen.

Los requerimientos para considerar un material TL apto suelen ser discutibles y en muchos casos varían dependiendo del autor, es importante mencionar que no todos los materiales conocidos como fósforos TL son adecuados para dosimetría de radiación, para considerar si es adecuado se establecen algunas características sobresalientes, como los mencionados por S. McKeever que es considerado como uno de los autores con mayor trayectoria en el área de la TL [50]:

1. Un amplio intervalo en el cual la intensidad es lineal con la dosis absorbida. En muchos materiales la linealidad es limitada por superlinealidad y saturación (decaimiento) de la intensidad TL a grandes dosis.
2. Alta sensibilidad del material, por ejemplo; una alta señal TL por unidad de dosis absorbida. Una alta sensibilidad es importante para su uso en personal y dosímetros médicos, al igual que en un ambiente de monitoreo de radiación.
3. Baja dependencia de la respuesta TL a la energía de radiación incidente. Si es necesario, la dependencia puede ser parcialmente compensada por filtros metálicos.
4. Bajo desvanecimiento; la habilidad para guardar información por un largo periodo de tiempo.
5. Que presente una curva TL simple (con un pico aislado). Si presenta muchos picos, el protocolo de calentamiento dosimétrico es complicado.
6. El espectro de luminiscencia debe coincidir con el espectro de sensibilidad máxima del fotomultiplicador.
7. Los materiales dosimétricos TL deben ser mecánicamente fuertes, químicamente inertes y resistentes a la radiación.

Otros requerimientos que son considerados muy importantes, son [51]:

1. Buena linealidad de la señal TL en el rango de dosis para un uso específico.
2. Un número atómico efectivo Z_{eff} cercano al tejido del hueso.

Estas son las características que se consideran como indispensables para admitir que un dosímetro es de alta calidad. Sin embargo, no todos los casos de dosímetros cumplen con estas características, especialmente con la que trata del bajo desvanecimiento de la señal. Para que un material pueda ser aceptado como sustituto del tejido humano en la interacción fotónica, la radiación y la dispersión de la energía obtenida con este material, tiene que ser la misma que se ha obtenido con un tejido humano bajo las mismas condiciones. La manera más conveniente en la comparación de las características radiativas entre un material equivalente y un el tejido, es necesario considerar, tanto el coeficiente de atenuación de masa fotónica, como el coeficiente de absorción de masa fotónica. La dependencia de la interacción fotónica con el número atómico del material da inicio a la noción de número atómico equivalente o Z efectivo (Z_{eff}) [52].

Para estos efectos, históricamente se ha considerado los materiales compuestos a base de (LiF:Ti, Mg) y conocido como TLD-100 son considerados como los primeros materiales TL, además de que sus propiedades han sido estudiadas de manera extensa. El interés en este material radica principalmente en su equivalencia con el tejido humano, que se representa Z_{eff} es igual a 8.04. Este parámetro es un factor muy importante que considerar para la dosimetría personal.

La Tabla 2.3, muestra los dosímetros con mayor sensibilidad (LiF:Mg, Cu, P) y alta sensibilidad (CaF₂:Dy, CaF₂:Mn, Al₂O₃:C) que podrían ser distinguidos con respecto al dosímetro TLD-100 [53].

Tabla 2.3 Características de algunos materiales TLD-100 más importantes utilizados en dosimetría [53].

Materiales	Tipo de dosímetro	Rango de uso	Desvanecimiento térmico
LiF:Mg, Ti	TLD-100	10 μ Gy–10 Gy	5–10% por año
LiF:Mg, Cu, P	TLD-100	1 μ Gy–20 Gy	3 % por año
CaF ₂ :Dy	TLD-200	0.1 μ Gy–10 Gy	16% en 2 semanas
CaF ₂ :Mn	TLD-400	0.1 μ Gy–100 Gy	15% en 3 semanas
Al ₂ O ₃ :	TLD-500	0.05 μ Gy–10 Gy	3 % por año

La curva TL del LiF:Mg, Ti, muestra al menos seis picos TL, es un poco complicado debido a su dinamismo complejo de las trampas. El pico principal (pico 5) es normalmente usado como el pico dosimétrico, aparece a una temperatura de 225°C como se muestra en la **Figura 2.13**, que corresponde a trampas muy estables. Los picos 1, 2 y 3 son picos muy inestables y deben ser suprimidos mediante tratamiento térmico. En el caso de la linealidad del LiF:Mg, Ti, esta se mantiene desde 10 Gy hasta los 14 KGy [54,55].

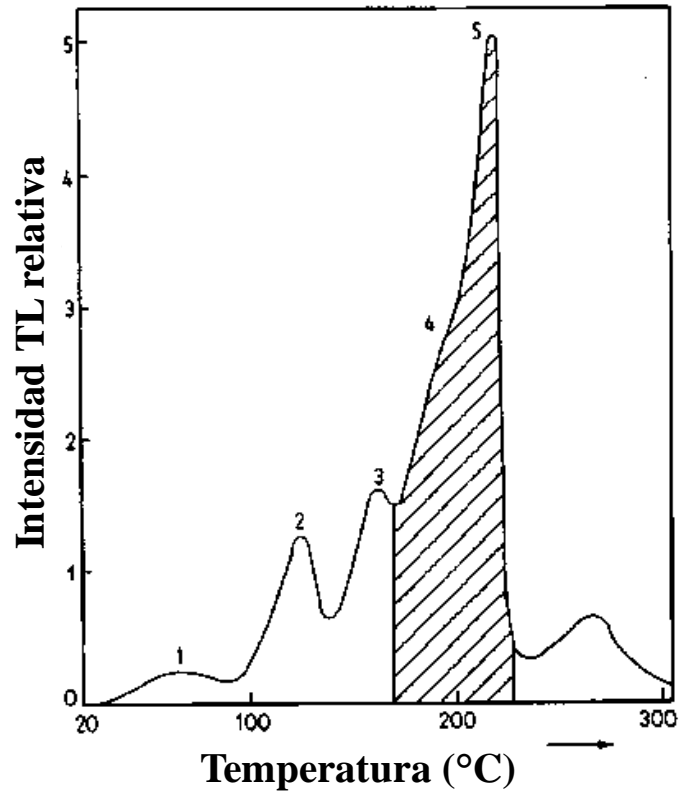


Figura 2.13 Típica curva TL de LiF:Mg, Ti, mostrando su compleja estructura [5].

En el caso de las apatitas y principalmente las fluorapatitas con Z_{eff} es de 14, se aplica principalmente como fosforo en lamparas fluorescentes. La curva TL de una fluorapatita sintética se puede observar en la **Figura 2.14**. Esta fluorapatita exhibe picos en las temperaturas; 145, 185, 260 y 395 °C. Las bandas de emisión dominantes se encuentran a 563 nm y son asociadas a iones de Mn, el cual está siempre presente como impureza en los compuestos comerciales utilizados para su síntesis [51,56].

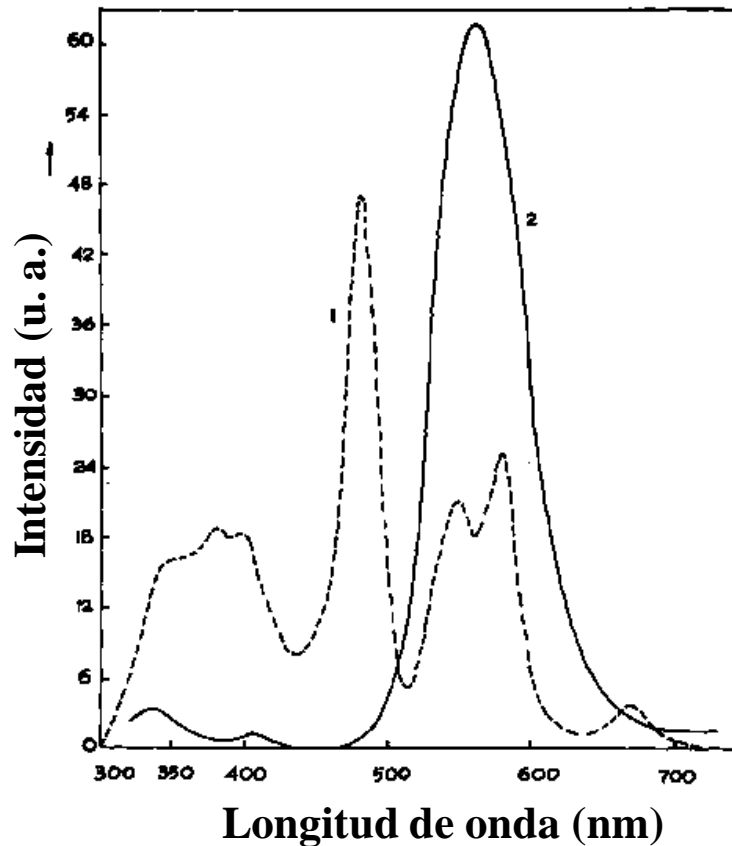


Figura 2.14 Espectro de emisión FL para una fluorapatita: 1) natural, y 2) sintética [56].

2.4 APLICACIONES DE LOS FOSFATOS DE CALCIO

Las aplicaciones de los diferentes fosfatos de calcio han sido mencionadas de manera general. Sus principales aplicaciones están relacionadas con la ingeniería de tejidos, ya sea en forma densa, porosa o aplicados como recubrimientos de prótesis metálicas. Algunos investigadores fabricaron materiales compuesto para mejorar las propiedades de los CaPs, que como se ha reportado, mecánicamente no son aptos por si solos para ser aplicados como sustitutos de tejido duro. Ayadi y col. [57], fabricaron un material compuesto basado en TCP y óxido de titanio (TiO_2) para su uso en prótesis, obteniendo un material con mayor resistencia mecánica manteniendo la biocompatibilidad de TCP. Por otra parte, Tao y col. [58], sintetizaron un material compuesto por α -TCP estroncio y fosfato octacálcico (OCP) en forma de cemento, induciendo la cristalización del cemento durante la hidratación mediante la incorporación del estroncio (Sr). Por otra parte,

diversos estudios han mostrado la eficiencia de los fosfatos de calcio en la reparación de huesos dañados mediante el uso de fosfatos de calcio. Por ejemplo, P. Herigou y col. [59], realizaron estudios en la reconstrucción de hueso utilizando un injerto óseo contra un material poroso compuesto principalmente por β -TCP, observando un mejor comportamiento del material artificial. Así mismo, B. Guillaume [60], logró rellenar huesos que se encontraban dañados en diversos pacientes mediante la preparación de β -TCP en forma de cementos. Estos cementos fueron aplicados en cirugía maxilofacial y de implantes dentales, observando excelentes resultados. Otros estudios demostraron su efecto como sustituto poroso en el hueso navicular del pie; en el cual se observó el excelente comportamiento de estos materiales, logrando reparar la parte afectada [61].

Además de su principal aplicación como biomateriales, en los últimos años se ha despertado un gran interés por estudiosos en las áreas de dosimetría médica y radiaciones ionizantes [7-9,62,63]. El principal interés de la dosimetría médica es la de obtener un material equivalente al tejido humano que nos proporcione una mejor lectura en cuanto a la radiación absorbida se refiere. De la misma manera, los fosfatos de calcio gracias a su similitud con el tejido óseo proveen de una ventaja en situaciones que involucran, tanto accidentes, como terrorismo radiológico, en las que un monitoreo convencional no está disponible y estos materiales pueden ser una solución. Diversos estudios se han realizado en diversos fosfatos de calcio para determinar sus propiedades TL en las que se involucran las condiciones de síntesis, técnica o el tipo de procesamiento o la exposición de los materiales a diferentes tipos de energía, en la última década ha habido un gran número de artículos que han incursionado en el tema de la termoluminiscencia en los fosfatos de calcio [64], por ejemplo; Álvarez y col. [6], fabrican hidroxiapatita por medio de la técnica de sol-gel, e irradiándola con rayos gama determinan la presencia de 2 picos presentes en la curva TL en un rango de dosis de 25 a 100 Gy, manteniendo una proporcionalidad en la respuesta y obteniendo un desvanecimiento de 15% en tres meses.

Zarinfar y col. [63], sintetizaron hidroxiapatita dopada con gadolinio (10%) mediante el proceso de hidrólisis irradiando las muestras con rayos gama con fuente de cobalto con dosis de 25 a 1000 Gy obteniendo una curva con un máximo cerca de 200°C con una pérdida de 13 % de la información en un periodo de un mes. Mostraron que la respuesta a la radiación se mantiene lineal hasta los 400 Gy para posteriormente decaer. El mismo año, Khan y col. [65], estudiaron el efecto de la adición de europio y disprosio a un pirofosfato y el efecto que estos elementos tenían en la

respuesta TL. Observaron la presencia de dos picos; a 171 y 292 °C bajo influencia de rayos gama, y una respuesta lineal con dosis de 5 a 25 Gy [65]. Después presentaron el estudio del efecto del europio en el pirofosfato α -Ca₂P₂O₇, mostrando un efecto similar al que presenta cuando se agregan, tanto el disprosio como el europio al fosfato, demostrando que la respuesta TL depende más de la estructura de la matriz que de los dopantes [9].

A su vez Mokoena y col. [7], presentaron la evaluación de la hidroxiapatita dopada con gadolinio y praseodimio, irradiado con rayos beta. Observaron la presencia de un pico a baja temperatura perfectamente definido (88°C) para las muestras dopadas y una serie de curvas para la hidroxiapatita natural con muy baja intensidad. La principal conclusión a la que llegaron es que los dopantes mejoran la sensibilidad por unidad de dosis medida.

Lozano y col. [66], doparon con cerio un pirofosfato y lo calcinaron a 900 °C, obteniendo una compleja curva TL(160 °C) bajo radiación de una fuente de cobalto (rayos gama) con una respuesta lineal de 0.5 a 5 Gy. De una manera similar, Roman y col. [8], sintetizaron la fase beta de un pirofosfato de calcio y lo doparon con terbio, para irradiarlo con rayos gama. Observaron la presencia de tres picos traslapados en 126, 165 y 220°C, el material mostró una linealidad de 0.5 a 10 Gy.

Nakashima y col. [67], sintetizaron β -TCP y lo doparon con disprosio para evaluar su respuesta TL, observaron que contenía una curva localizada a 81°C, producto de la formación de H⁺ que se combinaba con electrones promovidos por la irradiación con una fuente de rayos X por un tiempo de 30 min, en el que los encargados de la emisión eran los iones de disprosio. Observaron que a medida que aumentaba el tiempo, la intensidad de emisión disminuía, lo que atribuyeron a la saturación de la red, producto del temple electrónico.

Pietak y col. [68], sintetizaron hidroxiapatita y calcinaron a 500°C en atmósfera con humedades de 10 y 55 %, observando como con el aumento de la humedad, las curvas cambiaban. Observaron una curva 152 y 197 °C, respectivamente, observaron que la muestra con 55% de humedad tenía una caída más lenta con el incremento de la temperatura, además, que existía más de un tipo de trampas en la red, generadas por un reatrapamiento de los portadores de carga.

Fukuda y Ohtaki. [69], estudiaron el comportamiento de un β -TCP dopado con samario en diferentes concentraciones (0.03, 0.06 y 0.1 % wt) mostrando una mayor intensidad a 0.06 % en

los picos de mayor temperatura. Asociaron este comportamiento a la saturación de β -TCP con la formación de Sm_2O_3 en la superficie del material. Los picos fueron localizados en 105-110, 230-235 y 310-325°C. Finalmente, Zarate y col. [10], demostraron que a medida que aumentaban la temperatura de calcinación en la hidroxiapatita sintetizada por precipitación, se incrementaba la intensidad de la respuesta TL, lo que atribuían a una mayor cristalinidad. Sin embargo, la observación más detallada mostraba que existía presencia de otras fases formadas debido a la deshidratación del material. Gracias a esa observación, nace la necesidad de estudiar el efecto que causaba el aumento de la temperatura de calcinación y la formación de otras fases en el proceso. Por lo que se sugirió realizar un estudio para poder determinar las causas en el incremento de la intensidad TL. Esta es la razón de realizar el estudio que a continuación se presenta, donde se realizan diferentes pruebas para poder dar respuesta a la incógnita, ¿qué pasa cuando la temperatura de calcinación se incrementa y como afecta estructuralmente la respuesta TL. Por lo que, en la sección siguiente, se presenta la investigación que se ha llevado a cabo, con la finalidad de resolver la incógnita.

Capítulo III

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan las formas, métodos y materiales que han sido utilizados durante en esta investigación. En la cual se detallan los pasos seguidos durante la síntesis de los polvos, su posterior caracterización estructural y química, además se detalla el método empleado para la obtención de las curvas de brillo o curvas TL y el análisis de estas. Como un método adicional se describe el proceder en la caracterización de unas muestras seleccionadas mediante el método de catodoluminiscencia y la interpretación de sus resultados. En la **Figura 3.1**, se presenta el diagrama de flujo general de esta investigación.

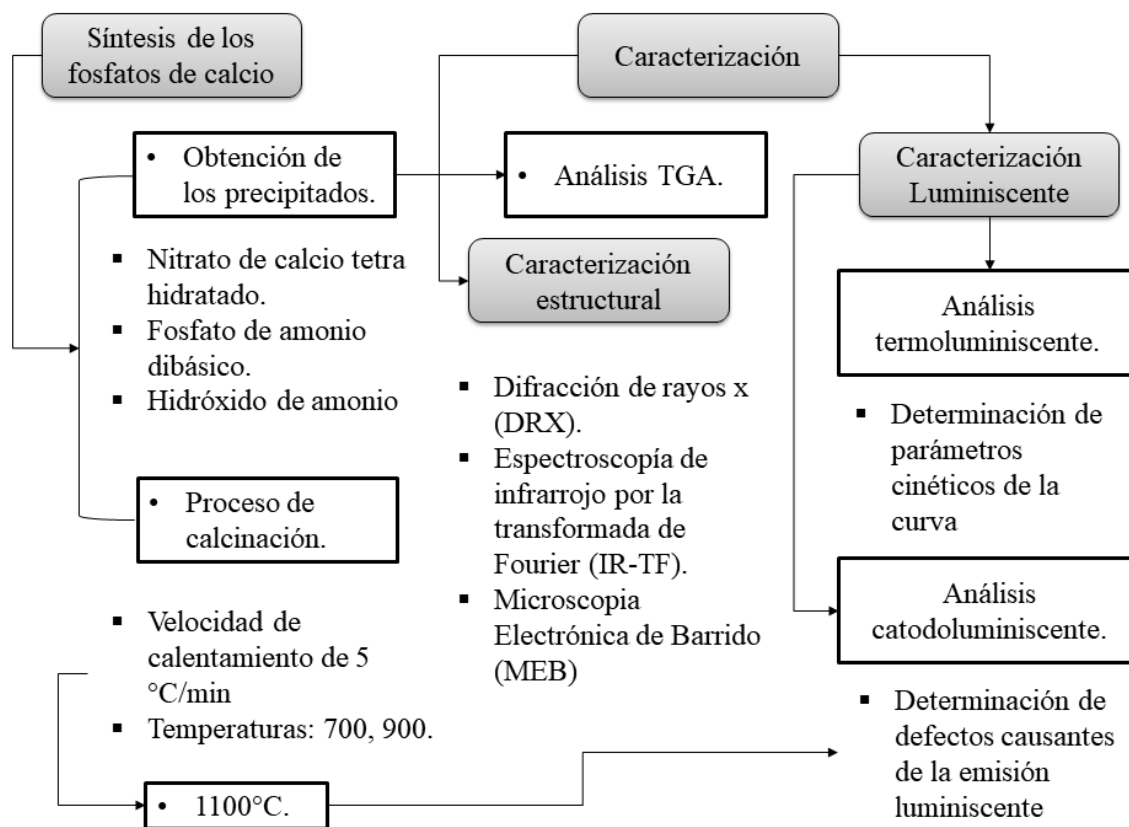


Figura 3.1 Diagrama de flujo general para fabricación y caracterización de los fosfatos de calcio.

El diagrama explica de manera general los procesos realizados en la fabricación y caracterización de los materiales. Primeramente, la obtención de los precipitados mediante el uso de temperatura

durante 35 y 80°C, para obtener la fase HA y β -TCP, respectivamente. Otro factor en la síntesis de las diferentes fases; fue la relación de Ca/P, que en el primer caso fue de 1.5 y para el segundo de 1.67. La finalidad de fabricar ambos materiales es para poder comparar la intensidad en la respuesta TL, ya que las condiciones de 80°C y Ca/P = 1.67, es la ruta que fue propuesta por Zarate y col. [10], para la obtención de hidroxiapatita, dichas condiciones se expresan en la **Tabla 2.4**. La caracterización TL del método de síntesis 2 solo se realiza y analiza para la muestra con mejor respuesta TL y es comparada con la respuesta de la muestra con mejor respuesta de la ruta 1.

Tabla 2.4 Condiciones de síntesis para las rutas de síntesis.

Condiciones de síntesis	Método 1	Método 2
Temperatura	80°C	35°C
Relación Ca/P	1.67	1.5
pH	10	7, 8, 9 y 10
Técnicas de caracterización	MEB, IR, DRX, TL	MEB, IR, DRX, TL

3.1 MATERIALES PRECURSORES

Los reactivos o sustancias precursoras utilizadas durante la investigación fueron de grado reactivo y son las siguientes:

- Nitrato de calcio tetra hidratado (98%) Meyer®.
- Fosfato de amonio dibásico ($\geq 98\%$) Meyer®.

El hidróxido de amonio (28.0-30.0%) que se utilizó en la síntesis fue de J. T. Baker®.

3.2 SÍNTESIS DE LOS FOSFATOS DE CALCIO

Para la síntesis, se utilizaron como precursores; nitrato de calcio (*solución 0.5 M*), y fosfato de amonio dibásico (*solución 0.5 M*), e hidróxido de amonio como agente controlador del pH, en una relación de Ca/P de 1.5. Se agregó la solución de fosfato de amonio dibásico gota a gota en la solución de nitrato de calcio contenido en un vaso de precipitados, con agitación vigorosa y continua bajo condiciones normales. Las muestras fueron sintetizadas en un rango de pH de 7-10 en un tiempo de 60 min con agitación constante. El precipitado se filtró y fue lavado con 1 litro de

agua destilada a 80°C durante 60 min. Posterior al lavado, se filtró nuevamente. El precipitado blanco obtenido fue secado a 80°C durante 24 hrs. Una vez que se obtiene el precipitado seco, fue necesario tritularlo en un mortero de vidrio para obtener un polvo homogéneo fácil de manipular. Los polvos fueron calcinados a diferentes temperaturas hasta alcanzar los 1100 °C por un tiempo de 1h a 5°Cmin⁻¹, los pasos anteriores se presentan en el diagrama de la síntesis de la **Figura 2.12**.

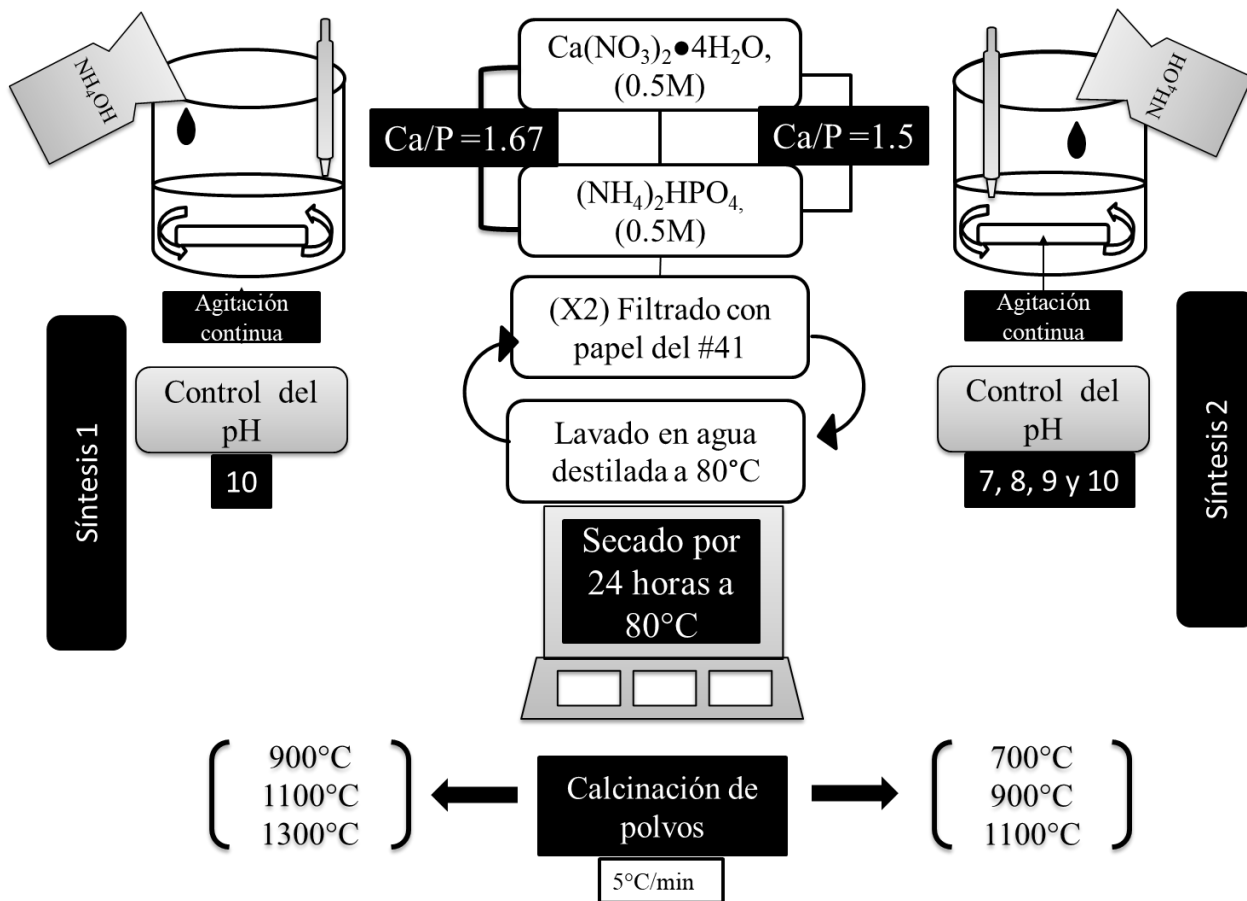


Figura 3.2 Diagrama general de la síntesis de los polvos de fosfato de calcio.

