

# Respuesta termoluminiscente de la hidroxiapatita expuesta a la radiación gamma: la temperatura de tratamiento térmico como parámetro de estudio

## Thermoluminescence response induced by gamma radiation in hydroxyapatite: the thermal treatment temperature as parameter of study

L.S. Villaseñor Cerón <sup>a</sup>, Mariam M Plata  <sup>a</sup>, P.R. González-Martínez  <sup>b</sup>, V. Rodríguez Lugo  <sup>a</sup>, L. Escobar-Alarcón  <sup>b</sup>, D. Mendoza Anaya  <sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, México.

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca s/n La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México C.P. 52750, México.

### Resumen

En este trabajo se presenta un estudio sobre el efecto del tratamiento térmico en el comportamiento de la termoluminiscencia (TL) en la hidroxiapatita (Hap) sintetizada por el método hidrotermal asistido por microondas. Muestras de Hap fueron tratadas a 500, 700, 900 y 1100 °C y posteriormente expuestas a diferentes dosis de radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , en seguida se tomaron las lecturas de su respuesta termoluminiscente. Los resultados indican que la Hap tratada a 1100 °C presenta una señal termoluminiscente intensa, con un pico máximo centrado en 275 °C, otro de mediana intensidad en 182 °C y un último de intensidad débil centrado en 142 °C. Las Hap tratadas a 500, 700 y 900 °C presentan una baja respuesta termoluminiscente comparada con la tratada a 1100 °C. Un estudio con microscopía electrónica de barrido indica un cambio en la morfología de las muestras debido al tratamiento térmico, en el cual el tamaño de partícula se incrementa de 70 nm para la muestra tratada a 500 °C hasta micrómetros para la muestra tratada a 1100 °C. La caracterización por difracción de rayos X mostró el cambio en la estructura cristalina de la Hap, generándose una segunda fase conocida como whitlockita. Consideramos que estos resultados son importantes debido a que se sintetizó un sistema para detectar y cuantificar la radiación ionizante, además de que la Hap y la whitlockita son considerados biomateriales en el área médica.

**Palabras Clave:** Hidroxiapatita, Whitlockita, Sinterizado, Radiación ionizante, Termoluminiscencia.

### Abstract

This work presents a study of the thermal treatment effect on the thermoluminescence (TL) behavior of the hydroxyapatite (Hap) synthetized by the microwave assisted hydrothermal method. Hap samples were treated at 500, 700, 900 and 1100 °C and then, were exposed to different doses of  $^{60}\text{Co}$  gamma radiation to obtain their TL response. Results showed an intense TL signal for the Hap sample treated at 1100 °C with a peak centered at 275 °C and two other peaks of lower intensity at 142 and 182 °C. On the other side, samples treated at lower temperature showed a weak TL signal. A study performed with scanning electron microscopy indicated a microstructural modification of the Hap samples due to the thermal treatment, in which the average particle size increases from 70 nm for Hap sample treated at 500 °C to micrometers for the sample treated at 1100 °C. X-ray diffraction showed changes in the crystalline structure of the Hap because it was generated a second crystalline phase known as whitlockite. These results are important because it was synthetized a system to detect and quantify ionizing radiation, taking account Hap and whitlockite are considered as biomaterial in the medical area.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Whitlockite, Sintering, Ionizing radiation, Thermoluminescence.

## 1. Introducción

\*Autor para la correspondencia: demetrio.mendoza@inin.gob.mx

Correo electrónico: leslysabina@gmail.com (Lesly Sabina Villaseñor Cerón), mariamplataf@gmail.com (Mariam Magdalena Plata Fosados), pedro.gonzalez@inin.gob.mx (Pedro R. González Martínez), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez Lugo), luis.escobar@inin.gob.mx (Luis Escobar Alarcón), demetrio.mendoza@inin.gob.mx (Demetrio Mendoza Anaya).

