

El Potencial de la Hidroxiapatita Dopada como Sensor Termoluminiscente de Radiación ionizante

The Potential of the Hydroxyapatite as a Thermoluminescent Sensor of Ionizing Radiation

Susana López Ortiz ^a, Ventura Rodríguez Lugo ^a, Lesly Sabina Villaseñor Cerón ^a, M. Isabel Reyes-Valderrama ^a,
Daniela Salado-Leza ^b, Demetrio Mendoza-Anaya ^c

^a 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.

^b Cátedras CONACYT, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., México.

^c Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca S/N, La Marquesa, C.P. 52750 Ocoyoacac, Edo. De México, Mexico

Resumen

El uso pacífico de la radiación ionizante se ha extendido en todos los sectores de la sociedad, pero principalmente en el área médica, generando la necesidad de desarrollar sistemas que permitan medir de manera precisa la energía depositada por la radiación. La termoluminiscencia es una propiedad óptica que presentan ciertos materiales semiconductores después de ser expuestos a esta radiación. Uno de ellos es la hidroxiapatita sintética, cuyas propiedades son similares a la natural, constituyente principal del tejido óseo. En este trabajo, se presentan resultados de la síntesis, caracterización y respuesta termoluminiscente de hidroxiapatita pura y dopada, sintetizada por el método hidrotermal convencional y asistido por microondas, usando como dopantes Eu, Dy₂O₃ y nanopartículas de Ag. Los resultados obtenidos demuestran que es posible desarrollar un sistema con capacidad de detectar y medir la dosis de radiación recibida y que la respuesta termoluminiscente está en función del método, los precursores, las condiciones de síntesis, y la concentración del dopante.

Palabras Claves:

Hidroxiapatita, Termoluminiscencia, Tierras raras, Nanopartículas, radiación ionizante

Abstract

The peaceful use of ionizing radiation has spread in all sectors of society, but mainly in the medical area, generating the need to develop systems that accurately measure the energy deposited by radiation. Thermoluminescence is an optical property that certain semiconductor materials exhibit after being exposed to this radiation. One of them is synthetic hydroxyapatite, whose properties are similar to natural, the main constituent of bone tissue. In this work, results of the synthesis, characterization and thermoluminescent response of pure and doped hydroxyapatite synthesized by the conventional hydrothermal method and assisted by microwaves are presented, using as dopants Eu, Dy₂O₃ and Ag nanoparticles. The results showed that the doped hydroxyapatite has the ability to detect and measure the radiation dose received and that the thermoluminescent response is a function of the method and synthesis conditions, chemical precursors and the kind and concentration of the dopants.

Keywords:

Hydroxyapatite, Thermoluminescence, Rare earth, Nanoparticles, Ionizing radiation

1. Introducción

La radiación ionizante es un tipo de energía en forma de ondas electromagnéticas (rayos gamma) o partículas (eg. partículas beta, alfa o neutrones) emitidas por núcleos

atómicos con excedente de energía, siendo un mecanismo para alcanzar la estabilidad atómica. Los rayos X son también radiación ionizante de la misma naturaleza que los rayos gamma; la diferencia fundamental es su origen. Los rayos X se generan por fenómenos extranucleares, a nivel de

*Autor para la correspondencia: demetrio.mendoza@inin.gob.mx (Demetrio Mendoza-Anaya)

Correo electrónico: multimediasusy@hotmail.com (Susana López-Ortiz), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez-Lugo), leslysabina@gmail.com (Lesly S. Villaseñor-Cerón), isareyv@hotmail.com (M. Isabel Reyes-Valderrama), daniela.salado@conacyt.mx (Daniela Salado Leza)

la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por transiciones electrónicas y desaceleración de electrones. Estas radiaciones van cediendo su energía a la materia que encuentra a su paso, produciendo ionizaciones y excitaciones en los átomos y moléculas que forman parte de la materia con la que interacciona (Chmielewski & Haji-Saeid, 2004). Dependiendo del tipo de radiación, de la energía depositada por ésta y de las características del material, estas ionizaciones y excitaciones pueden generar cambios fisicoquímicos (a escala atómica y molecular) en el material (Bos, 2006). Los cambios inducidos por la radiación son aprovechados de manera controlada en diversas áreas científicas y tecnológicas. Actualmente la radiación gamma tiene importantes aplicaciones en medicina, para conservación de alimentos, esterilización de material quirúrgico, eliminación de contaminantes ambientales, fabricación de copolímeros, entre otros. Específicamente en medicina, la radiación gamma es utilizada como trazadores de diagnóstico médico para identificar, observar o vigilar el comportamiento de diversos procesos físicos, químicos o biológicos en el cuerpo, en gammagrafía para detectar tumores y en radioterapia para aniquilar estos tumores malignos (Zarinfar et al., 2015a); la radiación gamma es también utilizada para la esterilización de material quirúrgico (Elliyanti, 2019). Es decir, la radiación gamma es ampliamente utilizada en el área médica, principalmente para el tratamiento de pacientes; dependiendo del objetivo de la irradiación, la dosis aplicada va desde algunos mGy hasta decenas de Gy (Gy= gray, dosis absorbida que expresa la cantidad de energía absorbida por unidad de masa de un material y es igual a J/kg) (Abaza, 2018; Duragkar et al., 2019). En tanto que para la esterilización de material quirúrgico son necesarias dosis de hasta algunos KGy (Chapman et al., 1979).