Con la finalidad de comparar la respuesta termoluminiscente de las muestras obtenidas por Zarate y col. [10], se reprodujo la ruta de síntesis en la fabricación de hidroxiapatita en forma de polvo, que en esta investigación se llamará “método 1”.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Análisis Termogravimétrico

Con la finalidad de observar el efecto térmico en la masa de los polvos, se realizó un estudio Termogravimétrico (TGA), con la ayuda de un instrumento SDT Q600, de la compañía Artisan Technology Group, que permite realizar un análisis en conjunto del cambio de masa y el análisis diferencial del flujo de calor. Se realizó un análisis para una muestra por cada pH de síntesis, con un total de 30 mg de polvo que fueron calentados a una tasa de 20°C/min en un crisol de alúmina de 40µl hasta 1100°C en atmosfera de aire, ya que se pretendía simular las condiciones del tratamiento térmico en las muflas.

3.3.2 Difracción de Rayos X

Las muestras obtenidas como precipitados después del secado y las calcinadas hasta 1100°C fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos con la ayuda de un equipo de la marca Bruker, modelo D8 ADVANCE, con una radiación monocromática de Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), en el rango 2θ de 10-50°. Con un tiempo de 1 segundo/paso con un incremento de 0.02°. El número de aperturas utilizadas fue de 191, en una configuración de rotación de 30 revoluciones por minuto para garantizar la homogeneidad de la señal en la muestra. La configuración óptica del difractómetro utilizada fue la de Bragg-Brentano, debido a que la muestra se encuentra en forma de polvo. Esta configuración permite una mayor penetración si se cumple con el requisito de la forma de la muestra (polvos).

3.3.2.1 Refinamiento Rietveld

Se llevó a cabo refinamiento Rietveld empleando el software TOPAS 2.1 (Bruker). Todos los precipitados calcinados y sin calcinar fueron probados para determinar la fase HA, β -TCP, α -TCP y el porcentaje de cada una, el refinamiento fue realizado con el uso de los modelos estructurales integrados en el equipo, en la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas - *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, las fases utilizadas para el refinamiento se presentan en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Datos de ICSD utilizados para el refinamiento Rietveld.

Fase	Fórmula	Grupo espacial	Código ICSD
Hidroxiapatita, HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	176	87668

Fosfato Tricálcico β , β -TCP	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	161	6191
Fosfato Tricálcico α , α -TCP	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	14	923

Los parámetros refinados fueron, el fondo como un polinomio de Chebyshev de orden 6, factor de escala, parámetros de red y posición de los átomos. Todos los parámetros fueron refinados al mismo tiempo. El tamaño de cristalita fue refinado solo para los precipitados después del secado.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las características morfológicas de los polvos fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Jeol, modelo JSM-7600F, sin el uso de metalización de las muestras, para obtener una mejor perspectiva morfológica de las muestras, ya que, al ser del orden de los nanómetros, una metalización no permite determinar correctamente el tamaño, ni la forma, debido al ruido provocado por el metalizado. También se realizó un análisis químico con la técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos x de los polvos, con la finalidad de determinar composición química de los polvos de CaP, pero más importante, la relación atómica Ca/P.

3.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo por la Transformada de Fourier (IR-TF)

Fundamentalmente, la técnica de IR se utilizó para determinar los grupos funcionales característicos o la vibración de estos (OH, PO,) contenidos en la muestra. Para lo que se fabricaron consolidados en forma de pastilla de una mezcla de polvos de CaP con bromuro de potasio (KBr), este último resulta invisible ante el infrarrojo y ayuda en la consolidación de la muestra. Las muestras fueron colocadas y analizadas en un espectrómetro marca Bruker, modelo TENSOR 27, que trabaja en el rango medio de IR ($4500\text{-}350\text{ cm}^{-1}$) con una resolución estándar de 1 cm^{-1} .

3.3.5 Espectroscopía Raman

Los espectros de los fosfatos de calcio se obtuvieron con espectrometría Raman, con un espectrómetro SENTERRA que consiste en un espectrómetro Raman y un microscopio confocal marca OLYMPUS modelo BX51 (Bruker Optics Inc., Germany). Un sistema con cámara y detector CCD, además del software OPUS, fueron empleados para la adquisición de los datos. Los espectros fueron grabados usando un láser verde emitiendo en la longitud de onda 532 nm con una potencia

de 500 mW en la muestra. Se realizaron 4 escaneos con un tiempo de 4 s de 50 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , solo se muestran en el rango de 0 a 1200 cm^{-1} , debido a que a valores mayores no se encontró ningún pico, el promedio de cada resultado es el que se muestra, El análisis se realizó sin el uso de luz polarizada.

Con el fin de llevar a cabo el estudio, se prepararon pastillas de 0.5 cm de diámetro por 1 mm de espesor sin el uso de aditivos en una prensa hidráulica, con una carga de 1 tonelada.

3.4 CARACTERIZACIÓN LUMINISCENTE

El análisis luminiscente consta de dos técnicas: termoluminiscencia y catodoluminiscencia. En la Figura 3.3, se muestra el diagrama de flujo con las condiciones y actividades realizadas en esta parte. Dichas actividades se describen a fondo en la siguiente parte, donde sobresale la parte de análisis TL que hace referencia a dos fosfatos de calcio obtenidos con condiciones diferentes, esta comparación se realiza para determinar cuál es la muestra con mejor respuesta, para proceder a realizar la caracterización por catodoluminiscencia, con el fin de determinar los defectos presentes en la respuesta TL.

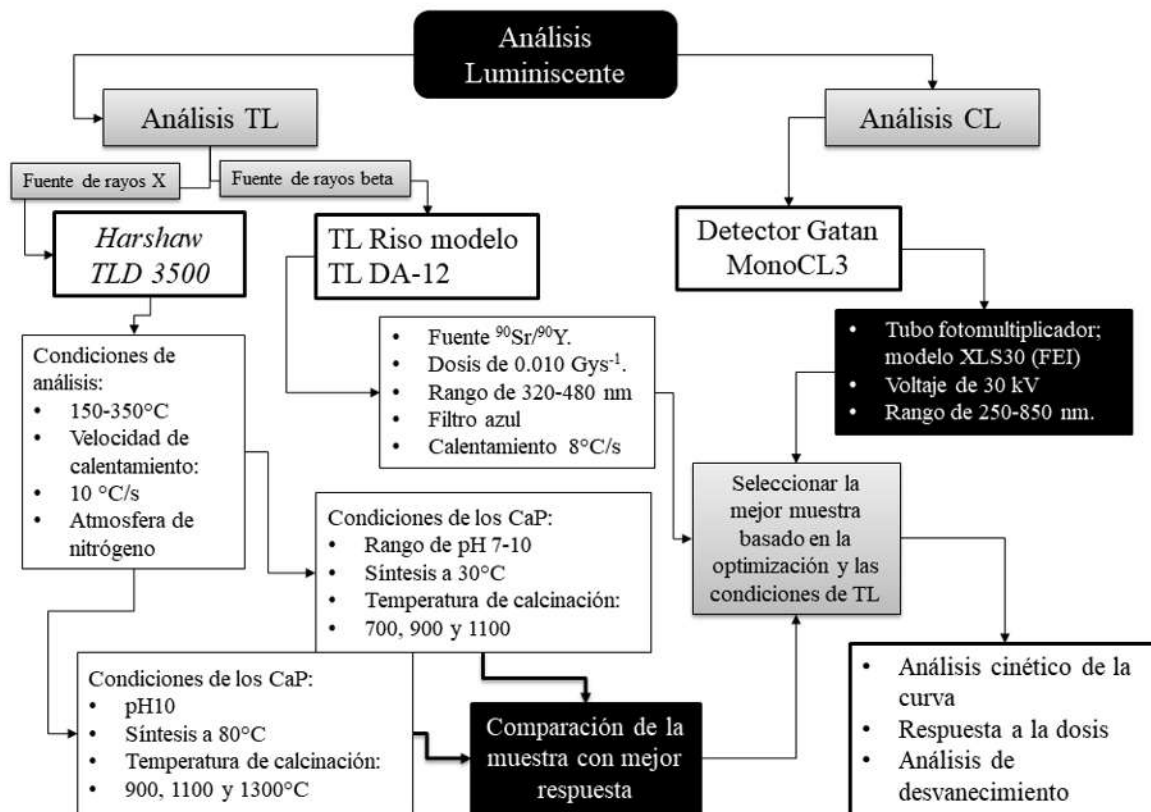


Figura 3.3 Diagrama de flujo de la caracterización luminiscente de las muestras de CaP.

3.4.1 Caracterización Termoluminiscente (TL)

Las muestras de fosfatos de calcio sintetizados a pH en el rango de pH 7-10, y calcinados hasta 1300°C fueron analizados de manera general, para determinar las condiciones de síntesis a las que el material presentaba mayor respuesta TL. Además de estas muestras, los polvos de HA de la investigación anterior también fueron evaluadas, para comparar su respuesta con las muestras obtenidas en esta investigación. El análisis fue realizado de la siguiente manera:

- (i) Previo a la irradiación con rayos-X, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C durante 10 min, con la finalidad de eliminar cualquier información (radiativa) indeseable contenida.
- (ii) Con fines estadísticos se tomaron 10 muestras de 250 mg por cada pH.
- (iii) El proceso de irradiación se llevó a cabo con un acelerador lineal marca Elekta Synergy® con una fuente de rayos X, con una tasa de dosis de 500 cGy/min. Las muestras fueron irradiadas a una dosis de 2 Gy.

- (iv) La intensidad integrada fue obtenida en un equipo *Harshaw TLD 3500*, en un rango de temperatura de 150-350°C, con una velocidad de calentamiento (β) de 10°Cs⁻¹. Debido al ruido provocado por las condiciones atmosféricas y del equipo, las lecturas fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno.
- (v) Con la finalidad de evaluar el desvanecimiento de la información, la muestra con pH 7, fue irradiada con 2 Gy, almacenada bajo condiciones normales, y sin exposición directa a la luz visible, durante 30 días.

Se llevó a cabo el análisis TL de la muestra a pH 7 y calcinada a 1100°C cambiando la fuente radiactiva en un sistema TL Riso automatizado, modelo TL DA-12, equipado con un tubo multiplicador EMI 9635 QA y con una fuente de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, con una dosis de 0.010 Gys⁻¹. La emisión fue analizada en el rango de 320-480 nm utilizando un filtro azul (FIB002 de Melles-Griot Company). Las mediciones se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 8 °C/s hasta 500 °C en atmosfera de nitrógeno, con 4 alícuotas de 5.0±0.1 mg en forma de polvo.

Para determinar los parámetros cinéticos de la curva termoluminiscente; *energía (E)*, *factor de frecuencia (f)* y *orden cinético de la curva (b)*. Para ello se utilizaron los métodos de la forma de la curva, ajuste de la curva propuesto por Kitis y col. [70], en el año 2000. Además de la deconvolución de la curva por utilizando el software *GlowFit* (M. Puchalska, 2006) [71].

Las ecuaciones utilizadas en el cálculo de las propiedades termoluminiscentes de las curvas pertenecientes a las diferentes muestras se enlistan a continuación:

Ecuaciones:

- Lushchik (1954) [72]:

$$E = \frac{kT_M^2}{\delta} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

Donde:

$E = \text{energía (eV)}$

$k = \text{constante de Planck}$

$T_M = \text{La temperatura en la que se registra el punto máximo de la curva}$

T_1 y T_2 son, las temperaturas de cada lado de T_M , que corresponden a la mitad de la intensidad

$\tau = T_M - T_1$

$\delta = T_2 - T_M$

$\omega = T_2 - T_1$

$\mu = \delta/\omega$, también llamado *factor de simetría*.

Para entender algunos parámetros es necesario observar la Figura 3.4.

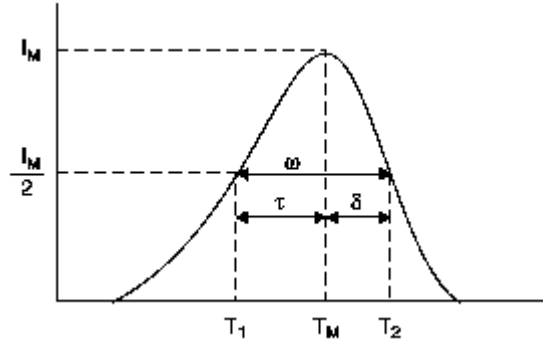


Figura 3.4 Los valores geométricos de τ , δ y ω [73].

➤ Grossweiner (1953) [74]:

$$E = \frac{2kT_M^2}{\delta} \quad \text{(Ecuación 15)}$$

➤ Chen (1969) for $E=0.1 - 2.0$ eV [75]:

$$E_\alpha = c_\alpha \left(\frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_M) \quad \text{(Ecuación 16)}$$

donde, α es τ , δ o ω .

Los valores para c_α y b_α son:

$$c_\tau = 1.510 + 3.0 (\mu - 0.42) \quad b_\tau = 1.58 + 4.2 (\mu - 0.42) \quad \text{(Ecuación 17)}$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3 (\mu - 0.42) \quad b_\delta = 0 \quad \text{(Ecuación 18)}$$

$$c_\omega = 0.976 + 7.3 (\mu - 0.42) \quad b_\omega = 0 \quad \text{(Ecuación 19)}$$

➤ Factor de frecuencia (s) (Kitis et al, 2000):

$$S = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) [1 + (b-1)\Delta_m]^{-1} \quad \text{(Ecuación 20)}$$

donde $\beta = \frac{dT}{dt}$, $\Delta = \frac{2kT}{E}$ y $\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}$.

➤ Kitis et al. (1998) [76]:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{k_B T} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{k_B T} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{\frac{-b}{b-1}} \quad \text{(Ecuación 21)}$$

Donde, I_m es el pico más intenso, T_m , temperatura del pico más intenso, $\Delta=2K_B T/E$, $\Delta=2K_B T_m/E$ y $Z_m = 1 + (b-1) \Delta_m$.

3.4.2 Caracterización por catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia se desarrolló para la misma muestra anterior (pH7, 1100°C) con la ayuda de un detector Gatan MonoCL3 con un tubo fotomultiplicador; modelo XLS30 de la compañía FEI, con un voltaje de 30 kV para CL. Este sistema es capaz de detectar en el rango de 250-850 nm, con una eficiencia mayor en la zona azul. La muestra fue colocada sobre una superficie pulida en modo de bajo vacío sin recubrimiento. La distancia de trabajo entre la muestra y el arreglo de espejos de CL fue de 16.7 milímetros.

Capítulo IV

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Este capítulo hace referencia a los resultados que han sido obtenidos mediante las diferentes técnicas que fueron mencionadas anteriormente. El orden del análisis se basa en la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo 3, por lo que primeramente se hablará de los materiales precursores; sus características y composición química. Seguido de los materiales precursores, se toca el tema de los materiales (polvos) obtenidos mediante el método de precipitación y los resultados de la caracterización química y estructural, para finalizar con la caracterización de los polvos por las técnicas de termoluminiscencia y catodoluminiscencia según sea el caso.

4.1 CARACTERIZACIÓN POR LA TÉCNICA DRX

En la Figura 4.1, se puede observar la evolución de las fases en los polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH neutro con respecto al aumento de la temperatura, donde es posible observar que después de ser secados (DS), los polvos presentan un espectro bien definido. El tamaño de cristal es muy pequeño y se encuentra por debajo de los 100 nm. En su mayoría, los picos fueron identificados con el PDF (Powder Diffraction File) 01-072-1243 que corresponde a la fase hidroxiapatita (P63/m) del sistema hexagonal (HA). Sin embargo, se pudo observar que existen unos picos muy pequeños en el rango de 25-35 (2θ), que pueden estar asociados con la fase monetita (M) cuya tarjeta de identificación fue 00-009-0080. La presencia de esta fase es muy característica de los materiales sintetizados por la técnica de precipitación, debido a la presencia de los aniones (ácido orto fosfórico) presentes como efecto de la disolución de las sales del fosfato ácido de amonio y su presencia es fuertemente promovida por el pH neutro de la solución, en cuyo caso los aniones más estables son $(\text{HPO}_4)^{2-}$ y PO_4^{3-} [77]. En la Figura 4.1b, se observa la aparición de otra fase cuando los polvos han sido calcinados a 700°C, en donde, se identificaron reflexiones de la fase hidroxiapatita, además del fosfato tricálcico tipo beta (β -TCP), esta última corresponde a la tarjeta PDF 00-0690-169 que pertenece a la fase Whitlockita (R-3c) del sistema cristalino romboédrico.

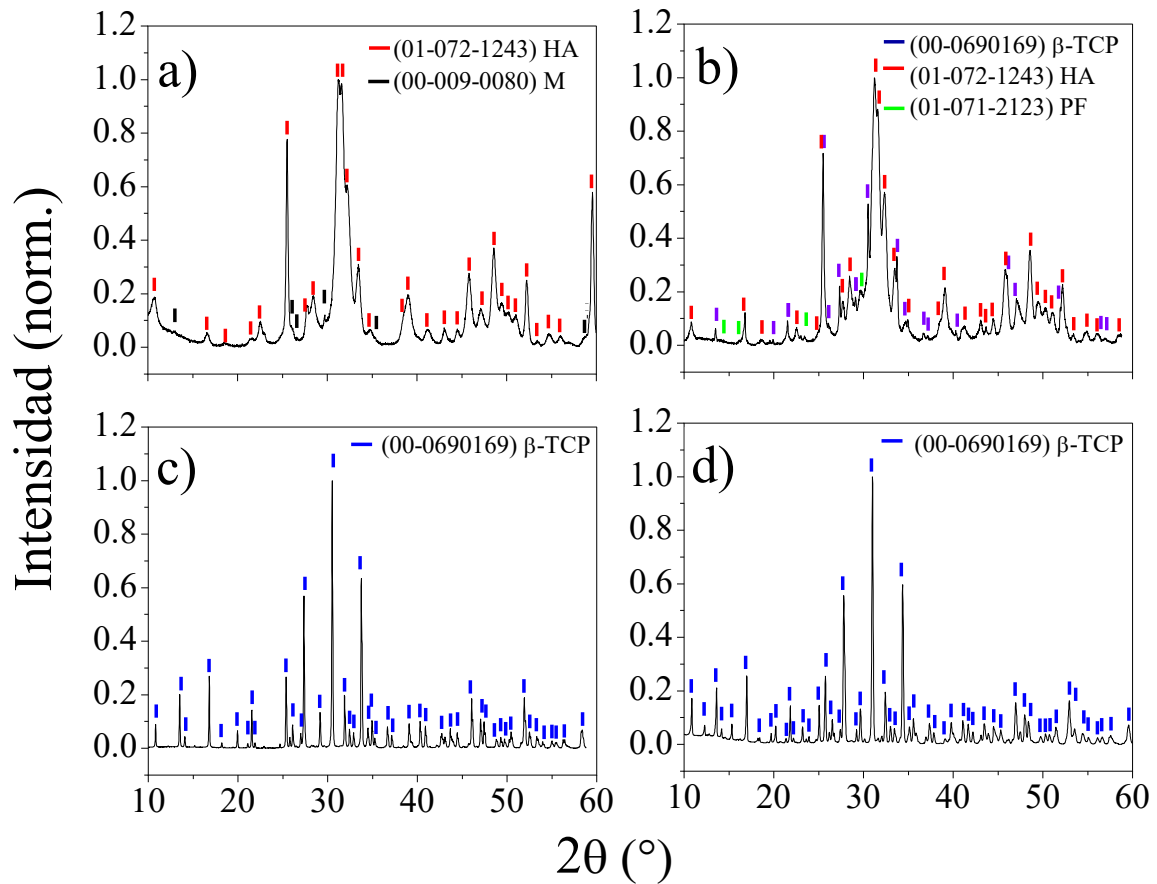


Figura 4.1 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 7 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d) 1100°C.

Se puede observar que a medida que la temperatura aumenta ocurren dos cosas: 1) incrementa la cristalinidad, en el caso de HA a 700 °C, y 2) la descomposición de la fase HA. De acuerdo con los difractogramas la HA se ha descompuesto totalmente en 900°C para dar paso al β -TCP, como se observa en la Figura 4.1c. Sin embargo, algunos picos remanentes sin indexar tanto en b) como en c), podrían deberse a la presencia de una fase secundaria como efecto de la descomposición de HA. Algunos de estos picos son muy pequeños y difíciles de apreciar, pese a ello fueron identificados como pirofosfatos (PF, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), identificados con el PDF # 01-071-2123.

También es posible observar el efecto del pH en la estabilidad de las fases de los diferentes fosfatos de calcio a medida que se aumenta la temperatura de calcinación en los polvos. Uno de los efectos de este cambio de pH se puede observar en el difractograma de la Figura 4.2, que corresponde a las muestras sintetizadas a pH 8. Cuando la fase HA es más estable en ambientes ácidos que a pH neutro, incluso a temperaturas de calcinación de 1100 °C es posible observarse algunos picos

correspondientes a la fase HA. A diferencia de la muestra a pH 7, donde la fase HA no se detectó por encima de los 700°C.

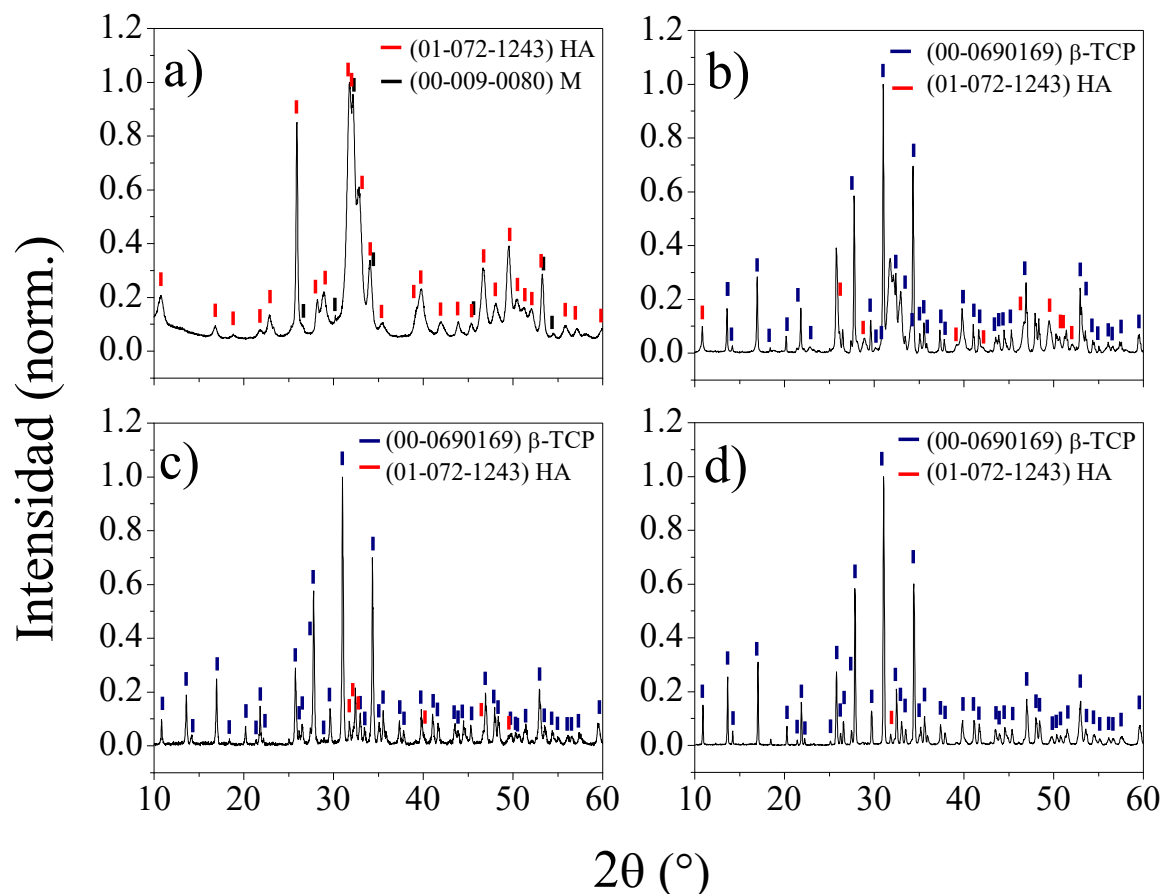


Figura 4.2 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 8 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d) 1100°C.

El incremento en la estabilidad de la fase HA con el incremento del pH es más evidente en la muestra sintetizada a pH 9 de la Figura 4.3, donde se pueden apreciar picos asociados a la fase HA, en cuyo caso, son más evidentes y se encuentran en mayor porcentaje que en los espectros anteriores. De acuerdo con lo anterior, la cinética de descomposición de la hidroxiapatita no es favorable a medida que aumenta el pH en la síntesis (debido a la estabilidad de la HA). Lo anterior está ligado a las condiciones de síntesis, que parecen favorecer la formación de otros grupos fosfato en el material, debido a la presencia de grupos pirofosfatos (P_2O_7), que se encuentran en una mayor concentración en las muestras anteriores. De acuerdo con el difractograma de la Figura 4.3(d), en

la muestra calcinada a 1100°C la presencia de picos correspondientes a pirofosfatos de calcio en la posición 15 (2θ) es muy evidente.