**Historial del manuscrito:** recibido el 08/09/2025, última versión-revisada recibida el 31/10/2025, aceptado el 08/09/2025, publicado el 12/12/2025. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial4.15962>



La termoluminiscencia (TL), es un fenómeno óptico que presentan varios materiales semiconductores, que consiste en la emisión de luz durante un calentamiento controlado por debajo de la incandescencia del material que previamente ha sido expuesto a radiación ionizante: radiación gamma, rayos X o radiación UV (Azorin, 2004). Cuando la intensidad de la luz emitida es proporcional a la cantidad de energía depositada por la radiación ionizante, estos materiales semiconductores pueden ser utilizados para detectar y cuantificar la dosis de radiación en los casos en que ésta es usada de manera controlada con fines específicos, por ejemplo, en el área médica, en la esterilización de material farmacéutico, en conservación de alimentos, etc. (López *et al.*, 2021). Actualmente se sabe que la intensidad de la respuesta termoluminiscente en un semiconductor depende de las características de éste (composición química, presencia de dopantes, cristalinidad y tamaño de partícula, principalmente), así como del tipo y cantidad de la radiación ionizante. Normalmente la intensidad termoluminiscente es graficada en función de la temperatura de calentamiento y la curva puede consistir de uno o varios picos o máximos, dependiendo del tipo de defectos en la red cristalina del material.

El desarrollo de nuevos materiales incluye también la síntesis y caracterización de materiales semiconductores con propiedades termoluminiscentes que puedan ser utilizados para detectar y cuantificar radiación con mejor precisión respecto de los materiales ya existentes o ser una opción adicional a éstos. Actualmente es posible encontrar de manera comercial (de importación) dosímetros TLD-100, TLD-600 y TL-700 cuya diferencia entre ellos es el tipo de impurezas o dopante que contiene el LiF, el TLD-900 (CaSO<sub>4</sub>:Dy), boratos con litio y calcio, etc., y que son seleccionados dependiendo del rango de dosis de radiación a detectar [Jumpeno, *et al.*, 2024]. Asimismo, se han propuesto otras variedades de boratos, sulfatos, etc. con prometedoras aplicaciones [Duragkar, *et al.*, 2019]. En este sentido, uno de los materiales con propiedades termoluminiscentes interesantes que se ha sugerido para detectar y cuantificar la radiación es la hidroxiapatita sintética (Mendoza *et al.*, 2018; Villaseñor *et al.*, 2019; López *et al.*, 2020). Una de las principales ventajas de este semiconductor es que es un biomaterial con prometedoras aplicaciones en el área médica debido a su biocompatibilidad con el ser humano. Adicionalmente, la hidroxiapatita se puede sintetizar utilizando diferentes rutas, variados precursores, con incorporación de dopantes e incluso modificar sus propiedades a través de tratamientos térmicos después de la síntesis, lo que en cada caso tendrá como resultados una hidroxiapatita con características particulares que podrán modular la respuesta termoluminiscente ante un campo de radiación. Respecto del tratamiento térmico, generalmente es un proceso al que se somete el material después de la síntesis con el objetivo de eliminar posibles subproductos de reacción y residuos de los precursores utilizados, para estabilizar alguna fase en particular o incluso promover la presencia de otra fase cristalina del mismo material. Sin embargo, este proceso también influye en otras características del producto final, por ejemplo tamaño y forma de las partículas y grado de porosidad. Tomando en cuenta que el tamaño de partícula y el grado de cristalinidad de un semiconductor, son factores que influyen drásticamente en el comportamiento termoluminiscente de un material, este trabajo tuvo como objetivo analizar la respuesta

termoluminiscente de la hidroxiapatita tratada térmicamente a diferentes temperaturas y expuesta a la radiación gamma de una fuente de <sup>60</sup>Co; esta fuente generalmente es utilizada en procesos de esterilización de material farmacéutico y quirúrgico y conservación de alimentos. Este trabajo se complementa con el estudio por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, relacionando estos resultados con la respuesta TL para cada temperatura.