Conforme aumenta el uso de la radiación gamma en la salud y se sabe de la importancia de aplicar la dosis requerida de manera precisa, se vuelven necesarios los sistemas para medir la dosis depositada por la radiación en el ente irradiado. El dispositivo que se utiliza para medir la dosis depositada se conoce como dosímetro de radiación y se caracterizan porque sufren una modificación de alguna de sus propiedades físicas o químicas; este cambio puede ser cuantificado, estableciendo una relación entre la magnitud del cambio experimentado en función de la dosis recibida (Andisco et al., 2014). Entre los diferentes dosímetros que actualmente se conocen, se pueden mencionar las cámaras de ionización, películas radiográficas y radiocrómicas, dosímetros semiconductores de silicio tipo de p-n, y los dosímetros luminiscentes, entre los que destacan los termoluminiscentes (Andisco et al., 2014). Esos últimos cubren un amplio rango de aplicaciones, tales como dosimetría personal, dosimetría médica y ambiental, fechamiento arqueológico, en el desarrollo de nuevos materiales, etc.

La termoluminiscencia es un fenómeno físico que presentan algunos materiales cristalinos semiconductores que consiste en la emisión de luz al ser calentados (por debajo de la temperatura de incandescencia), después de ser expuestos a la radiación ionizante. La cantidad de luz emitida es proporcional a la energía (dosis) depositada por la radiación incidente. El origen de este fenómeno está asociado con los defectos presentes en la red cristalina del material que provoca que los electrones libres, producidos

por las ionizaciones inducidas por la radiación, se sitúen en niveles energéticos superiores (trampas) a su nivel fundamental. En un sólido cristalino, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, sin embargo, pueden tener defectos en su orden regular causados por impurezas o vacancias de átomos. Estos defectos actúan como trampas de electrones, debido a la ausencia local de carga negativa o exceso de carga positiva. Un electrón viajando a través del cristal por la banda de conducción puede, en su camino, encontrar uno de estos defectos y quedar atrapado en él. El número de electrones que ocupen las trampas, aumenta conforme se incrementa la dosis de radiación recibida por el material. Una vez que el electrón se encuentra dentro de la trampa, permanece en el sitio hasta que es suministrada una energía adicional (en este caso, en forma de calor). Cuando la temperatura se incrementa, aumenta también la energía de vibración de la red cristalina y la probabilidad de expulsión del electrón atrapado aumenta. Es decir, cuando el material es calentado, parte de esta energía se transmite a los electrones, que al superar un límite de energía, pueden escapar de las trampas en las que se encontraban y regresar a su estado fundamental, emitiendo en ese momento la energía sobrante en forma de luz; cuanto mayor sea la energía depositada por la radiación, mayor serán las ionizaciones producidas y, mayor el número de electrones atrapados, y por tanto, mayor será la cantidad de luz emitida (Donya et al., 2014; Mendoza-Anaya et al., 2018).

