

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

Caracterización Termoluminiscente de Compuestos tipo
Espinela



Que para obtener el Título de
QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:

AÍDA ADELINA BADILLA NÚÑEZ

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero agradecer por todo el apoyo incondicional que me brindaron los dos seres más maravillosos, mis padres, David Badilla Sotomayor y Trinidad Aída Núñez Gómez, que con su gran ejemplo nos enseñaron a mis hermanos y a mí a salir a delante siendo responsables y luchando por lo que uno desea. Gracias.

Agradezco a la Universidad de Sonora y al Departamento de Ciencias Químico Biológicas por todas las excelentes enseñanzas que serán de gran utilidad en el transcurso de mi vida profesional, así como también al Departamento de Polímeros y Materiales por el uso de sus instalaciones.

La presente tesis se la debo al firmé apoyo de la Dra. Iliana C. I. Muñoz Palma, quien fungió como mi Directora, Asesora y Amiga, me dirigió en el buen desarrollo de la misma, mi gran sincero agradecimiento por el apoyo brindado. Así como también agradezco a mis sinodales: Dra. Adriana Garibay Escobar, Dra. Viviana Reyes Márquez y a la Dra. Alma Rurth García Haro por sus apropiadas recomendaciones, consejos y tiempo dedicado.

Agradezco al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por su apoyo, consejos, comentarios, y buenas anécdotas compartidas. También por la estancia que me permitió realizar en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, UNAM.

Un agradecimiento especial a la M.C. Tomasa Candida Hernández Pérez, por la síntesis del material cedido que se convirtió en la investigación de mi tesis.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de tesis a mi *DIOS* por darme fé, vida, salud y fuerzas para seguir siempre adelante.

A mis Padres, David Badilla Sotomayor y Trinidad Aída Núñez Gómez, por todos esos valores que sembraron en mí, que me han ayudado día a día a ser una mejor persona. A mis hermanos: David, que al ser el mayor siempre me ha dado el mejor ejemplo, a los cuates: Adid Fernando y Karen Fernanda por estar juntos en todas estas etapas de mi vida, a mi cuñada Vanessa Grijalva, que es como si fuera mi hermana al haber estado conmigo en los momentos más especiales de mi vida, y por ultimo a mi tía Virita que ha sido como mi segunda mamá, apoyando a mi familia desde siempre. *Familia* son lo más importante y valioso que tengo, los quiero.

A esas personitas que han estado ahí, en las buenas y en las malas, en las fiestas y en los estudios, a esos seres que les llamamos *Amigos*, que a pesar de los años siguen ahí, firmes y siempre incondicionales, Esmeralda, Ana María, Luis Salazar, Gracias por esa amistad tan sólida. A mis amigos Universitarios, otro tesoro que me llevo de la UNISON: Paola Armenta y Michel Palafox mis amigas desde el primer día de clases. María Landavazo, Rocío Pacheco, Dora Castillo, Alan Camargo (nigoo), Jorge Valencia (Yoshi), Christian J. Salas (enojón), Pedro Balderrama (Pedry Rey), Fernanda Hdz Matuz, Mario (Pelo chino) y Juan Pablo (mi amigo de guitarras).

Este trabajo de tesis se realizó en los laboratorios de Estado Sólido del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora y en la Unidad de

Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la Dirección de la Dra. Iliana Celina I. Muñoz Palma y la Asesoría del Dr. Epifanio Cruz Zaragoza.

CONTENIDO

FORMA DE APROBACIÓN.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
DEDICATORIA.....	4
CONTENIDO.....	6
LISTA DE TABLAS.....	9
LISTA FIGURAS.....	10
OBJETIVOS.....	13
Objetivo General.....	13
Objetivos Particulares.....	13
RESUMEN.....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
ANTECEDENTES.....	17
Química del Estado Sólido.....	17
Sólidos Cristalinos.....	18
La celda unitaria.....	19
Sólidos Amorfos.....	20
Defectos de los Sólidos.....	21
Defectos puntuales intrínsecos.....	22
Defectos puntuales extrínsecos.....	23
Compuestos no Estequiométricos.....	24
Sólidos Iónicos.....	24
Espinela.....	25
Teoría de Bandas.....	26
Luminiscencia.....	29
Fluorescencia.....	30
Fosforescencia.....	30
Termoluminiscencia.....	31

Dosimetría de la Radiación.....	32
Dosimetría Termoluminiscente (DTL).....	32
Características deseables en materiales para DTL.....	33
Materiales para la dosimetría termoluminiscente.....	33
Aplicaciones para la DTL.....	34
Dosimetría personal.....	34
Dosimetría ambiental.....	34
Dosimetría médica.....	35
Interacción de la Radiación con la Materia.....	35
Interacción de los rayos X y gamma con la materia.....	36
Efecto fotoeléctrico.....	37
Efecto compton.....	37
Producción de pares electrón-positrón.....	38
Termoluminiscencia de las Espinelas <i>A</i> , $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y <i>B</i> , Mg_2TiO_4 Irradiadas con Partículas Betas.....	38
MATERIALES Y MÉTODOS.....	41
Materiales y Equipos.....	41
Reactivos.....	41
Metodología.....	42
Fabricación de Pastillas.....	42
Tratamiento Térmico.....	42
Irradiación Gamma con Fuente de ^{60}Co para Medidas de Termoluminiscencia.....	42
Propiedad Termoluminiscente de las Espinelas.....	43
Dosis respuesta.....	44
Reproducibilidad.....	45
Desvanecimiento de la señal TL.....	45
Blanqueo térmico.....	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
Espinelas <i>A</i> ($Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$).....	47
Dosis-Respuesta.....	47
Blanqueo Térmico.....	51
Reproducibilidad.....	52
Desvanecimiento de la Señal TL.....	55

Espinela <i>B</i> (Mg_2TiO_4).....	56
Dosis Respuesta.....	56
Blanqueo Térmico.....	60
Reproducibilidad.....	61
Desvanecimiento de la Señal TL.....	64
CONCLUSIONES.....	65
RECOMENDACIONES.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Fenómenos luminiscentes y métodos de excitación.....	29
2.	Parámetros de lectura del Equipo Harshaw TLD 350.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página	
1.	Comparaciones esquemáticas de: (a) SiO ₂ cristalino (cuarzo) y (b) SiO ₂ amorfo (vidrio de cuarzo).....	17
2.	(a) pirita, (b) fluorita y (c) amatista.....	18
3.	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras: (a) representación de la celda unitaria mediante esferas rígidas, (b) celda unitaria representada mediante esferas reducidas y (c) agregado de muchos átomos.....	19
4.	Red cristalina sencilla y celda unitaria correspondiente.....	20
5.	Representación de la estructura de un sólido amorfo.....	21
6.	Un Defecto de Schottky es la ausencia de iones en lugares normalmente ocupados.....	22
7.	Un defecto de Frenkel se forma cuando un ion se mueve a un sitio intersticial.....	23
8.	Un centro F es un electrón que ocupa vacancia aniónica.....	24
9.	Parte de la celda unitaria de la estructura de la espinela en la que se observan los sitios de red ocupados.....	25
10.	La estructura de la espinela inversa de Fe ₃ O ₄ que muestra la celda unitaria y los entornos tetraédricos y octaédricos de los centros de Fe.....	26
11.	Formación de una banda de orbitales a partir de orbitales atómicos individuales.....	27
12.	Esquema de la estructura de bandas de conductor, semiconductor y aislante.....	28
13.	La mezcla fuerte o débil entre orbitales da lugar a bandas anchas o angostas al igual que en las moléculas.....	28
14.	Fenómeno Fluorescente.....	30
15.	Fenómeno Fosforescente.....	30

16.	Fenómeno Termoluminiscente.....	32
17.	Espectro electromagnético.....	36
18.	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscentes al ser expuesta a radiación β y (b) TLI en función de la dosis, en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis mayores de 10.66 Gy.....	39
19.	(a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente, al ser expuesta a radiación β (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis.....	40
20.	Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT.....	43
21.	Medición Termoluminiscente (a) Lector Harshaw TLD 3500 (b) Ordenador con software, procesador de los resultados del equipo Harshaw TLD 3500, (c) Luz ámbar.....	44
22.	Procedimiento de blanqueamiento térmico, una vez irradiado: (a) calentar a temperatura fija, (b) enfriar en plataforma de platino y (c) hacer la lectura TL.....	46
23.	Selección de curvas de brillo de la espinela A irradiada de 4 a 5000 Gy.....	47
24.	Selección de curvas de brillo de la espinela A en un intervalo de 60 a 350 Gy.....	48
25.	Selección de curvas de la muestra A en un intervalo de 500 a 5000 Gy.....	49
26.	Comportamiento dosis vs respuesta TL integrada de la espinela A expuesta a radiación gamma a una dosis de 4 a 5000 Gy.....	50
27.	Intervalo lineal mostrado por la espinela A expuesta a radiación gamma.....	50
28.	Comportamiento supralineal de la espinela A frente a dosis altas de radiación gamma.....	51
29.	Blanqueo térmico realizado a una muestra de la espinela A irradiándola a 200 Gy con rayos gamma.....	52
30.	Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espinela A irradiada a 10 Gy con rayos gamma.....	53
31.	TLI normalizada para la primera lectura de la espinela A irradiada a dosis	53

	de 10 Gy con rayos gamma.....	
32.	Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espinela <i>A</i> irradiada a 200 Gy con rayos gamma.....	54
33.	TLI normalizada para la primera lectura de la espinela <i>A</i> irradiada a 200 Gy con radiación gamma.....	54
34.	TLI normalizada respecto al tiempo de almacenamiento de una muestra de espinela <i>A</i> irradiada a 200 Gy.....	55
35.	Curvas de brillo obtenidas a distintos tiempos de almacenamiento de una muestra de espinela <i>A</i> irradiada a 200 Gy.....	56
36.	Curvas de brillo de la espinela <i>B</i> expuesta a distintas dosis de radiación gamma en un intervalo de 4 a 5000 Gy.....	57
37.	Selección de curvas de brillo de una muestra de espinela <i>B</i> expuesta a dosis bajas de radiación gamma.....	57
38.	Selección de curvas de brillo de una muestra de espinela <i>B</i> expuesta a radiación gamma.....	58
39.	Comportamiento lineal de TLI vs dosis, en un intervalo de dosis de 4 a 500 Gy.....	59
40.	Comportamiento de dosis vs TLI de la espinela <i>B</i> en el intervalo de 4 a 5000 Gy.....	59
41.	Blanqueo térmico realizado a espinela <i>B</i> irradiándola a 200 Gy con rayos gamma.....	60
42.	Curvas de brillo de espinela <i>B</i> donde existe una estabilidad del pico máximo en 245 °C.....	61
43.	Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espinela <i>B</i> irradiada a 10 Gy con rayos gamma.....	62
44.	TLI normalizada para la primera lectura de la espinela <i>B</i> , irradiada a dosis de 10 Gy con rayos gamma.....	62
45.	Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espinela <i>B</i> irradiada a 200 Gy con rayos gamma.....	63
46.	TLI normalizada para la primera lectura de la espinela <i>B</i> , irradiada a dosis de 200 Gy con rayos gamma.....	63
47.	TLI normalizada respecto al tiempo de almacenamiento de una muestra de espinela <i>B</i> irradiada a 200 Gy.....	64
48.	Curvas de brillo obtenidas a distintos tiempos de almacenamiento de una	64

muestra de espinela *B* irradiada a 200 Gy.....

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la propiedad termoluminiscente de los compuestos tipo espinela *A*, $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y *B*, Mg_2TiO_4 .

Objetivos Particulares

1. Establecer el comportamiento dosis-respuesta de los compuestos tipo espinela *A* y *B*, expuestos a dosis altas y bajas de radiación gamma de una fuente de ^{60}Co .
2. Determinar la reproducibilidad de la señal termoluminiscente de las espinelas *A* y *B*, a una dosis de radiación fija, durante diez ciclos consecutivos de irradiación-lectura.
3. Determinar el desvanecimiento de la señal termoluminiscente con el tiempo de almacenamiento, para las espinelas irradiadas a una dosis fija de radiación gamma.
4. Obtener, mediante blanqueo térmico, el número probable de picos de brillo bajo la envolvente en la curva de brillo de las espinelas *A* y *B*.

RESUMEN

La termoluminiscencia (TL) es un fenómeno que consiste en la emisión de radiación luminosa cuando el material, que ha sido irradiado previamente, se calienta a una temperatura suficientemente alta por debajo de su temperatura de incandescencia. La emisión de luz se debe, en particular, a la excitación de electrones atómicos que son inducidos a experimentar una transición y puestos en trampas en los estados metaestables existentes en la brecha prohibida, emitiendo luz a su regreso al estado fundamental. Por otro lado, la dosimetría termoluminiscente (DTL) se ha desarrollado activamente en los años recientes, entre sus aplicaciones prácticas la más extendida es la vigilancia radiológica del personal que trabaja con fuentes de radiación ionizante. El éxito de la DTL se produce por la búsqueda, desarrollo y análisis de las propiedades de nuevos materiales TL, para la detección de la radiación ionizante. Actualmente ha resurgido el interés en el estudio de óxidos tipo espinela AB_2O_4 debido a sus variadas propiedades físicas, incluida superconductividad, además de avanzadas aplicaciones tecnológicas como lo son los sistemas de comunicación inalámbrica. En particular el titanato de magnesio Mg_2TiO_4 y el nuevo material $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ han sido recientemente caracterizados por nuestro grupo de trabajo expuestos a radiación beta (Hernández, 2014). Ya que en la literatura científica no existen reportes de las propiedades TL de estos materiales al ser irradiados con rayos gamma, en este trabajo se estudiaron las características TL de $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ (Espinela A) y Mg_2TiO_4 (Espinela B). Se identificó la región lineal de la espinela A de 60 a 350 Gy haciéndose evidente el predominio de estados a la temperatura de 195 °C. El blanqueo térmico de muestras irradiadas a 200 Gy con gamas de ^{60}Co confirmó una distribución continua de trampas. La reproducibilidad fue evaluada en dosis de 10 Gy y 200 Gy, los resultados reflejan cierta estabilidad de la curva de brillo en ciclos consecutivos de irradiación-lectura.

En el caso de la espinela B, la posición del máximo se centra en 247 °C y no cambia de 150 a 1000 Gy, lo que sugiere una cinética de primer orden para el fenómeno de TL observado, con cambios en la forma de la curva de brillo, que tiende a ser mas estructurada. El blanqueo térmico de la curva de brillo de la espinela B reveló un pico de brillo estable en 265 °C. La reproducibilidad, después de diez ciclos de irradiación-lectura de la espinela B presentó 4% de desviación estándar al exponer a 10 Gy y 2.9 % las muestras expuestas a 200 Gy. El decaimiento de la señal TL de la espinela B es importante; sin embargo, en general la espinela B mostró características TL prometedoras para su uso en dosimetría de la radiación.

INTRODUCCIÓN

La radiación constituye un tipo de energía que puede ser emitida por fuentes luminosas naturales, como la luz del sol, o fuentes artificiales, en las que tenemos ejemplos como los rayos X, las ondas permitidas por las antenas de radio y la tv, las microondas utilizadas en los hornos domésticos y en los sistemas de radar. Las radiaciones se diferencian unas de otras por el valor de su frecuencia, ya que cuanto mayor sea ésta en una radiación, mayor será su energía y así su peligrosidad para la salud humana. En relación con los efectos en la salud, las radiaciones se clasifican en ionizantes y no ionizantes. Las radiaciones ionizantes, caracterizadas por ser radiaciones de alta frecuencia, en contacto con el organismo humano, son capaces de producir en las células un grave daño irreversible (Jenkins y Aguilar Civera, 1982). Debido a que la radiación ionizante no es percibida por nuestros sentidos, es necesario valerse de instrumentos apropiados para detectar su presencia. En ese sentido, se han desarrollado muchos tipos de detectores de radiación (CENAPRED, 2014), siendo muy importante seleccionar el detector adecuado a la radiación que se desea medir.

La termoluminiscencia es un fenómeno que consiste en la emisión de luz cuando se calienta un sólido, sin llegar a la temperatura de incandescencia, el cual fue previamente irradiado. Existen ciertos detectores termoluminiscentes como el fluoruro de litio (LiF), el fluoruro de calcio (CaF_2), el sulfato de calcio (CaSO_4) y el aluminio fosfatado, activados por metales como el magnesio, que, al ser expuestos a radiaciones ionizantes, son capaces de almacenar la energía depositada por dichas radiaciones como excitaciones de los electrones atómicos, posteriormente al calentarlo cerca de la temperatura de incandescencia, se desexcitan y emiten una luz que es proporcional a la energía cedida por la radiación incidente en dichos materiales. Esta luz es recogida y cuantificada, a través de su análisis se determina la dosis de exposición a la radiación, dando origen a la disciplina conocida como dosimetría termoluminiscente (DTL).

En la actualidad, ha surgido la necesidad de sintetizar materiales para el desarrollo de la ciencia aplicada en la DTL, de mayor eficiencia y de un menor costo. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha realizado la búsqueda sistemática de materiales con propiedades dosimétricas, irradiados con partículas beta o con rayos gammas. Algunos de los materiales sintetizados y estudiados hasta ahora son Sc_2O_3 , In_2TiO_5 , Sc_2TiO_5 y sus respectivas mezclas activadas con Europio, In_2MgO_4 , $\text{Mg}_{1.25}\text{In}_{1.5}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1.75}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ y Mg_2TiO_4 (Brown y col., 2014, Muñoz y col., 2014).