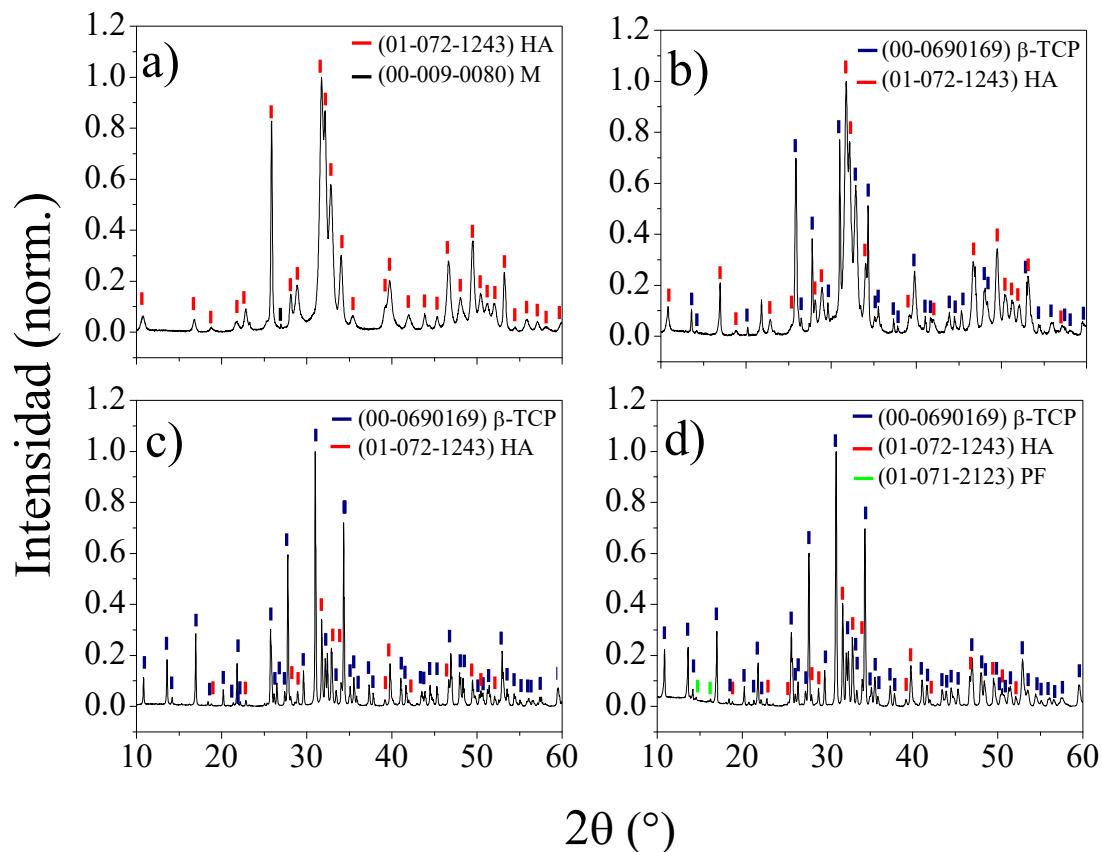


Figura 4.3 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 9 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d)1100°C.

Y es el resultado del producto de condensación de la hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) que ocurre cerca de los 300°C y que sigue presente hasta los 900°C, sin embargo, su presencia a temperaturas mayores es el resultado de una insuficiencia de iones OH⁻, lo que provoca una desaceleración de la reacción de condensación con P₂O₇⁴⁻ de la red, que culminan con la formación de grupos PO₄³⁻ mediante la siguiente reacción:



Por lo tanto, si no existe la cantidad suficiente de iones hidroxilo, los grupos pirofosfato quedarán como grupos inestables en forma de remanente en la red del material. De acuerdo con Malakauskaite y col. [78], la presencia de pirofosfatos después de la descomposición podría ser el

resultado de la formación previa de la fase oxipatita ($2Ca(PO_4)_6O$) mediante la siguiente reacción:

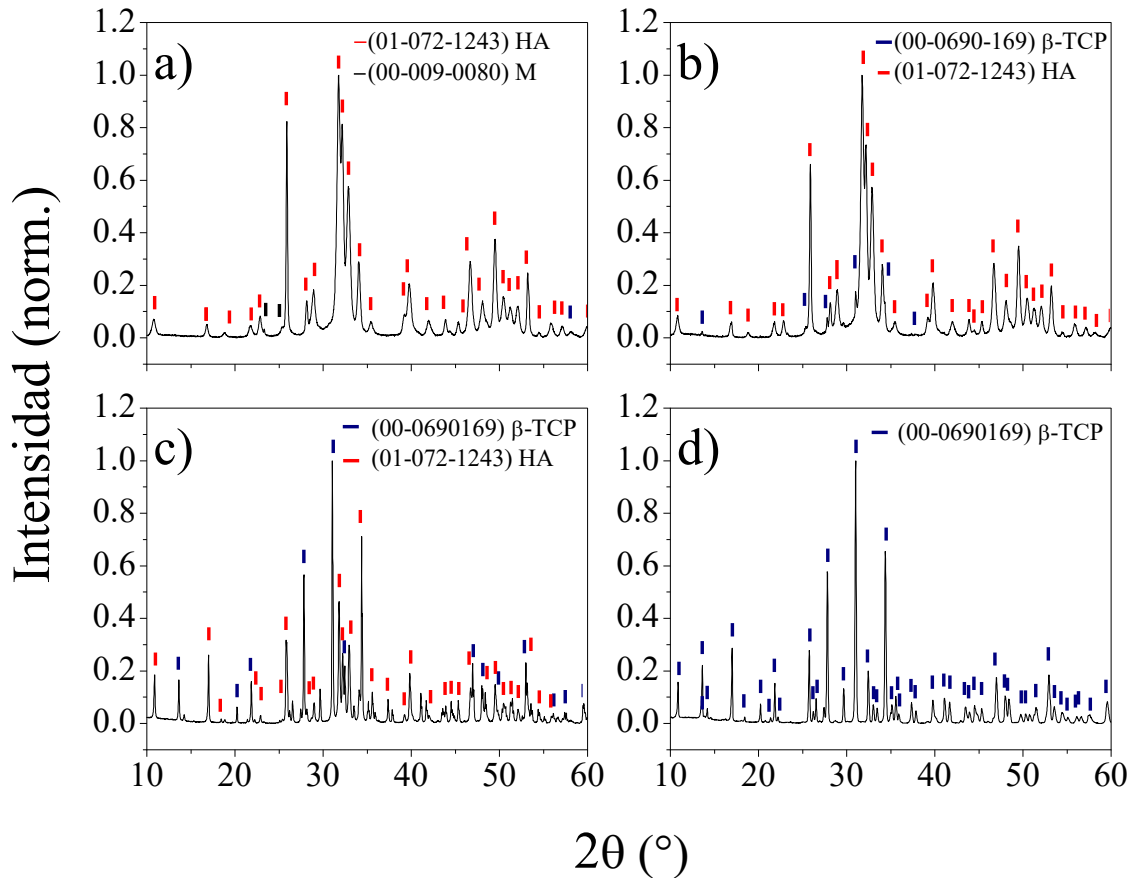
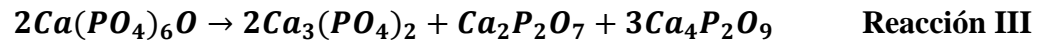
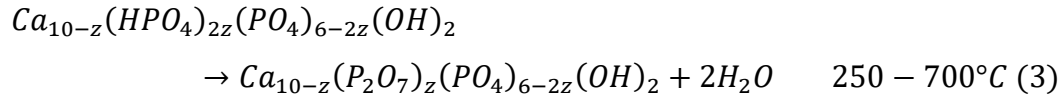
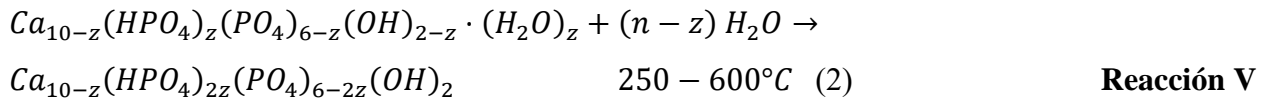
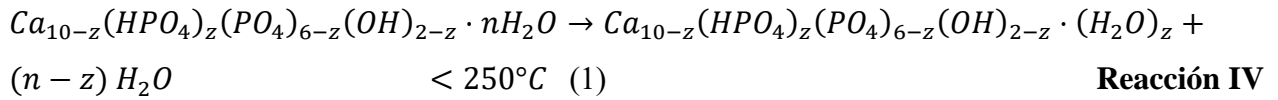


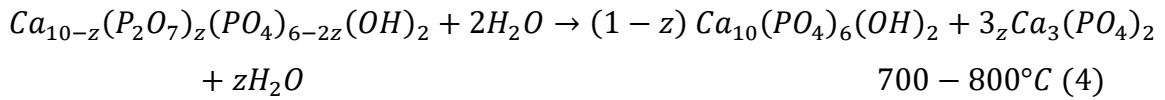
Figura 4.4 Difractogramas de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 10 y sometidos a diferentes temperaturas de calcinado; a) después del secado, b) 700 °C, c) 900°C, d) 1100°C.

De acuerdo con lo anterior, se podría esperar que los polvos sintetizados a pH 10 tengan una mayor presencia de picos pertenecientes a la HA, al menos hasta 900°C. Lo anterior se puede comprobar en la Figura 4.4 c), donde puede observar una gran cantidad de picos asociados a la fase HA, esto demuestra que la HA es más estable a pH 10, y la cinética de transformación $HA \rightarrow \beta\text{-TCP}$ es más lenta.

La formación y transformación de apatitas propuesta por Monma y col., [79] se da por una serie de pasos, describiendo los procesos respecto de la temperatura:



Reacción VI



En este esquema se pueden observar cuales son las reacciones posibles durante la calcinación de los CaP. De acuerdo con estas reacciones y los resultados de DRX, se puede resumir que: (i) La ausencia de grupos $(HPO_4)_{2z}$ en los difractogramas de los polvos a $700^\circ C$ y pH 7, se puede considerar que la transformación $HA \rightarrow \beta\text{-TCP}$, es un proceso de reacción en conjunto, es decir; la reacción (IV) y (V), suceden de manera simultánea. (ii) Las temperaturas de transición de fase no coinciden, ya que la transformación de $\beta\text{-TCP}$ se espera a partir de $800^\circ C$ y de acuerdo con los resultados sucede a $700^\circ C$. La causal de este fenómeno puede estar asociada a la relación de Ca/P y la formación de fases previas en los precipitados, debido a que una fase pura provoca una transformación más rápida en $\beta\text{-TCP}$ [80], ya que dicha transformación toma lugar en la red de HA y consiste en la sustitución de grupos $P_2O_7^{4-}$, como producto de la condensación de HPO_4 en el proceso de deshidroxilación; a su vez, estos grupos son sustituidos por (PO_4^{3-}) , los cuales son el producto de la reacción entre grupos $P_2O_7^{4-}$ con iones OH^- . De acuerdo con los resultados de DRX, podríamos afirmar que la formación de $\beta\text{-TCP}$ a partir de CDHA es más rápida a medida que se acerca al pH neutro por otra parte, el comportamiento de los polvos después de $1100^\circ C$, tiene dos vertientes 1) Las mezclas de HA y DCP (difosfatos de calcio), están propicias a transformarse a $\beta\text{-TCP}$ y un excedente de CDHA o $\beta\text{-CPP}$ (pirofosfatos de calcio tipo β) dependiendo de la cantidad de DCP y la relación de Ca/P de la CDHA presente en el precipitado fresco, y 2) cuando se tiene DCHA pura con una relación Ca/P= 1.5 la transformación se llevará cuantitativamente a $\beta\text{-TCP}$ [80].

Estas condiciones se cumplen para los fosfatos de calcio sintetizados en este trabajo. La condición 1) para las muestras de pH 7, 8 y 9, y finalmente, la condición 2) se cumple exclusivamente para las muestras a pH 10.

4.2 ANÁLISIS DE LAS CURVAS DCS-TGA

Las curvas TG muestran una pérdida de masa constante durante del experimento, las trayectorias para los diferentes experimentos muestran una gran similitud en sí, con excepción de la muestra sinterizada a pH 10 la cual describe una trayectoria poco vista. En la Figura 4.5, se pueden observar dichas trayectorias para los diferentes experimentos, la muestra que pierde una mayor cantidad de masa, es la que se sintetizó con un pH de 8. A pesar de que las muestras tienen comportamiento similar, la pérdida de masa es ligeramente variable para cada una de ellas; pH7 (9.26%), pH8 (9.431%) y pH9 (8.761%). Las pérdidas de masa más importante se deben a: a) la pérdida de masa a baja temperatura es debido a la evaporación del agua de la superficie del material cerca de los 100°C, posteriormente, b) la descomposición de componentes orgánicos como; NH_4NO_3 cerca de los 270 °C, y la descomposición de los residuos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 600 °C, y c) una final en 780°C. En el caso de la muestra a pH 10, se observa una diferencia en la pérdida de peso hasta los 900°C. A diferencia de las muestras a pH menor, en donde la pérdida de peso se observa desde un inicio. Esto se debe a que el agua estructural es más estable en la muestra a pH 10, por lo que de deshidroxilación de la HA requiere de una cantidad de energía mayor. También es posible observar un pequeño pico exotérmico en las muestras de pH 7, 8 y 9 a una temperatura de 1000°C, que podría estar asociada a la cristalización de la fase β -TCP. Las curvas DSC de la Figura 4.6, los picos observados, tanto endotérmicos, como exotérmicos representan las temperaturas en las que existen los cambios más significativos térmicamente hablando en las muestras. Los picos endotérmicos localizados entre 75°C y 500°C (zona I y II) están asociados con la desorción del agua y a la descomposición de los productos de reacción y los residuales ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y NH_4NO_3). En la zona II, se puede observar un hombro que indica el incremento del flujo de calor en todas las muestras, lo que nos indica la cristalización de material, además, es posible distinguir como existe un desplazamiento hacia temperaturas bajas en las muestras de pH 8 y 9. En la zona III cerca de los 780°C se encuentra otro pico endotérmico muy pronunciado, este pico está asociado a la transformación de fase de la HA, al igual que en 780 °C es posible observar un pico endotérmico ubicado en 1200°C, más visible para las muestras a pH 8.

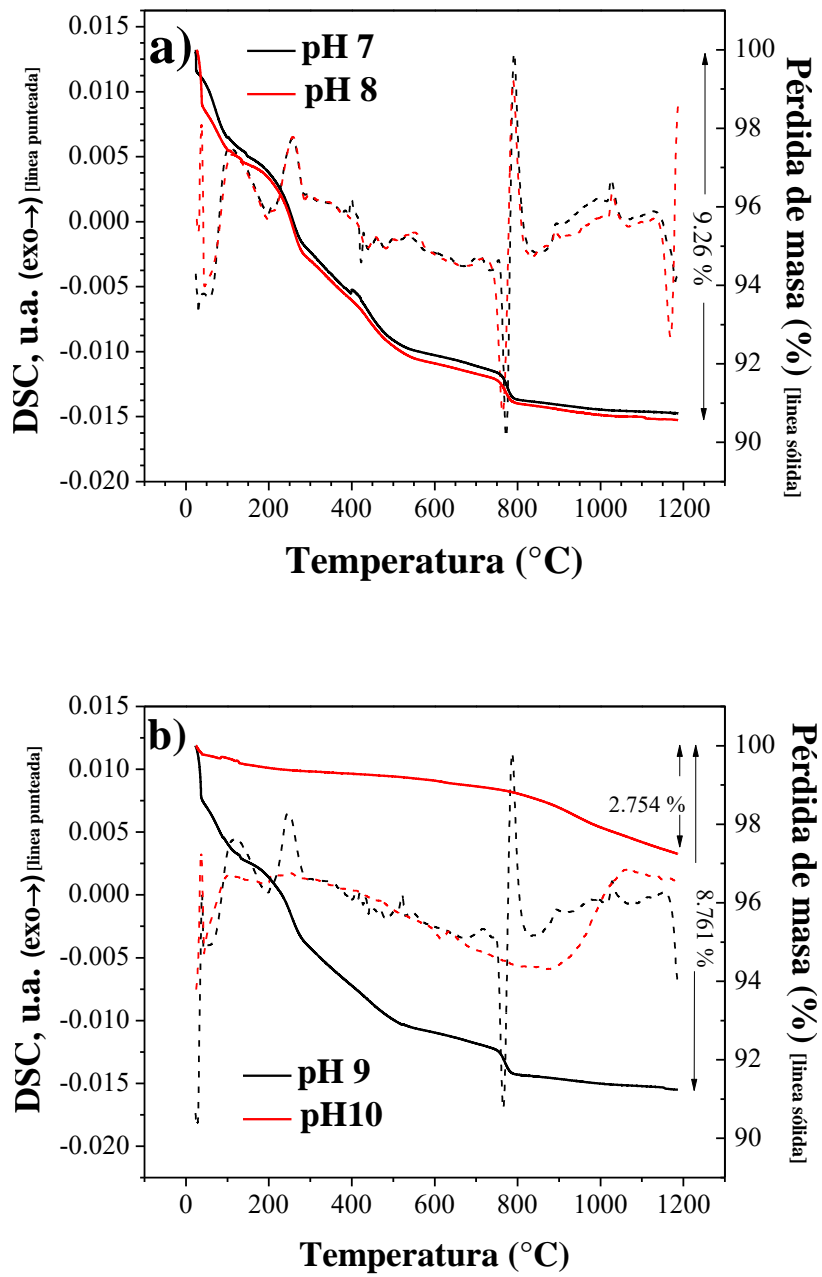


Figura 4.5 Curvas TG y DSC de polvos de fosfato de calcio sintetizados a diferente pH, a) 7 y 8; b) 9 y 10.

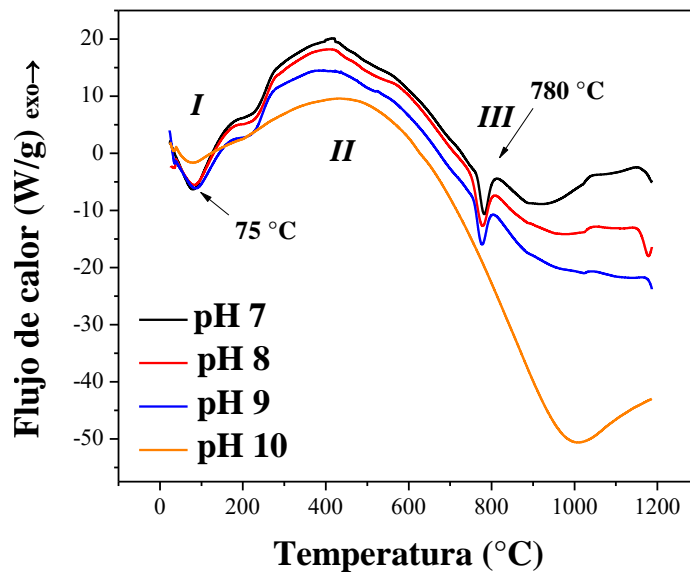


Figura 4.6 Curvas del flujo de calor de polvos de fosfato de calcio sintetizados a diferentes pH.

A pesar de tener un comportamiento que varía con las demás pruebas, los polvos sintetizados a pH 10 muestran evidencia de un pico endotérmico a 1000°C, que de acuerdo con Raynaud y col. [81], es muy característico de la deshidroxilación de la HA. La pérdida de peso es menos evidente para esta muestra, pero de acuerdo como lo anterior, el descenso de la curva TG se debe a este fenómeno (Figura 4.5b). Esta pérdida de agua concuerda con el análisis de difracción de rayos x, en el que se observa la presencia de la fase β -TCP, que es una fase que aparece como resultado de la pérdida de simetría como efecto de la temperatura y pérdida de agua estructural.

4.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA POR LA TÉCNICA DE INFRARROJO (FT-IR)

Los fosfatos de calcio fueron analizados utilizando la técnica de infrarrojo. Los grupos fosfato PO_4^{3-} tienen una simetría (T_d) y el espectro de vibración consiste en cuatro modos. El modo de estiramiento simétrico ν_1 (A_1) y el modo de deformación simétrica doblemente degenerado ν_2 (E), estos modos solo son activos en la técnica de Raman, mientras que el modo de estiramiento asimétrico triplemente degenerado ν_3 (F_2) y el modo de deformación asimétrico ν_4 (F_2) son vibraciones activas para infrarrojo y Raman [82]. La Figura 4.7, muestra los espectros IR para los polvos sintetizados con varios pH después de ser secados. La similitud entre los espectros se debe a que tienen la misma composición química, por lo que las bandas vibracionales se localizarán en los

mismos rangos, pero en posiciones e intensidades distintas. Las bandas localizadas en la zona baja del espectro representan al modo ν_4 (flexión triplemente degenerado) del enlace P-O, la presencia de estos grupos y la interacción con grupos O-H de la red. Las bandas localizadas en 500 cm^{-1} se asocian a enlaces P-O y sus vibraciones en modo de estiramiento, estas bandas se presentan cuando existe una interacción con grupos P-O en modo flexión. Otras bandas características de los grupos PO_4^{3-} son identificadas en las posiciones 1000 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} que corresponden a frecuencias de estiramiento. En la zona media del espectro se observan bandas en las posiciones 1640 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} , estas bandas están asociadas a vibraciones entre fósforo y oxígeno cuando este tipo de enlace se ve influenciado por la presencia de grupos OH, también pueden ser asociadas a bandas de vibración de grupos NO_3^- pertenecientes a los residuos de la síntesis [81]. La presencia de bandas apenas visibles en las posiciones 2000 y 2400 cm^{-1} a pH neutro, son asociadas a la presencia de enlaces del tipo P-OH, la presencia de este tipo de enlaces es debida a la disolución de las sales de fosfato ácido de amonio, que proveen OH^- moleculares debido al método de síntesis [33,78]. Por otra parte, la influencia de los grupos OH^- es altamente notoria, se puede observar la presencia de una banda débil en 630 cm^{-1} , que es provocada por el modo libracional de las bandas de O-H, pertenecientes a los enlaces por puente hidrógeno entre moléculas de agua. Además, de una banda estrecha en la posición 3570 cm^{-1} correspondiente a modos flexión de enlaces O-H, asociados a la presencia de aniones hidroxilo estructuralmente ligados. La presencia de la banda a 630 cm^{-1} se define más a medida que incrementa el pH de síntesis, esto puede ser observado cuando la concentración de los iones aumenta, lo que en este caso es provocado por la adición de hidróxido de amonio como agente controlador del pH. El incremento en el pH está relacionado con el incremento de la concentración de estos iones, lo que provoca una mayor cantidad de iones OH^- disponibles en la solución madre, por lo que se espera que a medida que incrementa el tiempo y la temperatura, los enlaces de puentes de hidrógeno agua-agua, sean reemplazados por enlaces de hidrógeno agua-anión.

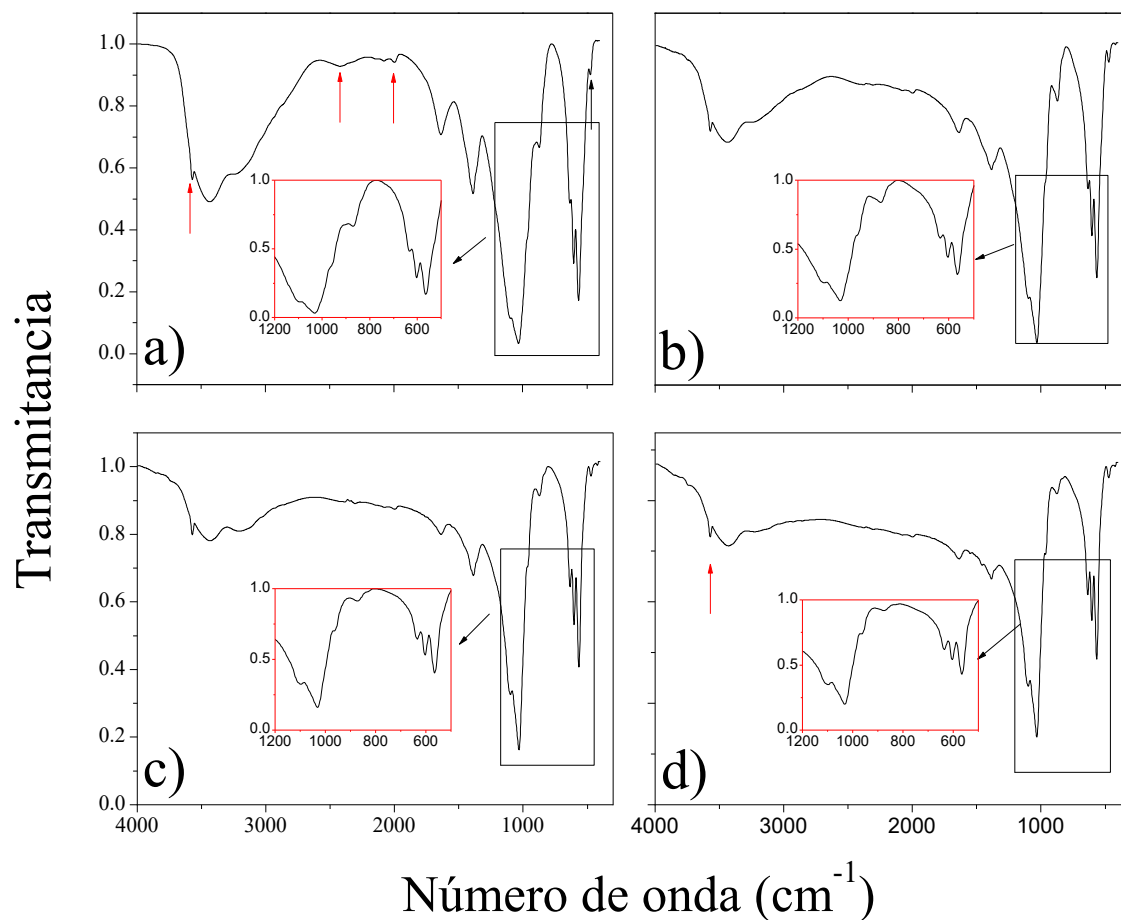


Figura 4.7 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio después de la síntesis: a) pH7, b) pH8, c) pH9 y d) pH10.

El efecto de la temperatura de calcinación en los polvos sintetizados varía con respecto al pH. Lo anterior, se puede observar en los espectros que se presentarán a continuación, los cuales presentan algunas similitudes con las demás, sin embargo, es posible observar algunos cambios en las bandas de vibración para los mismos grupos o enlaces que se ven afectados con el pH de síntesis. A continuación, se observa los espectros de los polvos a pH 7 de la Figura 4.8, es posible observar la presencia de bandas relacionadas a la presencia de la banda característica de la HA, que corresponde a la banda estrecha situada en 3570 cm⁻¹, la cual está asociada a OH⁻ estructural. La presencia de esta banda y su desvanecimiento a 900 °C está asociada a la transformación de la HA por efecto de la deshidroxilación de acuerdo con la difracción de rayos-X presentada con anterioridad. Sin embargo, los espectros de 900 y 1100 °C, presentan bandas asociadas a enlaces

O-H, tanto en la zona baja del infrarrojo ($400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), como la presencia de un hombro en la zona de 3400 cm^{-1} , estos están asociados a agua cristalizada en la estructura.