## 2. Procedimiento experimental

La síntesis de la hidroxiapatita se realizó por el método hidrotermal asistido por microondas, tomando como referencia el procedimiento reportado por Villaseñor *et al.*, (2019). Se inició con la disolución de Ca(OH)<sub>2</sub> (Meyer) en 40 mL de agua destilada y agitación constante por 5 minutos; a continuación, se añadió el (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Meyer) a la solución y posteriormente el hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) (Meyer) se agregó gota a gota a la solución, con la finalidad de aumentar el pH hasta 9. A continuación la solución se transfirió a un reactor de teflón para ser introducidas a un horno de microondas. Las condiciones de síntesis programadas fueron: una potencia de 800W por 10 min hasta alcanzar una temperatura de 200 °C durante 30 min. El producto obtenido fue lavado 3 veces consecutivamente con agua destilada y posteriormente fue secada a 80°C por 12 h. Finalmente, el material fue molido hasta obtener un polvo fino y separado en diferentes fracciones. Cada fracción recibió un tratamiento térmico diferente: 500, 700, 900 y 1100 °C, por 3 h; a excepción del tratamiento a 1100 °C, existen estudios sobre Hap tratada a las otras temperaturas, por lo que se decidió estos tratamientos térmicos y tener un mayor margen de discusión.

El estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en un equipo marca Jeol, modelo JSM5900LV, que tiene acoplada una sonda para análisis químico elemental por espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) marca Oxford, modelo 7274. El MEB se operó en el modo de alto vacío obteniéndose imágenes con la señal de electrones secundarios. Previamente, las muestras fueron montadas en portamuestras de aluminio y recubiertas con Au por sputtering para eliminar la acumulación de carga electrostática superficial en las muestras durante el análisis. El estudio cristalográfico se realizó en un difractómetro de rayos X (DRX), Bruker D8 Discover operando a 40 kV y 40 mA, en un intervalo 2θ de 10° a 80°, con tamaño de paso de 0.03° y tiempo de adquisición de 0.75 s.

Para el estudio de termoluminiscencia, las muestras fueron irradiadas con una fuente de <sup>60</sup>Co que emite radiación gamma de 1.33 MeV, utilizando un equipo Gamacell-220 con razón de dosis de 59.77 Gy/h; todas las muestras recibieron dosis entre 1 y 200 Gy. La señal termoluminiscente se adquirió en un equipo lector Harshaw 4000; este equipo puede realizar calentamientos con incrementos controlados de temperatura y tiene acoplado un tubo fotomultiplicador para detectar y cuantificar la luz emitida por el material previamente irradiado. En este trabajo se realizó un calentamiento desde 50 hasta 350 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/s. Para todas las muestras, la señal termoluminiscente se adquirió 24 h después de la irradiación; se seleccionó estas condiciones de lectura para poder hacer comparaciones (si es necesario) con

resultados previamente reportados en otros trabajos (Mendoza *et al.*, 2018; Villaseñor *et al.*, 2019; López *et al.*, 2020).

### 3. Resultados

En la Figura 1 se observa la morfología de la Hap tratada a diferentes temperaturas. A 500 °C se observan aglomerados de partículas con tamaño promedio de 70 nm (Fig.1a). A 700 °C se observan aglomerados de partículas similares a las anteriores, aunque el tamaño promedio se incrementó a 122 nm (Fig.1b). A 900 °C, la Hap comienza a experimentar un cambio más notorio en su morfología debido a que inicia el proceso de sinterizado, apreciándose como las partículas comienzan a fusionarse, alcanzando un tamaño promedio de 244 nm (Fig.1c). A 1100 °C se pueden ver partículas de diferente forma y tamaño que van desde fracciones hasta varias micras como resultado del sinterizado (Fig.1d). En la Tabla 1 se presenta el análisis elemental (% atómico) por EDS, indicando la presencia oxígeno (O), calcio (Ca) y fósforo (F) como elementos componentes de la Hap, como se espera.