El ortotitanato de magnesio, Mg_2TiO_4 , cuyo ancho de banda es de 4.25 eV es usado como resistor térmico, dieléctrico en ingeniería de microondas (Belous y col., 2006), capacitor para compensación de temperatura y como material refractario. Este material es un sistema metaestable que se puede obtener por debajo de 800 °C pero se descompone en $MgTiO_3$ y MgO en el calentamiento. Mg_2TiO_4 cristaliza en el sistema cúbico con una estructura de espinela inversa $[Mg(MgTi)O_4]$, en donde el magnesio ocupa tanto sitios tetraédricos como octaédricos mientras que el titanio ocupa solo los sitios octaédricos. Generalmente las espinelas están formadas por dos cationes trivalentes y uno bivalente ($A^{+2} B_2^{+3} O_4$); en Mg_2TiO_4 hay dos iones bivalentes y uno trivalente .

De la literatura se sabe que la sustitución del titanio en la espinela exhibe una gran variedad de propiedades físicas y además que las propiedades eléctricas de los óxidos tipo espinela son importantes no solo desde el punto de vista de la aplicación, sino también desde el punto de vista fundamental .

Los resultados recientes de los trabajos realizados con las espinelas *A* y *B* sintetizados a 1350 °C en aire y expuestos a partículas beta para estudiar sus propiedades termoluminiscentes, revelaron su alta sensibilidad en dosis relativamente bajas. Las espinelas mencionadas mostraron potencial para su eventual utilidad como materiales dosimétricos.

Estos resultados nos impulsan a continuar el estudio de las espinelas citadas, pero ahora empleando radiación gamma, cuyo poder de penetración es mayor comparado con las partículas beta.

Se espera que las espinelas *A* y *B* muestren buena respuesta y posibilidades de aplicación en un amplio intervalo de dosis.

ANTECEDENTES

Química del Estado Sólido

La química del estado sólido es una parte importante en un estudio equilibrado de la química inorgánica. Los sólidos pueden ser cristalinos o amorfos. Cuando la temperatura es tan baja que las moléculas de un líquido se mueven demasiado lento como para superar las fuerzas intermoleculares, éstas tienden a solidificarse. La naturaleza del sólido depende de los tipos de fuerzas que se mantienen juntos a los átomos, los iones o las moléculas. Las propiedades macroscópicas de un sólido están determinadas por su estructura a nivel molecular (Adams y Raynos, 1966).

Un sólido cristalino es un sólido cuyos átomos, iones o moléculas se acomodan en un largo alcance, de manera ordenada. Un sólido amorfo es aquel en el cual los átomos, iones o moléculas están desordenados y al azar. Un claro ejemplo es el cuarzo, SiO_2 , es un sólido cristalino con una estructura tridimensional como la que se muestra en la figura 1a. Cuando el cuarzo se funde (cerca de 1600°C), se convierte en un líquido viscoso y pegajoso. Aunque la red de silicio-oxígeno permanece casi intacta, se rompen muchos enlaces Si-O, y se pierde el orden rígido del cuarzo. Si el material fundido se enfría rápidamente, los átomos no alcanzan a recuperar su acomodo ordenado. El resultado es un sólido amorfo llamado vidrio de cuarzo (figura 1b) (Adams y Raynos, 1966).

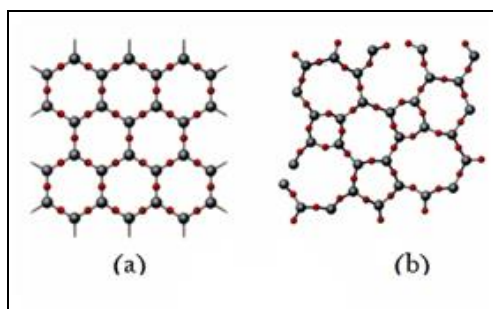


Figura 1. Comparaciones esquemáticas de:
(a) SiO_2 cristalino (cuarzo) y (b) SiO_2 amorfo (vidrio de cuarzo).

Fuente: Adams y Raynos, 1966.

Sólidos Cristalinos

Las moléculas de un sólido, lo mismo que las de un líquido, están tan cercanas unas de otras que ejercen entre sí intensas fuerzas atractivas. Sin embargo, las moléculas de un líquido son libres para ir de un lado a otro, mientras, que las moléculas de un sólido tienen posiciones ordenadas y fijas, éstas características son las que dan a los sólidos cristalinos su rigidez. En un sólido cristalino, los átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones bien definidas. Estos sólidos suelen tener superficies planas o caras que forman ángulos determinados entre sí. Las pilas ordenadas de partículas que producen estas caras también hacen que los sólidos tengan formas muy regulares (figura 2) (Brown y col., 2004).

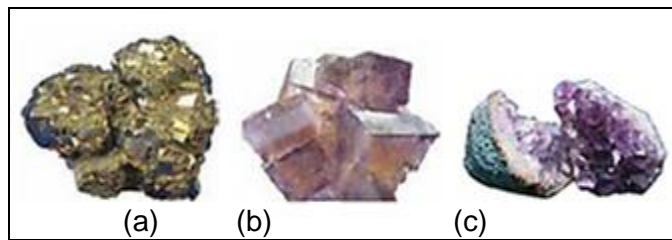


Figura 2. (a) pirita, (b) fluorita y (c) amatista.

Fuente: Brown y col., 2004.

Al describir la estructura cristalina se consideran los átomos o iones como esferas sólidas con diámetros muy definidos. Es el denominado modelo atómico de esferas rígidas, en el cual las esferas representan átomos macizos en contacto. La figura 3c muestra un ejemplo de la disposición atómica de alguno de los metales elementales más comunes mediante el modelo de las esferas rígidas. En este caso, todos los átomos son idénticos. En el contexto de las estructuras cristalinas a menudo se utiliza la palabra red, en este sentido, red significa disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos ó centros de las esferas (Callister, 1995).

La estructura cristalina se obtiene al asociar una o más unidades estructurales idénticas como las moléculas o los iones con cada punto de la red (Atkins y col., 2008).

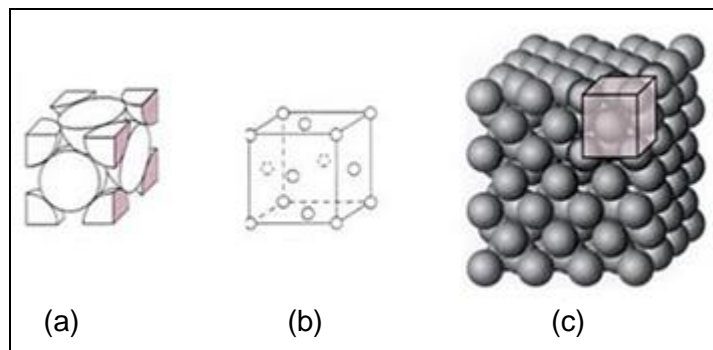


Figura 3. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras: (a) representación de la celda unitaria mediante esferas rígidas, (b) celda unitaria representada mediante esferas reducidas y (c) agregado de muchos átomos.

Fuente: Atkins y col., 2008.

La celda unitaria. Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en pequeñas entidades, que se repiten, llamadas celdas unitarias. Una celda unitaria del cristal es una región imaginaria paralelo-delimitada (un paralelepípedo) a partir de la cual es posible construir el cristal completo con solo desplazamientos traslacionales; las celdas unitarias así generadas se ajustan perfectamente unas a otras sin dejar espacio excluido (Atkins y col., 2008).

El orden característico de los sólidos cristalinos nos permite tener una imagen de todo un cristal, examinando sólo una pequeña parte de él. Podemos imaginar que el sólido se forma apilando bloques de construcción idénticos, así como una pared de tabiques se forma apilando tabiques individuales idénticos (figura 4). La unidad de repetición de un sólido, el “tabique” cristalino, se denomina celda unitaria. Hay varias formas de escoger el patrón de repetición o celda unitaria del diseño, pero la mejor opción suele ser la más pequeña que muestre claramente la simetría característica de todo el patrón (Brown y col., 2004).

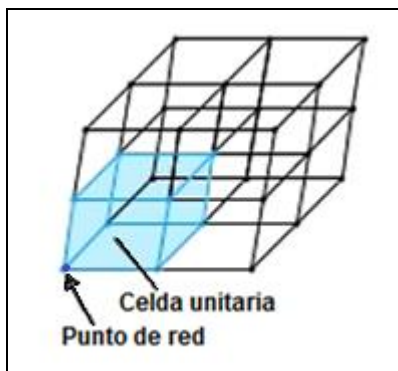


Figura 4. Red cristalina sencilla y celda unitaria correspondiente.

Fuente: Brown y col., 2004.

Sólidos Amorfos

Un sólido amorfo de las palabras griegas que significan “sin forma”, es un sólido cuyas partículas no tienen una estructura ordenada, carecen de formas y caras bien definidas. Muchos sólidos amorfos son mezclas de moléculas que no se pueden apilar bien, casi todos los demás se componen de moléculas grandes y complejas. En los sólidos amorfos no es posible identificar una celda unitaria, una unidad estructural repetitiva que se reproduzca en todas direcciones. Estos sólidos carecen de una estructura molecular regular de largo rango (figura 5) (Kotz y col., 2005).

El criterio más común para establecer la no cristalinidad es la ausencia de un patrón de difracción de rayos X, de electrones o neutrones propio de una celda unitaria identificable. Aun los materiales amorfos presentan difracción, debido a las propiedades repetitivas características que no se relacionan con un orden de alto nivel. La falta de un orden generalizado puede deberse a un tamaño de partícula extremadamente pequeño o a un desorden de alto nivel en un sólido homogéneo. La primera situación origina un polvo amorfo y la segunda un vidrio (Butler y Harrod, 1998).

Los límites entre los estados amorfo y cristalino no están definidos, porque, en principio, tanto el vidrio como el cristal pueden dividirse indefinidamente hasta construir el polvo amorfo, y éste puede sinterizarse, es decir, someterse a condiciones de calor y presión para causar fusión en puntos inestables de la superficie más no en el grueso del sólido (Atkins y col., 2008).

El crecimiento de un cristal implica la unión de un número bastante grande de átomos o moléculas con relaciones espaciales entre sí. La velocidad con que pueden crecer los cristales tiene un límite superior, que depende de la combinación de estas restricciones espaciales, y también del tiempo que tarda el material en difundirse hasta la localización correcta. Como las pequeñas especies geoméricamente simples pueden difundirse con rapidez y encontrar sin dificultad la orientación correcta, pueden formar cristales a una velocidad insospechada. Los metales y los iones esféricos simples son ejemplos extremos de este tipo de comportamiento. Las moléculas de forma complicadas que están unidas mediante fuerzas intermoleculares bastante intensas, aun en el estado líquido tienden a cristalizarse con mucha mayor lentitud (Atkins y col., 2008).

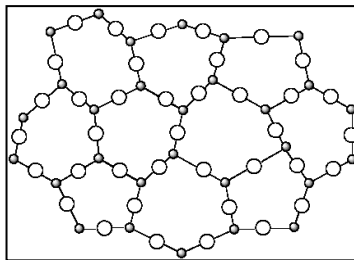


Figura 5. Representación de la estructura de un sólido amorfo.

Fuente: Atkins y col., 2008.

Defectos de los Sólidos

Todos los sólidos contienen defectos o imperfecciones en su estructura o composición. Los defectos son importantes pues influyen en propiedades como la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica y la reactividad química. Se deben considerar tanto los defectos intrínsecos, defectos que ocurren en la sustancia pura, como los defectos extrínsecos, que surgen de la presencia de impurezas. También es común distinguir entre defectos puntuales, que suceden en ubicaciones únicas, y defectos extendidos, que se ordenan en una, dos o tres dimensiones (Atkins y col., 2008).

Defectos puntuales intrínsecos. Los físicos W. Schottky y J. Frenkel, estudiosos del estado sólido, identificaron dos tipos específicos de defectos puntuales (Atkins y col., 2008). Un defecto de Schottky o Schottky-Wagner es simplemente la ausencia de un átomo o de un ión en el sitio de la red cristalina (figura 6). En un cristal iónico, la neutralidad eléctrica requiere que la carga faltante sea equilibrada de alguna manera. Por ejemplo, la forma más sencilla es que el catión faltante sea equilibrado en otra parte por otro defecto de Schottky, es decir por un anión faltante .

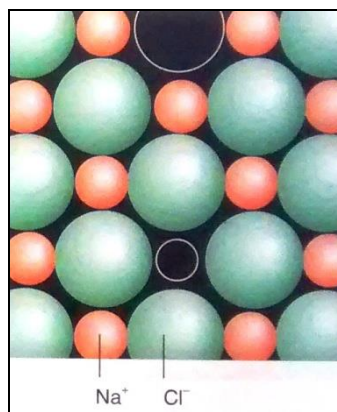


Figura 6. Un defecto de Schottky es la ausencia de iones en lugares normalmente ocupados.

Fuente: Atkins y col., 2008.

Los defectos reticulares de Frenkel (figura 7), se producen cuando una red iónica perfecta tiene un lugar de desplazamiento de iones desde sus posiciones reticulares de equilibrio hasta posiciones metaestables intersticiales. Como consecuencia de ello se produce un ión intersticial y una posición reticular vacante (Valenzuela Calahorro, 1995).



Figura 7. Un defecto de Frenkel se forma cuando un ion se mueve a un sitio intersticial.

Fuente: Atkins y col., 2008.

Defectos puntuales extrínsecos. Los defectos extrínsecos, son resultado de la presencia de impurezas son inevitables debido a que, en la práctica, la pureza perfecta no se puede alcanzar en cristales con un tamaño significativo.

Un ejemplo del defecto puntual extrínseco es un centro de color, término genérico para referirse a los defectos responsables de modificaciones a las características de absorción en el IR, visible y UV de los sólidos que han sido irradiados o expuestos a tratamiento químico. Un tipo de centro de color se produce al calentar un cristal de un halogenuro de un metal alcalino en el vapor del metal alcalino, lo que produce un material con un color característico del sistema: el NaCl se vuelve naranja, y KCl violeta y el KBr azul verdoso. El proceso lleva a la introducción de un catión metálico alcalino en un sitio catiónico normal, y el electrón asociado al átomo metálico ocupa una vacancia de un ion halogenuro. Un centro de color consiste en un electrón en una vacancia de un ion halogenuro y se denomina centro F (figura 8). El color proviene de la excitación del electrón en el ambiente localizado de los iones que lo rodean. Un método alternativo para producir centros F consiste en exponer un material a un rayo X que ionice electrones dentro de las vacancias aniónicas (Atkins y col., 2008).

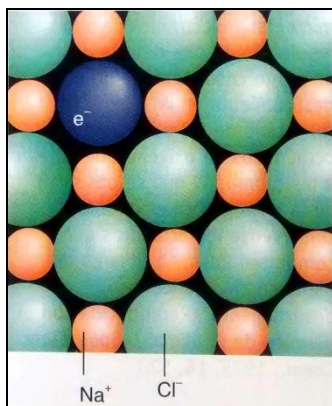


Figura 8. Un centro F es un electrón que ocupa vacancia aniónica.

Fuente: Atkins y col., 2008.

Compuestos no Estequiométricos

Un compuesto no estequiométrico es una sustancia que exhibe composición variable, pero mantiene el mismo tipo de estructura. Por ejemplo, la composición del monóxido de hierro a 100°C , referido en ocasiones como wustita, Fe_{1-x}O , varía de $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$. Al variar la composición, aparecen cambios graduales en la celda unitaria, pero todas las características de la estructura tipo de sal gema se mantienen en el intervalo de composición. Las desviaciones de la estequiometría ideal son comunes en los compuestos de estado sólido de los elementos de los bloques *d*, *f* y de los elementos pesados del *p* (Atkins y col., 2008).

Sólidos iónicos

El modelo iónico trata a un sólido como un ensamblaje de esferas con cargas opuestas que interactúan por medio de fuerzas coulombicas no direccionales; si las propiedades termodinámicas del sólido calculado en este modelo concuerdan con el experimento, el compuesto normalmente se considera iónico (Atkins y col., 2008).

Los sólidos iónicos, a menudo se reconocen por su fragilidad debida a que los electrones disponibles a partir de la formación de cationes, se localizan para constituir un anión vecino, en vez de contribuir a la formación de un mar de electrones, móvil y muy adaptable (Atkins y col., 2008).

Espinela. La espinela misma es un óxido de aluminio y magnesio, $MgAl_2O_4$; pero es más importante el gran número de compuestos que adoptan la misma estructura cristalina y a los que también se les llama espinelas. Muchos de estos compuestos tienen propiedades especiales que habrán de conferirles una gran importancia en la química del siglo XXI. La fórmula general de una espinela es AB_2X_4 , donde A es normalmente un ion metálico dipositivo, B un ion metálico tripositivo y X un anión dinegativo, por lo general oxígeno.

La estructura de la celda unitaria de una espinela se compone de 32 átomos de oxígeno en una estructura de empaquetamiento compacto cúbico casi perfecta. Podríamos esperar que todas las espinelas adoptasen la estructura inversa, pues los huecos tetraédricos son más pequeños que los octaédricos y los cationes tripositivos son más pequeños que los dipositivos. (Smart y Moore, 2005).

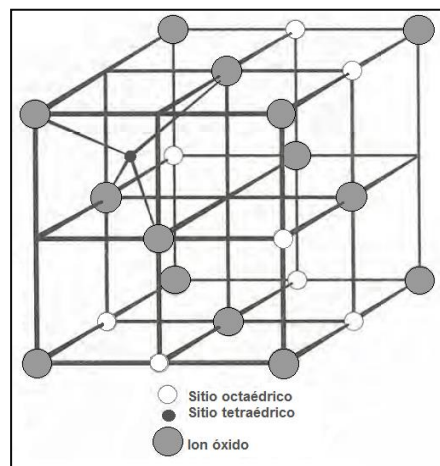


Figura 9. Parte de la celda unitaria de la estructura de la espinela en la que se observan los sitios de red ocupados.