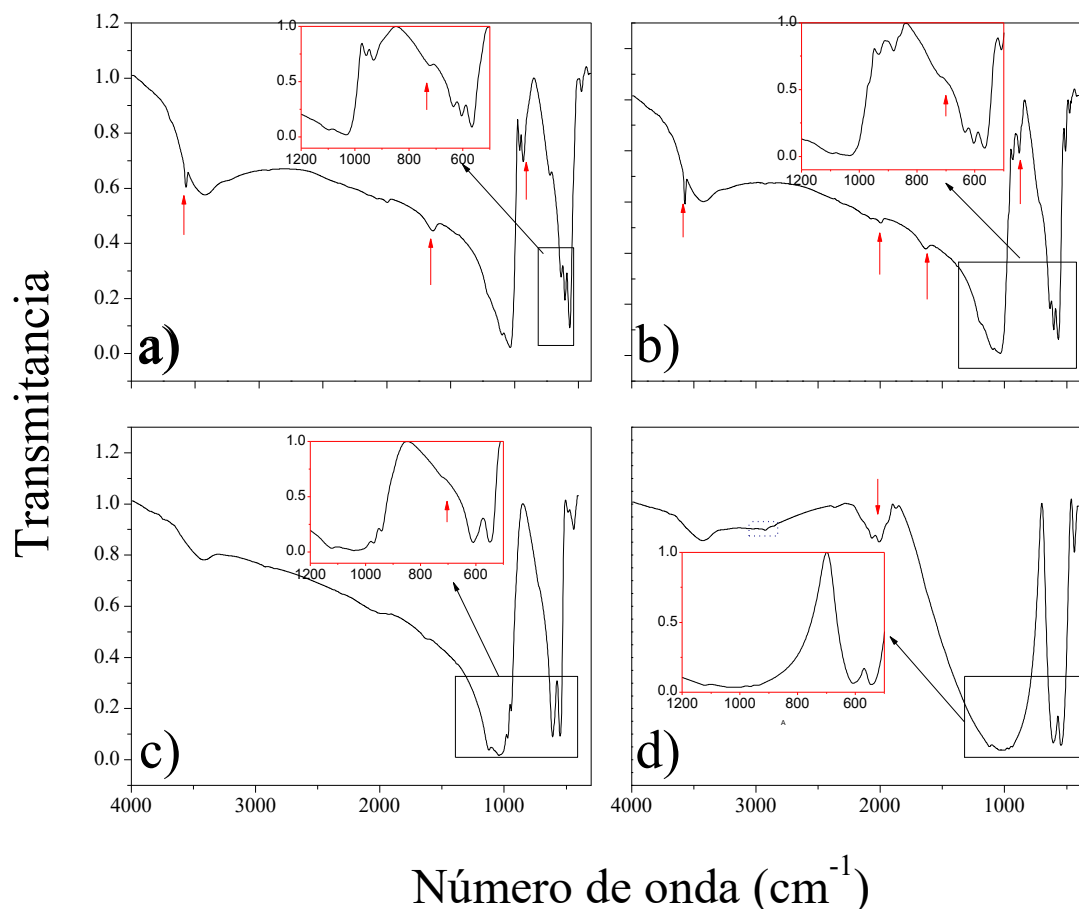


Figura 4.8 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 700, c) 900 y d) 1100 °C.

La presencia de picos en la zona de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, enmarcados en los recuadros en 500 y 700 °C corrobora la presencia de grupos HPO_4 , que no fue posible determinar en rayos X, sobre todo para los polvos calcinados a 700 °C. De acuerdo con los resultados de DRX, a 700 °C solo existe la presencia de fases de $\beta\text{-TCP}$ y HA, a pesar de lo anterior, no se puede descartar la idea de que la transformación de la apatita resulta de la promoción de las reacciones (1) y (2) de manera simultánea, debido a la cantidad en la que podría encontrarse en la red, que, al no aparecer en los difractogramas, podría suponerse que se encuentra por debajo del 5%. Sin embargo, la presencia de grupos pirofosfatos localizados en las bandas cercanas 3000 cm^{-1} apenas visibles en la muestra calcinada a 1100 °C, hace evidente que la reacción de transformación de las apatitas a $\beta\text{-TCP}$ tiene

como subproducto un pirofosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) [78]. La presencia de grupos CO_3 en la banda 2000 cm^{-1} , se debe a la sustitución de grupos PO_4 , esta trae consigo la creación de vacancias en los sitios de Ca^{+2} ($\text{V}^{\text{Ca}^{+2}}$) y OH^- (V^{OH^-}) mediante las siguientes mecanismos: $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{V}^{\text{Ca}} + \text{CO}_3^{2-} + \text{V}^{\text{OH}}$ y $\text{Ca}^{+2} + 2\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{V}^{\text{Ca}} + 2\text{CO}_3^{2-}$ [83]. Lo que podría no ocurrir en los polvos de la Figura 4.9, debido a la ausencia de bandas de CO_3^{2-} en los espectros $1100\text{ }^\circ\text{C}$. La ausencia de esas bandas y la presencia de un doblete en $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ pertenecientes a vibraciones del tetraedro de PO_4^{3-} , indican la estabilidad estructural del material.

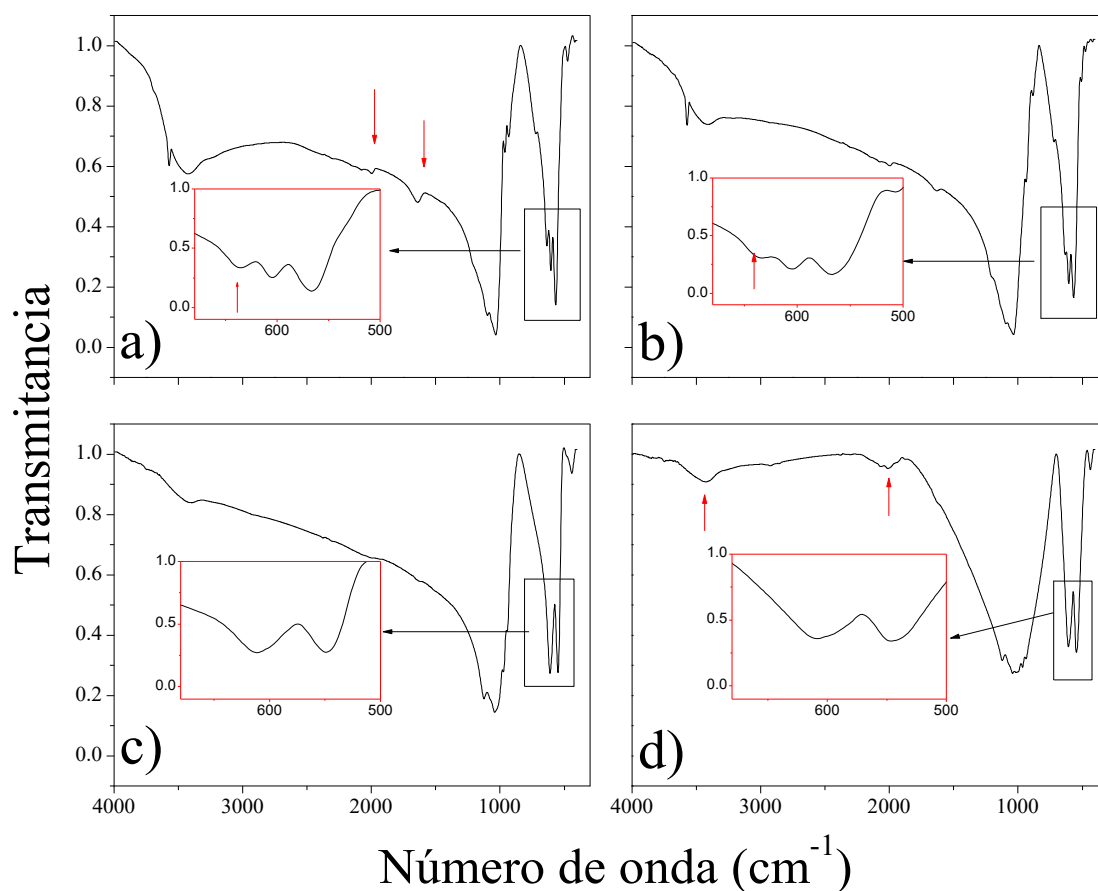
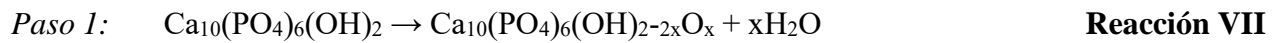


Figura 4.9 Espectros IR-TF de los polvos sintetizados a pH 8 y calcinados a diferentes temperaturas; a) después del secado, b) $700\text{ }^\circ\text{C}$, c) $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

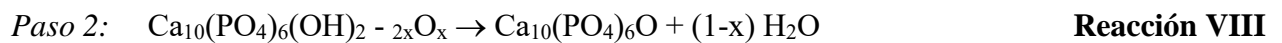
De acuerdo con el análisis de DRX (Figura 4.2), picos correspondientes con la fase HA en los polvos calcinados a 900 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ fueron detectados. Sin embargo, los espectros de IR carecen de la banda de vibración característica de la HA en 3400 cm^{-1} , razón por la que podría suponerse que la presencia de picos correspondientes a HA en los difractogramas estaría asociada a la presencia

de la fase OA (oxiapatita), que de acuerdo con la literatura ,difracta en los mismos planos que la HA [84]. De acuerdo con diversos autores la formación de la OA se debe a la deshidroxilación de la HA, mediante los siguientes mecanismos:

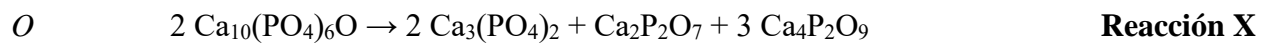
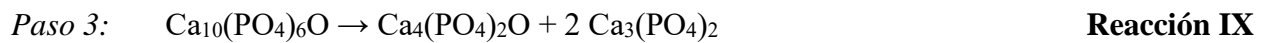
Malakauskaite y col., [78] proponen la formación de la OA a través de la descomposición de la HA, que puede ocurrir entre 600 y 1400°C, mediante tres pasos;



con $0 \leq X \leq 1$



Si X alcanza un valor crítico, ocurre la destrucción de los canales de la estructura de la apatita, y existe un equilibrio con TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y el fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$):



De acuerdo con Tao Wang y col. [58], la transformación de HA→OA promueve el remplazo de las posiciones de OH⁻ de la red por O²⁻ y la formación de vacancias. Lo que podría reafirmar la posible presencia de oxiapatita en material. Lo que finalmente podría explicar lo que sucede estructuralmente con los polvos a pH 8. Caso contrario a los polvos sintetizados a pH 9 en el que la presencia de HA es corroborada, tanto en DRX como en los espectros correspondientes. De acuerdo con los resultados DRX, se infiere que la presencia de las bandas de vibración de las muestras calcinadas a 1100 °C en 2000 cm⁻¹ debidas a presencia de carbonatos en la red, son promovidos por el aumento del pH. Otra clara observación de los espectros de la Figura 4.10, es que no hay presencia de bandas características de grupos pirofosfatos, recordando que en el análisis por DRX se observó la presencia de correspondientes a algunos pirofosfatos de calcio. La respuesta puede estar asociada al tiempo de diferencia con que fueron analizados, incluso por las condiciones de análisis, ya que los pirofosfatos a temperaturas altas son poco estables y pueden desaparecer cuando los polvos están en contacto con humedad o agua.

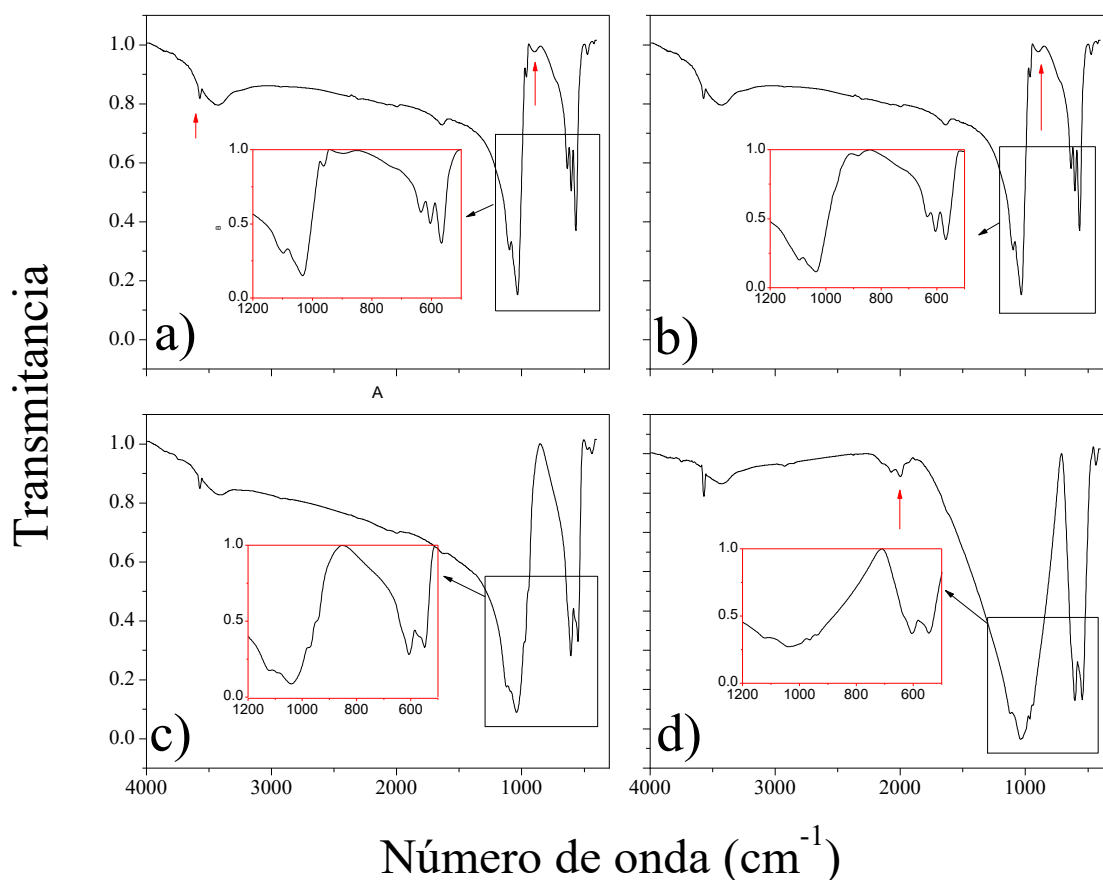


Figura 4.10 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 9 con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 700, c) 900 y d) 1100 °C.

Finalmente, el espectro IR de los polvos a pH 10 (Figura 4.11). La presencia de la banda en 2000 cm⁻¹, y el pico intenso en 3600 cm⁻¹ son muy similares a los espectros de la Figura 4.10(d). Sin embargo, las bandas características de los tetraedros de PO₄⁻³, son más intensas y visibles, lo que indica que existe un mejor acomodo de los tetraedros en la red, probablemente por tener una mayor cristalización. En el caso de los polvos a 1100 °C, podemos concluir que la fase HA existe en la estructura probablemente como hidroxiapatita carbonatada en porcentajes muy bajos, debido a que la fase no fue detectada por difracción. El cambio en las distancias P-O (disminución) en la transformación de HA → β-TCP, provoca un desplazamiento en la vibración, debido a esto, existe solapamiento de unas bandas. Lo que parece ser mayor en este caso, ya que parecen pertenecer vibración de P-O en fase β-TCP y la contribución de la vibración de los P-O de la HA (Figura 4.11(c) y (d)).

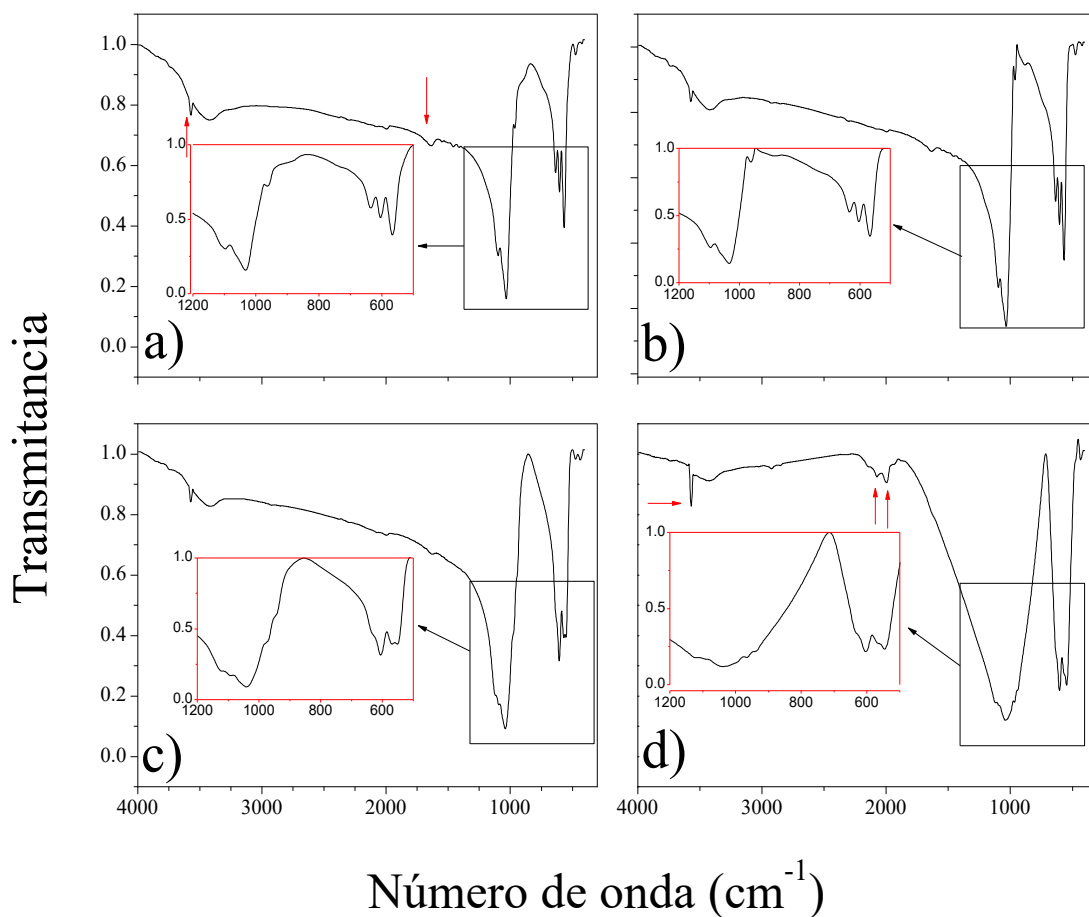


Figura 4.11 Espectros FT-IR de los polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 10 con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 700, c) 900 y d) 1100 °C.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

4.4.1 Caracterización por MEB

La microestructura observada en los polvos obtenidos después de la síntesis observada mediante MEB pueden observarse en la Figura 4.12. Aparentemente, están constituidos de aglomerados formados de partículas nanométricas en forma de agujas. La presencia de los aglomerados en las imágenes no permite distinguir con facilidad los límites de cada una de las partículas, por lo que no es posible determinar con exactitud el tamaño de ellas mediante MEB.

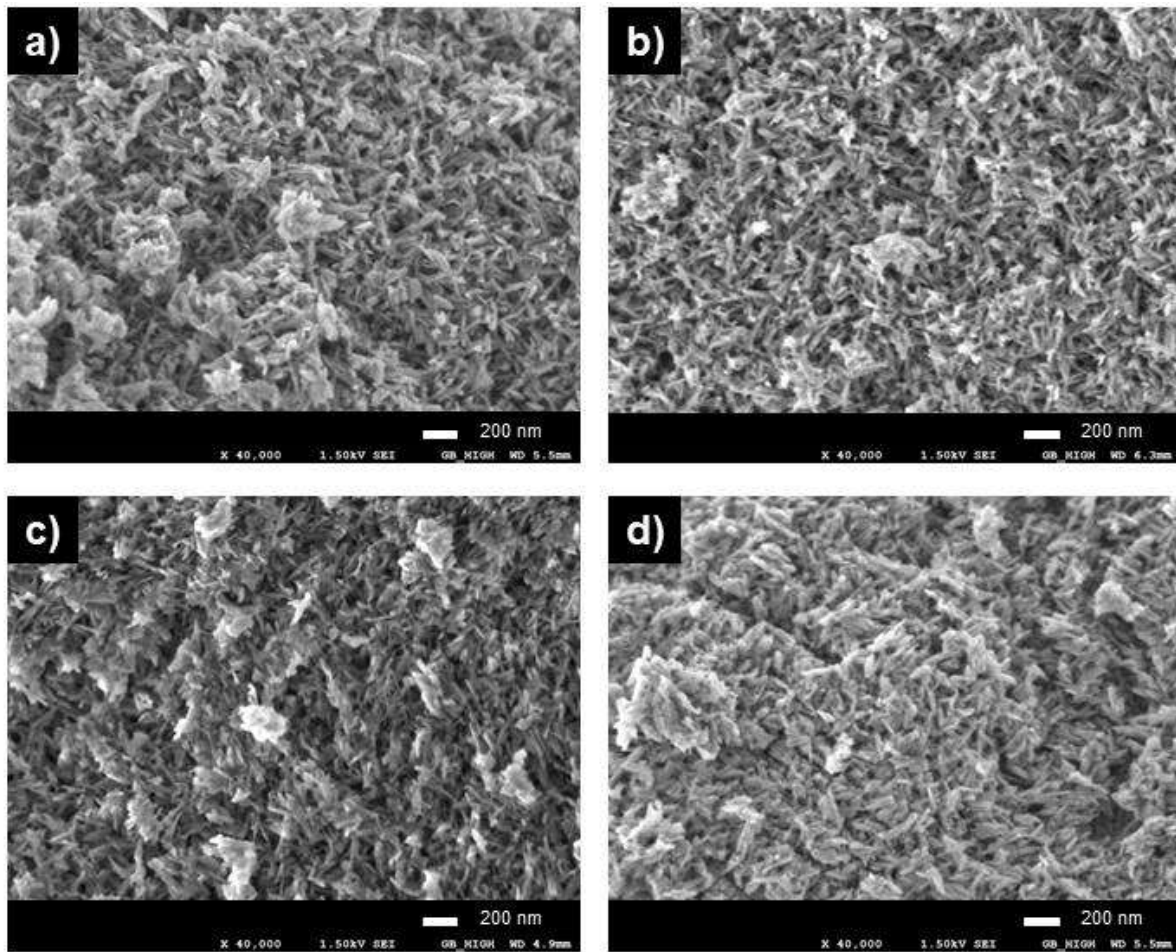


Figura 4.12 Micrografía de los polvos CaPs después de la síntesis: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9 y d) pH 10.

La morfología de las partículas, como bien se sabe, depende del proceso de síntesis y de las condiciones de esta. De acuerdo con Mehdi Sadat y col. [41], los procesos de síntesis por vía húmeda son capaces de producir materiales con tamaños de partícula por debajo de los 100 nm, con morfologías específicas, tales como; partículas en forma tubular, o aglomerados laminares, incluso partículas en forma de aguja como es el caso de los CaPs obtenidos a los diferentes pHs. La morfología obtenida de los precipitados de la Figura 4.12, es similar a la obtenida en otras investigaciones mediante el mismo método y coinciden con la morfología reportada para la HA [40,85]. Este tipo de morfología se debe a que generalmente en el crecimiento de la HA en soluciones acuosas resulta en una estructura en tres dimensiones, donde la forma es determinada por la energía superficial específica asociada con las facetas del cristal. Estas facetas tienen una preferencia a adsorber OH^- , lo que resulta en morfologías alargadas [86]. Aunado a lo anterior, este tipo de procesos suelen ser lentos y prolongados lo que crea un ambiente propicio para el

crecimiento alargado, ya que la HA crece preferencialmente a lo largo del eje C. De acuerdo con los análisis por la técnica Espectroscopía por Dispersión de Energía de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) realizada en diferentes zonas de la muestra, se obtuvo una relación de Ca/P cercana a 1.9. En la Tabla 4.1, se pueden observar los valores obtenidos, en el que es evidente un incremento en la relación Ca/P a pH 10, mientras que las otras muestras mantienen la relación por debajo de 1.9. Este incremento en la relación esperada (1.67) por la presencia de la HA, podría estar asociada, por una parte, a la presencia de iones de calcio sin reaccionar en la superficie; por otra parte, la posible existencia de partículas de hidróxido de calcio formado durante la síntesis y que se ha depositado en la superficie.

Tabla 4.1 Composición química semicuantitativa de los polvos de CaP después del secado, obtenida mediante la técnica EDS.

Muestra	Oxígeno	Calcio	Fósforo	Ca/P
pH 7	56.17 ± 8.07	28.19 ± 5.25	15.64 ± 2.81	1.80
pH 8	55.56 ± 1.63	28.97 ± 1.24	15.47 ± 0.39	1.87
pH 9	64.42 ± 1.28	22.85 ± 1.08	12.73 ± 0.21	1.80
pH 10	67.01 ± 0.83	21.82 ± 0.82	11.17 ± 0.12	1.95

Este incremento en la relación Ca/P se debe a que, con el aumento del pH de la síntesis se ve disminuido. Por otro lado, cuando los polvos han sido calcinados, debido al proceso de sinterización, se observa la coalescencia de las partículas contenidas en los aglomerados, debido al efecto térmico de la calcinación. Muestra de ello son las micrografías de la Figura 4. 13, donde se observa tanto partículas esféricas unidas entre sí para dar paso a la formación de granos, y en algunos casos como la Figura 4. 13(a), que se observa la consolidación de los granos, incluso la presencia de terrazas en los granos formados. El efecto de terrazas presentados a pH 7, está vinculado a la existencia de una alta superficie que permite una mayor difusión [87]. De acuerdo con lo anterior, se ha observado que a menor tamaño de partícula, el proceso de cohesión toma lugar en menor tiempo, debido a que a menor tamaño de la partícula, se tiene una mayor energía superficial que tiende a minimizarse si las fuerzas electrostáticas de atracción son mayores [88], razones por las que la muestra a pH 7, presenta un mayor crecimiento comparada con las otras muestras.