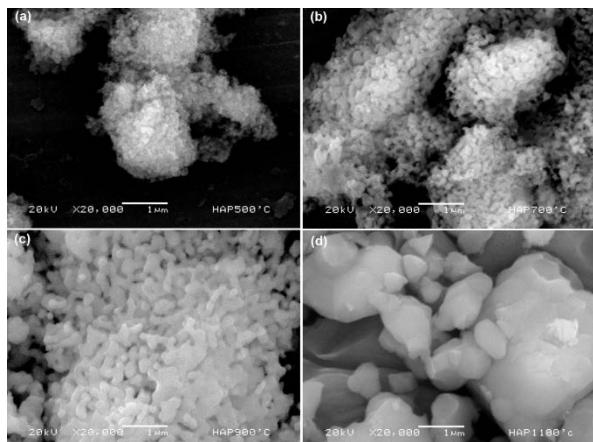


Figura 1: Micrografías de MEB de la Hap tratada a diferentes temperaturas. (a) 500, (b) 700, (c) 900 y (d) 1100 °C.

Tabla 1: Análisis elemental (%at) por EDS de la Hap térmicamente tratada a diferentes temperaturas.

Elemento	S/T	500°C	700°C	900°C	1100°C
O	67.45	66.95	67.88	66.10	68.00
P	13.22	12.67	12.68	13.57	12.13
Ca	19.33	20.38	19.44	20.33	19.87
Ca/P	1.46	1.61	1.53	1.50	1.64

La figura 2 muestra los difractogramas de rayos X para la Hap sin tratamiento térmico (S/T) y tratada térmicamente a 500, 700, 900 y 1100 °C. En esta figura se observa que la Hap S/T y la tratada a 500 °C solo presentan la fase hexagonal (H) de la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{0.74}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.08}$ ), de acuerdo con la tarjeta PDF No. 86-1199, según la ICDD (International Centre of Diffraction Data). Sin embargo, a partir de los 700 °C comienza a formarse una segunda fase cristalina en que la posición de los picos, coincide con la fase whitlockita (W) ( $\text{Ca}_{2.993}\text{H}_{0.014}(\text{PO}_4)_2$  - PDF No. 70-2065). En la figura 2 se han señalado las principales fases asociadas con la Hap (H) y whitlockita (W). A partir de los difractogramas se determinó el tamaño de cristalito en cada muestra: 51.6 nm para la Hap tratada a 500 °C, 66.8, 81.6 y 93.6 nm para las muestras tratadas a 700, 900 y 1100 °C, respectivamente. El tamaño de

cristalito de la whitlockita es de 44.8, 51.5 y 81.6 nm para las muestras tratadas a 700, 900 y 1100 °C, respectivamente.

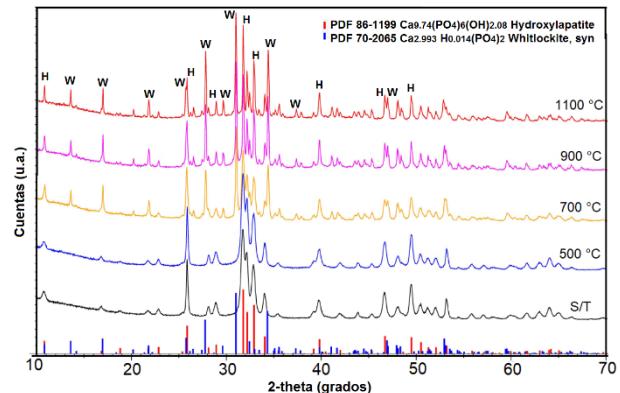


Figura 2: Difractogramas de rayos X de la hidroxiapatita S/T y tratada a diferentes temperaturas.