Fuente: Rayner-Canham, 2000.

De los ocho “cubillos” que se muestran en la figura 9, el cubillo delantero superior izquierdo muestra un sitio catiónico tetraédrico ocupado, mientras que los otros siete cubillos tienen algunos sitios catiónicos octaédricos ocupados (Rayner-Canham, 2000).

Algunos compuestos de composición AB_2O_4 poseen una estructura de *espinela inversa*, en la que la distribución de los cationes es $[B]_4[A,B]_4O_4$ esto indica que en éstas, las posiciones

tetraédricas (t) se encuentran ocupadas por cationes trivalentes y las posiciones octaédricas (o) por iones di y tripositivos. Ejemplos: Fe_3O_4 (figura 10); MgFe_2O_4 ; NiFe_2O_4 ; CuFe_2O_4 . Cálculos de las entalpías de red basados en un modelo iónico simple indican que para A^{2+} y B^{3+} la estructura de espinela normal, $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$, debe ser la más estable. (Shriver y col., 1998).

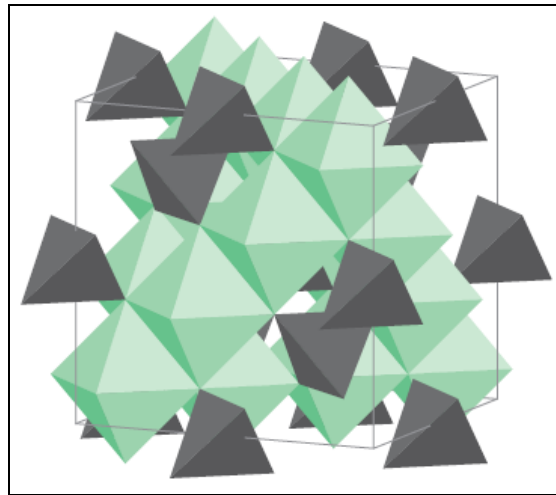


Figura 10. La estructura de la espinela inversa de Fe_3O_4 que muestra la celda unitaria y los entornos tetraédricos y octaédricos de los centros de Fe.

Fuente: Housecroft y Sharpe, 2005.

Teoría de Bandas

Para comprender las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales, es necesario utilizar el modelo de teoría de bandas, ya que establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las bandas que se forman por el traslape de los orbitales moleculares (Chang y Colleague, 2010).

Cuando un metal se ilumina con luz blanca, la cual está constituida por radiaciones monocromáticas de distinta energía, se produce la excitación de los electrones a niveles superiores dentro de la banda correspondiente. Al volver los electrones a los niveles que tenían en el estado fundamental devuelven la energía antes recibida, en forma de luz que aparece

como reflejada confiriendo al metal esa luminosidad característica, conocida como “brillo metálico” (Housecroft y Sharpe, 2005).

La conductividad depende no solo de la existencia de electrones libres, sino también de la posibilidad que estos posean para moverse al existir niveles libres en la capa de valencia y, en especial, en la banda de conducción, en caso de que ésta solape con aquella. En realidad esto ocurre primordialmente en los metales, son muchos los sólidos no conductores o aislantes (Housecroft y Sharpe, 2005).

Para comprender la naturaleza de una banda, es necesario imaginar una cadena lineal de átomos; si se comienza con dos átomos, con un orbital atómico (OA) en cada uno, se obtendrá un orbital molecular (OM) enlazante y uno antienlazante. Con tres átomos se tendrán OM, uno enlazante, uno no enlazante y uno antienlazante (figura 11) Libby, 1961.

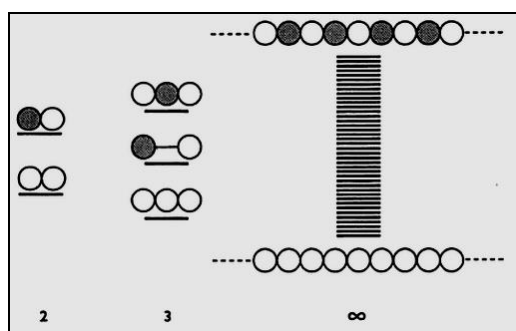


Figura 11. Formación de una banda de orbitales a partir de orbitales atómicos individuales.

Fuente: Libby, 1961.

Los orbitales atómicos producen n orbitales moleculares que pueden albergar $2n$ electrones. Cuando haya un número casi infinito de átomos, también habrá un número casi infinito de orbitales que irán desde uno totalmente enlazante hasta uno totalmente antienlazante. A este grupo de orbitales que forman prácticamente un continuo de energía se le denomina una banda. En un sólido real, el cual puede ser covalente o metálico, los orbitales 1s se traslapan formando una banda 1s, los orbitales 2s formarán una banda 2s, los 2p una banda 2p y así sucesivamente. Las bandas estarán separadas por una brecha (band gap, en inglés). La banda llena de menor energía se llama banda de valencia y la banda desocupada de mayor energía la banda de conducción, figura 12 (Libby, 1961).

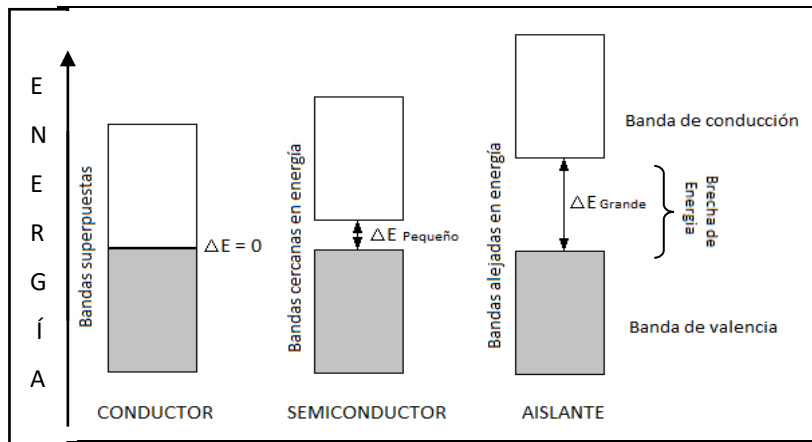


Figura 12. Esquema de la estructura de bandas de conductor, semiconductor y aislante.

Fuente: Libby, 1961 modificada.

En la figura 12 se hace una comparación de las brechas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal (conductor), un aislante y un semiconductor. En el metal, la brecha prácticamente no existe; en un aislante la brecha de energía es muy amplia, por ende resulta difícil promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción; y la brecha de un semiconductor es muy pequeña, por lo que conduce la corriente eléctrica.

Al igual que en las moléculas, cuando los orbitales atómicos interactúan fuertemente la separación energética entre la combinación totalmente enlazante y totalmente antienlazante será mayor y se tendrá una banda ancha (Chang y Colleague, 2010) (figura 13).

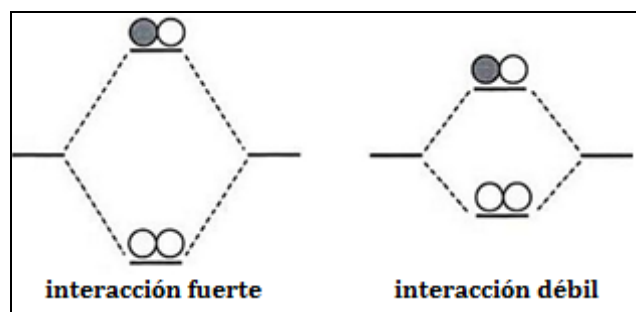


Figura 13. La mezcla fuerte o débil entre orbitales da lugar a bandas anchas o angostas al igual que en las moléculas.

Fuente: Libby, 1961.

Si la banda de conducción está parcialmente llena, el sólido se comportará como un conductor metálico pues los electrones tendrán accesibles orbitales vacíos para viajar a través del material. La conducción eléctrica en los metales disminuye con el aumento de la temperatura, pues las vibraciones de los átomos dispersan a los electrones (Libby, 1961).

Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz de algunos sólidos llamados fósforos. Es la liberación de la energía almacenada dentro del sólido a través de algún tipo de excitación previa, por rayos infrarrojos (IR), rayos ultravioleta (UV), rayos X, etc. La luz emitida tiene una longitud de onda más larga de la radiación incidente (ley de Stoke), siendo una característica de un material luminiscente (Stabin, 2007).

La capacidad de almacenar la energía de la radiación es importante en la dosimetría de luminiscencia y por lo general se asocia con la presencia de activadores es decir, átomos de impurezas y defectos estructurales (Stabin, 2007).

A los distintos fenómenos luminiscentes se les asignan nombres, los cuales se enlistan en la tabla 1. Los últimos tres fenómenos; fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia se clasifican de acuerdo al tiempo característico que transcurre entre la absorción de energía debido a la excitación del sólido y la luminiscencia (Furetta & Weng, 1998).

Tabla 1. Fenómenos luminiscentes y métodos de excitación.

FENÓMENOS DE LUMINISCENCIA	MÉTODOS DE EXCITACIÓN
Bioluminiscencia	Energía de las reacciones bioquímicas
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de las reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos (luz UV , visible e infrarroja)
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Fluorescencia	Radiación ionizante, UV y Luz visible
Fosforescencia	
Termoluminiscencia	

Fuente: Furetta y Weng, 1998.

Fluorescencia

Se puede definir como el fenómeno luminiscente en donde la luz emitida en cualquier tiempo toma menos de 10^{-8} s después de la absorción de radiación, este proceso luminiscente persiste sólo mientras la excitación es continua y es determinada por la probabilidad de la transición desde un estado excitado E_e a un estado base E_o , el proceso se muestra en la figura 14 (Furetta y Weng, 1998).

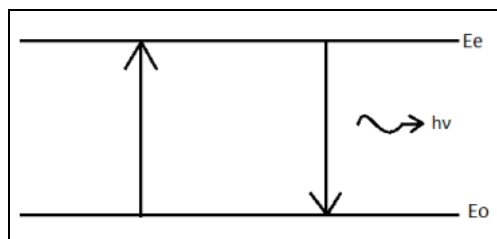


Figura 14. Fenómeno Fluorescente.

Fuente: Furetta y Weng, 1998.

Fosforescencia

Se lleva a cabo en tiempos mayores a 10^{-8} s y es observable después de la remoción de la fuente excitante. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es dependiente de la temperatura. En la figura 15, se puede observar que esta situación surge cuando un electrón es excitado desde un estado base E_o a un estado metaestable E_m (trampa), de la cual al regresar al estado base no emite un fotón (transición de E_m a E_o) (Furetta y Weng, 1998).

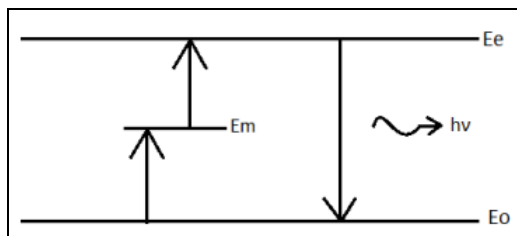


Figura 15. Fenómeno Fosforescente.

Fuente: Furetta y Weng, 1998.

Después de esto la emisión continua de luminiscencia (fosforescencia) puede ser observada incluso después de que la fuente de excitación es removida. La emisión continuará con intensidad decreciente hasta que ya no existan cargas en el estado metaestable (Furetta & Weng, 1998).

Termoluminiscencia

El fenómeno de la termoluminiscencia (TL), fue descrito en el año 1663 por Sir Boyle, quien observó que al calentar un diamante en la obscuridad, al estar en contacto con su cuerpo, éste emitía luz. Tres siglos más tarde se demostró que la TL, fenómeno que se basa en la emisión de luz por ciertos minerales cuando son calentados, era debida a la acción de trazas de elementos radioactivos que contenían las rocas. Así, la radiación ionizante emitida por los radionúclidos, en general uranio, torio, potasio, al incidir sobre un sólido inorgánico no conductor, ioniza los átomos liberando electrones, los cuales dejan vacancias, huecos o llamados también agujeros, en el cristal. Los electrones liberados pueden ser atrapados en los defectos de la estructura cristalina, de manera que cuando el sólido se calienta los electrones escapan del lugar donde estaban atrapados. Si tiene lugar una recombinación electrón-vacancia se cede energía en forma de radiación en la zona del visible. La intensidad de la luz es proporcional al número de electrones atrapados y, en consecuencia, a la cantidad de radiación ionizante que ha interaccionado con el sólido (Rodá, 1992).

Para la producción de termoluminiscencia (TL) o emisión térmicamente estimulada, se necesita primero, el sólido, un mineral cristalino; segundo, que el material sea expuesto a una radiación ionizante de partículas α , beta o electrones, rayos γ , rayos X, neutrones, etc. y tercero que la emisión luminiscente sea provocada por calentamiento del material.

La TL es comúnmente observada a una razón de calentamiento constante, de una muestra inicialmente expuesta a una fuente externa de excitación. Si se grafica la respuesta TL en función de la temperatura se obtiene una curva, llamada curva de brillo. Ésta puede tener distintos picos a diferentes temperaturas, los cuales se relacionan a trampas de electrones presentes en la muestra. Los defectos en la red de la estructura sólida cristalina son responsables de estas trampas. Una vez atrapados los electrones serán eventualmente liberados por vibraciones térmicas en la red; como resultado del incremento de la temperatura, las vibraciones de la red tomarán más fuerza y la probabilidad de recombinaciones aumentará

rápidamente resultando una emisión de luz (TL) característica de cada material y específica para cada conjunto de defectos (Boetter-Jensen y col., 2003).

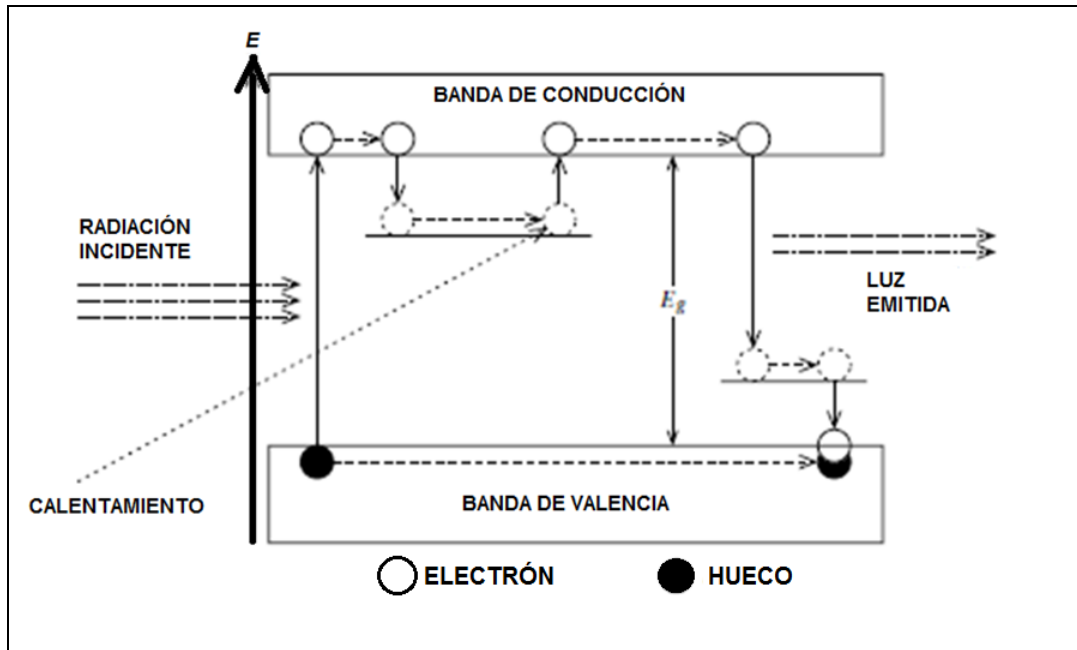


Figura 16. Fenómeno Termoluminiscente.

Fuente: <http://slideplayer.es/slide/1109673/pdf> Imagen modificada.

Dosimetría de la Radiación

La dosimetría de la radiación, se refiere a la medición de dosis absorbida por un material en particular, generada por alguna fuente de radiación. La unidad de medición para la dosis de radiación es el Gray, y su símbolo es Gy, $1\text{Gy} = 1 \text{ Joule/kg}$ (Chen y McKeever, 1997).

Dosimetría Termoluminiscente (DTL)

Los materiales termoluminiscentes se caracterizan por ser capaces de ceder, en forma de energía luminosa, parte de la energía que absorben cuando son irradiados por radiación ionizante. Esta emisión de luz se producirá al calentarlos. La intensidad de la luz emitida está

directamente relacionada con la dosis de radiación recibida por el material, por lo que dichos materiales son utilizados como dosímetros (Alcaraz Baños, 2003).

Existen diferentes tipos de materiales termoluminiscentes, todos constan en esencia de un material base dopado con impurezas de ciertos elementos. Los más utilizados son los de fluoruro de litio dopado con magnesio y titanio y los de sulfato de calcio activado con disprosio. Estas impurezas en el material base, dan lugar a la existencia de ciertos niveles energéticos, denominados pozos o trampas, en los cuales quedan atrapados los electrones liberados por el paso de la radiación. Cuando se calienta el material, estos electrones regresan a sus estados energéticos originales en la estructura cristalina emitiendo luz durante este proceso (Alcaraz Baños, 2003).

Características deseables en materiales para DTL. Las características que debe reunir un material termoluminiscente para su aplicación en dosimetría termoluminiscente son:

-Alta sensibilidad, es decir, una señal con alta intensidad TL por unidad de dosis absorbida. Una alta sensibilidad es importante para su uso en la dosimetría personal y médica, así como en la vigilancia de la radiación ambiental.

