

# SÍNTESIS DE FLUORURO DE LITIO ACTIVADO CON PLATA

Avalos Razo Oscar André (1), Dr. Vallejo Hernández Miguel Ángel (2)

1 [Bachillerato General, ENMS Irapuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [oribobu@gmail.com]

2 [| Universidad de Guanajuato, Campus León, División de Ciencias e Ingenierías, Loma del Bosque 103, Colonia Lomas del Campestre, 37150 León, Gto., México] | Dirección de correo electrónico: [miguel.vallejo@ugto.mx]

## Resumen

Se reporta la síntesis de cristales de Fluoruro de Litio (LiF) puro y activado con Plata (Ag) en distintas concentraciones a través del método de precipitación. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de Rayos X (XRD), Absorción UV-VIS-NIR y Termoluminiscencia (TL). La estructura y morfología de los cristales obtenidos fueron determinadas al utilizar el microscopio electrónico de barrido (SEM).

## Abstract

The precipitation method was used to synthesize pure and Ag-doped LiF crystals with different proportions of Ag concentration is reported. The synthesized samples were characterized by the methods of XRD, UV-Vis Absorbance and Termoluminescence. The structure and morphology of the obtained crystals were determinate by using a scanning electron microscopy (SEM).

## Palabras Clave

Termoluminiscencia, Difracción de Rayos X, SEM, UV-VIS-NIR , Metales pesados

## INTRODUCCIÓN

### Termoluminiscencia (TL)

En el año de 1663, Robert Boyle fue el primero en reportar el fenómeno de termoluminiscencia (TL) en un pedazo de diamante natural, y en 1953, Daniels desarrolló las bases físicas del fenómeno TL [1,2]. La termoluminiscencia es una propiedad de algunos materiales de convertir energía de radiación a una emisión de diferente longitud de onda, generalmente en el espectro visible. En la termoluminiscencia los electrones en un sólido se excitan a bajas temperaturas por absorción de radiación, y los electrones quedan atrapados en las regiones de brechas prohibidas. Al calentar la muestra los electrones reciben suficiente energía para escapar de estas trampas, y en ocasiones emiten luz visible, la cual puede ser cuantificada [1,3]. Debido a esta propiedad, un material termoluminiscente puede ser utilizado como medidor de radiación (dosímetro).

### Número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ )

Cada material TL tiene un número atómico efectivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) dependiendo de la estructura atómica del mismo. En el caso específico de un TLD utilizado en humanos se recomienda que el  $Z_{\text{eff}}$  sea cercano a 7.4 ( $Z_{\text{eff}}$  del tejido equivalente o tejido biológico). El Fluoruro de Litio (LiF), es un material termoluminiscente y tiene un  $Z_{\text{eff}}$  de 8.14 (cercano al del tejido equivalente) lo que lo hace adecuado para su uso en dosimetría en humanos [4].

### Planos cristalinos

El fluoruro de litio es un cristal debido a que sus átomos están organizados en un arreglo ordenado tridimensional. La celda unitaria de un cristal es la unidad más pequeña a partir de la cual se puede construir un cristal apilando las unidades a lo largo de las tres dimensiones. Los cristales tienen tres posibles celdas unitarias: la simple, en la cual los puntos de la red sólo están en las esquinas; la centrada en la cara, hay un punto de red en el centro de la celda cúbica, además de los puntos de red que están en las esquinas; y la celda unitaria centrada en las caras donde hay puntos de red en el centro de cada cara, además de los que están en las esquinas [5].

### Activación por metales pesados

Un metal pesado se define como aquel metal cuya densidad sea mayor que  $5 \text{ g/cm}^3$  o con un número atómico mayor a 20. Los metales pesados más importantes son Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Estaño (Sn) y Zinc (Zn). [6].

El término activación con metales pesados hace referencia a contaminar la muestra con un material de distinta especie, en este caso un metal pesado, lo cual propicia o genera la emisión de radiación, principalmente visible, después de una excitación previa [7]. Al activar un cristal, éste pasa de tener una celda unitaria simple a una celda centrada en la cara.