Para investigar la respuesta termoluminiscente inducida por la radiación gamma en la Hap tratada a diferentes temperaturas, éstas fueron sometidas a la radiación usando una fuente de  $^{60}\text{Co}$  a diferentes tiempos y por lo tanto a dosis de radiación previamente establecida, que fueron: 1, 10, 50, 100 y 200 Gy. En la Figura 3 se presentan las curvas termoluminiscentes para la Hap tratadas térmicamente a diferentes temperaturas en función de la dosis de radiación. En la Fig.3a se observa la respuesta de la Hap previamente tratada a 500 °C, indicando una débil respuesta para dosis de 1 y 10 Gy; sin embargo, para 50, 100 y 200 Gy se observa un incremento de la señal TL, formándose un pico con máximo de emisión a una temperatura de alrededor de 200 °C. Resultados similares ya han sido observados en la Hap pura, aunque sintetizadas por otras vías, por lo tanto, con diferente morfología (López *et al.*, 2020; Montes de Oca *et al.*, 2019); sin embargo, si se aprecia un comportamiento parecido al previamente reportado por Villaseñor *et al.* (2019). En el caso de la Hap tratada a 700 °C se observa una respuesta diferente, ya que solo para dosis de 100 y 200 Gy hay una apreciable respuesta termoluminiscente con dos máximos localizados alrededor de 185 y 285 °C (Fig.3b). La muestra tratada térmicamente a 900 °C también presenta una respuesta TL apenas apreciable para una dosis de 100 Gy, sin embargo, a 200 Gy es muy intensa su respuesta con un máximo de baja intensidad en 185 °C y un máximo intenso en 285 °C (Fig.3c); en este caso, se realizó el gráfico de la respuesta termoluminiscente en función de la dosis, apreciándose un crecimiento lineal, aunque el coeficiente de correlación,  $R^2$ , está alejado de la unidad (Fig.4a). La Hap tratada a 1100 °C presenta una respuesta muy intensa, respecto de la Hap tratada a temperaturas más bajas. Adicionalmente, la forma de la curva termoluminiscente es completamente diferente, ya que en este caso se observan tres máximos; el primero de mediana intensidad centrado en 142 °C, un segundo de menor intensidad centrado en 182 °C y un tercero de mayor intensidad centrado en 275 °C. También se observa que la intensidad de la respuesta termoluminiscente se incrementa proporcionalmente con la dosis de radiación, tal y como se puede corroborar en la Figura 4b, donde se presenta de manera gráfica la intensidad termoluminiscente en función de la dosis; en ésta, se aprecia un incremento con tendencia lineal en todo

el intervalo de irradiación, donde el coeficiente de correlación,  $R^2$ , es igual a 0.983.

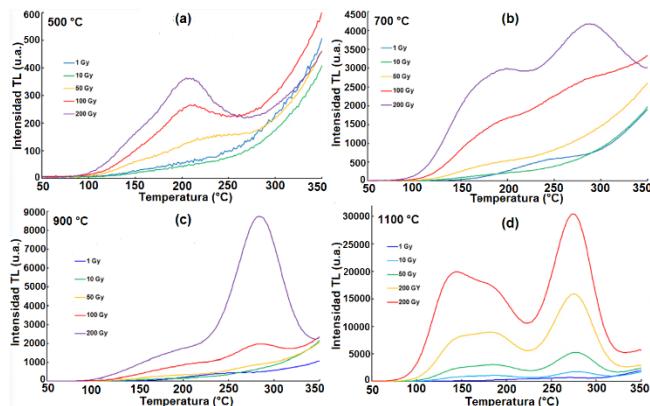


Figura 3: Respuesta termoluminiscente inducida por la radiación gamma en la Hap tratada térmicamente a diferentes temperaturas.

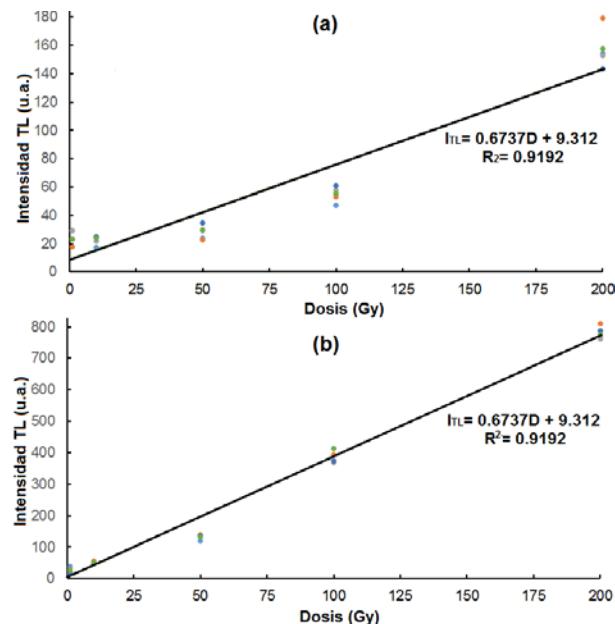


Figura 4: Respuesta termoluminiscente en función de la dosis de radiación gamma, en la Hap tratada a (a) 900 y (b) 1100 °C.