-Respuesta lineal en un amplio intervalo de dosis de radiación.

-Lento desvanecimiento, es decir, la capacidad de almacenar información dosimétrica durante mucho tiempo.

-El espectro de la luminiscencia debe coincidir con la máxima sensibilidad espectral del fotomultiplicador.

-El material dosimétrico TL debe ser mecánicamente resistente, químicamente inerte y resistente a la radiación.

En general, estos requisitos y algunos no descritos aquí, deberían cumplirse en un dosímetro TL de alta calidad, especialmente la condición de desvanecimiento lento de la señal termoluminiscente (Kortov, 2007).

Materiales para la dosimetría termoluminiscente. Como ya se mencionó, los materiales termoluminiscentes son sustancias cristalinas caracterizadas por su resplandor al ser calentados. Un detector termoluminiscente opera bajo el principio de que la energía de la

radiación que absorbe produce estados excitados en los átomos que lo conforman, permaneciendo así hasta que se eleva su temperatura lo suficiente para que regresen a un estado de más baja energía, con la consecuente emisión de luz. La cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el detector. En general, en condiciones normales, los dosímetros termoluminiscentes retienen por buen tiempo la información (Chen y McKeever, 1997).

Es posible distinguir varios grupos de materiales cuyas propiedades se estudian con respecto a los requisitos de dosimetría TL. Estos materiales incluyen sales de metales alcalinos y alcalino-térreos, cuyos representantes típicos son LiF y CaF₂. También se incluyen los sulfatos (MgSO₄, CaSO₄), sulfuros AS (A = Mg, Sr, Ca, Ba) y óxidos como Al₂O₃, BeO, SiO₂. Algunos dosímetros TL comerciales han sido diseñados utilizando LiF, CaF₂ y Al₂O₃; históricamente, el primer material básico TL es el LiF: Ti, Mg, el interés en este material surge de su equivalencia con el tejido, que es un factor importante para la dosimetría personal. Las principales características de estos dosímetros TL básicamente incluyen un amplio gama de utilidades, sensibilidad a dosis bajas, y un desvanecimiento reducido (Kortov, 2007).

Aplicaciones para la DTL

Dosimetría personal. El objetivo principal de la dosimetría personal, es supervisar la dosis de radiación administrada al personal durante la exposición de rutina laboral. Los ejemplos incluyen a los trabajadores en los reactores nucleares, técnicos de radioterapia en hospitales, y el personal naval a bordo de buques de propulsión nuclear (Chen y McKeever, 1997).

Los dosímetros personales son dispositivos o instrumentos que puede portar cómodamente el trabajador y que registran la dosis acumulada que recibe durante su trabajo (CENAPRED, 2014).

Dosimetría ambiental. El monitoreo continuo de la radiación liberada al medio ambiente, se ha convertido en una preocupación alarmante para los países industrializados y el uso de DTL es un factor importante para la detección de este tipo de actividad. Dado que los niveles de exposición son bajos, con dosis equivalentes de por lo general 10⁻⁵ Gy, se requieren

largos tiempos de exposición y por lo tanto, la gran estabilidad junto con la sensibilidad extrema de los dosímetros TL se vuelven de vital importancia. Los emisores de radiaciones gamma y de neutrones, son las principales fuentes de radiación de interés, y las fuentes potenciales incluyen el escape de radionucleidos gaseosos de la estación de energía nuclear, la contaminación de los combustibles nucleares, los accidentes de las estaciones de energía nuclear, y otros. Además, desde la llegada de los vuelos espaciales se ha producido un creciente interés en dosimetría en el espacio donde la radiación primaria es de los rayos cósmicos galácticos. Una causa evidente de este interés es el aumento de la exposición a la radiación dañina de los astronautas en los vuelos espaciales tripulados de largo plazo. La DTL se ha utilizado en varios vuelos espaciales tripulados recientes, con el propósito de determinar la dosis absorbida de tal radiación penetrante (Chen y McKeever, 1997).

Dosimetría médica. El pequeño tamaño y la alta sensibilidad de los materiales de DTL, han sido explotados en los estudios clínicos puesto que las muestras de DTL se pueden insertar en las aberturas apropiadas en el cuerpo humano antes de exponer al paciente a radiaciones ionizantes durante el diagnóstico y/o terapia. Los dosímetros son expuestos, recuperados y analizados. De esta manera, los médicos pueden determinar las dosis reales entregadas a los órganos internos críticos, durante estos procedimientos y a partir de esa información son capaces de prescribir tratamientos adicionales necesarios. Tal utilidad es apenas posible con cualquier otra forma de dosímetro de radiación. Las dos áreas de uso de exposición a la radiación clínica de los seres humanos son la radiología de diagnóstico por ejemplo, la exposición de rayos X en la mamografía, odontología, exámenes de salud general y radioterapia principalmente la terapia de diferentes tipos de cáncer. Los tipos de radiación incluyen rayos X a dosis tan bajas como 10 keV, rayos gamma de ^{137}Cs o ^{60}Co , partículas beta a dosis de hasta 40 MeV, protones, otras partículas cargadas pesadas y neutrones (Chen y McKeever, 1997).

Interacción de la Radiación con la Materia

Una de las diferentes formas en que los distintos tipos de radiación se pueden agrupar es en función de el poder de ionización de la radiación, así, se tiene a la radiación ionizante y la no ionizante (Moro Vallina, 2005).

El tipo de radiación no ionizante es la radiación electromagnética con longitudes de onda (λ) de aproximadamente 1.0 nm o mayores. A esta parte del espectro electromagnético corresponden las ondas de radio, microondas, luz visible ($\lambda= 770-390$ nm) y luz ultravioleta ($\lambda= 1-390$ nm) como se muestra en la figura 17. La radiación ionizante incluye el resto del espectro electromagnético rayos X, $\lambda \approx 1,0 - 0,005$ nm y rayos γ , que son aquellos con longitudes de onda menores que las de los rayos X. También incluye todas las partículas atómicas y subatómicas, tales como electrones, positrones, protones, alfas, neutrones, iones pesados y mesones (Moro Vallina, 2005).

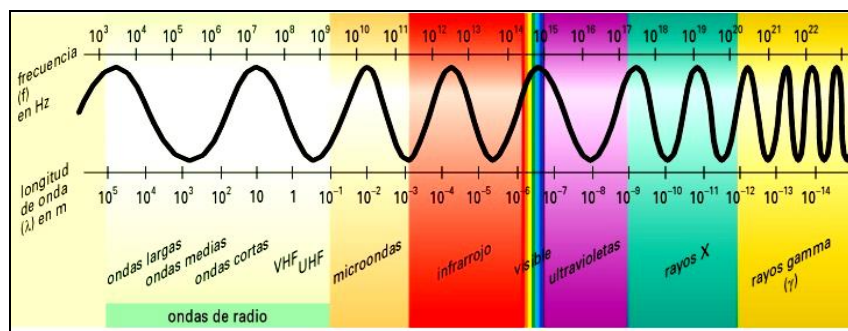


Figura 17. Espectro electromagnético.

Fuente: Andres y col., 2008.

Una partícula cargada, al moverse a través de la materia, interacciona mediante fuerzas coulombianas con los electrones (negativo) y el núcleo (positivo) que constituye los átomos del material. Como resultado de estas interacciones, la partícula cargada pierde su energía de forma continua, y finalmente se detiene tras viajar una distancia finita denominada alcance. El alcance depende del tipo y energía de partícula y del material en el que se mueve. La probabilidad de que una partícula cargada pueda atravesar una lámina de material sin interacciones es prácticamente cero.

Los neutrones y la radiación gamma no tienen carga. Estos tipos de radiación interactúan con la materia en diferentes formas, pero hay una probabilidad finita distinta de cero de que un neutrón o un rayo γ puedan atravesar cualquier espesor de material sin experimentar ninguna interacción. Como resultado, no se puede definir un alcance finito para neutrones y gammas. Para describir la interacción y deposición de energía de estos dos tipos de radiación

de la materia, el concepto más adecuado es el de sección eficaz de colisión (Moro Vallina, 2005).

Interacción de los rayos X y gamma con la materia. El término radiación gamma se reserva normalmente a la radiación electromagnética emitida como resultado de la transición entre los estados energéticos del núcleo del orden de los MeV, mientras que el término de rayos X se refiere a la radiación emitida como consecuencia de la transición entre los estados energéticos de los electrones atómicos del orden de los keV. Los fotones, en el rango de energía mencionado, pueden interactuar con la materia de diversas formas. Sin embargo, basta tener en cuenta sólo *tres* de estos procesos para abordar la gran mayoría de los problemas de ingeniería nuclear. Estos son el efecto fotoeléctrico, efecto compton y la producción de pares (Moro Vallina, 2005).

Efecto fotoeléctrico. En el proceso denominado efecto fotoeléctrico, el fotón es totalmente absorbido por el átomo con el que interactúa y su energía se transfiere íntegramente a un electrón atómico que, como consecuencia de ello, abandona el átomo. Este electrón que escapa al átomo se denomina fotoelectrón, la energía cinética con la que escapa es igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente y su energía de enlace en el átomo. El fotoelectrón puede proceder de capas atómicas de mayor o menor energía; los procesos más probables son los que dan lugar a fotoelectrones procedentes de las capas más internas de los átomos. El átomo residual será, por tanto, un ion positivo con una vacante electrónica, generalmente en una de las capas más internas. Esto provoca una reordenación de los electrones y, por tanto, una emisión secundaria en forma de rayos X que, a su vez, puede provocar nuevos efectos fotoeléctricos. El efecto fotoeléctrico es el proceso dominante para fotones de baja energía, siendo especialmente importante cuando la interacción tiene lugar con elementos pesados (Moro Vallina, 2005).

Efecto compton. El efecto compton puede interpretarse como una colisión entre el fotón incidente y un electrón del átomo. En este proceso el fotón incidente pierde una parte más o menos grande de su energía en función del ángulo con que emerge el fotón resultante de la dispersión, el cual, por lo tanto, queda con una frecuencia asociada más pequeña que la inicial. La energía que pierde el fotón pasa al electrón en forma de energía cinética.

Como resultado del efecto compton queda un átomo residual ionizado que, a diferencia de lo que ocurre en el caso del efecto fotoeléctrico, presenta una vacante electrónica en una de

las capas externas (electrones con energías de enlace bajas) y, por lo tanto, la emisión de radiación electromagnética provocada por la reordenación de los electrones será de menor intensidad y de energía más baja que la correspondiente al efecto fotoeléctrico.

La probabilidad de que ocurra una interacción por el efecto Compton aumenta con el número atómico del elemento con el que interactúan los fotones, y disminuye al crecer la energía de los mismos. Es el proceso predominante para los valores intermedios de la energía de los fotones, entre 0.5-10 MeV aproximadamente (Moro Vallina, 2005).

Producción de pares electrón-positrón. Éste proceso se caracteriza porque el fotón, en su interacción con el núcleo, desaparece, creándose a su vez un par electrón-positrón. Esta transformación de la energía fotónica en la creación de partículas materiales (ejemplo masa en reposo) recibe el nombre de materialización. La energía cinética del par electrón-positrón se disipa mediante los mecanismos usuales de pérdida de energía de las partículas cargadas. Finalmente, el positrón, cuando prácticamente haya entregado al medio toda su energía cinética, interactuará con un electrón y se producirá su aniquilación, que es el proceso inverso a la materialización. La probabilidad de ocurrencia del proceso de producción de pares aumenta con el número atómico y con la energía, siendo el efecto preponderante para energías del orden de 10 MeV y superiores (Moro Vallina, 2005).

Termoluminiscencia de las Espinelas A, $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y B, Mg_2TiO_4 Irradiadas con Partículas Beta

Recientemente en nuestro grupo de investigación, se trabajó con la caracterización TL por primera vez del nuevo óxido tipo espinela con la fórmula $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y del titanato ya reportado con anterioridad, Mg_2TiO_4 . Se sintetizaron mediante reacción en estado sólido a 1350 °C en aire. La morfología y tamaño de partícula se determinó mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose diferentes tamaños de partículas desde ~5 a 90 μm con diversas características morfológicas.

La muestra $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ presentó una curva de brillo sencilla, mostrando un sólo pico de emisión de TL, con el máximo en 203 °C a una dosis de 21.33 Gy, el cual se desplazó ligeramente hacia menores temperaturas conforme aumenta la dosis de irradiación, sugiriendo una cinética de segundo orden para el fenómeno de TL observado. De la misma manera, exhibió un comportamiento lineal a partir de 10.66 Gy sin mostrar indicios de saturación hasta 341.33 Gy (figura 18 a y b), y una variación en la sensibilidad con porcentajes menores a 1.6% entre cada ciclo de irradiación-lectura de TL. El decaimiento de la señal TLI fue del 34% tras dejar pasar una hora entre la irradiación de la muestra y su correspondiente lectura de TL, mientras que al dejar transcurrir 64 horas ocurre un desvanecimiento del 57%. La dosis mínima detectable calculada fue de 5.65 Gy (Hernandez, 2012).

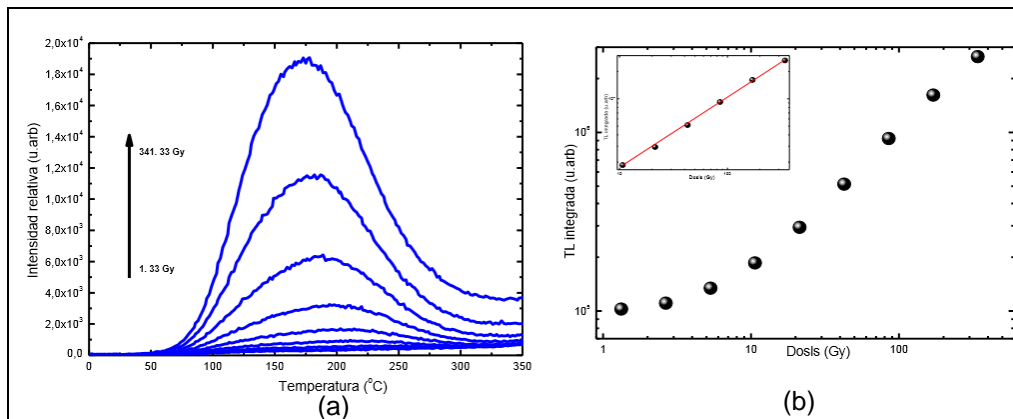


Figura 18. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscentes al ser expuestas a radiación β y (b) TLI en función de la dosis, en el recuadro interior se muestra el comportamiento lineal a dosis mayores de 10.66 Gy.

Fuente: Hernandez, 2014.

La muestra Mg_2TiO_4 (figura 19) exhibió una curva de brillo compleja que consta de dos hombros (~ 141 y ~ 291 °C) que acompañan al máximo de emisión ubicado a ~ 200 °C, mismo que al incrementar la dosis de irradiación no presentó desplazamiento significativo, dando indicios de que sigue una cinética de primer orden para el fenómeno de TL observado. Además mostró un comportamiento lineal en el intervalo de dosis de 0.083-150 Gy. En ciclos sucesivos de irradiación-lectura presentó una desviación estándar de 3.07%; así mismo, se observó el decaimiento de 39 % de la señal TL tras transcurrir una hora de espera entre la irradiación de la muestra y su posterior lectura de TL, mientras que al dejar pasar 32 horas ocurre un

decaimiento de la señal TLI del 62 %. El decaimiento repentino en la primera hora puede deberse a la pérdida de electrones atrapados en trampas poco profundas o de baja temperatura. La dosis mínima detectable calculada resultó ser de 0.54 Gy.

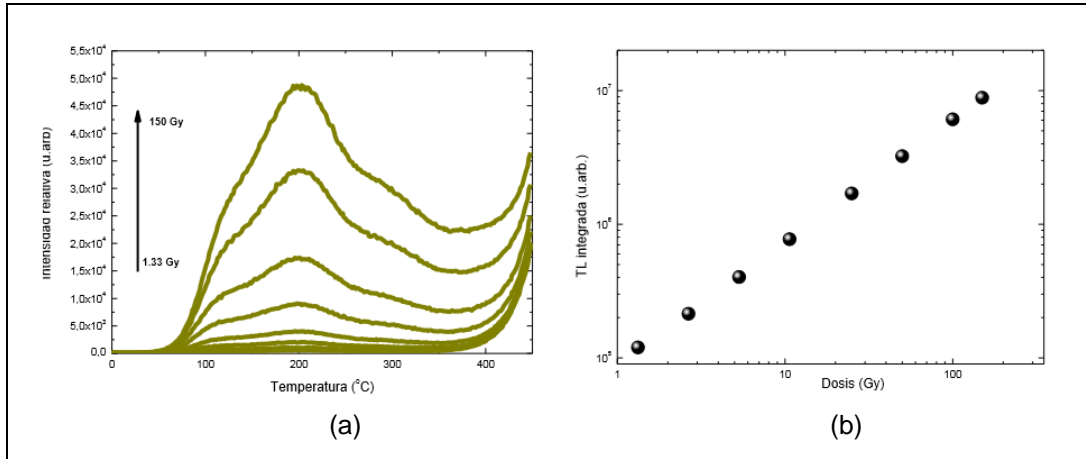


Figura 19. (a) Evolución de las curvas de brillo termoluminiscente, al ser expuestas a radiación β (b) Termoluminiscencia integrada en función de la dosis.

Fuente: Hernandez, 2014.

Ambos compuestos, $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y Mg_2TiO_4 , presentaron curvas de brillo termoluminiscentes en temperaturas consideradas adecuadas para dosimetría termoluminiscente (180-250 °C); por lo que se consideró interesante estudiar ambos materiales exponiéndoles a radiación gamma en un intervalo más amplio de dosis, para establecer su posible efectividad para ser usados en dosimetría termoluminiscente (Hernandez, 2014).

MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se explica el desarrollo experimental de la tesis llevada a cabo en el Laboratorio de Estado Sólido del Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora (UNISON) y en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). La finalidad del estudio fue analizar la propiedad de termoluminiscencia de las espinelas $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y Mg_2TiO_4 al ser irradiadas con radiación gamma. Se realizaron varios experimentos que requirieron de los materiales y equipos que se describen a continuación.

Materiales y Equipos

- Balanza analítica marca Sartorius, modelo LA23OP
- Mufla Thermolyne modelo 47900.
- Mortero de ágata.
- Prensa hidráulica marca Carver, modelo C.
- Molde de acero inoxidable de 5 mm de diámetro para hacer pastillas.
- Crisoles de alúmina para alta temperatura.
- Pinzas de platino.
- Horno electrónico tipo caja marca Thermolyne modelo 46100.
- Irradiador Gammabeam 651 PT con una fuente de Co-60 de alberca profunda.
- Irradiador Gammacell-200 con fuentes de Co-60, autoblandado.
- Lector termoluminiscente Harshaw, modelo TLD 3500.

Reactivos

Se utilizaron polvos de los materiales Mg_2TiO_4 y $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ que fueron previamente sintetizados con reactivos de la marca Rare Metallic Co, Ltd, Japón, con una pureza de 99.9%.

Metodología

Fabricación de Pastillas

Se fabricaron pastillas con los polvos $Mg_{1.5}InTi_{0.5}O_4$ y Mg_2TiO_4 pesando 0.060 g de las muestras por separado. Los polvos pesados se colocaron en un molde redondo de acero de 6 mm de diámetro y, se llevaron a una prensa hidráulica, la presión aplicada fue de 0.5 t por un tiempo de 10 minutos.

Tratamiento Térmico

Las pastillas obtenidas se colocaron en crisoles de alúmina y fueron sometidas a un proceso de sinterizado a 1300°C en atmosfera de aire durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo indicado, se enfrió súbitamente a temperatura ambiente.

Irradiación Gamma con Fuente de ^{60}Co para Medidas de Termoluminiscencia

Para llevar a cabo la irradiación se utilizaron las pastillas previamente sinterizadas de ambas espinelas y se colocaron en un pequeño depósito cubierto con papel aluminio para evitar el contacto con luz. La irradiación se realizó tanto a dosis bajas como a dosis altas.

Para las dosis bajas 0.5-50 Gy, se utilizó el irradiador autoblandado GammaCell-200 con fuente de ^{60}Co , y para lograr dosis más altas, 60 - 5000 Gy, se utilizó el irradiador Gammabeam con fuentes de ^{60}Co (figura 20), ambos instalados en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

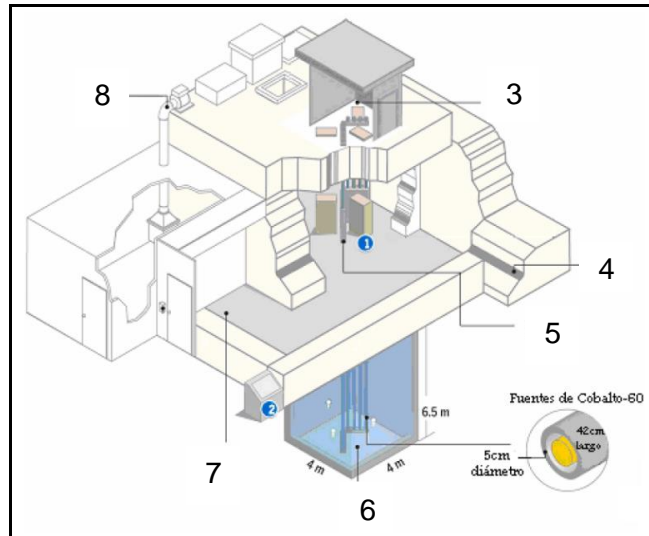


Figura 20. Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT.

Fuente: Cruz Zaragoza, 1997.

El irradiador Gammabeam 651PT se compone de las siguientes partes principales:

- 1) Ubicación de la cámara de irradiación y sitios para irradiar los productos y muestras a irradiarse.
- 2) Sistema de cómputo de control y consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes.
- 3) Control del sistema neumático y válvulas de las fuentes radiactivas.
- 4) Muros de concreto de 2.10 m de grosor.
- 5) Fuentes de Cobalto-60 protegidas.
- 6) Piscina profunda de 7 m para blindaje de la radiación.
- 7) Laberinto de acceso en forma de "L" y piso falso de seguridad.
- 8) Compresores de aire, extractor de aire y desionizadores del agua. (Cruz Zaragoza, 1997).

Propiedad Termoluminiscente de las Espinelas

Para efectuar las mediciones termoluminiscentes (TL) de las muestras de espinela *A* y *B*, preparadas en forma de pastilla e irradiadas con radiación gamma, se colocaron en la plancheta de calentamiento del equipo Harshaw TLD 3500 (figura 21). La plancheta se mantuvo en una

atmósfera de nitrógeno para evitar señales espurias que pudieran confundir los resultados de la detección TL.

Las condiciones empleadas en el equipo incluyeron un precalentamiento de 10 °C, velocidad de calentamiento de 2 °C/s, intervalo de lectura en temperatura de 41 a 400 °C en un tiempo de 200 segundos (tabla 2). El equipo Harshaw TLD 3500 está conectado a una computadora para obtener los datos de las mediciones en código ASCII y posteriormente se importaron al programa Origin 8.0 donde se graficó la temperatura respecto a la intensidad de la señal en unidades arbitrarias, obteniendo una curva de brillo.

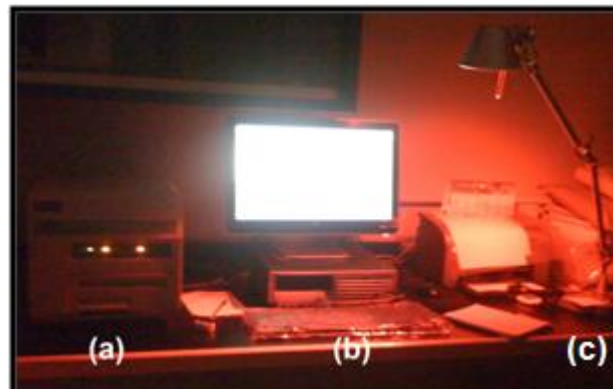


Figura 21. Medición Termoluminiscente (a) Lector Harshaw TLD 3500, (b) Ordenador con software, procesador de los resultados del equipo HarshawTLD 3500, (c) Luz ámbar.

Tabla 2. Parámetros de Lectura equipo Harshaw TLD 350.

Rapidez de calentamiento	2 °C/s
Temperatura de precalentamiento	10 °C
Temperatura máxima de calentamiento	400 °C
Tiempo de adquisición	200 s
Intervalo de lectura empleada	41 – 400 °C

Dosis respuesta. Para obtener dosis bajas de irradiación, se utilizó el Irradiador Gammacell-200 con fuentes de ^{60}Co , autoblandado (en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares – UNAM). Se inició con dosis de 0.5, 1 Gy y fue aumentando de uno en uno hasta 10 Gy, de ahí de 5 en 5 hasta llegar a 50 Gy. Cada vez que se irradió se midió la respuesta TL en el equipo Harshaw TLD 3500 en las condiciones previamente señaladas.

Para efectuar las irradiaciones en dosis más altas, de 50-5000 Gy, se utilizó el irradiador Gammabeam modelo 651PT, mismo que se encuentra instalado en el ICN-UNAM.

Reproducibilidad. Este experimento se realizó para conocer el comportamiento del material con respecto a la reproducibilidad de su señal TL a una dosis fija de irradiación, ya que es de utilidad para establecer la posibilidad de reuso del material. Se consideró una dosis en la región lineal de la gráfica dosis-respuesta en dosis baja y en dosis relativamente alta. Se irradiaron las muestras y se obtuvieron las curvas de brillo correspondientes. Este procedimiento se repitió diez ciclos lo cual permitió obtener información sobre la dispersión de los datos.

Desvanecimiento de la señal TL. El desvanecimiento de la señal TL de las muestras almacenadas a temperatura ambiente conocido como fading, es un parámetro muy importante a considerar cuando el material se pretende utilizar para monitoreo de dosis de radiaciones ionizantes. Para evaluar esa característica TL, se realizó el experimento a temperatura ambiente. Las muestras fueron irradiadas a una dosis fija de 200 Gy y almacenadas en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente (20-22 °C), en intervalos de tiempos de 0, 1, 1.5, 3, 9, 12, 13, 18, 20 y 24 h, posteriormente se midió la respuesta TL.

Blanqueamiento térmico. Este experimento consiste en irradiar las muestras a una dosis fija, en este caso de 200 Gy, y después calentar en una muffla a distintas temperaturas, enfriar por un par de minutos en una plataforma de platino y al final hacer la lectura TL en el equipo Harshaw TLD 3500. Los datos arrojados fueron procesados en el programa Origin 8 (figura 22). Las temperaturas utilizadas para el calentamiento de las muestras fueron: 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 y 300 °C y se calentó durante 3 minutos.

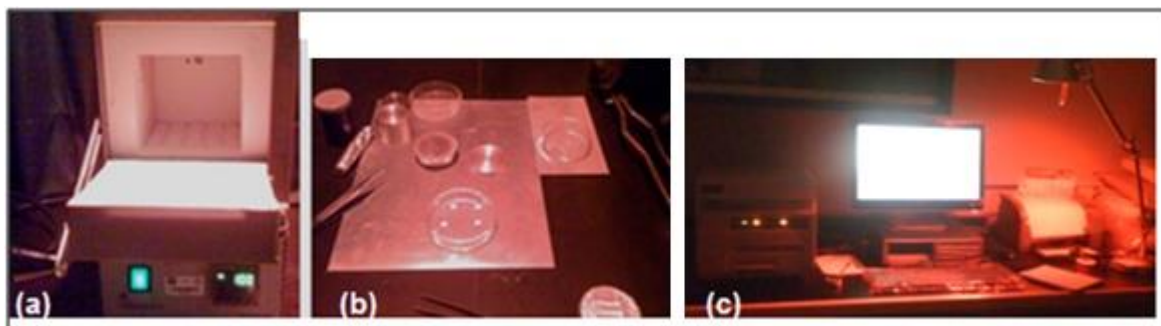


Figura 22. Procedimiento de blanqueamiento térmico, una vez irradiado: (a) calentar a temperatura fija, (b) enfriar en plataforma de platino y (c) hacer la lectura TL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espinela A ($\text{Mg}_{1.5}\text{InTi}_{0.5}\text{O}_4$)

Dosis-Respuesta

Las curvas de brillo mostradas en la figura 23 presentan el comportamiento de la respuesta TL de la espinela A, a distintas dosis de exposición a la radiación gamma. La curva de brillo, en las dosis relativamente más altas, exhibe un solo pico ancho y asimétrico. A dosis relativamente bajas, la curva de brillo se muestra ancha, con un hombro del lado de alta temperatura el cual se desvanece al incrementar la dosis de exposición.

El comportamiento del máximo con el incremento de la dosis es, en general, de un desplazamiento desde menor hacia mayor temperatura lo cual puede ser indicio de procesos de transferencia electrónica a trampas de mayor profundidad desde las de menor profundidad.

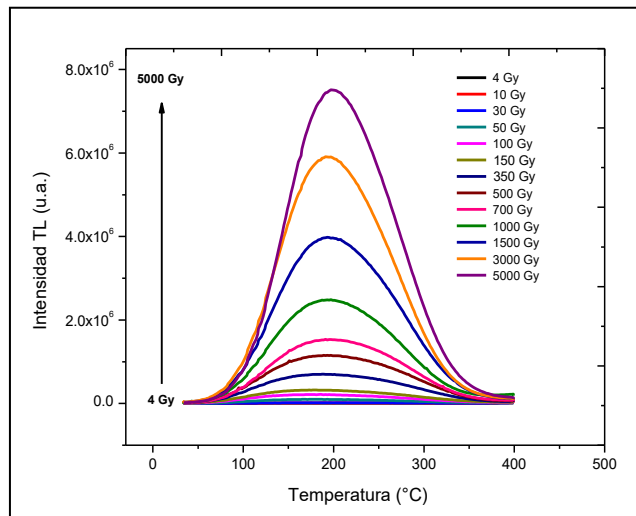


Figura 23. Selección de curvas de brillo de la espinela A irradiada de 4 a 5000 Gy.

Una mejor descripción del comportamiento de la curva de brillo al incrementar la dosis de exposición, resulta al analizar por intervalos de temperatura dicho comportamiento. En este caso, de la espinela A, conviene observar la región de 60 a 350 Gy y separadamente el rango de 500 a 5000 Gy.

En la Figura 24 se observan las curvas de brillo para el intervalo de 60 a 350 Gy, en donde se aprecia que el máximo en la curva de brillo se desplaza desde 181 °C a 195 °C, además de mostrar cambios en la forma de la curva de brillo, la cual adquiere mejor estructura al ir aumentando la dosis de exposición, haciéndose evidente el predominio de estados a la temperatura de 195 °C, esto último resulta muy conveniente para aplicaciones dosimétricas. Se considera como deseable la presencia del pico de brillo entre los 200 y 300 °C para un material que se utilice en dosimetría de las radiaciones.

El desplazamiento observado en el máximo, como ya se mencionó, puede estar indicando la existencia de procesos de transferencia de carga.

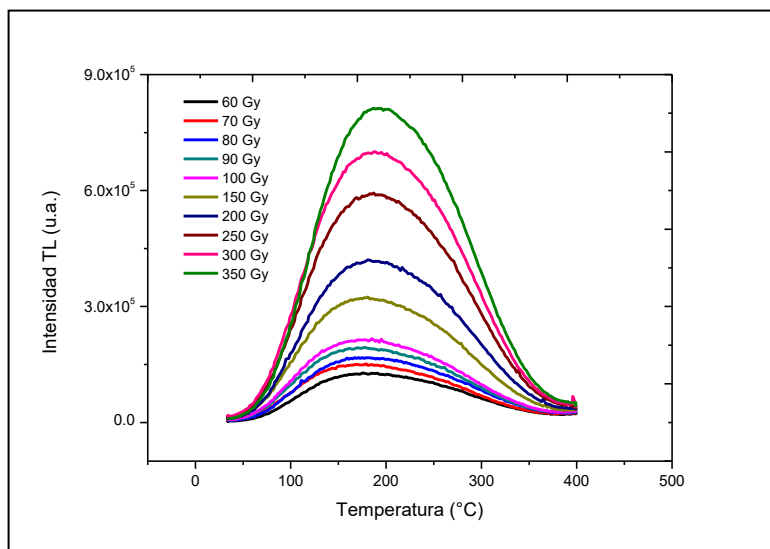


Figura 24. Selección de curvas de brillo de la espinela A en un intervalo de 60 a 350 Gy.

En el intervalo de 500 a 5000 Gy, como se aprecia en la figura 25, la curva de brillo exhibe un solo pico ancho y asimétrico, cuyo máximo prácticamente se mantiene a la misma temperatura, conforme se incrementa la dosis de exposición, hasta llegar a los 3000 Gy. Este

comportamiento refleja que el fenómeno TL observado, posiblemente lleva a cabo una cinética de primer orden para el vaciado de los electrones de las trampas. En este caso se asume, según Randall y Wilkins (1945), que una vez liberado el electrón de la trampa llevará a cabo una recombinación más que un reatrapamiento.

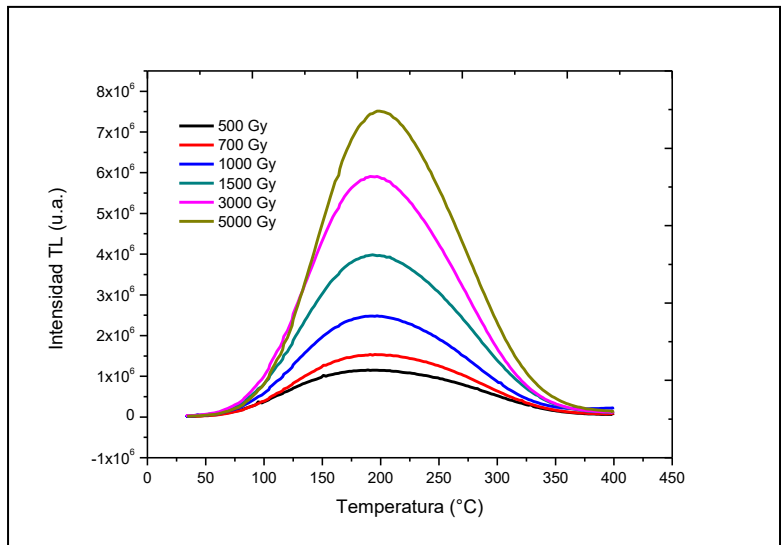


Figura 25. Selección de curvas de la muestra A en un intervalo de 500 a 5000 Gy.

La forma ancha del pico de brillo de la espinela A, es característica de otros materiales óxidos reportados en la literatura (F. Brown, 2014, I.C. Muñoz, 2014) y seguramente representa a la envolvente de un variado número de picos de brillo superpuestos.

La posición del máximo se ubica en el intervalo de 193 °C a 195 °C (desde 500 hasta 3000 Gy) que es cercano al adecuado para aplicaciones dosimétricas. Sin embargo, como se verá más adelante, la linealidad no se presenta en este intervalo de dosis.