Actualmente existen diversos dosímetros termoluminiscentes disponibles comercialmente, entre ellos LiF:Mg,Ti (*TLD-100*), LiF:Mg,Cu,P (*TLD-700H*), Al₂O₃ (*TLD- 500*), CaSO₄:Dy (*TLD-900*) y CaF₂:Dy (*TLD-200*) [11]. Cada uno de estos solo cubre un rango de dosis, ya sea bajas o altas dosis, no hay un sistema que pueda utilizarse para diferentes aplicaciones; en este caso se consideran factores como linealidad, reproducibilidad, fading (capacidad para almacenar y guardar información), independencia de la razón de dosis, etc. Al extenderse el uso de las radiaciones en diferentes ámbitos del área médica y de otras áreas, surge la necesidad de hacer cuantificaciones más precisas, así como el interés por desarrollar nuevos materiales termoluminiscentes con fines dosimétricos (Borchi et al., 1996). En este sentido, se han propuesto otros materiales como ZnO (Mohan et al., 2019), ZrO₂ (CHOPPIN et al., 2002), diamante sintético (Daneshvar et al., 2020), e hidroxiapatita (Daneshvar et al., 2019), entre otros. De éstos, la hidroxiapatita (Hap) como material termoluminiscente ha llamado la atención, de tal manera que la cantidad de publicaciones en revistas científicas en los últimos años es muy extensa; en estas se analiza la respuesta termoluminiscente en función de la dosis depositada por radiación ionizante, e influencia de dopantes (Azorín Nieto, 2004; Borbón-Núñez et al., 2014; Silindir Gunay & Ozer, 2009; Villaseñor Cerón et al., 2019; Zarinfar et al., 2015b). Los resultados indican que los métodos y condiciones de síntesis, además de la incorporación controlada de dopante, determinan el comportamiento termoluminiscente del material. Cabe decir que la Hap sintética tiene características similares a la Hap natural, que es el componente mayoritario de huesos y dientes en los mamíferos, por lo que es biocompatible con el sistema óseo. Esto es importante, ya que, al presentar biocompatibilidad, puede colocarse en casi cualquier punto del cuerpo humano y medir la dosis recibida en dicho punto.

El presente trabajo tiene como objetivo mostrar los resultados obtenidos sobre la respuesta termoluminiscente de la Hap, sintetizada a través de métodos químicos y físicos, dopada con tierras raras y nanopartículas de plata, y caracterizada a través de diferentes técnicas analíticas. Además de trabajos reportados por otros grupos de investigación, nuestros resultados indican que los parámetros como tamaño de partícula, hábito de crecimiento y grado de cristalinidad son otros parámetros a considerar para entender el comportamiento termoluminiscente de la Hap, como quedará demostrado en este trabajo.

2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis de la Hap pura y dopada

Uno de los métodos de síntesis utilizados en este trabajo es el hidrotermal asistido por microondas. Como precursores se utilizaron $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientific) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Fisher Scientific). Se prepararon por separado dos soluciones, disolviendo 11.807 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 6.603 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en 50 ml de agua destilada. Buscando obtener una razón estequiometría Ca/P de 1.67, se tomó una fracción de cada solución, se mezcló y se colocó en un reactor hidrotermal asistido con microondas, durante 40 min, con una temperatura de 200 °C y pH de 9. El proceso de síntesis se repitió agregando diferentes concentraciones de Eu (0.1, 0.5, 0.96 y 2.4% en peso (wt%). Las muestras obtenidas fueron tratadas a 450 °C durante 2 h.

En un segundo caso, se realizó la síntesis de Hap por el mismo método y con los mismos precursores, empleando un tiempo de síntesis de 30 min, para un pH de 10. Como dopante se utilizaron nanopartículas de Ag (NP-Ag) de diferente diámetro (17, 21 y 29 nm). Las muestras obtenidas fueron tratadas a 500 °C durante 3 h.

En un tercer caso se utilizó el método hidrotermal convencional, empleando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Aldrich) y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Meyer) como precursores para la síntesis de Hap, el cual se llevó a cabo durante 24 h, pH de 7, con una temperatura de 200 °C. En este caso, se utilizó Dy_2O_3 , como dopante. Las muestras obtenidas fueron tratadas a 500 °C durante 3 h.

2.2 Caracterización fisicoquímica

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando un equipo Jeol JEM-2010 con resolución de 1.9 Å y uno de barrido y transmisión (STEM) modelo JSM7800FEG. El análisis cristalográfico se realizó en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Discover operando a 40 kV y 40 mA, en un intervalo de 10° a 70° en 2-theta, con tamaño de paso de 0.03° y tiempo de adquisición de 2 s.

2.3 Irradiación y lectura de la señal TL

Las muestras fueron irradiadas con una fuente de ^{60}Co que emite radiación gamma, utilizando un equipo Gamacell-220 con razón de dosis de 59.77 Gy/h; todas las muestras recibieron una dosis de 40 Gy. La señal termoluminiscente se adquirió en un equipo lector Harshaw 4000, para lo cual se realizó un calentamiento desde 30 hasta 330 °C con una razón de calentamiento de 5 °C/s.