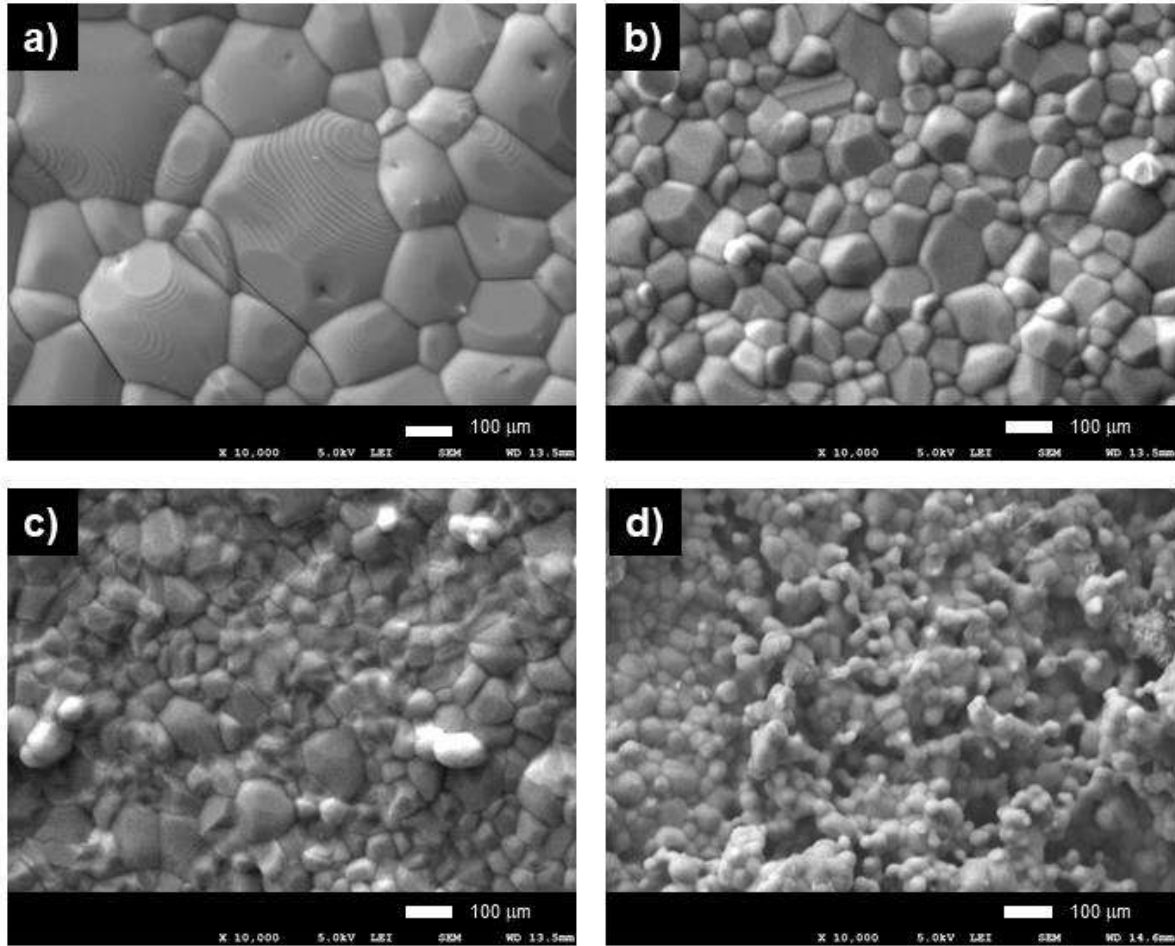


Figura 4.13 Micrografías de los polvos CaPs después de la calcinación a 1100°C: a) pH 7; b) pH 8; c) pH 9 y d) pH 10.

El análisis EDS de la Tabla 4.2, provee la información elemental cuantificada de las diferentes muestras. Se puede observar que la única muestra cuya relación Ca/P es muy cercana a la esperada, es la muestra a pH 7. Sin embargo, esta relación difiere un poco con el análisis de DRX, en cuyo caso la fase obtenida no es la HA, si no β -TCP, cuya relación Ca/P es de 1.5. Esta discordancia podría estar asociada a que la técnica EDS sólo es superficial lo que limita el análisis, contrario a la técnica DRX que es más exacta y profunda.

Tabla 4.2 Composición química semicuantitativa de los polvos de CaP calcinados a 1100 °C, obtenida mediante la técnica EDS.

Muestra	Oxígeno	Calcio	Fósforo	Ca/P
pH 7	63.32 ± 6.10	22.94 ± 4.63	13.73 ± 1.49	1.67

pH 8	60.95 ± 1.92	25.31 ± 1.28	13.74 ± 0.66	1.84
pH 9	60.65 ± 8.39	26.05 ± 6.84	13.30 ± 1.55	1.96
pH 10	61.99 ± 4.01	25.85 ± 3.33	12.15 ± 0.69	2.13

4.5 CARACTERIZACION DE POLVOS DE HA

4.5.1 Caracterización por DRX

Los difractogramas obtenidos para los precipitados después del secado y calcinados a 900°C, 1100°C y 1300°C se presentan en la Figura 4.14. En el difractograma correspondiente al precipitado seco y hasta 1100°C, se observan las reflexiones correspondientes a las fases HA (*PDF 00-64-0738*) y β -TCP (*PDF 00-055-0898*), se puede notar como incrementa la cristalinidad con el aumento de la temperatura, lo que provoca una disminución en el ancho de los picos; en el caso de las muestras calcinadas a 1300°C también se presentan reflexiones pertenecientes a la HA, pero no reflexiones de β -TCP como los casos anteriores, lo cual puede deberse a una transformación polimórfica de los TCP debido al cambio de temperatura, se ha observado que los β -TCP transforman a α -TCP por arriba de los 1100°C [81,89], la presencia de este fase puede ser observada con poca claridad en el difractograma perteneciente a 1300°C, el cual fue identificado usando el PDF 00-029-0359, posiblemente por transformación de una porción de HA y β -TCP.

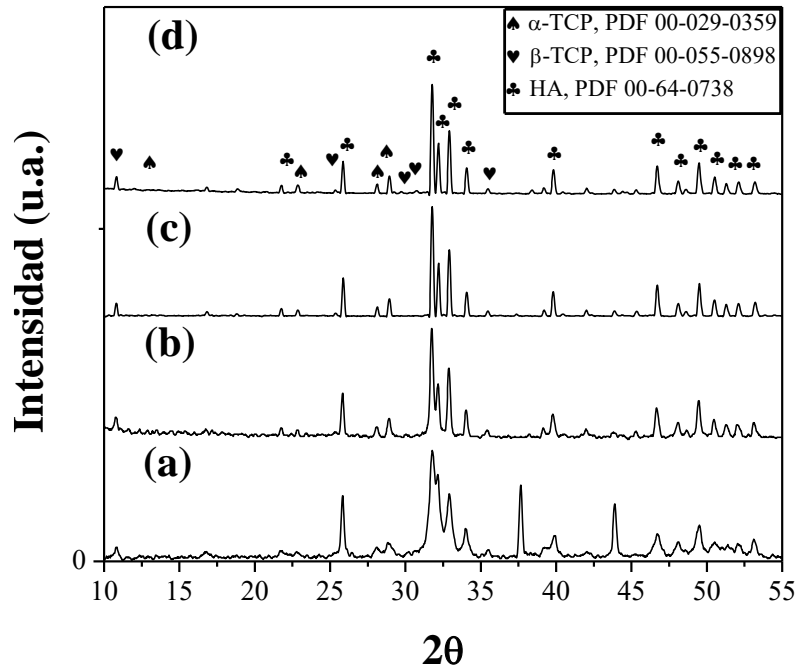


Figura 4.14 Difractogramas obtenidos para los polvos obtenidos por la ruta de síntesis 2, para diferentes temperaturas de calcinación; (a) después del secado; (b) 900°C; (c) 1100°C y (d) 1300°C.

4.5.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes observadas en la Figura 4.15 muestran el incremento en el tamaño de partícula de los polvos. Las partículas con menor tamaño (Figura 4.15a) corresponden a los polvos calcinados a 900°C, se puede apreciar una gran cantidad de partículas de tamaño nanométrico, la cual es una ventaja de usar el método de precipitación, se puede observar que a 1300°C los aglomerados conforman las partículas, comienzan a sinterizar, esto inicia el proceso de formación y crecimiento de granos; a simple vista se observa que el tamaño de grano es mayor a medida que aumenta la temperatura. Lo anterior es verificado con el uso del software “Lince”, en el cual se puede apreciar que el tamaño medio de grano es ligeramente mayor a medida que aumenta la temperatura, en la Tabla 4.3, se pueden observar los datos que corresponden a las mediciones realizadas para cada una de las imágenes. La imagen de los polvos sin calcinar no se presenta, debido a que no fue posible obtener una imagen nitida que proporcionara la información que necesitavamos, como la morfología y el tamaño de partícula.

Tabla 4.3 Tamaño medio de partícula para precipitados calcinados a 900, 1100 y 1300°C.

Muestra calcinada (°C)	900	1100	1300
Tamaño medio	$0.18 \pm 12.94 \mu\text{m}$	$0.66 \pm 0.2 \mu\text{m}$	$5.677 \pm 1.14 \mu\text{m}$

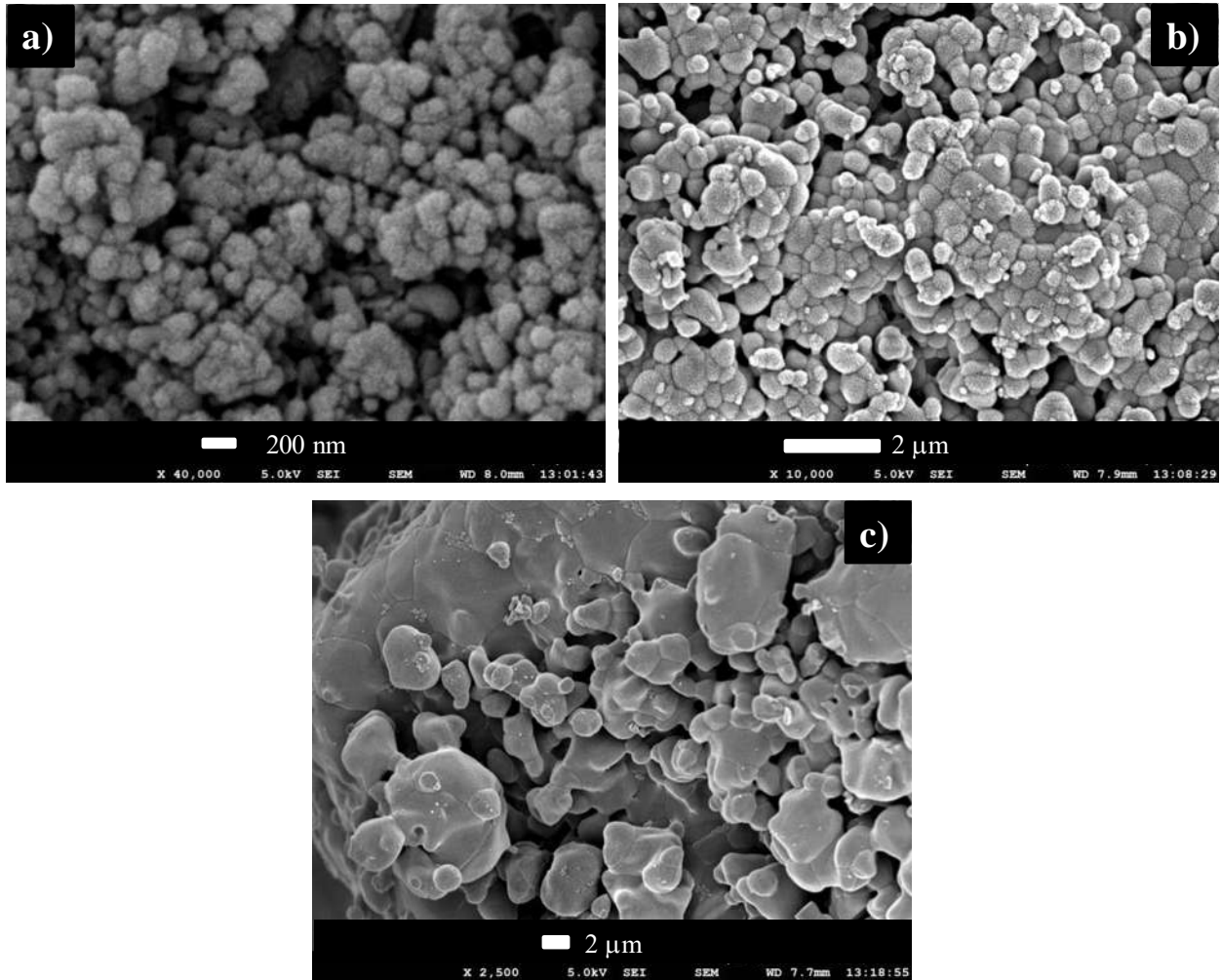


Figura 4.15 Imágenes obtenidas por MEB para los precipitados HA calcinados a 900 (a), 1100 (b), 1300 (c).

4.5.3 Caracterización Raman

4.5.3.1 Caracterización Raman de los polvos de la síntesis 1 calcinados a 1300°C

Los espectros Raman de las muestras calcinadas a 1300 °C se muestran en Figura 4.16. El número de átomos en la celda unitaria de la HA son 44 y estos consisten en 132 modos vibracionales de los cuales 3 son acústicos y 129 son ópticos. En el espectro se aprecia espectro con un alto grado de cristalinidad por la intensidad de los picos. También se observa la presencia de dos picos

característicos de la HA, uno localizado en 961 cm^{-1} y que corresponde al modo de vibración ν_1 del tetraedro PO_4^{3-} . El segundo en 3572 cm^{-1} y corresponde al modo de estiramiento de OH^- . Este último es muy característico de la fase HA en espectroscopía infrarroja. Además de bandas mencionadas, se encuentran otras características de grupos PO_4^{3-} en sus diferentes modos. Las bandas localizadas en 1075 , 1046 , y 1028 cm^{-1} pertenecen al modo ν_3 , localizados en 615 , 607 , 591 y 580 cm^{-1} al modo ν_4 y las bandas 445 y 431 cm^{-1} al modo ν_2 [90,91], estas bandas se resumen en la

Tabla 4.4.

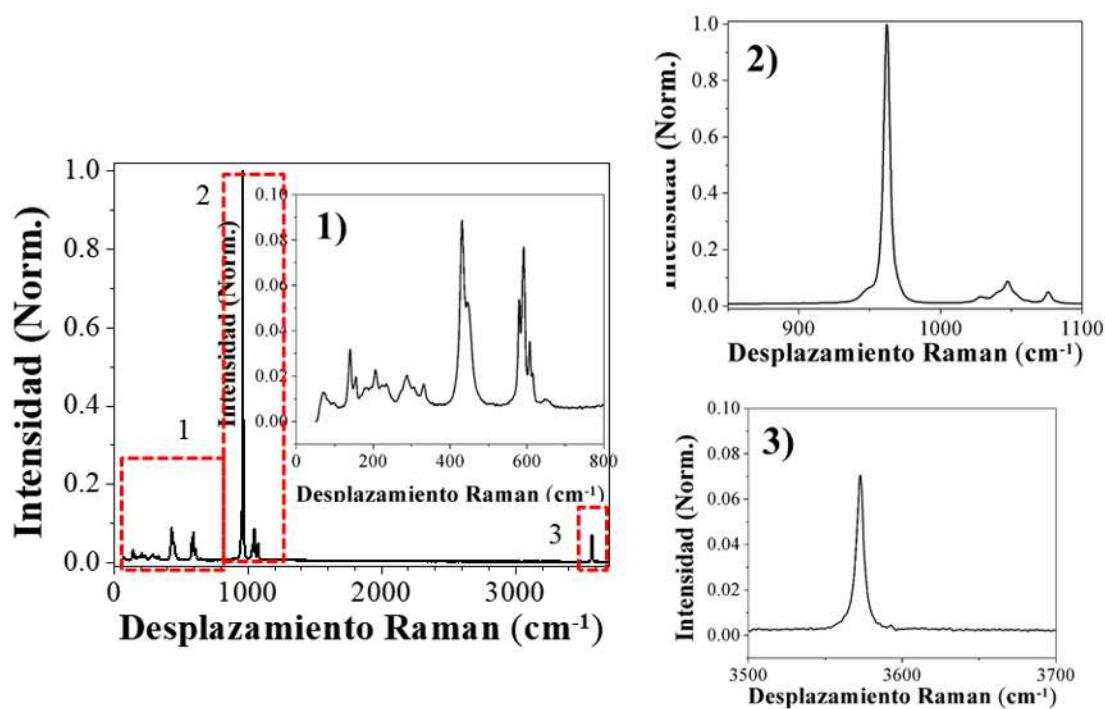


Figura 4.16 Espectros Raman de la muestra calcinada a 1300°C . 1) $0\text{--}800\text{ cm}^{-1}$; 2) $85\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$; 3) $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 4.4 Modos de vibración de la muestra (S1) calcinada a 1300°C .

Bandas	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Tipo de vibración
1	431	Modo simétrico de doblez del ion fosfato (ν_2) [90,92]
2	445	Modo simétrico de doblez del ion fosfato (ν_2) [90,92]
3	580	Modos anti-simétrico de doblez del fosfato (ν_4) [90,92]

4	591	Modos anti-simétrico de doblez del fosfato (ν_4) [90,92]
5	607	Modos anti-simétrico de doblez del fosfato (ν_4) [92]
6	615	Modos anti-simétrico de doblez del fosfato (ν_4) [92]
7	962	Modo simétrico de estiramiento del tetraedro fosfato (ν_3) [90–92]
8	1028	Tensión asimétrica triple degenerada del grupo PO_4^{-3} (ν_3) [90]
9	1047	Modo anti-simétrico de tensión del ion fosfato (ν_1) [90,92]
10	1075	Tensión asimétrica triple degenerada del grupo PO_4^{-3} (ν_3) [90]
11	3572	Modo de estiramiento del OH^{-1} [91,92]

De acuerdo con Penel y col. [91], la presencia de las bandas cercanas a 1046 y 1070 cm^{-1} (Figura 4.17), están relacionadas con la presencia de hidroxiapatita carbonatada tipo B (CHAP-B). Además, esta última podría estar relacionada también con el modo de vibración ν_1 de iones carbonato, provocados por la sustitución de un PO_4^{-3} por un CO_3^{-2} , en la celda unitaria estaría provocando la creación de vacancia de Ca^{+2} y una de OH^- . Esta sustitución podría provocar la destrucción de los principales elementos de simetría de los grupos fosfatos, convirtiéndose en grupos independientes, lo que no permite la correlación entre los movimientos vibracionales. Por lo tanto, la situación local de los grupos puede ser modificado por vacancias o sustituyentes promoviendo diferentes frecuencias de vibración por lo que las bandas suelen ser anchas. Así pues, la aparición de las bandas a frecuencias bajas indica la presencia de estas vacancias por el ancho de los picos.

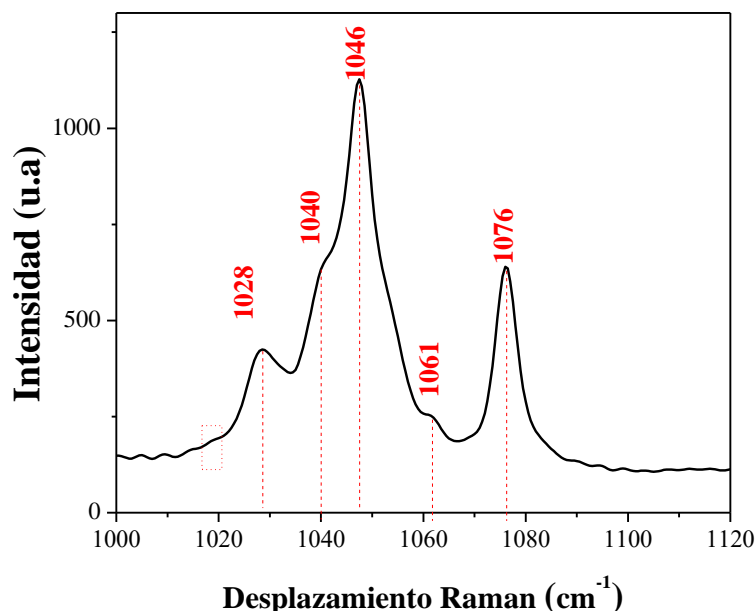


Figura 4.17 Espectro Raman de HA a 1300°C en el rango 1000-1120 cm^{-1} .

4.5.3.2 Raman de la muestra de β -TCP

El arreglo atómico del β -TCP provoca ciertas distorsiones en la estructura, mismas que se traducen en la modificación del medio para los cationes de Ca^{2+} y provocando 5 diferentes modos de coordinación para el tetraedro PO_4^{3-} . Estos últimos contienen tres grupos que son distintos cristalográficamente, ya que cada uno tiene una longitud y ángulo dentro del tetraedro diferentes. La Figura 4.18(b), muestra los espectros Raman obtenidos para la muestra de pH 7 calcinada a 1100°C, en la que se aprecia una de las consecuencias de la condición mencionada; ya que, mientras en la fase HA existe una banda de vibración en el modo ν_1 localizada en 961 cm^{-1} , para la fase β -TCP se calculan un total de $7A_1 + 14E$ modos activos calculados para el tetraedro libre de PO_4^{3-} . De los cuales solo se encuentran dos en 949 y 960 cm^{-1} , ambas bandas de vibración concuerdan con las localizadas por de Aza y col [93]. Mientras que, a frecuencias más bajas, entre 150-350 cm^{-1} , se pueden observar algunas bandas anchas como efecto de los diferentes modos vibratorios de los modos ν_2 para los enlaces O-P-O, provocada por la diferencia en las distancias entre los átomos para cada tetraedro [94]. La presencia de los picos en gran cantidad podría estar asociadas a modos vibracionales de carácter traslacionales de Ca^{+2} , PO_4^{3-} . Además, la gran diferencia con las frecuencias a las que vibra la fase HA es la ausencia de una banda cercana a 3570 cm^{-1} que pertenece a modos de estiramiento de iones OH^- . Todas las bandas encontradas en el espectro se resumen en Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Modos vibracionales encontrados en la muestra apH7 y calcinada a 1100°C de la S1.

Modos de vibración de los grupos PO ₄ ³⁻	Frecuencias (cm ⁻¹)	Tipo
ν_4	546, 577, 591, 610	Modos anti-simétrico de doblez del fosfato (ν_4) [90,92]
ν_3	1014, 1045, 1087	Tensión asimétrica triple degenerada del grupo PO ₄ ³⁻ (ν_3) [90]
ν_2	404, 435, 475	Modo simétrico de doblez del ion fosfato (ν_2) [90,92]
ν_1	947, 967	Modo simétrico de estiramiento del tetraedro fosfato (ν_3) [90-92]

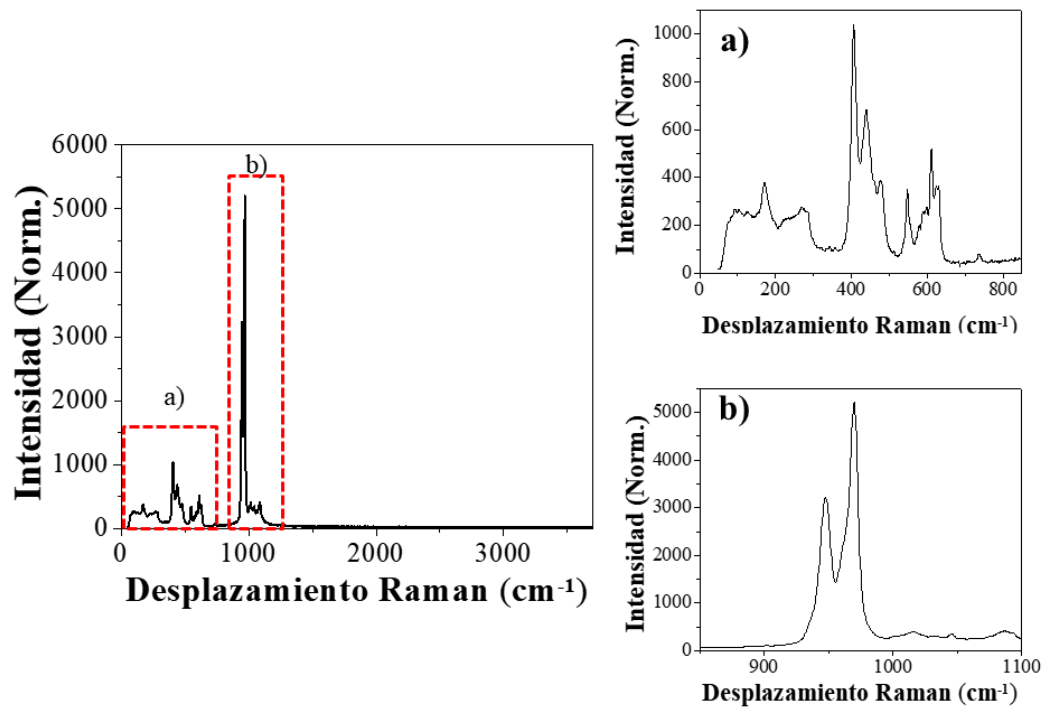


Figura 4.18 Espectros Raman de los polvos β -TCP; a) rango 0-850 cm⁻¹ y b) rango 850-1100 cm⁻¹.

4.6 ANÁLISIS LUMINISCENTE

Como se mencionó con anterioridad, el análisis luminiscente consiste en la técnica de Luminiscencia Térmicamente Estimulada o Termoluminiscencia y la técnica de Catodoluminiscencia. Cabe mencionar que, primeramente, se realizó el análisis de todas las muestras sintetizadas a diferentes pHs y calcinadas a diferentes temperaturas por TL, para elegir la que presentará una mejor respuesta. Por lo que el análisis más profundo se presentará para una sola muestra. De igual manera, el análisis por la técnica de catodoluminiscencia se presenta para la misma muestra.