El fluoruro de litio suele ser activado con elementos pertenecientes a las tierras raras, tal como el Eu (Europio), el Tb (Telurio) y el Dy (Disprobio), aunque también es activado con metales de transición como el Cu (Cobre) y Ag (Plata) [8].

### Métodos de caracterización

Existen diversas técnicas para caracterizar materiales como la descrita anteriormente (Termoluminiscencia).

#### *Difracción de rayos X (XRD)*

Puesto que un cristal consiste en un patrón de planos repetidos del mismo tipo de átomos los cuales actúan como superficies que reflejan rayos X generando un patrón de difracción que se proyecta sobre una placa fotográfica como una serie de puntos. Al analizar el patrón de difracción se pueden determinar las posiciones de los átomos en la celda unitaria del cristal [5].

#### *Absorción UV-Vis*

Al irradiar la materia con una longitud de onda, específicamente las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, los electrones en estado basal pasan a un estado excitado (de mayor energía), liberando radiación electromagnética. La radiación absorbida por las moléculas puede ser cuantificada y determinada debido a que es específica de cada sustancia [9].

### *Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy)*

Se utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos [10].

En este trabajo se utilizó el método de precipitación [11] para la síntesis de Fluoruro de Litio puro y activado con Plata (Ag) en distintas concentraciones. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por los métodos de difracción de Rayos X (XRD) y absorción UV-VIS. La estructura y morfología de los cristales obtenidos fueron determinados al utilizar el microscopio electrónico de barrido (SEM).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis

Los cristales de Fluoruro de Litio fueron sintetizados por el método de precipitación a temperatura ambiente. Para la síntesis de LiF se utilizaron como reactivos cloruro de litio (LiCl) y fluoruro de amonio de los cuales se obtuvieron los cálculos estequiométricos.



Cada reactivo fue disuelto en 50 ml de agua tridestilada para un volumen total de 100 ml, utilizando para el fluoruro de amonio un vaso de precipitado de plástico debido a que el amonio corroe el vidrio. Ambas soluciones fueron colocadas en una revolvedora magnética a razón de 350 rev/min por media hora. Posteriormente, la solución de LiCl fue añadida a la de NH<sub>4</sub>F por medio de goteo lento, utilizando una bureta de vidrio mientras que la disolución seguía sobre la revolvedora magnética a la misma velocidad con el propósito de que los cristales consiguieran un tamaño uniforme.

Para las muestras activadas con Plata, el Nitrato de Plata (AgNO<sub>3</sub>) fue utilizado como contaminante en concentraciones de 0.02, 0.06 y 0.1 mol%. Para añadir la plata, una solución de de AgNO<sub>3</sub> fue añadida al solución de NH<sub>4</sub>F por goteo lento antes de añadir la solución de LiCl.

Todas las muestras fueron lavadas con agua tridestilada veinticinco veces, para eliminar

remanentes presentes y asegurar que las muestras fueran puras. Después del lavado, las muestras se colocaron un horno de convección, modelo ED23 (Binder Inc., NY, USA) a 70°C durante 4 horas.

### Caracterización

#### *Difracción de rayos X (XRD)*

Se utilizó un difractómetro Bruker D2 Phaser (Coventry, Reino Unido) el cual tiene un rango de 2θ desde 3° hasta 140°, utilizando un voltaje de 30kV y una corriente de 10mA. Las muestras se colocaron sobre una pastilla de Silicio (Si) cuidado que los cristales estuvieran sobre la línea del detector. Se analizó cada muestra durante 20 min. Con un rango de 30° a 70°, y un incremento de 0.020° cada 0.5 segundos. Por cada muestra, el difractómetro tomaba 24 minutos.

Para analizar los datos recabados por el difractómetro se utilizó en software Difracc-Commander. Además se hizo uso del software complementario Difracc-EVA para comparar los datos obtenidos con los de una base de datos previa.