Los resultados sobre el comportamiento termoluminiscente de la Hap irradiada indican un incremento en la intensidad de la respuesta TL conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico; un comportamiento similar ya fue reportado previamente en la Hap obtenida a partir de escamas de pescado, aunque en ese trabajo dicho comportamiento fue atribuido al incremento del tamaño de partícula (Montes de Oca *et al.*, 2019). En este caso, además del tamaño de partícula, se debe considerar la formación de la fase whitlockita que comienza a aparecer a partir de 700 °C y que pudiera tener una contribución en la respuesta del material. Sin embargo, existen escasos reportes sobre el comportamiento termoluminiscente del Beta-fosfato tricálcico, ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) que es una fase sintética similar a la whitlockita, cuando se somete a la radiación gamma. Por ejemplo, Kavarian *et al.* (2024) presentan un estudio de la respuesta termoluminiscente del Beta-fosfato tricálcico en forma de polvo y pastillas, sin embargo, no es posible establecer una correlación con nuestros resultados. Malik *et al.* (2020) and Madhukumar *et al.* (2007) reportan la respuesta termoluminiscente del Beta-fosfato

tricálcico dopado con disprosio (Dy) o europio (Eu); en estos casos se observa un comportamiento parecido a lo presentado en este trabajo, lo que permite sugerir, que el cambio en la respuesta termoluminiscente observado en este trabajo está asociado a la fase whitlockita y al cambio del tamaño de partícula. Por lo que en un trabajo futuro se sintetizará whitlockita pura y se estudiará su respuesta termoluminiscente para delimitar la contribución de esta fase, respecto de la hidroxiapatita.

En la Figura 5 se presenta un breve análisis sobre la capacidad de la Hap tratada a 1100 °C para guardar la información adquirida durante la irradiación después de cierto tiempo. En este caso se irradiaron tres muestras con una dosis de 100 Gy y una fue leída un día (1d) después, la segunda a los 3 días (3d) y la tercera a los 6 días (6d); este estudio se reprodujo por segunda vez, observándose un comportamiento similar, como se observa en la misma figura. También se observó que solo el máximo localizado en 142 °C se desvanece rápidamente, en tanto que los máximos localizados en 182 y 275 °C son más estables, indicando que la Hap tratada a 1100 °C tiene buena estabilidad como material termoluminiscente, además de haber mostrado una respuesta lineal con la dosis, por lo que queda sustentado un estudio a futuro sobre este material.

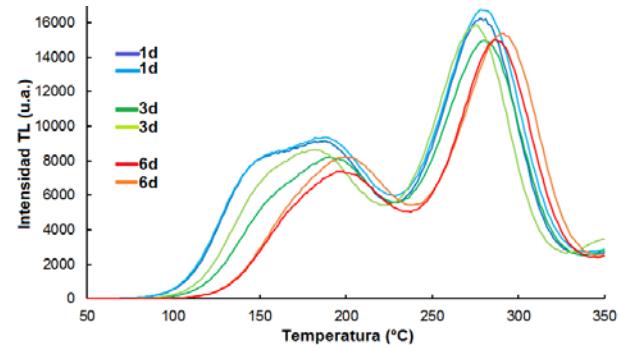


Figura 5: Estabilidad termoluminiscente de la Hap tratada a 1100 °C.