En la figura 26 se muestra el comportamiento de la termoluminiscencia integrada (TLI) con respecto a la dosis de exposición en el amplio intervalo de estudio desde 4 Gy a 5000 Gy. La TLI se obtuvo al calcular el área bajo la curva de brillo, en este caso en el rango de temperatura de 43 °C a 400 °C. La región lineal para el comportamiento dosis-respuesta de la espinela A se observa entre 60 Gy y 350 Gy y se muestra en la figura 27.

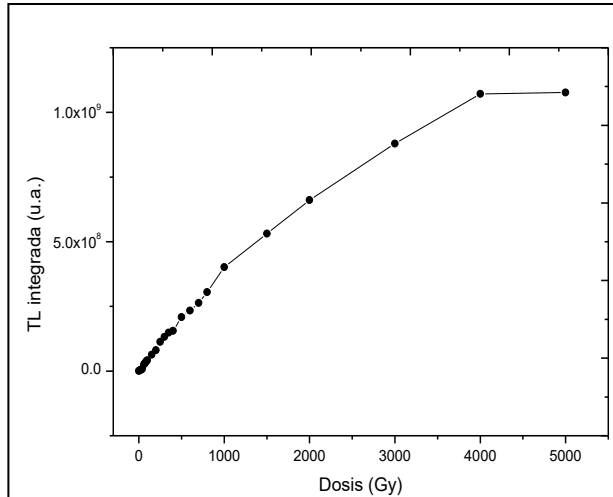


Figura 26. Comportamiento dosis vs respuesta TL integrada de la espina A expuesta a radiación gamma a una dosis de 4 a 5000 Gy.

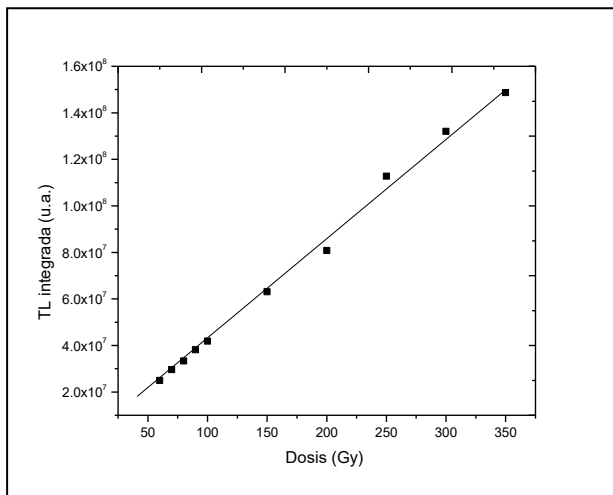


Figura 27. Intervalo lineal mostrado por la espina A expuesta a radiación gamma.

En la figura 28, se presenta la gráfica TLI respecto a la dosis de exposición en el intervalo de 500 a 5000 Gy, se observa un comportamiento supralineal hasta los 3000 Gy. A partir de esta dosis, se presenta el inicio de la saturación de la señal, es decir, todas las trampas están ocupadas por electrones. Ejemplos de tal comportamiento, aparecen en la literatura (S.W.S. McKeever, 1985) para materiales como LiF y CaSO₄:Dy.

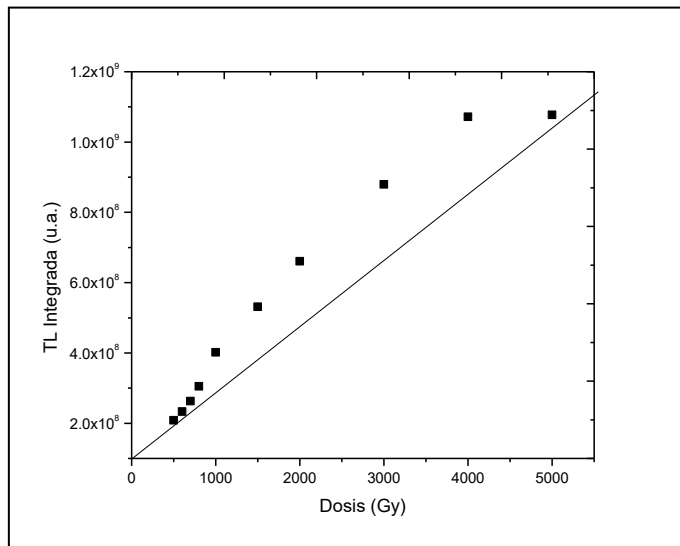


Figura 28. Comportamiento supralineal de la espinela A frente a dosis altas de radiación gamma.

En resumen, la espinela A muestra una región lineal a dosis relativamente bajas la cual precede a un comportamiento supralineal a dosis de exposición mayores, similar a lo reportado por Zimmerman y Cameron, 1968 para LiF (McKeever, 1985).

Blanqueo Térmico

La resolución de los picos de brillo en una curva es casi siempre necesaria, pero puede ser complicada, sobre todo cuando se tienen curvas complejas como en el caso de la espinela A. Existen varios métodos para conocer el número de picos que componen a una curva de brillo. La recomendación, en general, es de emplear más de una técnica para ese propósito y el requisito, en la mayoría de estas técnicas, es el de contar con picos aislados.

La espinela A fue irradiada a 200 Gy y luego llevada a calentamiento a temperatura fija, el procedimiento aparece descrito en la sección de Métodos. Las curvas de brillo obtenidas fueron graficadas, generando la figura 29, en la cual se puede observar lo que a continuación se describe.

Cuando la muestra es calentada a 50 °C durante 3 minutos se observa el pico de brillo ancho y posicionado el máximo en 189 °C. En el siguiente calentamiento a 75 °C, la intensidad

se incrementa y el máximo se desplaza a 199 °C; posteriormente, con calentamiento a 100 °C la intensidad disminuye y el pico se centra en 215 °C (figura 29). Los siguientes calentamientos de la muestra continúan provocando disminución de la intensidad y desplazamiento del máximo. No se observa que el máximo se mantenga en alguna posición en particular, sino más bien se desplaza a mayor temperatura conforme se incrementa la temperatura de horneado. Así, podemos decir que los resultados sugieren la distribución continua de trampas por lo que resulta poco relevante realizar algún método adicional para la resolución de la curva de brillo.

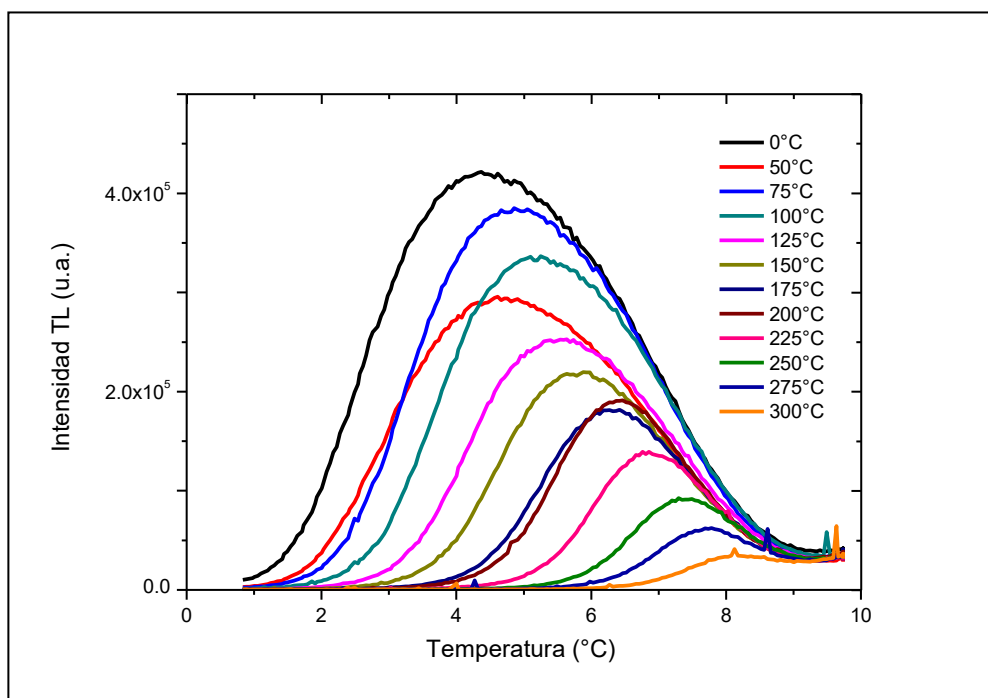


Figura 29. Blanqueo térmico realizado a una muestra de la espinela A irradiándola a 200 Gy con rayos gamma.

Reproducibilidad

Para la determinación de ésta propiedad se expuso la espinela A, a una dosis relativamente baja de 10 Gy con rayos gamma seguido de su lectura TL en el equipo Harshaw, este procedimiento se repitió por 10 ciclos consecutivos. Una vez terminado se realizó el mismo procedimiento pero con una dosis más alta de 200 Gy. Los resultados se presentan en las figuras 30, 31, 32 y 33.

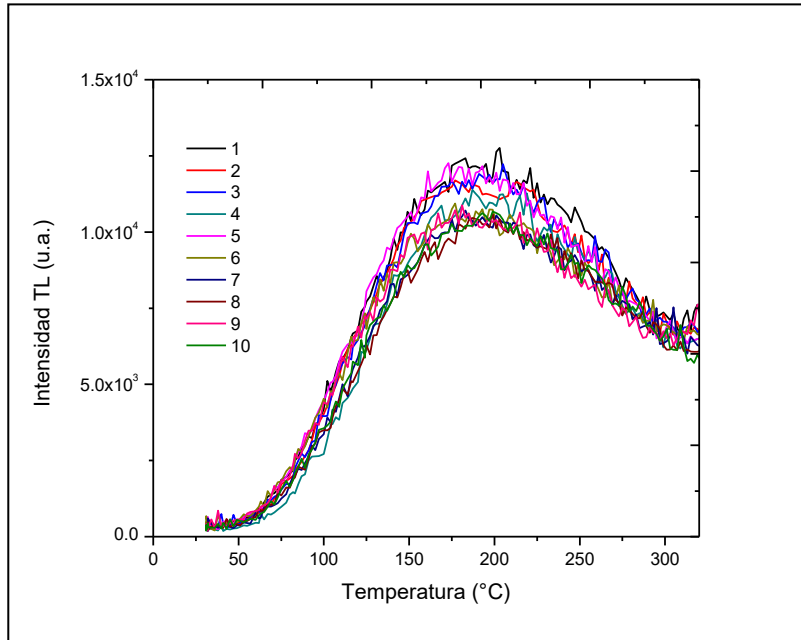


Figura 30. Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espínela A irradiada a 10 Gy con rayos gamma.

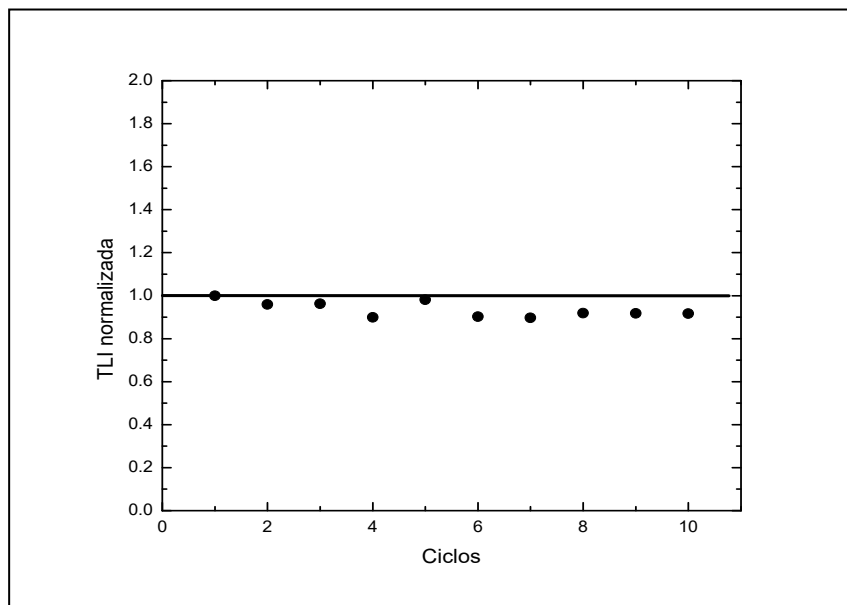


Figura 31. TLI normalizada para la primera lectura de la espínela A irradiada a una dosis de 10 Gy con rayos gamma.

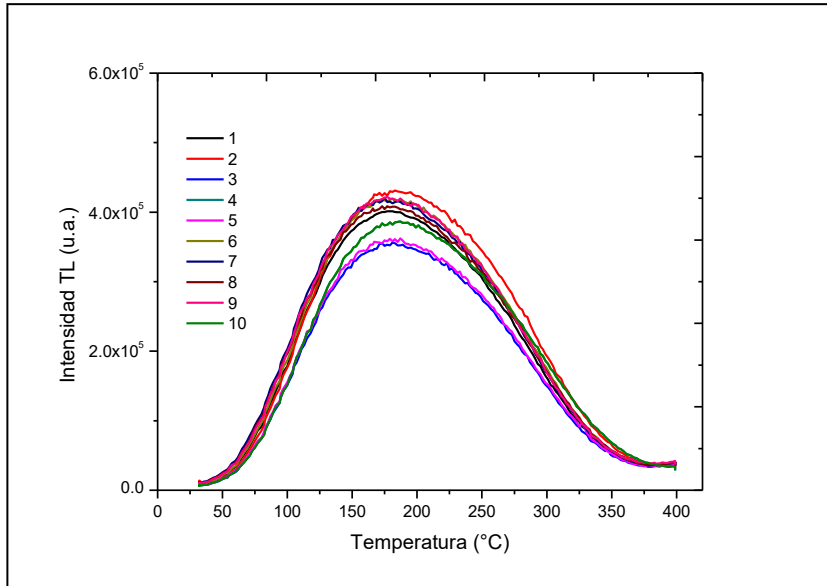


Figura 32. Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espínela A irradiada a 200 Gy con rayos gamma.

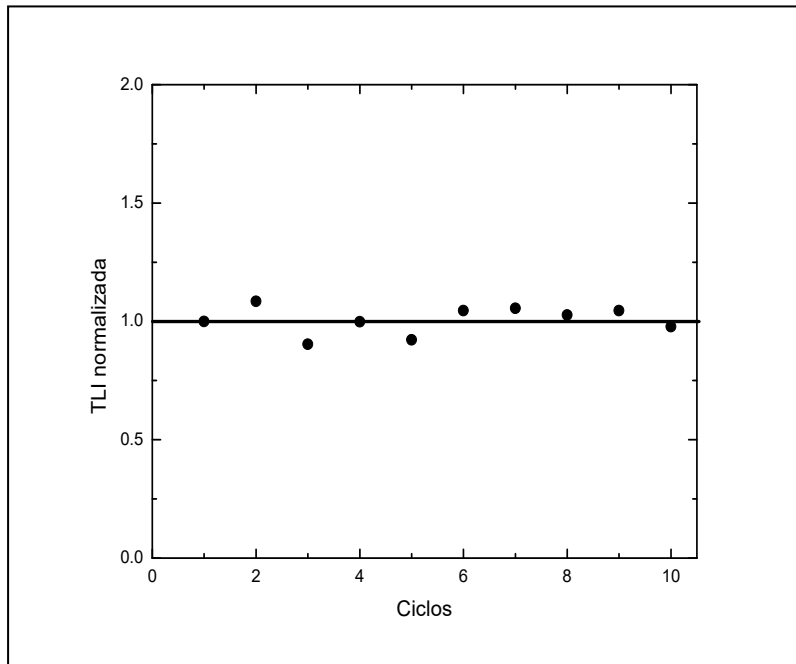


Figura 33. TLI normalizada para la primera lectura de la espínela A irradiada a 200 Gy con radiación gamma.

En ninguno de los casos, se presentan cambios significativos ni en la forma ni en la posición del máximo en la curva de brillo, lo que refleja cierta estabilidad de la curva de brillo en ciclos consecutivos de irradiación-lectura. La desviación estándar a dosis bajas fue de 3.5% mientras que a dosis más altas fue igual a 5.5%. Esta es sin duda una característica relevante del material estudiado, para posibles aplicaciones dosimétricas.

Desvanecimiento de la Señal TL

El estudio del desvanecimiento de la señal TL, también llamado comportamiento fading, consiste en establecer la pérdida de información no intencional contenida en los materiales respecto a la radiación absorbida con el tiempo de almacenamiento. El material se expuso a una dosis fija de radiación de 200 Gy, misma que se obtuvo de la región lineal de la curva de dosis-respuesta. Como se observa en la figura 34 la señal TLI experimenta un desvanecimiento importante (46 %) desde las primeras 5 horas de su almacenamiento en la oscuridad, posterior a la exposición a la radiación gamma. Al alcanzar 24 h de almacenamiento, la señal ha perdido el 56 % de su intensidad TLI. El comportamiento de las curvas de brillo se aprecia en la figura 35.

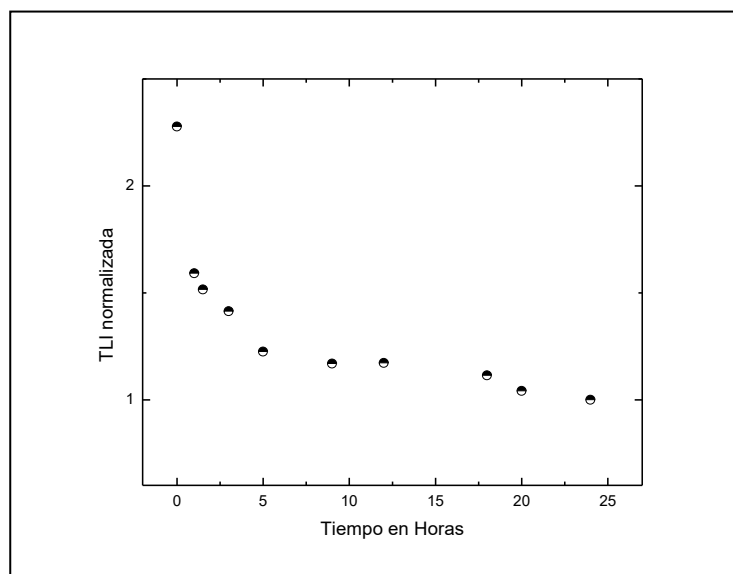


Figura 34. TLI normalizada respecto al tiempo de almacenamiento de una muestra de espinela A irradiada a 200 Gy.