4.6.1 Caracterización termoluminiscente

Los resultados de los análisis de las muestras irradiadas se muestran en la gráfica de la Figura 4.19, donde se muestran los resultados de la intensidad integrada o área bajo la curva, obtenida para cada muestra que fue analizada. Las temperaturas se refieren a las de calcinación, por lo que se puede observar que existe un comportamiento similar hasta 800°C y por encima de esa temperatura la respuesta comienza a incrementar.

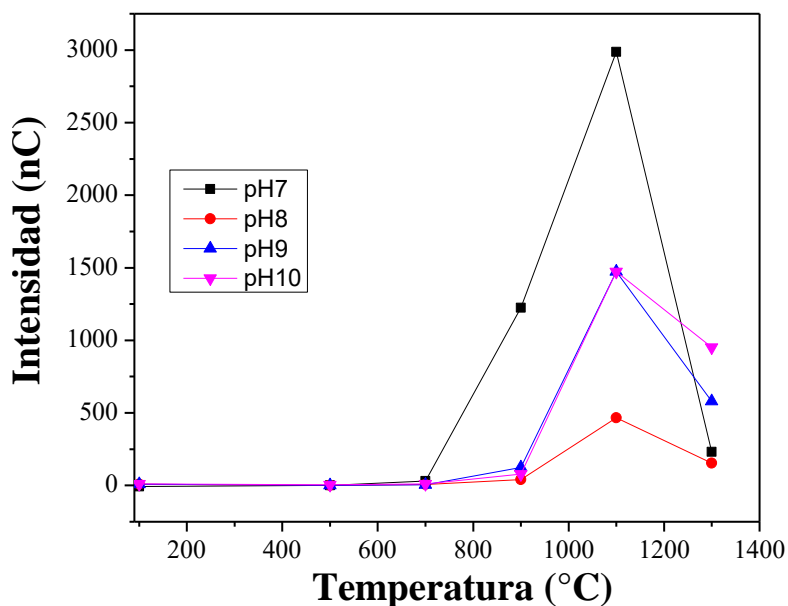


Figura 4.19 intensidad integrada vs temperatura de calcinación de las muestras de CaP irradiadas.

La razón de este incremento es la cristalización de la fase β -TCP, pero no es hasta 1100°C que alcanzan la mayor respuesta TL como efecto de la completa cristalización de la misma fase,

posteriormente, existe un decaimiento en la respuesta que podría estar asociado a un cambio a un polimorfo de los TCP. Incluso, en el análisis de TGA se logra observar un pico endotérmico cercano a 1200 °C, que podría estar asociado a ese cambio. Sin embargo, parece ser, que el inicio de esa transformación no es favorable en cuanto a la respuesta TL se refiere, ya que, el gráfico muestra un decaimiento a esa temperatura. De acuerdo con la información anterior, las muestras a 1100 °C mostraron la mejor respuesta, por lo que se presentan las curvas obtenidas en la Figura 4.20. De todas las curvas presentadas, las muestra a pH 7 mostró mayor intensidad y aparentemente tiene una distribución gaussiana, contrario a las demás curvas, en las que parecen contener dos componentes, una cerca de 107 °C y otra en 297°C y una intensidad baja. Debido a esto, la curva que fue seleccionada para el análisis cinético fue la de pH7.

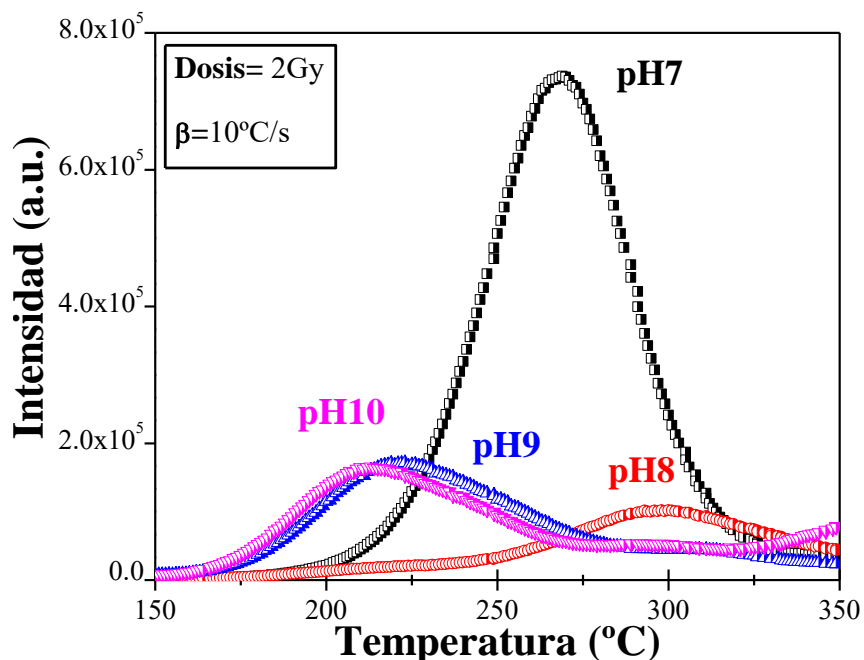


Figura 4.20 Curvas TL de los polvos de CaP calcinados a 1100 °C, obtenidas en un TLD 5000.

Uno de los métodos de análisis de este tipo de curvas, consiste en determinar la temperatura en la que se encuentra la posición del máximo de la curva a la que se presenta; en el caso de la curva pH7, el (T_M) fue localizado en 267 °C. La amplitud de la curva es un indicio de la presencia de otras curvas que se encuentran integradas o solapadas por esta, lo que indicaría la presencia de 2 tipos de trampas en los estados energéticos. Para determinar si lo anterior es correcto se realizó la deconvolución de la curva mediante un software.

Como ya se mencionó anteriormente, la respuesta TL está asociada a la presencia de defectos en la estructura del material; una de las razones del incremento en la intensidad de la curva pH 7 podría estar asociado a una menor presencia de (OH^-) provocando vacancias del tipo $V_{(OH)}$ y vacancias de oxígeno [95], que a medida que el pH es más ácido, dificulta la pérdida de los iones, lo que se traduce en la menor presencia de vacancias. De acuerdo con los resultados de rayos X, en pH 7 existe una transformación completa de $HA \rightarrow \beta\text{-TCP}$ y los espectros de IR-TF no muestran la existencia vibraciones de moléculas OH^- , lo que no sucede en las otras muestras, por lo que es de esperarse que la falta de OH en la red, además de transformar en $\beta\text{-TCP}$, también provoque una distorsión en la red y una gran cantidad de defectos. Para determinar cuáles son los defectos involucrados en la respuesta TL, posteriormente se presentará el análisis de catodoluminiscencia.

4.6.1.1 Análisis de la curva por deconvolución

Para el análisis de la curva con este método se utilizaron los datos pertenecientes a la curva TL de los polvos CaP a pH 7 y un software libre “Glow Fit” [71] . Glow Fit se basa en el modelo de cinética de primer orden, con un calentamiento lineal, mientras que el llenado de la curva se realiza utilizando un algoritmo iterativo Levenberg-Marquardt. El software es altamente dependiente de la elección de los parámetros principales. La función χ^2 es más dependiente de la posición de los picos (T_m) que de otros parámetros. El proceso de llenado busca el mínimo valor de χ^2 , sin embargo, esto no implica obtener parámetros reales de los picos verdaderos, por lo que depende mucho del usuario discernir entre lo que puede o no, ser correcto. La Figura 4.21, muestra la deconvolución de la curva con Glow Fit, mostrando las curvas resultantes.

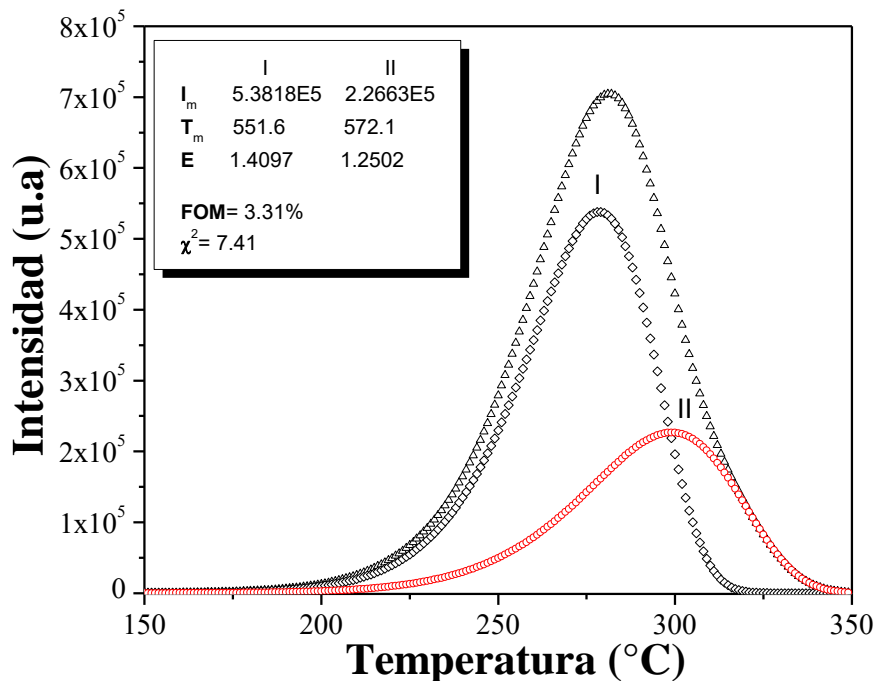


Figura 4.21 Deconvolución de la curva TL experimental de la muestra a pH 7 y calcinada a 1100 °C, con el uso del software "GlowFit".

El resultado muestra en la Figura 4.21, que la curva original puede ser compuesta por dos curvas, debido a que una sola curva no se ajustaba a la curva experimental. De acuerdo con el principio, de que el mínimo valor χ^2 es aquel que nos genera el mejor resultado, la curva podría estar compuesta por más curvas, sin embargo, dos curvas ajustan de excelente forma y con valor diferenciado de ajuste bajo. Los parámetros obtenidos para las curvas son; $E = 1.4097$ eV y 1.2502 eV con un orden de cinética de 1. El método se valida utilizando la figura de mérito (FOM), que utiliza una relación entre los datos experimentales y los valores de la función.

$$FOM = \frac{\sum_p |y_{exp} - y_{fit}|}{\sum_p y_{fit}} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde y_{exp} , y_{fit} corresponden a los datos experimentales y a los valores de la función de llenado, respectivamente [71]. El resultado se considera mejor a medida que el valor se acerca a uno considerando que un buen ajuste se considera por debajo del 5 %.

4.6.1.2 Análisis de la curva mediante el llenado de la curva por simulación

A diferencia del método utilizado por el software GlowFit que considera la fórmula de cinética de primer orden, el análisis de llenado de la curva se basa en la simulación de la curva mediante el

uso de la fórmula propuesta para una curva de cinética de orden general, en la que la dependencia de la intensidad termoluminiscente con la temperatura se describe como:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{k_B T} \frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{\frac{-b}{b-1}}$$

Ecuación 23

Donde I_m es el pico máximo, T_m la temperatura correspondiente al pico de mayor intensidad, $\Delta = 2K_B T/E$, $\Delta_m = 2K_B T_m/E$ y $Z_m = 1 + (b-1) \Delta_m$ (Kitis y col., 1998) [76]. En este método, la mejor estimación para cada variable; E, el pico T_m y el orden de cinética b son aquellos que producen un mejor ajuste después de la iteración para evitar errores, todas las variables incluyendo b pueden ser variadas. Es importante mencionar que para este análisis se asume que no existe interacción entre intercambio de cargas o de alguna clase de trampa de electrón. La curva simulada contra la gráfica experimental se muestra en la Figura 4.22, en la que se observa el mejor ajuste obtenido.

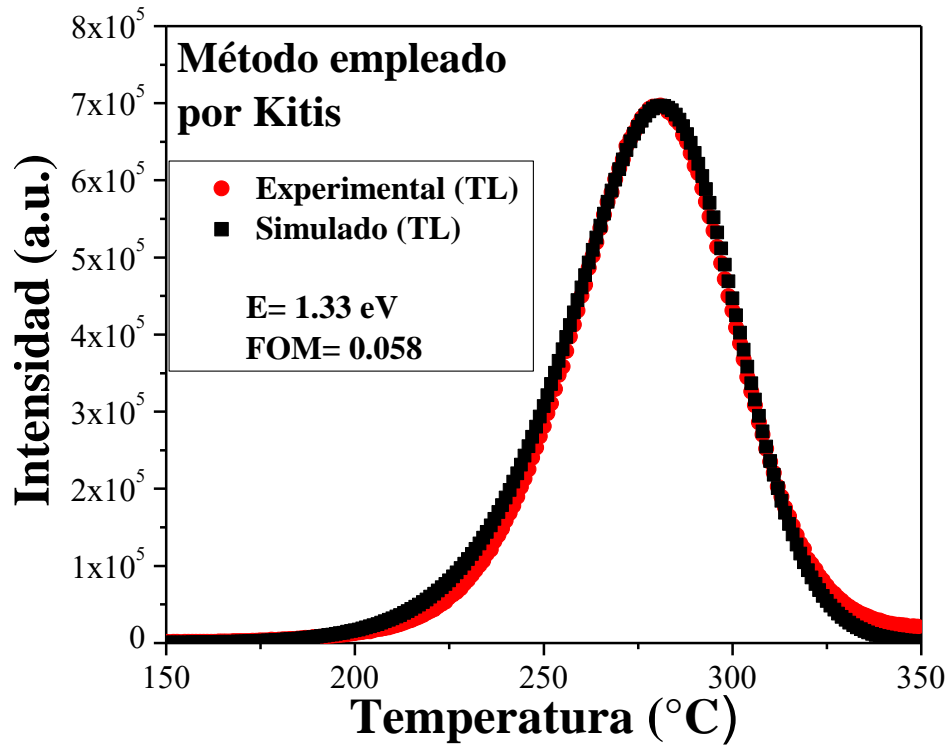


Figura 4.22 Representación de la curva experimental vs curva simulada con la fórmula general.

Mediante la simulación, se pueden obtener los valores de la energía de la trampa, factor de frecuencia (s) mediante el mejor ajuste y la variación de los parámetros mencionados. Los valores calculados son de $E=1.33 \text{ eV}$, $s = 6.21 \times 10^{11}$ y $b=1.2$. El resultado obtenido por este método es un valor cercano al obtenido con el método presentado anteriormente, varían básicamente en la consideración del tipo de cinética de la curva, mientras GlowFit considera las curvas simuladas de primer orden, este último resultado considera que existe una cinética de orden general. Los resultados obtenidos para los parámetros E , s y b , son importantes para entender las características de las trampas que están interactuando con el fenómeno radiactivo. Características como la posición del máximo que indican la estabilidad de las trampas, ya que a medida que incrementa la temperatura, la estabilidad aumenta. El orden de la cinética, indica que existen recombinaciones electrónicas, antes de la recombinación electrón-hueco, lo que es permitido debido a la presencia de trampas ubicadas en diferentes niveles energéticos.

Un segundo análisis TL de los fosfatos de calcio, permitió observar, en un amplio rango de temperaturas, de 30 a 500 °C para observar más a detalle el comportamiento de las muestras a pH 7, del que se hablará más a detalle en el análisis catodoluminiscente.

4.6.2 Caracterización termoluminiscente de la curva de HA

La caracterización termoluminiscente muestra que cuando se incrementa la temperatura de calcinación de la HA, la respuesta termoluminiscente incrementa considerablemente, lo anterior se puede observar en la Fig. 4, donde se muestran las curvas de brillo para cada temperatura de calcinación, el incremento en el área bajo la curva e intensidad de esta puede ser ocasionado por la descomposición térmica de la HA, como demostró Zarate y col. [10]. Además, los resultados de DRX y refinamiento, indican que el mayor incremento corresponde a las muestra que ha transformado de HA a β -TCP, y que es la transformación de este último a α -TCP el que incrementa la respuesta, por otra parte, se ha comprobado que el tamaño de partícula juega un rol muy importante en la respuesta termoluminiscente (TL) de materiales cristalinos, se ha observado que un incremento en el tamaño de la partícula a nivel micrométrico, resulta en un el aumento de la respuesta TL [96,97]. Sin embargo, en el caso de los materiales obtenidos en esta investigación no podríamos evaluar cuan significativo sería en efecto del tamaño de partícula, ya que el incremento del tamaño involucra un aumento en la temperatura de calcinación o el tiempo de gelación de los precipitados, afectando así características de composición química o presencia de fases del material.

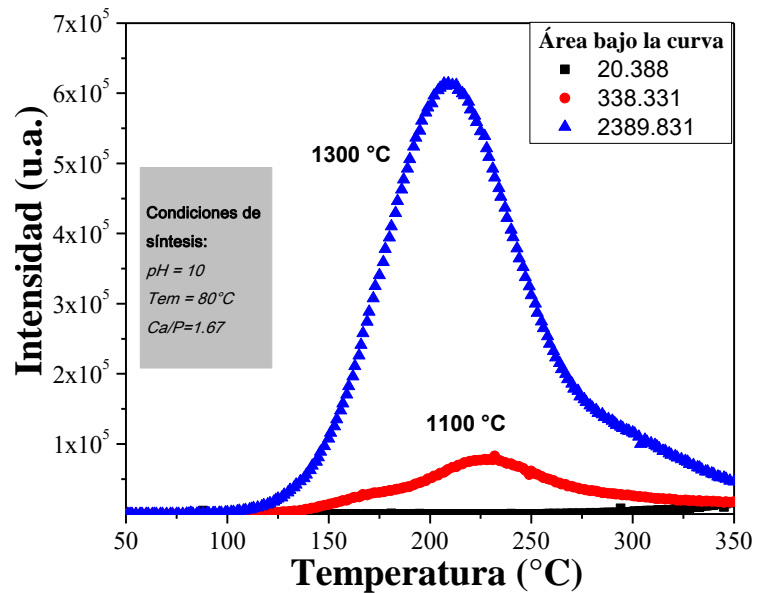


Figura 4.23 Curvas de brillo TL de polvos de HA calcinados a: 900, 1100 y 1300°C.

4.6.2.1 Comparación de curvas TL

Se realizó la comparación de las curvas TL con mayor definición e intensidad para determinar cuál método es más efectivo respecto de la respuesta termoluminiscente. Las condiciones de cada síntesis y porcentaje de composición se encuentran dadas en la **Tabla 4. 6**.

Tabla 4. 6 Condiciones de síntesis y composición de las curvas TL.

Curva TL	Método	Temperatura	Ca/P	pH	T de calcinación	Fases	
HA	Precipitación	80°C	1.67	10	1300°C	% HA	52.2
						% β-TCP	0
						% α-TCP	48.8
TCP	Precipitación	35°C	1.5	7	1100°C	% HA	1.7
						% β-TCP	29.3
						% whitocklita	69

Como ya se sabe, hay factores como método de síntesis, condiciones de fabricación y almacenamiento, además de incorporación de trazas de los componentes iniciales, influyen en la posición de los picos y la forma de la curva TL [63,98,99]. Las curvas de brillo son presentadas en la Figura 4.24, existen dos grandes diferencias entre ellas: la primera es la forma y la segunda es la intensidad. Mientras que la forma tiene que ver con la temperatura a las que se encuentra el máximo de la curva, podemos apreciar que la curva que se debe a la hidroxiapatita presenta un incremento continuo en la liberación de electrones de las trampas, pero a medida que incrementa la temperatura la caída de la curva es más lenta, incluso existe un punto de cambio en la trayectoria. Ese cambio podría estar asociada a un reatrapamiento de electrones en la estructura, los cuales no alcanzan a ser liberados debido a la profundidad energética de las trampas y pertenecen a curvas con cinética de segundo orden. Por otro lado, la curva de TCP muestra una caída muy prolongada, por la que se considera que no existe un reatrapamiento, o en caso de que el reatrapamiento pudiera darse, las trampas estarían localizadas superficialmente, ya que no es necesaria mucha energía para que estas sean liberadas, claramente con un comportamiento de cinética de primer orden. Los defectos asociados a la creación de trampas en ambos casos suelen ser del mismo tipo. Sin embargo, la estructura cristalina juega un papel muy importante ya que en hidroxiapatita los activadores son Ca(I), Ca(II), P, grupos hidroxilos y los sitios intersticiales generados por las altas temperaturas [99], estos son muy estables en cuanto a coordinación y posición en la red, mientras que los mismos átomos, tienen una mayor flexibilidad en la red cristalina de la fase β -TCP, debido a las variaciones que se tienen con las distancias interatómicas O-P-O y la ocupación de los iones de Ca en la red que son la mitad del total [18], provocando; (i) mayor número de modos vibracionales, y (ii) aumentando la probabilidad de la presencia de defectos estructurales.

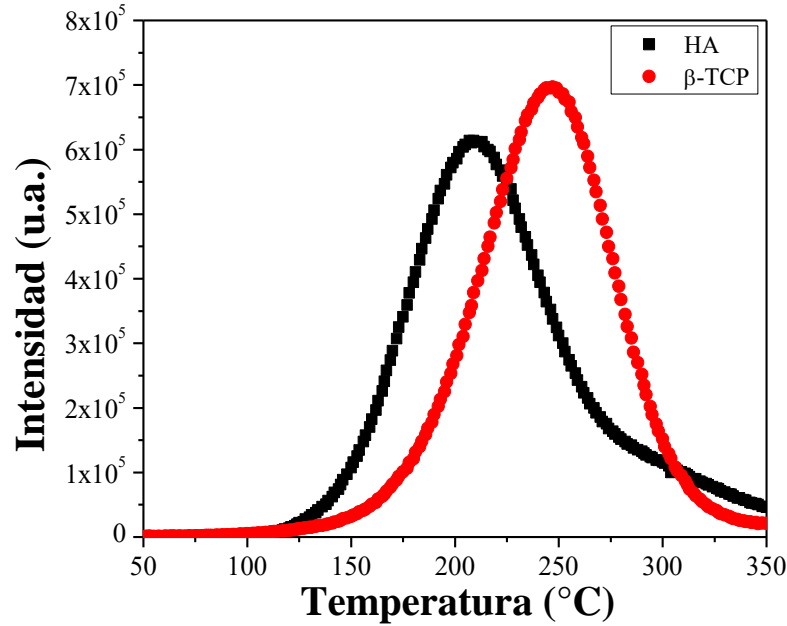


Figura 4.24 Comparación de curvas TL obtenidas por diferentes condiciones de síntesis.

4.7 ANÁLISIS CATODOLUMINISCENTE DE LA CURVA TCP

Los polvos sintetizados y calcinados a 1100°C de la Figura 4.25 (a y b), muestran una emisión catodoluminiscente compleja en el rango UV-IR, que difieren principalmente en intensidad y en forma. Mientras que la muestra sin calcinar solo parece contener ruido debido a una baja cristalinidad de acuerdo con los resultados de DRX en los que la HA aparece en mayor concentración en comparación con la fase TCP. A pesar de lo anterior, se aprecian similitudes en la forma de la curva. Estas consisten en una emisión (i) en el rango de 300-450 nm y (ii) de 500 nm en adelante. La emisión en la zona UV-azul podría estar asociada con defectos estructurales que comprenden la presencia de (i) grupos hidroxilo (OH^-), que aparecen durante la síntesis del material durante la síntesis por vía húmeda, ya que están expuestos en el proceso de hidrólisis y juegan un papel crucial en la fabricación de CaP; los iones OH^- se incorporan a la red [85]. (ii) los centros huecos de oxígenos no ligados (NBOHC) causados por tensiones en los enlaces oxígeno-metal (M-O). (iii) Ca^{2+} sustituidos por O^* y (iv) grupos peróxido (O_2^-) producidos por un exceso de oxígenos en el material debido a la pérdida de moléculas de agua zeolítica [100]. Estos defectos también involucran Ca(I), Ca(II), PO y vacancias de oxígeno que han sido identificadas mediante absorción espectral en un estudio de modelado de HA [101,102].

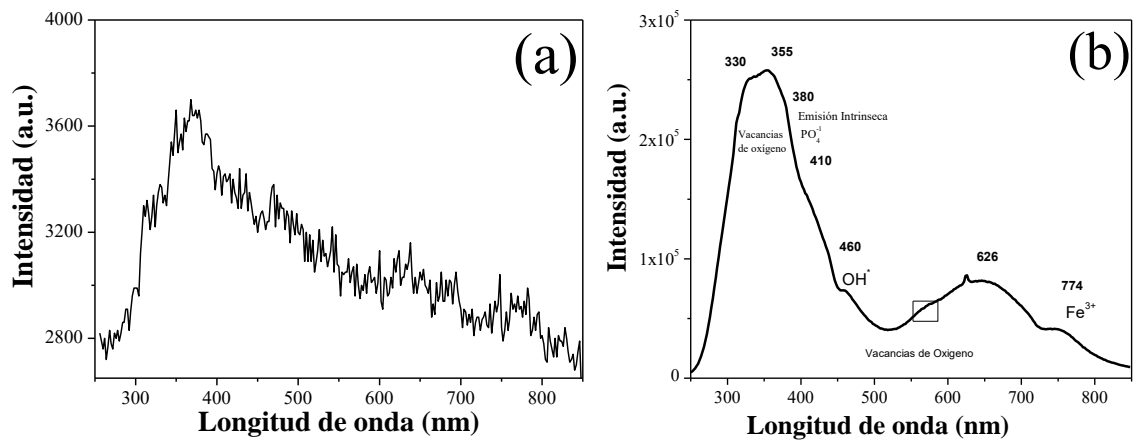


Figura 4.25 Espectro CL de polvos de fosfato de calcio sintetizados a pH 7; a) después del secado y b) calcinados a 1100 °C.

Las emisiones más bajas (en la región del verde-rojo) pueden ser mejor identificados en la muestra calcinada donde se puede observar la presencia de dos picos a (i) 650 nm ligado probablemente a la recombinación de electrones en los oxígenos no ligados del band-gap. Dichos defectos incrementan en los materiales con precursores como; impurezas de hidrógeno y (-M-O.H) y materiales ricos en oxígenos [99,103] y (ii) 760 nm que pueden ser causados por la contribución de vacancias V_{OH^-} y la incorporación residual de iones Fe^{3+} (de las sales de calcio) en la estructura, que no pueden ser detectados por otras técnicas; sin embargo, han sido observados en muchos minerales con diferentes matrices mediante CL [100].