#### 4. Conclusiones

A través de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X se observaron los cambios de morfología y cristalinidad inducidos por el tratamiento térmico a 500, 700, 900 y 1100 °C de la Hap. Se observó y analizó el cambio en la respuesta termoluminiscente inducida por la radiación gamma para cada temperatura de tratamiento térmico, encontrándose que la Hap tratada a las diferentes temperaturas presenta una señal termoluminiscente cuya intensidad se incrementa con la dosis. Sin embargo, la Hap tratada a 1100 °C es la que se puede considerar como un mejor candidato como material para detectar y cuantificar radiación gamma, a través de su respuesta termoluminiscente, ya que es la que presentó una señal más intensa, su respuesta se ajustó mejor a la linealidad en función de la dosis y mostró estabilidad luminiscente a través del tiempo pos-irradiación.

#### 5. Referencias

Azorín Nieto, J. (2004). Thermoluminescence Dosimetry (TLD) and its Application in Medical Physics, *AIP Conf. Proc.* 724, 20-27. DOI:10.1063/1.1811814

Duragkar, A., Aarti Muley, N.R. Pawar, Vibha Chopra, N.S. Dhoble, O.P. Chimankar, S.J. Dhoble, (2019) Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry – A review, *Luminescence*.1–10. DOI: 10.1002/bio.3644

Jumpeno, E. B., R. Anggraeni, M. Muharani, S. N. Barokah, F. N. Adhisti, (2024) Dose Response of Hp(0.07) on TLD-700 and TLD-900 Based Ring Dosimeters to the Sr-90 Exposure, *Atom Indonesia* Vol. 50 3, 267 – 271, DOI: <https://doi.org/10.55981/aj.2024.1425>

Kavarian, H., A. Mosayebi, H. Daneshvar (2024) Study on Tablet conversion by pressure-less sintering method on the thermoluminescent dosimetric response of Beta Tricalcium Phosphate, *Radiation Physics and Engineering*; 5(2):1–10. <https://doi.org/10.22034/rpe.2023.415772.1161>

López Ortiz, S., V. Rodríguez Lugo, D. Salado-Leza, M. I. Reyes-Valderrama, L. E. Alcantara-Quintana, P. Gonzalez-Martinez, D. Mendoza Anaya, (2021),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -unpurified hydroxyapatite: a promising thermoluminescent sensor and biomimetic nanotherapeutic, *Applied Physics A*, 127:893. DOI:s00339-021-05010-w.

López Ortiz S., V. Rodríguez Lugo, L. S. Villaseñor Cerón, M. I. Reyes-Valderrama, D. Salado-Leza, D. Mendoza-Anaya, (2020), El Potencial de la Hidroxiapatita Dopada como Sensor Termoluminiscente de Radiación ionizante. *Publicación Semestral Pädi* Vol. 8 No. especial, 85-90. DOI:10.29057/icbi.v8iEspecial.6310.

Madhukumar, K., Varma, H. K., Komath, M., Elias, T. S., Padmanabhan, V., & Nair, C. M. K. (2007). Photoluminescence and thermoluminescence properties of tricalcium phosphate phosphors doped with dysprosium and europium. *Bulletin of Materials Science*, 30(5), 527-534.

Mendoza Anaya, D., E. Flores-Díaz, G. Mondragon-Galicia, M. E. Fernandez-Garcia, E. Salinas-Rodriguez, T. V. K. Karthik2, V. Rodriguez-Lugo, (2018), The role of Eu on the thermoluminescence induced by gamma radiation in nano hydroxyapatite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. DOI:s10854-018-9147-4.

Montes de Oca Valdés, P., C. E. Gutiérrez Wing, P. R. González Martínez, F. García Sántibáñez-Sánchez, G. Villa-Sánchez, D. Mendoza-Anaya, (2019), Las escamas de pescado como materia prima para el desarrollo de sensores de radiación. *Publicación Semestral Pädi* Vol. 7 No. Especial 2, 104–108. DOI: 10.29057/icbi.v7iEspecial-2.4888.

Villaseñor Cerón, L.S., V. Rodríguez Lugo, J.A. Arenas Alatorre, M.E. Fernandez-Garcia, M.I. Reyes-Valderrama, P. González-Martinez, D. Mendoza Anaya, (2019), Characterization of hap nanostructures doped with AgNp and the gamma radiation effects, *Results in Physics* 15 (2019) 102702. DOI:10.1016/j.rinp.2019.102702.