#### *Absorción UV-VIS*

El espectro de absorción UV-Vis fue obtenido al utilizar un espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technology, Santa Clara, CA, USA) a temperatura ambiente. El rango del espectro analizado fue entre los 200 nm y los 800 nm. Las muestras fueron colocadas en contenedores especiales, los cuales comprimían los cristales formando una película delgada.

#### *Microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy)*

Para este análisis se utilizó el microscopio electrónico de barrido Zeiss, EVO HD15 LS (Alemania). La morfología de los cristales se observó utilizando un flujo secundario de electrones. La distribución de tamaño de la partícula fue obtenida por el análisis de imagen usando el software ImageJ.

#### *Termoluminiscencia (TL)*

Para medir la Termoluminiscencia de los cristales sintetizados, primero se hicieron pastillas del polvo de Fluoruro de Litio. Sólo se realizaron pastillas de

la muestra pura y de la muestra activada con plata al 0.1%.

Las pastillas fueran cortadas con extremo cuidado para conseguir un tamaño adecuado y uniforme en cada muestra. Se obtuvieron dos dosímetros de la muestra pura de LiF y otros dos de la muestra activada con plata al 0.1%. Posteriormente los dosímetros fueron colocados en un recipiente cerámico para ser borrados en una mufla MA12D, Terlab (México) a 400°C durante una hora. Los dosímetros fueron colocados en otra mufla a 100°C durante una hora con el propósito de que los cristales se estabilizaran. Se utilizó una máquina de rayos X Elity 70E RX-70KUP (C.I. Dental XRay S.A.S., USA para irradiar los dosímetros. Los dosímetros fueron leídos usando medidor de termoluminiscencia Harshaw 3500, Thermo Scientific (Reino Unido)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de Rayos X (XRD)

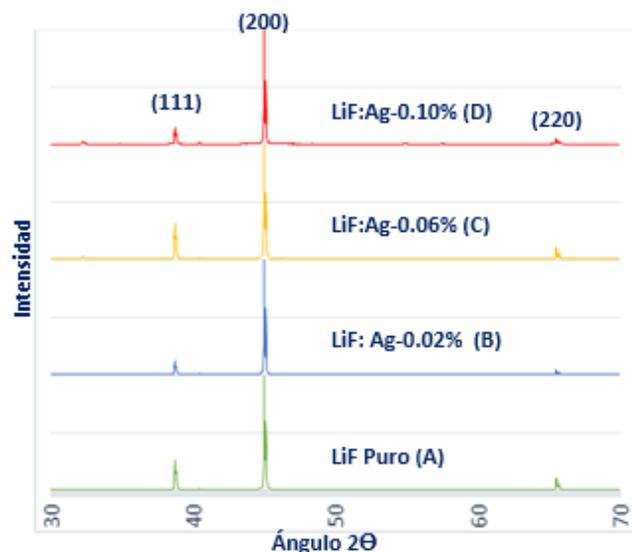


IMAGEN 1: Patrón de difracción de rayos X de los cristales de LiF sintetizados.

La imagen 1 nos muestra el patrón de difracción de rayos X. todas las curvas muestran picos definidos en los ángulos  $2\theta=38^\circ, 45^\circ$  y  $66^\circ$ , lo cual confirma que los cristales obtenidos tienen una fase cúbica simple, además de afirmar que la

síntesis de fluoruro de litio fue correcta. La curva D proyecta un pico en  $2\theta=33^\circ$  debido a la formación de AgCl (Cloruro de Plata) que puede ser removido lavando la muestra con agua tridestilada. La formación de AgCl sugiere que durante el proceso de síntesis las muestras o los instrumentos no fueron lavados correctamente.

*Microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy)*

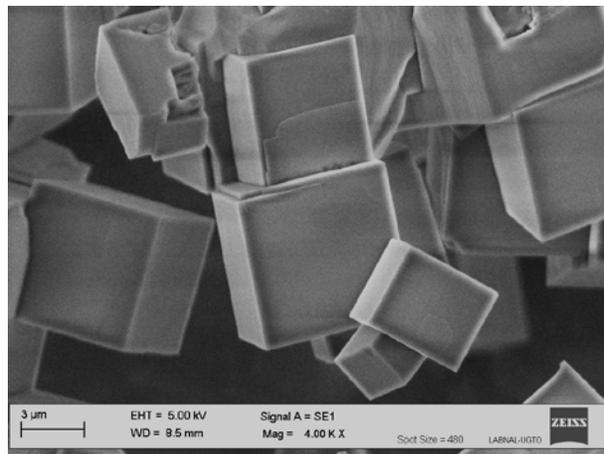


IMAGEN 2: Imagen obtenida del SEM de la muestra de LiF puro.

Los resultados obtenidos de la difracción de rayos X apuntaban una fase cúbica simple lo cual se puede observar gráficamente en la imagen 2.

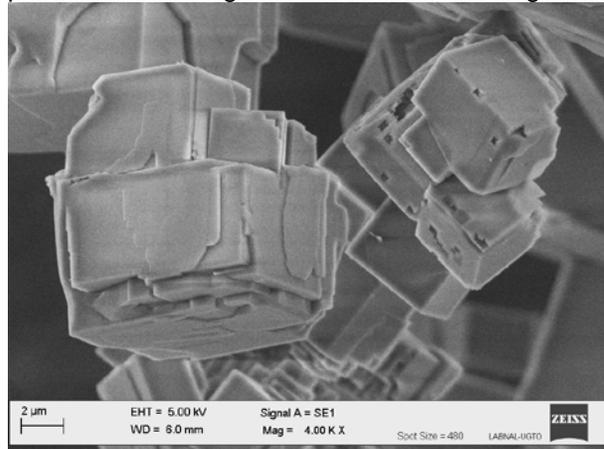


IMAGEN 3: Imagen obtenida del SEM de la muestra de LiF activado con plata al 0.1%.

Al comparar la imagen 3 con la imagen 2 se puede observar que los cristales de LiF activados con plata al 0.1% presentan más deformidades que los cristales de LiF puro. También se puede observar

un aumento en el tamaño de los cristales activados, debido a la contaminación con la plata.

#### Absorción UV-VIS

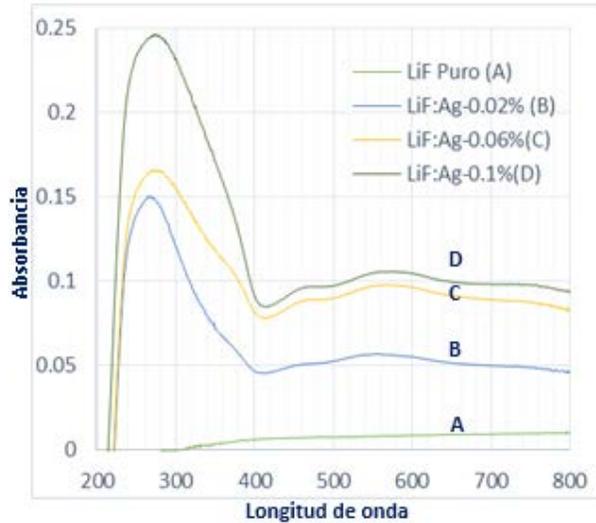


IMAGEN 4: Patrón de absorbancia obtenido de los cristales de LiF.

En la imagen 4 se puede observar el patrón de absorbancia obtenido de las muestras. Al comparar las curvas de LiF activado con plata (curvas B-D) con la curva de LiF puro (curva A) se puede observar una clara dependencia de que a mayor concentración de plata en los cristales de LiF existe una mayor absorbancia de radiación.