4.7.1 Análisis de la curva TL obtenida por Riso

El tratamiento térmico en los polvos de CaP induce no solo la transformación de HA+TCP en β -TCP, sino que está ligada a la respuesta a la dosis de la emisión TL en el rango UV-azul de la Figura 4.26. Como se muestra la curva TL está compuesta por al menos cuatro grupos de componentes, a 96, 180, 250 y 300°C. Como se menciona en el análisis de la emisión CL, la emisión de la curva TL está asociada con defectos estructurales principalmente formados por el tratamiento térmico de la muestra. El máximo de mayor intensidad está asociada a defectos ligados a los grupos PO_4^{3-} dentro de la estructura, es la respuesta a la ionización de estos grupos en PO_4^* . Este máximo también se ha observado en fosfatos naturales y sintéticos de diversa naturaleza [99,101,103,104].

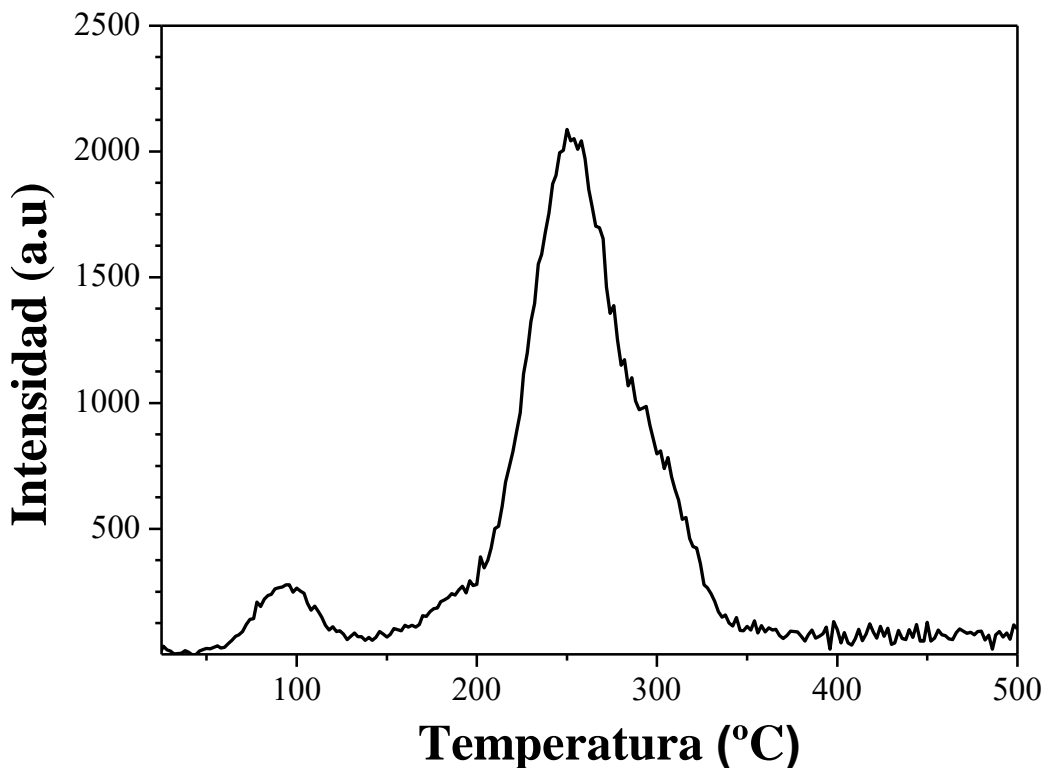


Figura 4.26 Curva TL de CaP calcinados a 1100 °C irradiada con 1 Gy con fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, con una dosis de 0.010 Gy.

Los parámetros cinéticos de la curva perteneciente a los polvos calcinados a 1100°C de la Figura 4.26, se obtuvieron a partir de su análisis por el método de Kitis y la deconvolución por GlowFit, para los que se suprimió la curva de baja temperatura, dejando así solo el pico más considerado como “el pico dosimétrico”. En la Figura 4.27, se muestran las curvas obtenidas por ambos métodos y los parámetros cinéticos de cada uno de ellos. Es posible observar la similitud que existe entre la curva mostrada en el apartado 4.7.1, ya que pertenecen al mismo material. Sin embargo, han sido caracterizadas en equipos y condiciones distintas. Sobresale la diferencia en la fuente de radiación; rayos-X para la primera y beta para la segunda. La obtención de la curva por Riso (Figura 4.26) fue un proceso in situ, ya que el equipo cuenta con su propia fuente de radiación. Los valores obtenidos para la curva son muy cercanos entre sí, a pesar de lo mencionado anteriormente. Podemos observar que existe cierta correlación entre la energía de las trampas, al encontrar valores cercanos de 1.33 y 1.37 eV. En el caso de la evaluación por Kitis, no fue posible obtener un mejor ajuste posiblemente porque evidentemente la curva está compuesta por al menos dos máximos que

difícilmente se ajustaran a una sola curva, lo que, si es posible con el software GlowFit, que ha permitido la obtención de las dos componentes con una gran precisión. Los valores de b , fueron de 1 para las curvas de (a) y 1.8 para (b). De acuerdo con lo anterior, podemos concluir que existe una respuesta similar del material a diferentes fuentes de radiación de alta energía.

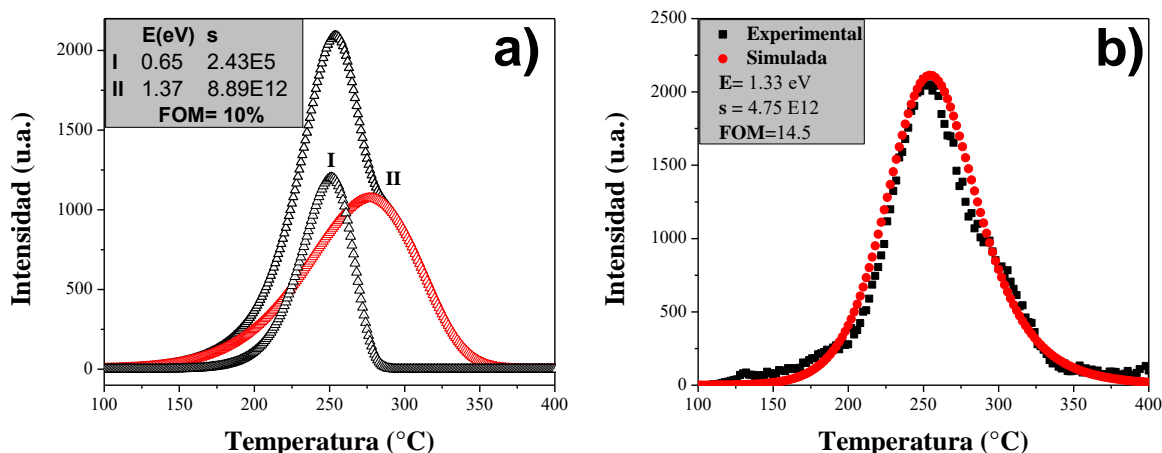


Figura 4.27 Cálculo de parámetros cinéticos de la curva por el método de Kitis (a) y GlowFit (b).

La dependencia a la dosis en el rango de interés para propósitos de dosimetría retrospectiva (de 1 a 8 Gy) mostrada en la Figura 4.28, muestra una tendencia lineal con un coeficiente de regresión de 0.996 (imagen adjunta Figura 4.28). Las mediciones fueron llevadas en cuatro alícuotas y considerando el área bajo la curva en el rango de 30-500 °C, siguiendo un comportamiento similar; i.e. No se detectó evolución sublineal o supralineal para ninguno de los componentes. De la misma manera, se puede observar como la radiación no induce (i) defectos electrones que involucren la variación en el estado de valencia de los átomos y (ii) el desplazamiento de iones en la red. No existen cambios en el espectro de emisión con la dosis suministrada.

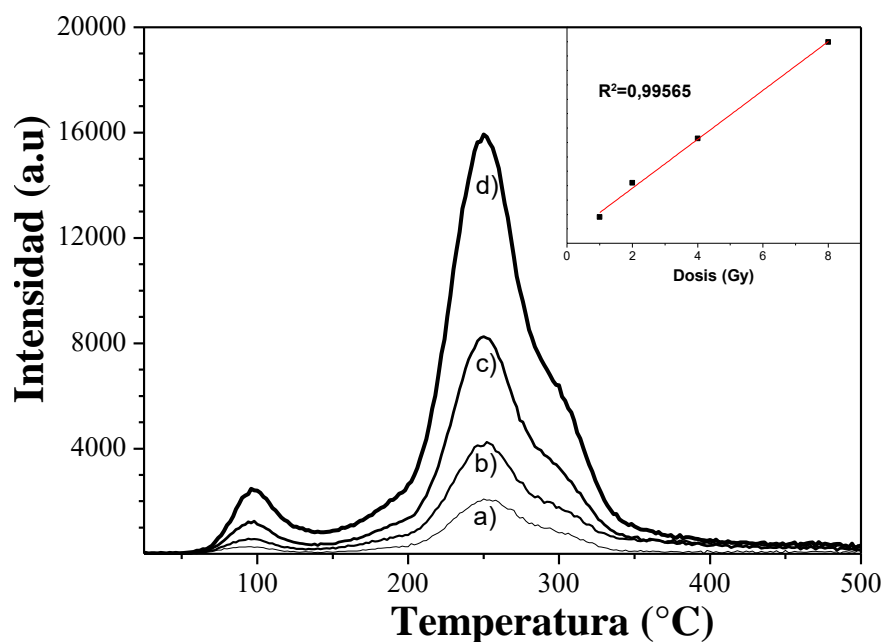


Figura 4.28 Respuesta a la dosis de β -TCP para; a) 1Gy, b) 2Gy, c) 4 Gy y d) 8Gy.

4.8 DISCUSIÓN GENERAL

La síntesis de fosfato de calcio por precipitación resultó siempre en la formación de la fase hidroxiapatita + monetita. El resultado general de la calcinación es la obtención de apatita deficiente en átomos de hidrógeno (por lo tanto, de iones OH^-), este proceso provoca una estabilización de largo alcance en la estructura con la carga de otros iones. En el caso de la obtención de HA como fase final; el mecanismo de compensación involucra el remplazo de iones OH^- con iones de O^{2-} [104]. En el caso de que se obtenga una descomposición de la HA en β -TCP, la pérdida de los iones OH^- provoca un colapso de la red [78], promoviendo un cambio de simetría de los tetraedros de PO_4^{3-} , en un estado metaestable. Generando diversos arreglos en los tetraedros PO_4^{3-} , disminuyendo la ocupación de los iones Ca^{2+} a la mitad y generando una gran cantidad de vacancias para lograr la estabilidad electrónica.

Las rutas de formación de β -TCP según la naturaleza mineralógica del precursor, de acuerdo con los resultados de la difracción de rayos-X, la transformación $\text{HA} \rightarrow \beta\text{-TCP}$ en los polvos sintetizados a pH 7 es el resultado de un proceso que va desde la formación de

$Ca_{10-z}(HPO_4^{-2})_z(PO_4)_{6-z}(OH)_{2-z} \cdot nH_2O$ hasta su transformación en HA + β -TCP, en la que la formación de compuestos $(HPO_4^{-2})_{2z}$ y $(P_2O_7)_z$ es de manera simultánea, a pesar de que el análisis IR detectó la presencia de bandas correspondientes a grupos $(HPO_4^{-2})_{2z}$. Este resultado podría ser una razón para afirmar que lo anterior no sucede, sin embargo, la presencia de estos grupos parece no tener un gran efecto en la cinética de transformación debido a que la cantidad en la que se encuentran es menor al 5% que es el límite de detección de DRX. Las temperaturas de transición de fase (HA \rightarrow β -TCP) disminuyeron respecto a las reportadas en la literatura, ya que la transformación de β -TCP se espera a partir de 800°C y de acuerdo con los resultados sucede a 700°C.

Los polvos calcinados a 1100°C, tiene dos vertientes:

- 1) En los polvos a pH 7, 8 y 9 son propicias a transformarse a partir de HA en β -TCP con un excedente de hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) o β -CPP (pirofosfatos de calcio) gracias a que parten de la mezcla de HA y pequeños cristales de β -TCP + otro fosfato de calcio (difosfatos de calcio) sin contar la monetita. Esta transformación depende de las cantidades de DCP y la relación de Ca/P de la CDHA presente en el precipitado fresco.
- 2) Cuando se tiene DCHA pura (como fase pura) con una relación Ca/P= 1.5 la transformación se llevará cuantitativamente a β -TCP, que podría ser asociado a lo que ocurre en los polvos a pH 10

Los resultados de IR-TF indican la presencia de bandas asociadas a los pirofosfatos cuando se calcina a 1100°C, esto da soporte a la teoría de que la transformación de la apatita en β -TCP tiene como subproducto un pirofosfato de calcio ($Ca_2P_2O_7$). Aunado a lo anterior, la detección de bandas que pertenecen a grupos CO_3^{2-} en la red, la presencia de bandas está asociada a la creación de vacancias en los sitios de Ca (V^{Ca}) y OH (V^{OH}) mediante los siguientes mecanismos: $Ca^{2+} + PO_4^{3-} \leftrightarrow V^{Ca} + CO_3^{2-} + V^{OH}$ y $Ca^{2+} + 2 PO_4^{3-} \leftrightarrow V^{Ca} + 2 CO_3^{2-}$ y una reorganización de los iones en la red. En donde los seis grupos fosfato de la hidroxiapatita no son equidistantes, permitiendo organizarse o alrededor de una vacancia o rodeando un ion carbonato, esta generación de vacancias es el resultado de la compensación de cargas para lograr la neutralidad electrónica. Esta sustitución fue corroborada mediante la espectroscopía Raman localizando la banda 1018 cm^{-1} , las bandas pertenecientes a grupos carbonato aparecen en todas las muestras sintetizadas con excepción de la muestra a pH 8. Sin embargo, las muestra a pH 9 y 10 mantienen bandas de la fase HA, en las que

la generación de vacancias puede no ser tan efectiva como en la muestra a pH 7. Incluso, la presencia de los grupos carbonatos en la red de HA es favorable a la respuesta luminiscente, cuando se descomponen los carbonatos y se forman vacancias OH^- , induciendo un reacomodo de los defectos que pueden estar relacionados con una mayor emisión luminiscente, esto es más evidente cuando el contenido de carbonatos en la red es muy grande [95,105]. Esta redistribución provoca una distorsión reticular, que no parece favorecer la creación de defectos electrónicos. Contrario a lo que sucede en la red de β -TCP, en la que la distorsión de la red provoca nuevas configuraciones entre los átomos que favorecen la estabilidad de la red promoviendo la creación de defectos electrónicos en el material, debido al desbalance de cargas entre los átomos [18].

La comparación de las curvas de brillo o TL son mejor respuesta por los dos métodos de síntesis mostraron características diferentes, mientras que la curva que corresponde a HA mostró un comportamiento que se identifica como de segundo orden, debido al reatrapamiento de portadores de carga y una lenta caída de la curva a medida que aumenta la temperatura, la curva correspondiente a β -TCP parece pertenecer a una curva con tendencia a primer orden, debido a una caída rápida a medida que aumenta la temperatura.

La determinación de las características de las curva β -TCP que se realizaron por llenado de la curva mostraron resultados similares, mientras que el llenado con los datos simulados de la curva utilizando la fórmula de Kittis, se obtuvo un valor para la energía (E) =1.33 eV, mientras que mediante el software GlowFit, la deconvolución la curva en dos componentes, dio como resultado valores para la energía de 1.4097 eV y 1.2502 eV obteniendo un promedio de 1.32 eV, estos resultados nos indican la posición de las trampas que están interactuando en el material, que por la posición del máximo pico se intuye son de alta energía. El valor obtenido para el orden de cinética de la curva (b) fue de 1.2, mismo que concuerda con el comportamiento de la curva.

Los defectos asociados a la respuesta luminiscente del material β -TCP están asociados a defectos del siguiente tipo (i) grupos hidroxilo (OH^-), (ii) los centros huecos de oxígenos no ligados (NBOHC) causados por tensiones en los enlaces oxígeno-metal (M-O). (iii) Ca^{2+} sustituidos por O^* y (iv) grupos peróxido (O_2^-) producidos por un exceso de oxígenos en el material debido a la pérdida de moléculas y que son el resultado de la compensación de carga en la red por el remplazo de $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ liberando una molécula de agua para permitir el ordenamiento de los iones O^{2-} . Estos

defectos también involucran Ca(I), Ca(II), PO y vacancias de oxígeno que han sido identificadas mediante absorción espectral en un estudio de modelado de HA.

La aportación más importante de esta investigación radica en la descripción de los procesos de formación de las fases de fosfatos de calcio con respecto de la temperatura y permite determinar en cuál de las condiciones se obtienen una mayor respuesta TL, que se ve favorecida por el incremento en los defectos estructurales y electrónicos. Pudiendo determinar que los materiales tienen una mejor respuesta en el momento que ocurre la transición de una fase cristalina a otra. Otra aportación de este tema de investigación es la determinación del espectro de emisión que se obtuvo mediante la técnica de catodoluminiscencia, lo que permite determinar con una mayor claridad, cuáles son los defectos que intervienen en el proceso que da lugar a la termoluminiscencia. Aunado a lo anterior, se abre un camino en el estudio de materiales con matriz de fosfato para su estudio y determinación de las propiedades luminiscente.

Capítulo V

5. CONCLUSIONES

1. Se logró obtener un fosfato de calcio a partir de diferentes grados de descomposición de HA obtenida mediante el método de precipitación química mediante la variación de condiciones como temperatura de síntesis, relación Ca/P y pH.
2. La transformación de la aptita se da gracias al incremento de la temperatura, de acuerdo con los resultados es posible encontrar una mezcla conocida como fosfato de calcio bifásica que consiste en HA+ β -TCP, a partir de los 700°C.
3. Se demostró que es posible obtener polvos de β -TCP calcinando los polvos a una temperatura de 900 y 1100°C, realizando la síntesis a temperatura ambiente con pH 7 y pH 10, respectivamente, con una relación Ca/P inicial de 1.5, mientras que para obtener polvos con la fase HA altamente cristalina es necesario realizar la síntesis a temperaturas de 80°C y una relación Ca/P de 1.67 y un pH mayor a 10.
4. De acuerdo con los resultados de DRX, la cinética de formación de β -TCP a partir de hidroxiapatita deficiente de calcio (CDHA) es mayor, a medida que se acerca al pH neutro. Ambientes ácidos incrementan la estabilidad de la fase HA promoviendo la sustitución de iones divalentes por iones carbonatos.
5. El análisis por espectroscopía infrarroja muestra el dominio de las vibraciones de los grupos OH y los tetraedros de PO_4^{3-} . A medida que incrementa la temperatura de calcinación las bandas características de OH^- desaparecen, excepto a pH 9 y 10, en donde quedan como prueba de la presencia de la fase HA.
6. La presencia de grupos CO_3^{2-} en la estructura de los fosfatos de calcio sintetizados a pH 9 y 10, se detectó con la ayuda de IR-TF, con lo que permite explicar la baja respuesta TL de estos materiales.
7. El análisis por microscopía muestra de manera clara, como afecta el pH al tamaño de partícula. Claramente se observa que a menor pH menor es el tamaño de partícula, promoviendo la cinética del proceso de sinterización de manera más eficiente.
8. El tratamiento térmico induce un incremento de defectos en la estructura de la red, así como grado de cristalinidad que afecta directamente tanto las medidas de catodoluminiscencia, como de termoluminiscencia.

9. La comparación de las curvas de HA y β -TCP, dejan claro que la de mejor intensidad y menor complejidad fue la segunda.
10. Los parámetros cinéticos de la curva de β -TCP fueron $(E) = 1.33$ eV con $b=1.2$ por el método de Kittis, mientras que el software GlowFit indicó la presencia de dos posibles trampas con 1.4097 eV y 1.2502 eV obteniendo un promedio de 1.32 eV con un valor de b de 1.
11. La emisión de la curva TL está asociada con defectos estructurales principalmente formados por el tratamiento térmico de la muestra. El máximo de mayor intensidad está asociado a defectos ligados a los grupos PO_4^{-3} dentro de la estructura, es la respuesta a la ionización de estos grupos en PO_4^{-3} .
12. La dependencia de la dosis del material β -TCP indica la viabilidad del material para su uso en dosimetría retrospectiva, cumpliendo con el requisito de linealidad en el rango de dosis de 1 a 8 Gy. Esta respuesta a la dosis no produce ningún cambio en la emisión del espectro TL.
13. Los resultados demostraron que empleando la ruta de síntesis por precipitación utilizando un mínimo de reactivos, a baja temperatura y con una temperatura de calcinación más baja que en el trabajo que antecede a esta investigación, se puede obtener un material sensible a rayos de alta energía y con una mejor respuesta termoluminiscente.
14. El material obtenido podría ser propuesto como material en el área de dosimetría, por su sensibilidad a los rayos de alta energía, por la linealidad en el rango de 1 a 8 Gy y por su gran similitud cristalográfica con el hueso humano.

TRABAJO A FUTURO

- Estudiar las características dosimétricas del material para obtener un dosímetro retrospectivo.
- Realizar un estudio por resonancia magnético nuclear (NMR) que nos permita determinar con una mayor certeza el tipo de vacancias contiene nuestro material.
- Estudiar la estructura química y el efecto que tiene la adición de tierras raras en fosfatos del tipo LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Ga}, \text{La}$) en las propiedades luminiscentes.
- Perfeccionar una ruta de síntesis de gran producción y bajo costo para la obtención de materiales tipo perovskita.

REFERENCIAS

1. Mokabber T, Lu LQ, van Rijn P, Vakis AI, Pei YT. *Crystal growth mechanism of calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition*. **Surface and Coatings Technology** **334** : 526–35, 2018. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.011.
2. He F, Tian Y, Fang X, Xu Y, Ye J. *Porous calcium phosphate composite bioceramic beads*. **Ceramics International** **44** (11): 13430–3, 2018. Doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.109.
3. Dorozhkin S. *Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine*. **Materials** **2** (2): 399–498, 2009. Doi: 10.3390/ma2020399.
4. AlHammad MS. *Nanostructure hydroxyapatite based ceramics by sol gel method*. **Journal of Alloys and Compounds** **661** : 251–6, 2016. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.045.
5. Shariff KA, Tsuru K, Ishikawa K. *Fabrication of dicalcium phosphate dihydrate-coated β -TCP granules and evaluation of their osteoconductivity using experimental rats*. **Materials Science and Engineering: C** **75** : 1411–9, 2017. Doi: 10.1016/j.msec.2017.03.004.
6. Alvarez R, Rivera T, Guzman J, Piña-Barba MC, Azorin J. *Thermoluminescent characteristics of synthetic hydroxyapatite (SHAp)*. **Applied Radiation and Isotopes Pergamon**; **83** : 192–5, 2014. Doi: 10.1016/J.APRADISO.2013.04.011.
7. Mokoena PP, Chithambo ML, Kumar V, Swart HC, Ntwaeaborwa OM. *Thermoluminescence of calcium phosphate co-doped with gadolinium and praseodymium*. **Radiation Measurements** **77** (Supplement C): 26–33, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.04.018>.
8. Roman-Lopez J, Lozano IBB, Cruz-Zaragoza E, Castañeda JIIG, Díaz-Góngora JAIAI. *Synthesis of β -Ca₂P₂O₇:Tb³⁺ to gamma radiation detection by thermoluminescence*. **Applied Radiation and Isotopes Pergamon**; **124** (Supplement C): 44–8, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.03.004>.
9. Khan ZS, Ingale NB, Omanwar SK. *Synthesis of thermoluminescence α -Ca₂P₂O₇:Eu³⁺ bio-nanomaterial*. **Materials Letters** **158** (Supplement C): 143–6, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.038>.

10. Zarate-Medina J, Sandoval-Cedeño KJ, Barrera-Villatoro A, Lemus-Ruiz J, Rivera-Montalvo T, Rivera_Montalvo T. *Thermal effect on thermoluminescence response of hydroxyapatite*. **Applied Radiation and Isotopes** **100** : 50–4, 2015. Doi: 10.1016/j.apradiso.2014.12.004.
11. Dorozhkin S V. *Amorphous calcium (ortho)phosphates*. **Acta Biomaterialia** **6** (12): 4457–75, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.06.031>.
12. KAY MI, YOUNG RA, POSNER AS. *Crystal Structure of Hydroxyapatite*. **Nature** Nature Publishing Group; **204** : 1050, 1964.
13. Šupová M. *Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review*. **Ceramics International** Elsevier; **41** (8): 9203–31, 2015. Doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.03.316.
14. Kreidler ER, Hummel FA. *Phase relations in the system SrO-P2O5 and the influence of water vapor on the formation of Sr4P2O9*. **Inorganic Chemistry** American Chemical Society; **6** (5): 884–91, 1967. Doi: 10.1021/ic50051a007.
15. Dickens B, Schroeder LW, Brown WE. *Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in β -Ca₃(PO₄)₂. The crystal structure of pure β -Ca₃(PO₄)₂*. **Journal of Solid State Chemistry** Academic Press; **10** (3): 232–48, 1974. Doi: 10.1016/0022-4596(74)90030-9.
16. Mathew M, Schroeder LW, Dickens B, Brown WE. *The crystal structure of α -Ca₃(PO₄)₂*. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry** **33** (5): 1325–33, 1977. Doi: 10.1107/S0567740877006037.
17. Carrodeguas RG, De Aza S. *α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications* [Internet]. **Acta Biomaterialia** Elsevier; [cited 2018 Jun 14]. p. 3536–46, 2011.
18. Yin X, Stott MJ, Rubio A. *alpha and beta-tricalcium phosphate: A density functional study*. **Phys. Rev. B** American Physical Society; **68** (20): 205205, 2003. Doi: 10.1103/PhysRevB.68.205205.
19. Combes C, Rey C. *Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials*. **Acta Biomaterialia** **6** (9): 3362–78, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>.