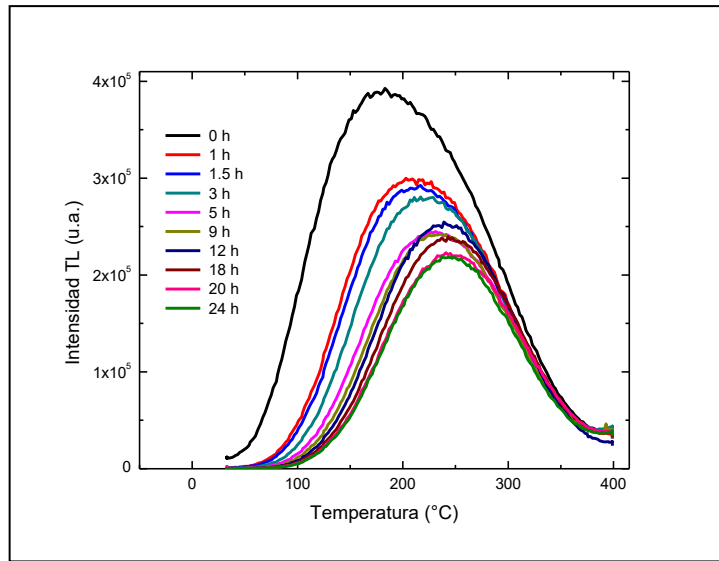


Figura 35. Curvas de brillo obtenidas a distintos tiempos de almacenamiento de una muestra de espinela *A* irradiada a 200 Gy.

Espinela *B* (Mg_2TiO_4)

Dosis Respuesta

Como puede observarse de la figura 37, la posición del máximo se centra en 245 °C y no cambia, expuesto a dosis desde 4 a 100 Gy. La figura 38 muestra las curvas de brillo que se obtienen para la espinela *B* en el intervalo de dosis de 150 a 1000 Gy. La posición del máximo en este rango se mantiene en 247 °C. Así, se puede considerar que el máximo no experimenta desplazamiento desde 4 Gy a 1000 Gy con cambios en la forma de la curva de brillo, que tiende a ser mas estructurada aunque ancha. La anchura de la curva de brillo en la espinela *B*, recuerda la de otros materiales óxidos reportados en la literatura (F. Brown y col., 2014; I.C. Muñoz y col., 2014) y de la misma espinela *A*. Nuevamente, es muy probable que la curva de brillo observada representa en realidad, la envolvente de un número variado de picos de brillo.

El hecho de que la posición del máximo, no muestre desplazamiento al incrementarse la dosis, sugiere una cinética de primer orden para el fenómeno de TL observado en el intervalo de 4 a 1000 Gy (figura 36).

A mayor dosis de exposición, por encima de 1000 Gy, el máximo comienza a correrse hacia menor temperatura, alcanzando el valor de 237 °C a 5000 Gy. Aunque este

comportamiento predice una cinética de segundo orden para el vaciado de las trampas, la forma asimétrica de la curva de brillo no apoya tal conclusión. Según la literatura (S.W.S. McKeever, 1985) para una cinética de segundo orden se observa simetría en el pico de brillo.

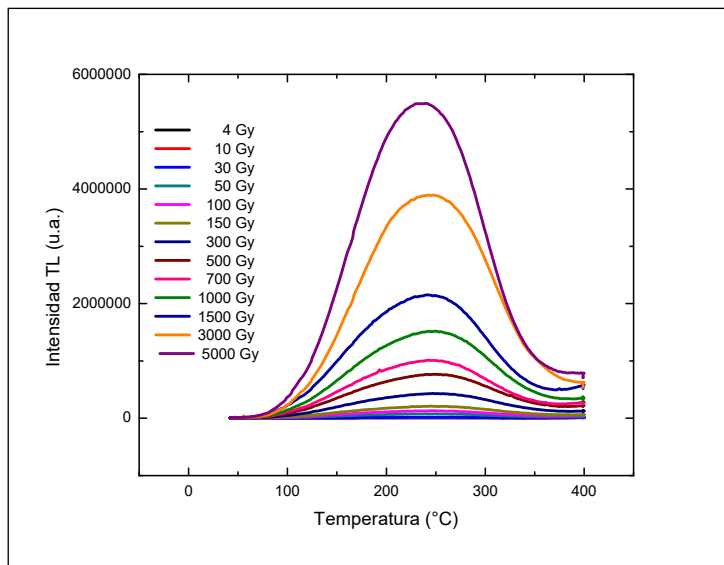


Figura 36. Curvas de brillo de la espinela *B* expuesta a distintas dosis de radiación gamma en un intervalo de 4 a 5000 Gy.

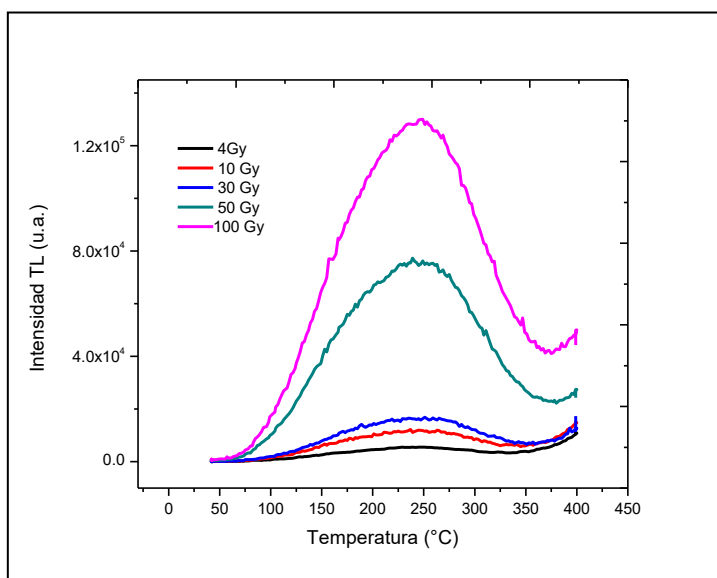


Figura 37. Selección de curvas de brillo de una muestra de espinela *B* expuesta a dosis bajas de radiación gamma.

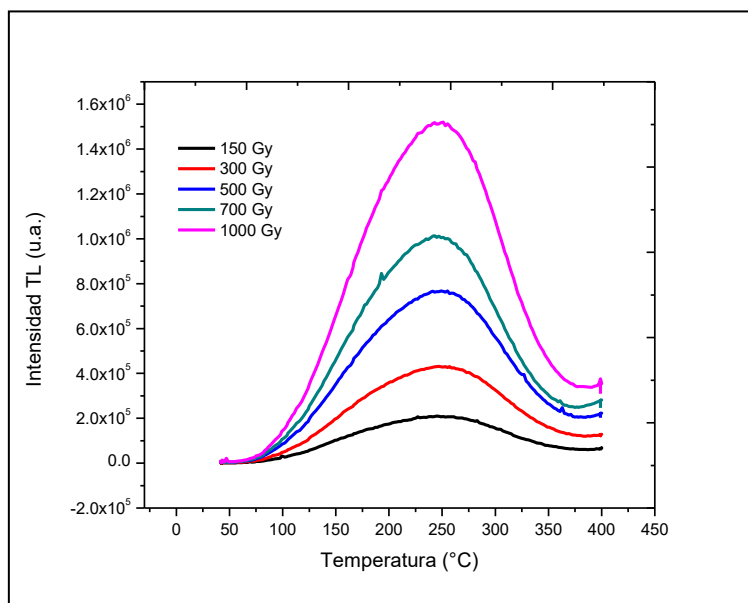


Figura 38. Selección de curvas de brillo de una muestra de espinela *B* expuesta a radiación gamma.

En lo que se refiere al comportamiento de la TLI con respecto a la dosis de exposición se encuentra que la espinela *B* mantiene una respuesta lineal con la dosis, esto es, que la intensidad TLI se incrementa al aumentar la dosis de exposición en forma directamente proporcional en el intervalo de 4 a 500 Gy (figura 39). Por encima de dicha dosis, aparece una región supralineal con indicios de iniciar la saturación de la señal TL a partir de 4000 Gy, tal como se muestra en la figura 39.

Así, se puede decir que la espinela *B*, tiene características promisorias para ser usado en dosimetría de las radiaciones, en dosis de 4 a 500 Gy, donde su máximo es adecuado para tales aplicaciones y además se encuentra en el intervalo de linealidad.

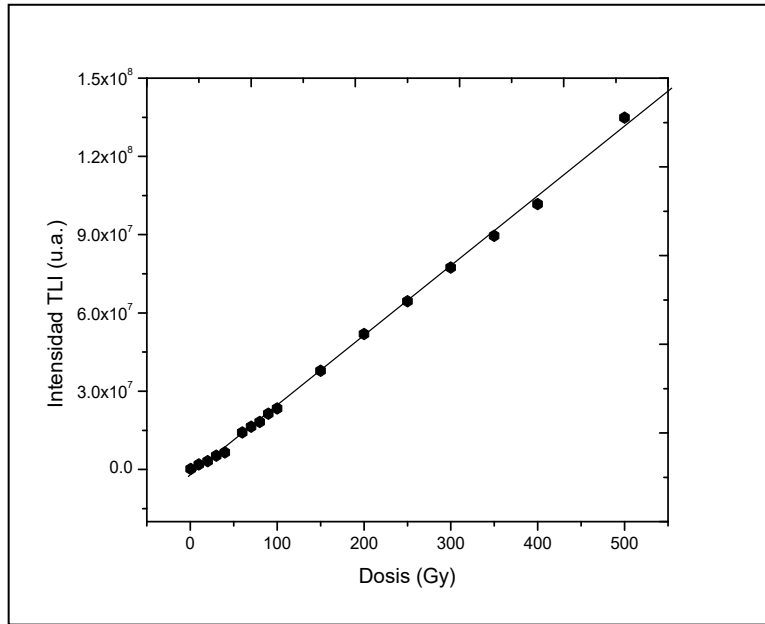


Figura 39. Comportamiento lineal de TLI vs dosis, en un intervalo de dosis de 4 a 500 Gy.

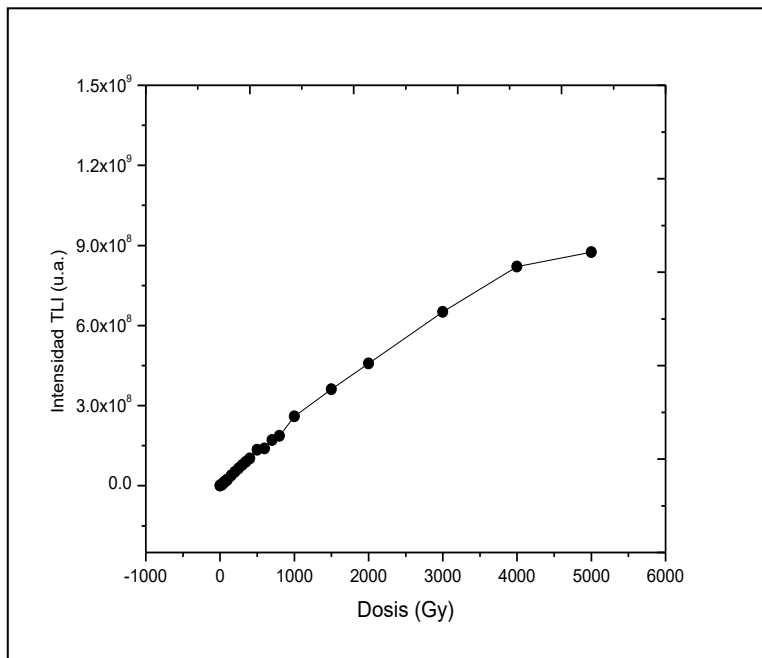


Figura 40. Comportamiento de dosis vs TLI de la espinala *B* en el intervalo de 4 a 5000 Gy.

Blanqueo Térmico

Como ya se mencionó, la resolución de los picos de brillo en una curva de brillo es casi siempre necesaria, pero complicada, sobre todo cuando se tienen curvas complejas como en el caso de la espinela *B*.

En este trabajo, se realizó el método de blanqueo térmico sobre muestras de la espinela *B* (figura 41), con la intención de acercarnos a un mayor conocimiento de la curva de brillo que genera esta espinela. Como era de esperarse, los resultados muestran efectivamente la complejidad de dicha curva de brillo.

Se puede apreciar en la figura 42, que desde 50 °C hasta 125 °C el máximo se mantiene en 245 °C, lo que refleja la estabilidad de la trampa y el importante número de estados ocupados en esa profundidad de trampa. Posteriormente, en el calentamiento a 175 °C, ya se observa la reducción de la intensidad del pico y un desplazamiento hacia 265 °C, luego una nueva reducción de la intensidad, y del número de estados ocupados en 273 °C al calentar hasta 200 °C, así sucesivamente, se presenta la reducción de la intensidad TL acompañada de desplazamiento hasta que a 300 °C, se percibe tan solo un hombro.

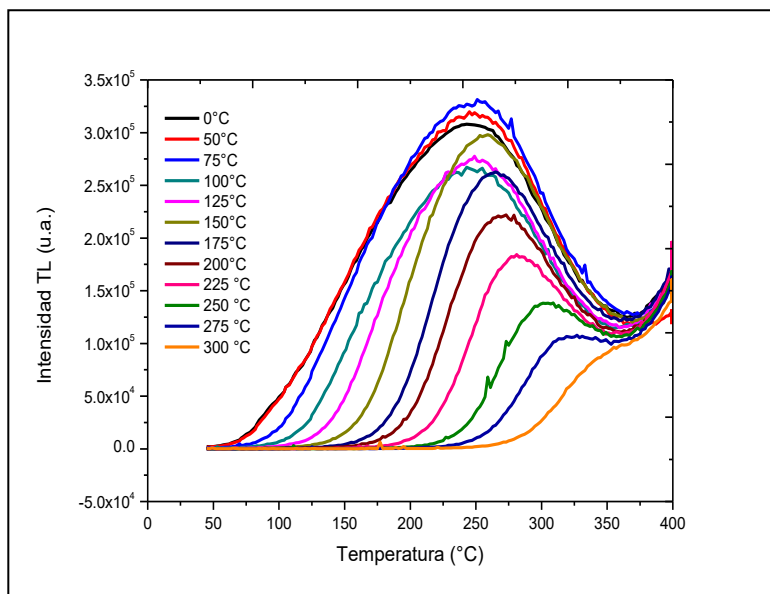


Figura 41. Blanqueo térmico realizado a espinela *B* irradiándola a 200 Gy con rayos gamma.

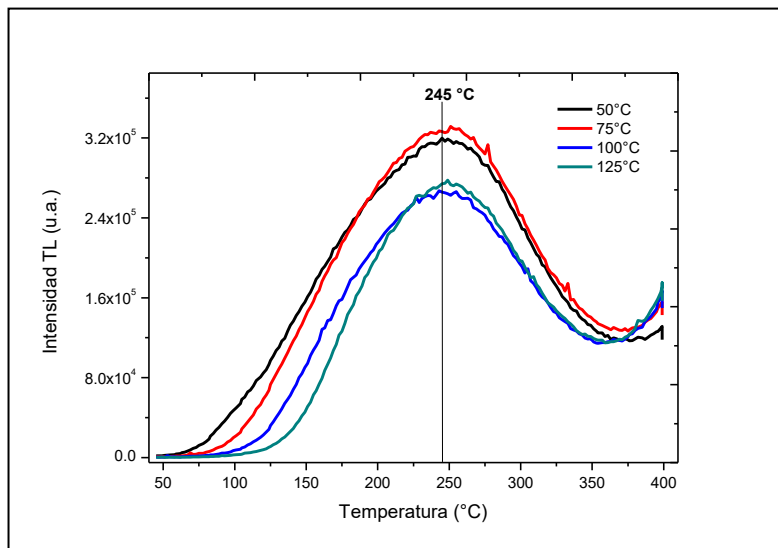


Figura 42. Curvas de brillo de espinela *B* donde existe una estabilidad del pico máximo en 245 °C.

De este estudio se puede concluir que el pico de brillo principal, debe situarse en 265 °C, pues se muestra como el más estable, y que se encuentra acompañado por picos de brillo adyacentes en una distribución cuasi continua. El uso de una segunda técnica para resolver la curva de brillo, se descarta, por la evidencia de la distribución continua de trampas, ya que las restricciones de las técnicas conocidas, advierten de la obtención de datos imprecisos.

Reproducibilidad

Se llevó a cabo el experimento de reproducibilidad de la señal TL a dosis bajas de muestras de la espinela *B* irradiando a 10 Gy en el irradiador Gamacell. Después de diez ciclos de irradiación-lectura de las muestras se obtuvo el comportamiento mostrado en la figura 43. Se observa que la forma de la curva de brillo prácticamente no cambia y tampoco se presenta desplazamiento del máximo. La gráfica de la termoluminiscencia integrada (TLI) contra el número de ciclos (figura 44), refleja la estabilidad de la señal TL con una desviación estándar de apenas 4.03 %. Este resultado es alentador respecto a la reutilización del material en el monitoreo de radiación.