#### Termoluminiscencia (TL)

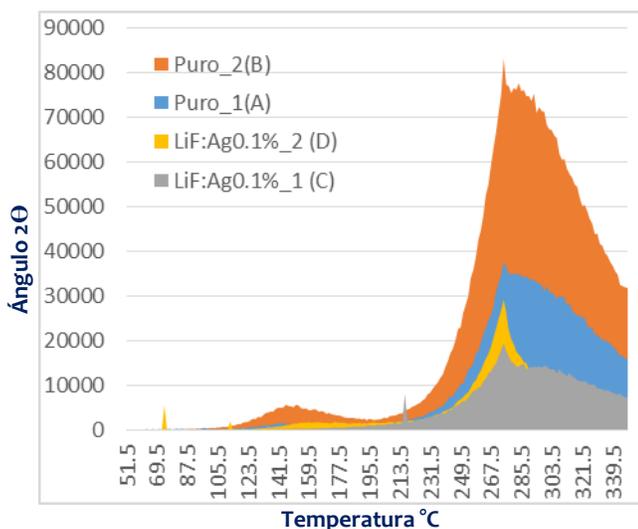


IMAGEN 5: Curvas de intensidad de TL de la muestra de LiF pura y activada con plata al 0-1%.

Se obtuvo el patrón de TL de los dosímetros irradiados, los cuales se pueden observar en la imagen 5.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo una gran dependencia de la concentración de plata como activador a la absorbancia de UV-Vis lo cual sugiere una gran importancia en la concentración del activador, en este caso plata, podría generar una mayor respuesta a la radiación X de los dosímetros.

## REFERENCIAS

- [1] Papp, M. C.; Ortiz, A. & Álvarez, G.(2012). *Construcción de un fantoma antropomórfico para mediciones de dosis en manos en procedimientos de braquiterapia*. Tesis de maestría, p. 20-27.
- [2] González, M. P.; (1995). Optimización de la preparación y estudio de las propiedades termoluminiscentes del LiF: Mg, Cu, P para dosimetría de la radiación ionizante. Tesis de maestría en ciencias nucleares.
- [3] Miranda, S.F (2006). *Verificación del sistema de planeamiento en tratamiento de cáncer con TLD-100*. Tesis de Licenciatura. Iztapalapa, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa
- [4] Najlala D. Alharbi, Numan Salah, Sami S. Habib and Esam Alarfaj. (2012). *Synthesis and characterization of nano and microcrystalline cubes of pure and Ag-doped LiF*. Journal of Physics D: Applied Physics, 46(2013) 035305.
- [5] Atkins P. (2008) *Química Física* (8ª ed. en español; E. Timmermann, Trad.). Buenos Aires: Médica Panamericana.
- [6] Barceló J. & Poschenrieder Ch. (1990): Plant water relations as affected by heavy metal stress: A review, *Journal of Plant Nutrition*, 13:1, 1-37
- [7] Lee, J. I., Kim, J. L., Pradhan, A. S., Kim, B. H., Chung, K. S., & Choe, H. S. (2008). Role of dopants in LiF TLD materials. *Radiation Measurements*, 43(2), 303-308.
- [8] Vallejo, M. A., Sosa, M. A., Rivera, E., Azorín, J. C., Bernal, J., Navarro, R., ... & Díaz-Torres, L. A. (2016). Effect of Crystal Size and Ag Concentration on the Thermoluminescent Response of Pure and Ag-Doped LiF Cubes. *Nano*, 11(04), 1650041.
- [9] Filip M. Sanda, Macocian E. Victor, Toderas A. Monica, & Caraban Alina. (2012). *Base theory for UV-Vis spectrophotometric measurements*, HURO 1001/121/2.2.2.
- [10] Pineda A. Nayely. (2016). Microscopía Electrónica de Barrido. 17/06/16, de Centro De Investigación De Materiales Avanzados. Sitio web: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- [11] Juan Azorín. (2013). *Preparation methods of thermoluminescent material for dosimetric applications: An overview*. *Applied Radiation and Isotopes*, 83(2014), 187-191