20. Nasiri-Tabrizi B, Honarmandi P, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Honarmandi P. *Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method*. **Materials Letters** **63** (5): 543–6, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.030>.
21. Rhee S-H. *Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment*. **Biomaterials** **23** (4): 1147–52, 2002. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00229-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00229-0).
22. Nasiri-Tabrizi B, Fahami A, Ebrahimi-Kahrizsangi R. *Effect of milling parameters on the formation of nanocrystalline hydroxyapatite using different raw materials*. **Ceramics International** **39** (5): 5751–63, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.093>.
23. Goloshchapov DL, Kashkarov VM, Rummyantseva NA, Seredin PV, Lenshin AS, Agapov BL, et al. *Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell*. **Ceramics International** Elsevier; **39** (4): 4539–49, 2013. Doi: [10.1016/J.CERAMINT.2012.11.050](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.11.050).
24. Sanosh KP, Chu M-C, Balakrishnan A, Kim TN, Cho S-J. *Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders*. *Materials Letters* 2009;2009.
25. Wu S-C, Tsou H-K, Hsu H-C, Hsu S-K, Liou S-P, Ho W-F. *A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite*. **Ceramics International** **39** (7): 8183–8, 2013. Doi: [10.1016/j.ceramint.2013.03.094](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.094).
26. Shi P, Liu M, Fan F, Yu C, Lu W, Du M. *Characterization of natural hydroxyapatite originated from fish bone and its biocompatibility with osteoblasts*. **Materials Science and Engineering: C** **90** : 706–12, 2018. Doi: [10.1016/j.msec.2018.04.026](https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.026).
27. Pal A, Paul S, Choudhury AR, Balla VK, Das M, Sinha A. *Synthesis of hydroxyapatite from Lates calcarifer fish bone for biomedical applications*. **Materials Letters** **203** : 89–92, 2017. Doi: [10.1016/j.matlet.2017.05.103](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.103).
28. Rujitanapanich S, Kumpapan P, Wanjanoi P. *Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation*. **Energy Procedia** Elsevier; [cited 2018 Jun 6]. p. 112–7, 2014.
29. Hao L, Yang H, Zhao N, Du C, Wang Y. *Controlled growth of hydroxyapatite fibers precipitated by propionamide through hydrothermal synthesis*. **Powder Technology** Elsevier; **253** : 172–7, 2014. Doi: [10.1016/j.powtec.2013.11.020](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.020).

30. Cao XG, Jiang SP, Li YY. *Synthesis and characterization of calcium and iron co-doped lanthanum silicate oxyapatites by sol-gel process for solid oxide fuel cells*. **Journal of Power Sources** **293** : 806–14, 2015. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.008.
31. Roopalakshmi S, Ravishankar R, Belaldavar S, Prasad RGS V, Phani AR. *Investigation of Structural and Morphological Characteristic of Hydroxyapatite Synthesized by Sol-Gel Process*. **Materials Today: Proceedings** **4** (11, Part 3): 12026–31, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.126>.
32. Catauro M, Papale F, Sapio L, Naviglio S. *Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing*. **Materials Science and Engineering: C** **65** : 188–93, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.110>.
33. Agrawal K, Singh G, Puri D, Prakash S. *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Sol-Gel Method for Biomedical Application*. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering** **10** (08): 727–34, 2011. Doi: 10.4236/jmmce.2011.108057.
34. Tagai H, Aoki H. *Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics: Mechanical properties of biomaterials*. In: F. GWH and D, Williams, editors. John Wiley & Sons Ltd; p. 213, 1987.
35. Bouyer E, Gitzhofer F, Boulos MI. *Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension*. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine** **11** (8): 523–31, 2000. Doi: 10.1023/A:1008918110156.
36. Jarcho M, F. Kay J, I Gumaer K, H. Doremus R, P. Drobeck H. *Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxyapatite interface*. **Journal of bioengineering** **1** : 79–92, 1977.
37. Othman R, Mustafa Z, Loon CW, Noor AFM. *Effect of Calcium Precursors and pH on the Precipitation of Carbonated Hydroxyapatite*. **Procedia Chemistry** **19** : 539–45, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.050>.
38. Subramanian R, Sathish S, Murugan P, Mohamed Musthafa A, Elango M. *Effect of piperine on size, shape and morphology of hydroxyapatite nanoparticles synthesized by the chemical*

- precipitation method. Journal of King Saud University - Science* Elsevier; 2018. Doi: 10.1016/J.JKSUS.2018.01.002.
39. Yan D, Lou Y, Han Y, Wickramaratne MN, Dai H, Wang X. *Controllable synthesis of poly(acrylic acid)-stabilized nano-hydroxyapatite suspension by an ultrasound-assisted precipitation method. Materials Letters* North-Holland; **227** : 9–12, 2018. Doi: 10.1016/J.MATLET.2018.04.124.
40. Zhou H, Lee J. *Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. Acta Biomaterialia* **7** (7): 2769–81, 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.019>.
41. Sadat-Shojai M, Khorasani M-T, Dinpanah-Khoshdargi E, Jamshidi A. *Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. Acta Biomaterialia* **9** (8): 7591–621, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.
42. Blasse G, Grabmaier BC. *A General Introduction to Luminescent Materials. Luminescent Materials* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; p. 1–9, 1994.
43. Rivera T. *Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials. Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications* InTech; 2011.
44. Götze J, Kempe U. *Physical Principles of Cathodoluminescence (CL) and its Applications in Geosciences. Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; p. 1–22, .
45. Ronda C., Jüstel T, Nikol H. *Rare earth phosphors: fundamentals and applications. Journal of Alloys and Compounds* **275–277** : 669–76, 1998. Doi: 10.1016/S0925-8388(98)00416-2.
46. Mckeever SWS. *Thermoluminescence of solids*. 1988th ed. New York: Cambridge University Press; 1988.
47. Furetta C. *Thermoluminescence. La Rivista del Nuovo Cimento* **21** (2): 1–62, 1998. Doi: 10.1007/BF02900192.
48. Bos AJJ. *Theory of thermoluminescence. Radiation Measurements* **41** : S45–56, 2006.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.

49. M. Oberhofer and A. Scharmann. *A review of: "APPLIED THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY."* **International Journal of Environmental Analytical Chemistry** **13** (3): 255–6, 1983. Doi: 10.1080/03067318308071597.
50. McKeever SWS, Townsend PD, Moscovitch M. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses* [Internet]. Ashford, Kent, England: Nuclear Technology Pub.; p. viii, 204 p., 1995.
51. Azorín J, Furetta C, Scacco A. *Preparation and properties of thermoluminescent materials.* **Physica Status Solidi (a)** **138** (1): 9–46, 1993. Doi: 10.1002/pssa.2211380102.
52. Kumar TK, Reddy KV. *Effective atomic numbers for materials of dosimetric interest.* **Radiation Physics and Chemistry** Pergamon; **50** (6): 545–53, 1997. Doi: 10.1016/S0969-806X(97)00089-3.
53. Kortov V. *Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends.* **Radiation Measurements** **42** (4): 576–81, 2007. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.067>.
54. Chandra B, Lakshmanan AR, Bhatt RC. *Dependence of thermoluminescence sensitivity on temperature of irradiation in LiF (TLD-100) phosphor.* **Journal of Physics D: Applied Physics** **15** (9): 1803, 1982.
55. Nandha Gopal J, Sanyal B, Lakshmanan A. *Radiophotoluminescence and thermoluminescence characteristics of undoped and Mg doped LiF phosphor in the high dose region.* **Radiation Measurements** **109** : 24–34, 2018. Doi: 10.1016/j.radmeas.2017.12.007.
56. Ratnam VV, Jayaprakash R, Daw NP. *Thermoluminescence and thermoluminescence spectra of synthetic fluorapatite.* **Journal of Luminescence** **21** (4): 417–24, 1980. Doi: 10.1016/0022-2313(80)90033-2.
57. Ayadi I, Ayed F Ben. *Sintering and the mechanical properties of the tricalcium phosphate–titania composites.* **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** **49** : 129–40, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.05.001>.

58. Yu T, Zeng S, Liu X, Shi H, Ye J, Zhou C. *Application of Sr-doped octacalcium phosphate as a novel Sr carrier in the α -tricalcium phosphate bone cement.* **Ceramics International** **43** (15): 12579–87, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.135>.
59. Hernigou P, Dubory A, Pariat J, Potage D, Roubineau F, Jammal S, et al. *Beta-tricalcium phosphate for orthopedic reconstructions as an alternative to autogenous bone graft.* **Morphologie** **101** (334): 173–9, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.morpho.2017.03.005>.
60. Guillaume B. *Filling bone defects with β -TCP in maxillofacial surgery: A review.* **Morphologie** **101** (334): 113–9, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.morpho.2017.05.002>.
61. Sakamoto A. *Reconstruction With β -Tricalcium Phosphate After Navicular Tumor Resection.* **The Journal of Foot and Ankle Surgery** **56** (1): 98–102, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1053/j.jfas.2016.08.005>.
62. Palan CB, Omanwar SK. *A novel TL/OSL $MCaPO_4:Ce$ ($M=Li, k$) phosphor for radiation dosimetry.* **Optik - International Journal for Light and Electron Optics** **127** (18): 7137–42, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.117>.
63. Zarinfar A, Shafaei M, Ziaie F. *Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP:Gd).* **Procedia Materials Science** Elsevier; **11** (Supplement C): 293–8, 2015. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.075>.
64. Azorin Nieto J. *Present status and future trends in the development of thermoluminescent materials.* **Applied Radiation and Isotopes** Pergamon; **117** : 135–42, 2016. Doi: [10.1016/J.APRADISO.2015.11.111](https://doi.org/10.1016/J.APRADISO.2015.11.111).
65. Khan ZS, Ingale NB, Omanwar SK. *Combustion Synthesis and Luminescence Properties of α - $Ca_2P_2O_7:Eu^{3+},Dy^{3+}$.* **Materials Today: Proceedings** Elsevier; **2** (9): 4384–9, 2015. Doi: [10.1016/J.MATPR.2015.10.033](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2015.10.033).
66. Lozano IB, Roman-Lopez J, Sosa R, Díaz-Góngora JA., Azorín J. *Preparation of cerium doped calcium pyrophosphate: Study of luminescent behavior.* **Journal of Luminescence** North-Holland; **173** : 5–10, 2016. Doi: [10.1016/J.JLUMIN.2015.12.032](https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2015.12.032).
67. Nakashima K, Takami M, Ohta M, Yasue T, Yamauchi J. *Thermoluminescence mechanism*

- of dysprosium-doped β -tricalcium phosphate phosphor*. **Journal of Luminescence** North-Holland; **111** (1–2): 113–20, 2005. Doi: 10.1016/J.JLUMIN.2004.07.002.
68. Pietak A, Sayer M. *Thermoluminescence in silicon substituted apatite and silicon stabilized tricalcium phosphate bioceramic*. **Journal of Materials Science** **41** (15): 5025–8, 2006. Doi: 10.1007/s10853-006-0113-9.
69. Fukuda Y, Ohtaki H, Taniguchi S, Takeuchi N. *Thermoluminescence in calcium phosphate doped with samarium*. **Journal of Materials Science Letters** **11** (11): 731–2, 1992. Doi: 10.1007/BF00729474.
70. Kitis G, Gomez-Ros JM. *Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for mixed order of kinetics and continuous trap distribution*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment** North-Holland; **440** (1): 224–31, 2000. Doi: 10.1016/S0168-9002(99)00876-1.
71. Puchalska M, Bilski P. *GlowFit-a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution*. **Radiation Measurements** **41** (6): 659–64, 2006. Doi: 10.1016/j.radmeas.2006.03.008.
72. Lushchik CB. *The Investigation of Trapping Centers in Crystals by the Method of Thermal Bleaching*. **Journal of Experimental and Theoretical Physics** **3** (3): 390–9, 1954.
73. Vasilis Kitis P, Kitis G, Furetta C. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence* [Internet]. New York, NY: Springer New York; 2006.
74. Grossweiner LI. *A Note on the Analysis of First-Order Glow Curves*. **Journal of Applied Physics** **24** (10): 1306–7, 1953. Doi: 10.1063/1.1721152.
75. Chen R, Winer SAA. *Effects of Various Heating Rates on Glow Curves*. **Journal of Applied Physics** **41** (13): 5227–32, 1970. Doi: 10.1063/1.1658652.
76. Kitis G, Gomez-Ros JM, Tuyn JWN. *Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics*. **Journal of Physics D: Applied Physics** **31** (19): 2636–41, 1998. Doi: 10.1088/0022-3727/31/19/037.

77. Lynn AK, Bonfield W. *A Novel Method for the Simultaneous, Titrant-Free Control of pH and Calcium Phosphate Mass Yield*. **Accounts of Chemical Research** **38** (3): 202–7, 2005. Doi: 10.1021/ar040234d.
78. Malakauskaite-Petruleviciene M, Stankeviciute Z, Niaura G, Garskaite E, Beganskiene A, Kareiva A. *Characterization of sol-gel processing of calcium phosphate thin films on silicon substrate by FTIR spectroscopy*. **Vibrational Spectroscopy** **85** : 16–21, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.03.023>.
79. Monma H, Ueno S, Kanazawa T. *Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** **31** (1): 15–24, 2007. Doi: 10.1002/jctb.503310105.
80. Mortier A, Lemaitre J, Rouxhet PG. *Temperature-programmed characterization of synthetic calcium-deficient phosphate apatites*. **Thermochimica Acta** **143** : 265–82, 1989. Doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85065-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85065-8).
81. Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D, Thomas P. *Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders*. **Biomaterials** **23** (4): 1065–72, 2002. Doi: 10.1016/S0142-9612(01)00218-6.
82. Kravitz LC, Kingsley JD, Elkin EL. *Raman and Infrared Studies of Coupled PO₄–3 Vibrations*. **The Journal of Chemical Physics** **49** (10): 4600–10, 1968. Doi: 10.1063/1.1669918.
83. De Maeyer EAP, Verbeeck RMH. *Possible Substitution Mechanisms for Sodium and Carbonate in Calciumhydroxyapatite*. **Bulletin des Sociétés Chimiques Belges** **102** (9): 601–9, 2010. Doi: 10.1002/bscb.19931020907.
84. Narushima T, Ueda K, Goto T, Masumoto H, Katsube T, Kawamura H, et al. *Preparation of Calcium Phosphate Films by Radiofrequency Magnetron Sputtering*. **MATERIALS TRANSACTIONS** **46** (10): 2246–52, 2005. Doi: 10.2320/matertrans.46.2246.
85. Wang P, Li C, Gong H, Jiang X, Wang H, Li K. *Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process*. **Powder Technology** **203** (2): 315–21, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.023>.

86. Mary IR, Sonia S, Viji S, Mangalaraj D, Viswanathan C, Ponpandian N. *Novel multiform morphologies of hydroxyapatite: Synthesis and growth mechanism*. **Applied Surface Science** **361** : 25–32, 2016. Doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.123.
87. Li S, Bergman B, Zhao Z. *Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powders via a polymer complexing plus combustion route*. **Materials Chemistry and Physics** **132** (2–3): 309–15, 2012. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.019.
88. Ginebra MP, Driessens FCM, Planell JA. *Effect of the particle size on the micro and nanostructural features of a calcium phosphate cement: a kinetic analysis*. **Biomaterials** **25** (17): 3453–62, 2004. Doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.049.
89. Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D. *Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering*. **Biomaterials** **23** (4): 1073–80, 2002. Doi: 10.1016/S0142-9612(01)00219-8.
90. S. K. *Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods*. **Journal of Biomedical Materials Research** **62** (4): 600–12, . Doi: 10.1002/jbm.10280.
91. Zou S, Huang J, Best S, Bonfield W, Penel G, Leroy G, et al. *MicroRaman Spectral Study of the PO₄ and CO₃ Vibrational Modes in Synthetic and Biological Apatites*. **Calcified Tissue International** **63** (6): 475–81, 1998. Doi: 10.1007/s002239900561.
92. Yamini D, Devanand Venkatasubbu G, Kumar J, Ramakrishnan V. *Raman scattering studies on PEG functionalized hydroxyapatite nanoparticles*. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** Elsevier; **117** : 299–303, 2014. Doi: 10.1016/j.saa.2013.07.064.
93. Aza PN De, Guitia F, Santos C, Artu L. *Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds . 2 . Comparison between Hydroxyapatite and -Tricalcium Phosphate*. **4756** (11): 916–22, 1997.
94. Cusco R, Guitian F, de Aza S, Artus L. *Differentiation between hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate by means of mu-raman spectroscopy*. **Journal of the European Ceramic Society** Elsevier; **18** (9): 1301–5, 1998. Doi: 10.1016/s0955-2219(98)00057-0.

95. Buznik VM, Kozlova SG, Gabuda SP, Barinov SM, Bibikov VY, Fadeeva I V., et al. *Structural changes in carbonated hydroxyapatite at high temperatures as probed by 1H NMR and Raman spectroscopy.* **Doklady Chemistry** **413** (1): 64–7, 2007. Doi: 10.1134/S0012500807030020.
96. Yüce ÜR, Engin B. *Effect of particle size on the thermoluminescence dosimetric properties of household salt.* **Radiation Measurements** Pergamon; **102** : 1–9, 2017. Doi: 10.1016/J.RADMEAS.2017.05.013.
97. Siti Shafiqah AS, Amin YM, Nor RM, Bradley DA. *Effect of particle size on the thermoluminescence (TL) response of silica nanoparticles.* **Radiation Physics and Chemistry** Pergamon; **117** : 102–7, 2015. Doi: 10.1016/J.RADPHYSICHEM.2015.08.004.
98. Chapman MR, Miller AG, Stoebe TG. *Thermoluminescence in hydroxyapatite.* **Medical Physics** **6** (6): 494–9, 1979. Doi: 10.1118/1.594611.
99. Roman-Lopez J, Correcher V, Garcia-Guinea J, Prado-Herrero P, Rivera T, Lozano IB. *Effect of the chemical impurities on the luminescence emission of natural apatites.* **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** **126** : 142–7, 2014. Doi: <http://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.128>.
100. Gorobets BS, Rogojine AA, Bershov L V, Gorobets BS, Rogojine AA. *LUMINESCENT SPECTRA OF MINERALS: REFERENCE-BOOK.* **American Mineralogist** **89** (2–3): 472 LP-472, 2004.
101. Bystrov VS, Piccirillo C, Tobaldi DM, Castro PML, Coutinho J, Kopyl S, et al. *Oxygen vacancies, the optical band gap (Eg) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data.* **Applied Catalysis B: Environmental** **196** : 100–7, 2016. Doi: <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014>.
102. Sushko P V, Mukhopadhyay S, Stoneham AM, Shluger AL. *Oxygen vacancies in amorphous silica: structure and distribution of properties.* **Microelectronic engineering** Elsevier; **80** : 292–5, 2005.
103. Goetze J, Ploetze M, Fuchs H, Habermann D. *Defect structure and luminescence behaviour of agate; results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL)*

studies. Mineralogical Magazine GeoScienceWorld; **63** (2): 149–63, 1999.

104. Wang T, Dorner-Reisel A, Müller E. *Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder. Journal of the European Ceramic Society* **24** (4): 693–8, 2004. Doi: 10.1016/S0955-2219(03)00248-6.
105. Gonzalez G, Costa-Vera C, Borrero LJ, Soto D, Lozada L, Chango JI, et al. *Effect of carbonates on hydroxyapatite self-activated photoluminescence response. Journal of Luminescence* North-Holland; **195** : 385–95, 2018. Doi: 10.1016/J.JLUMIN.2017.11.058.

ANEXOS

En esta parte se anexan los artículos que se publicaron durante la etapa de doctorado, por fecha de publicación.

En las ligas de abajo se encuentran los URL donde se pueden consultar los artículos en electrónico.

Artículos

- Zarate-Medina J, Sandoval-Cedeño KJ, Barrera-Villatoro A, Lemus-Ruiz J, Rivera-Montalvo T, Rivera_Montalvo T. *Thermal effect on thermoluminescence response of hydroxyapatite*. **Applied Radiation and Isotopes** **100** : 50–4, 2015. Doi: 10.1016/j.apradiso. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.12.004>
- A. Barrera-Villatoro, C. Boronatb, T. Rivera-Montalvo, V. Correcher, J. Garcia-Guinea, J. Zarate-Medina, “Cathodoluminescence response of natural and synthetic lanthanide-rich phosphates (Ln³⁺: Ce, Nd)“, *Radiation Physics and Chemistry* 141 (2017) 271–275, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.07.027>.
- Hernández, A. , de León Alfaro, M. , Villatoro, A. , Falcony, C. , Montalvo, T. and Medina, J. (2017) *Luminescence Characteristics of LaAlO₃:Eu³⁺ Obtained by Modified Pechini’s Method*. **Open Journal of Synthesis Theory and Applications**, **6**, 1-12. doi: [10.4236/ojsta.2017.61001](https://doi.org/10.4236/ojsta.2017.61001).
- Barrera-Villatoro A, Boronat C, Rivera-Montalvo T, Correcher V, Garcia-Guinea J, Zarate-Medina J. *Cathodo- and thermally stimulated luminescence characterization of synthetic calcium phosphates*. **Spectroscopy Letters** **51** (1) 2018. Doi: 10.1080/00387010.2017.1405993.



Cathodoluminescence response of natural and synthetic lanthanide-rich phosphates (Ln^{3+} : Ce, Nd)



A. Barrera-Villatoro^{a,b}, C. Boronat^{b,*}, T. Rivera-Montalvo^c, V. Correcher^b, J. Garcia-Guinea^d, J. Zarate-Medina^a

^a Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edif. "UP", C.U. 58060 Morelia, Mich., México

^b CEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain

^c Instituto Politécnico Nacional, CECATA-IPN, Av. Legaria 694, México City 11500, México

^d MNCN-CSIC, J. Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Cathodoluminescence
Phosphates
Lanthanides
Monazite

ABSTRACT

This paper reports on the cathodoluminescence (CL) emission of both natural and synthetic lanthanide-rich phosphates (Ln^{3+} : Ce, Nd) previously characterized by X-ray Diffraction (XRD), Environmental Scanning Electronic Microscopy (ESEM) and Energy Dispersive Spectroscopy. The thermal treatment at 700 °C performed on the synthetic sample obtained by chemical precipitation, promotes increasing of the crystallinity degree giving rise to a phase transition from the hexagonal (comprising monazite and rhabdophane) into the monoclinic (serianite and monazite) structures detected by XRD. Despite the size and the morphology of the grains are similar under ESEM, it could be appreciated significant differences among CL signals attending to the shape (with well-defined peaks for the annealed sample) and intensity (with lower emission for the non-thermally pretreated synthetic phosphate). The main wavebands centered at (i) 360, 380 and 490 nm are associated respectively with ${}^3\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^3\text{F}_{4/2}$ and ${}^3\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^3\text{F}_{3/2}$ transitions as well as a redox reaction assigned to the presence of Ce^{3+} , (ii) 276, 424, 516 and 531 nm are linked respectively to ${}^2\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$, ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{6/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{4/2}$ and ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ Nd^{3+} transitions and (iii) 400–490 nm is due to non-bridging oxygen hole centers related to the tetrahedral PO_4^{3-} groups or structural defects for the heated synthetic samples. The natural sample from Madagascar, with a very complex CL spectrum, displays a characteristic band emission in the green-yellow and red regions corresponding to $[\text{UO}_2]^{2+}$ groups and Sm^{3+} respectively.

1. Introduction

Monazite is considered one of the most important lanthanide phosphates (LnPs) in geochemistry due to its application in geochronology and chemical dating because of uranium and thorium content (Montel et al., 1996; Parrish, 1990). Additionally, LnPs are often used in engineering as thermal barrier coating and photon converters for solar cells since they display high thermal stability, chemical inertness, optical emissivity, chemical durability and radiation damage resistance (Anfimova et al., 2014; Boatner, 2002; Kumar et al., 2014).

The structure of these materials shows both (i) hexagonal (where Ln: La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb) with a phase transition into monoclinic at 700 °C giving rise to monazite ($P2_1$ of space group) (Kijkowski, 2003; Mooney, 1948) that consists of chains parallel to the c-axis with alternating tetrahedral PO_4 groups and rare earths elements (REE), (Ni et al., 1996) and (ii) tetragonal LnPO_4 (Ln: Ho, Er, Tm, Yb and Lu) symmetry (Ishikawa et al., 1996). Natural monazite usually

includes Gd, Nd, Sm, Ce as well as U and Th that could induce metamictization processes as observed in zircons (Correcher et al., 2008), i.e. an alteration of the crystal lattice due to the permanent self-irradiation given by the presence of U and Th elements in the natural monazite structure. To avoid such crystal structure degradation, LnPs are usually synthesized by crystallization (Kijkowski, 2003), molten salt (Volkovich et al., 2003), solid state (Parhi and Manivannan, 2008), pyrochemical process (Choi et al., 2016) or chemical precipitation (Potanina et al., 2016), among others.

Chemical precipitation is mostly employed since is simple, efficient and a low cost method. In such technique synthetic monazite is grown from the dehydration process up to 700 °C involving a transition of the sort: o-phosphate, $\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (hex) \rightarrow $[\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ (hex) (rhabdophane) \rightarrow monazite, LnPO_4 (monoclinic) (Kijkowski, 2003) with a slowly cooling rate. Nevertheless, this thermal treatment usually induces the creation of both structural and point defects, which will play an essential role as luminescence centers. In this sense, luminescence

* Corresponding author.

E-mail address: ceboronat@ccimat.es (C. Boronat).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.07.022>

Received 25 April 2017; Received in revised form 25 July 2017; Accepted 31 July 2017
Available online 02 August 2017

0969-806X/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Spectroscopy Letters

An International Journal for Rapid Communication



ISSN: 0038-7010 (Print) 1532-2289 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/lsst20>

Cathodo- and thermally stimulated luminescence characterization of synthetic calcium phosphates

A. Barrera-Villatoro, C. Boronat, T. Rivera-Montalvo, V. Correcher, J. Garcia-Guinea & J. Zarate-Medina

To cite this article: A. Barrera-Villatoro, C. Boronat, T. Rivera-Montalvo, V. Correcher, J. Garcia-Guinea & J. Zarate-Medina (2018) Cathodo- and thermally stimulated luminescence characterization of synthetic calcium phosphates, Spectroscopy Letters, 51:1, 22-26, DOI: [10.1080/00387010.2017.1405993](https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1405993)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1405993>



Published online: 24 Jan 2018.



Submit your article to this journal ↗



Article views: 62



View Crossmark data ↗

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lsst20>