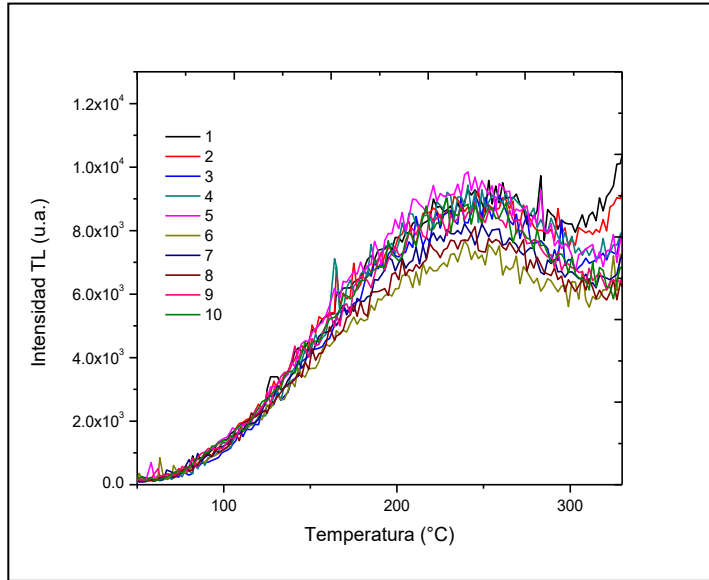


Figura 43. Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espinela *B* irradiada a 10 Gy con rayos gamma.

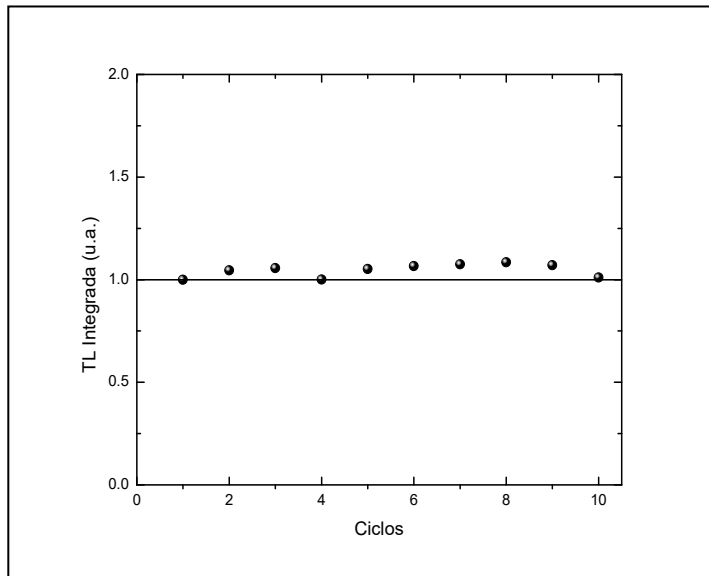


Figura 44. TLI normalizada para la primera lectura de la espinela *B*, irradiada a una dosis de 10 Gy con rayos gamma.

A dosis bajas de exposición a rayos gamma del orden de 10 Gy se encuentra que la curva de brillo tiende a reducir ligeramente su intensidad después de 10 ciclos de irradiación-lectura pero mantiene una desviación estándar de 4.03 % (figura 43 y 44).

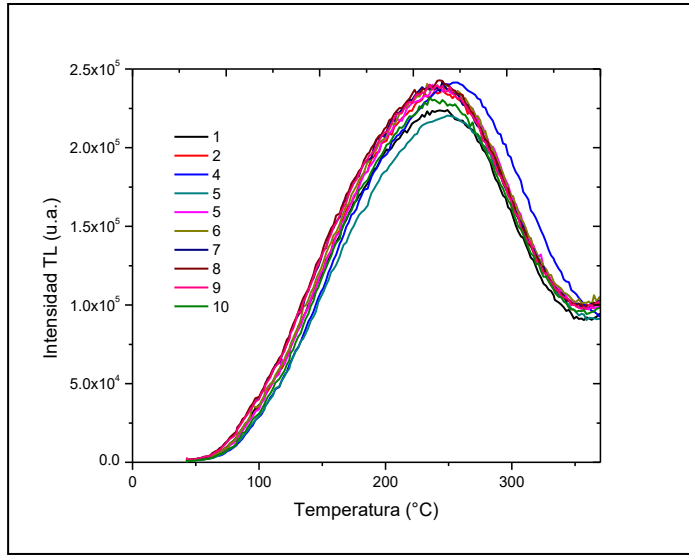


Figura 45. Curvas de brillo del experimento de reproducibilidad para la espinela *B* irradiada a 200 Gy con rayos gamma.

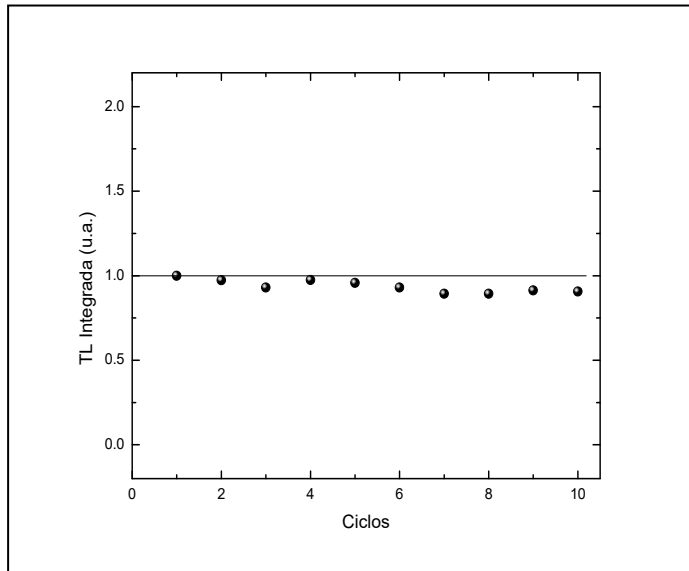


Figura 46. TLI normalizada para la primera lectura de la espinela *B*, irradiada a dosis de 200 Gy con rayos gamma.

Para las muestras irradiadas a dosis altas, de 200 Gy, la desviación estándar es de 2.9 % (figura 45 y 46), por lo que se considera necesario en este caso, dar un tratamiento térmico previo a la irradiación de las muestras, con el fin de estabilizar las trampas y tener una señal más consistente.

Desvanecimiento de la Señal TL

La espinela *B* fue estudiada en relación a la pérdida de la información de la dosis absorbida con respecto al tiempo de almacenamiento; es decir, en un experimento de desvanecimiento de la señal TL. Como se observa en la figura 47 el almacenamiento por 5 h de las muestras, arroja una pérdida de la señal TLI de 15 % mientras que después de 24 h de almacenamiento, la señal se desvanece en 30 %. La curva de brillo mostró la disminución de su intensidad TL al tiempo que el máximo se desplazó a mayor temperatura (figura 48).

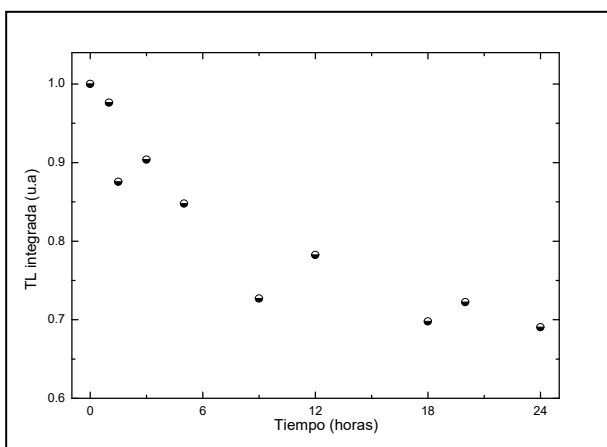


Figura 47. TLI normalizada respecto al tiempo de almacenamiento de una muestra de espinela *B* irradiada a 200 Gy.

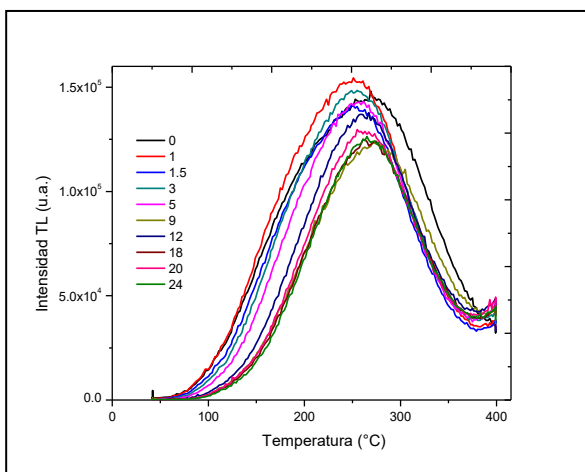


Figura 48. Curvas de brillo obtenidas a distintos tiempos de almacenamiento de una muestra de espinela *B* irradiada a 200 Gy.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se estableció el comportamiento TL de las espinelas inversas $Mg_{1.5}Ti_{0.5}O_4$ (Espinela *A*) y Mg_2TiO_4 (Espinela *B*), irradiadas con rayos gamma.

La región lineal de la espinela *A* abarca de 60 Gy a 350 Gy, mostrando cambios en la forma de la curva de brillo, la cual adquiere mejor estructura al ir aumentando la dosis de exposición haciéndose evidente el predominio de estados a la temperatura de 195 °C, a dosis más altas de 500 a 500 Gy la curva de brillo muestra un solo pico ancho y asimétrico, cuyo máximo se mantiene \approx 195 °C.

El blanqueo térmico de muestras irradiadas a 200 Gy con gamas de ^{60}Co confirma una distribución continua de trampas.

La reproducibilidad fue evaluada en dosis de 10 Gy obteniendo una desviación estándar de 3.5% y 5.5% a 200 Gy, los resultados reflejan cierta estabilidad de la curva de brillo en ciclos consecutivos de irradiación-lectura.

La Espinela *B*, muestra un máximo centrado en 247 °C sin mostrar desplazamientos en un intervalo de 4 a 1000 Gy, lo que sugiere una cinética de primer orden para el fenómeno de TL observado con cambios en la forma de la curva de brillo, que tiende a ser mas estructurada.

El blanqueo térmico de la curva de brillo de la espinela *B* reveló un pico de brillo estable en 265 °C.

La reproducibilidad, después de diez ciclos de irradiación-lectura presentó 4.03% de desviación estándar a 10 Gy y 2.9 % a 200 Gy. El decaimiento de la señal TL de la espinela *B* es importante, sin embargo en general la espinela *B* mostró características TL prometedoras para su uso en dosimetría de la radiación

Las espinelas $Mg_{1.5}Ti_{0.5}O_4$ y Mg_2TiO_4 muestran atractivas propiedades TL lo que nos indica que podrían ser utilizadas en dosimetría de radiaciones gamma por debajo de 350 Gy en el caso de la espinela *A* y hasta los 500 Gy para la espinela *B*.

RECOMENDACIONES

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se recomienda continuar con el estudio sistemático de la espinela *B*, con el fin de caracterizar su curva de brillo y estabilizar su comportamiento termoluminiscente y dosimétrico frente a la radiación gamma.

Se sugiere estudiar la respuesta TL a otras fuentes de radiación como es el UV, en donde dadas las características de la estructura del cristal en Mg_2TiO_4 , se podría encontrar respuesta interesante.

En cuanto a la espinela *A*, resulta necesario encontrar un protocolo de calentamiento adecuado para conseguir estabilizar la señal TL y que el desvanecimiento observado se reduzca a valores aceptables para poder considerarla para aplicaciones dosimétricas.

Para trabajos futuros, se recomienda continuar con la caracterización de la curva de brillo de cada una de las espinelas, llevando a cabo cálculos de la energía de activación, factor de frecuencia, etc.; así como, examinar los cambios producidos en la curva por diferente razón de calentamiento o distinta razón de dosis.

BIBLIOGRAFÍA

- Alcaraz Baños, M. (2003). Dosimetría Termoluminiscente. In EDITUM (Ed.), *Bases Físicas y Biológicas del Radiodiagnóstico Médico* (2da ed., pp. 54). España: Universidad de Murcia.
- Adams, D. M., y Raynos, J. B. (1966). *Química Inorgánica Práctica Avanzada* .(pp. 180)
- Andres, D., Barrio, J., y Antón, J. (2008). *Física y Química* (EDITEX Ed. Vol. 4., pp 168). Pozuelo de Alarcón, Madrid Editex.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., y Armstrong, F. (2008). *Química Inorgánica: Shriver & Atkins* (E. S. Zabay, Trans. 4ta ed., pp 580-595). México, D.F.: Mc Graw Hill.
- Atkins, P. W., y Jones, L. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento* (M. Panamericana Ed. 3ra ed.pp. 56, 172). Buenos Aires, Argentina.
- Belous, A., Ovchar, O., Durilin, D., Krzmann, M. M., Valant, M., y Suvorov, D. (2006). High-Q Microwave dielectric materials based on the spinel Mg_2TiO_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11), 3441-3445. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01271.x
- Boetter-Jensen, L., McKeever, S. W. S., y Wintle, A. G. (2003). Optically stimulated luminescence dosimetry (1ra ed., pp. 374). Estados Unidos de América: Elsevier Science B.V.
- Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, J., Bruce E., y Burdge, J. R. (2004). *QUÍMICA La Ciencia Central* (9na ed., pp 395).
- Butler, I. S., & Harrod, J. F. (1998). *Química Inorgánica: Principios y Aplicaciones* (A. W. Longman Ed., 535).
- Callister, W. D. (1995). *Introducción a la Ciencia y la Ingeniería de los Materiales* (Reverte Ed. 3ra ed., pp 258). Barcelona, España: Reimpresión 2007.
- CENAPRED. (2014). Protección radiológica para instructores del PERE. In C. N. d. P. d. Desastres (Ed.), *Sistema Nacional de Protección Civil* (2 ed., pp. 3,17). México, D.F.: CENAPRED.
- Chang, R., y Colleague, W. (2010). *Química* (M.-H. I. E. S. A. d. C.V Ed. 10ma ed., pp 150). México.
- Chen, R., y McKeever, S. W. S. (1997). *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (pp. 17). Estados Unidos de América: World Scientific.
- Cruz Zaragoza, E. *Diversos Usos de la Fuente de Rayos Gamma en la UNAM*. Educación Química 8 (1), (1997) 8-11.

- Finestres, F. (2004). *Protección en Radiología Odontológica*. (U. D. BARCELONA Ed., pp 43-46.). Barcelona.
- Furetta, C., y Weng, P.-S. (1998). *Operational Thermoluminescence Dosimetry* (pp 1-23.). Estados Unidos de América: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Hernández, T. C. (2014). *Propiedades Termoluminiscentes de Compuestos tipo Espinela Presentes en el Sistema Ternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ a 1350 °C en aire*. Universidad de Sonora, (pp.26, 42)
- Housecroft, C. E., y Sharpe, A. G. (2005). *Inorganic Chemistry* (P. E. Limited Ed. 2da ed., pp. 316).
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., y Keiter, R. L. (1997). *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad* (4ta ed., pp.277). México, D.F.: Oxford University Press.
- Kortov, V. (2007). Materials for Thermoluminescent Dosimetry: Current Status and Future Trends. *ELSEVIER*, (pp.576-581).
- Kotz, J. C., Weaver, G. C., y Treichel, P. (2005). *Química y Reactividad Química* (6ta ed., pp 1252.): Thomson.
- Libby, E. (1961). *Periodicidad Y la Química de los elementos representativos* (U. d. C. Rica., 20-24 .). Costa Rica.
- Moro Vallina, M. (2005). Fundamentos de Ingeniería Nuclear. Retrieved Diciembre 10, 2013, from <http://issuu.com/zergath/docs/name7e6284>
- Muñoz, I. C., Brown, F., Durán-Muñoz, H., Cruz-Zaragoza, E., Durán-Torres, B., y Alvarez-Montaño, V. E. (2014). Thermoluminescence response and glow curve structure of Sc_2TiO_5 β -irradiated. *Applied Radiation and Isotopes*, 90(0), 58-61.
- Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva* (A. Mexicana Ed. 2da ed., pp 4737).
- Rodá, I. (1992). *Ciencias, Metodologías y Técnicas Aplicadas a la Arqueología* (A. Alvarez Pérez, Trans. Illustrated., pp. 191.).
- Smart, L. E., y Moore, E. A. (2005). *Solid State Chemistry: An Introduction* (T. a. Francis Ed. 3ra ed., 51-54.). Estados Unidos de América: CRC Press Taylor & Francis Group LLC.
- Stabin, M. G. (2007). *Radiation Protection and Dosimetry: An Introduction to Health Physics* (S. Sciencie Ed., pp. 159.). New York, USA: Springer Sciencie + Business Media, LLC.
- Valenzuela Calahorro, C. (1995). *Química General. Introducción a la Química Teórica* (pp. 283.). España: Universidad de Salamanca

- CENAPRED. (2014). Protección Radiológica para Instructores del PERE. In C. N. d. P. d. Desastres (Ed.), *Sistema Nacional de Protección Civil* (2 ed., pp. 3,17). México, D.F.: CENAPRED.
- Jenkins, E. N., y Aguilar Civera, J. M. (1982). *Radiactividad* (E. Alhambra Ed., pp. 10,209). España.
- Olubović, A., y Radović, M. (2011). The Growth of Mg_2TiO_4 Single Crystals Using a four-mirror furnace. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (11).
- KUMAR, S., KUMAR, R., KOO, B. H., CHOI, H., KIM, D. U., & LEE, C. G. (2009). Structural and Electrical Properties of Mg_2TiO_4 . 117, 1365.