3. Resultados

3.1 Hidroxiapatita dopada con Eu

La morfología y el tamaño de partícula de las muestras de Hap pura y dopada con diferentes concentraciones de Eu (primer caso de síntesis) se realizaron por MET. En la Figura 1a se observa que la Hap pura presenta barras (rods) de hasta 40 nm de ancho y 80 nm de largo. Al incorporar Eu³⁺ durante la síntesis, las estructuras se modifican reduciendo sus dimensiones, tal como se puede observar en la Figura 1b, donde se aprecian barras de hasta 30 nm, de largo y hasta 10 nm de ancho para la muestra de Hap con 0.5% de Eu. Para concentraciones de 0.96 y 2.4 wt% de Eu, la Hap también mostró la presencia de estructura en forma de barras; sus dimensiones disminuyeron, al aumentar la concentración del dopante.

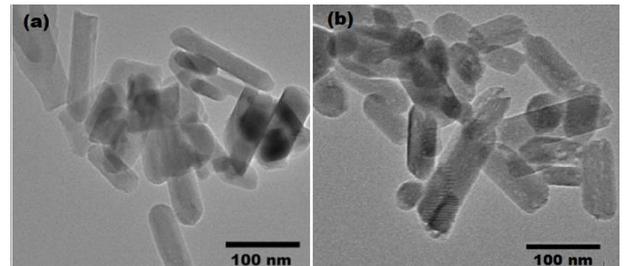


Figura 1: Micrografías de MET de Hap pura y dopada con 0.5 wt% de Eu.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos X de la Hap pura y con diferentes concentraciones de Eu. Todas las muestras revelan la presencia como fase mayoritaria la hexagonal y en menor porcentaje una fase monoclinica de Hap, asociadas con las tarjetas No. 09-0432 y 76-0694 de la base de datos de la JCPDS. En la misma figura se han señalado los principales planos de difracción de la estructura hexagonal: (100), (101), (200), (002), (102), (210), (211), (112), (300), (202), (310), (222) y (213); los planos asociados con la fase monoclinica no son señalados debido a que están muy próximos a la hexagonal. En un análisis más detallado se encontró que una fracción del Eu adicionado reacciona con el PO_4 , formando una tercera fase: $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con tarjeta No. 20-1044 de la JCPDS: en la Figura 2 se señalan, con estrellas, los principales planos de difracción de esta fase.

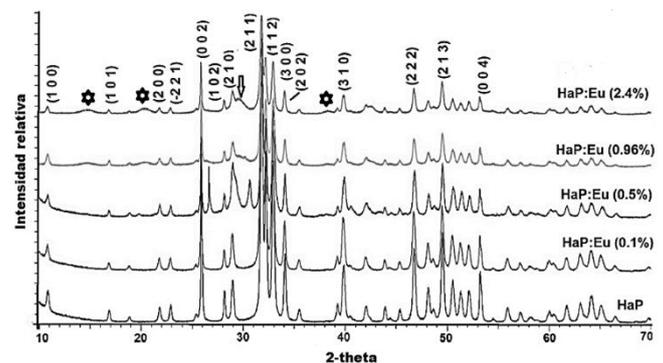


Figura 2: Difractogramas de rayos X de la Hap pura y de las muestras sintetizadas usando con Eu como dopante.

En la Figura 3 se presentan las curvas TL de las muestras de Hap pura y dopada con diferentes concentraciones de Eu, después de ser irradiadas con 40 Gy de radiación gamma. Se puede apreciar una débil señal para la Hap pura. Sin embargo, la presencia de Eu modifica la intensidad y la curva de la señal TL, encontrando que la mayor intensidad se presenta cuando se agrega una concentración de 0.5 wt% de

Eu, en tanto que la menor intensidad sucede para una concentración de 2.4 wt% de Eu, tal como se aprecia en la Figura 3. Este comportamiento se explica tomando en cuenta que el Eu, por un lado, crea defectos en la red cristalina de Hap, pero al aumentar la concentración, promueve la formación de la fase monoclinica y la fase $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ortiz et al., 2017).

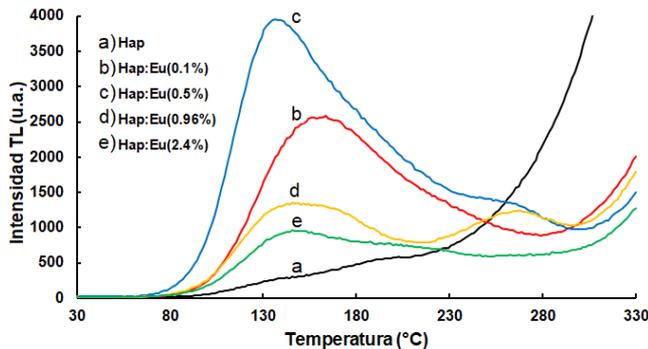


Figura 3: Señal TL inducida post-irradiación de la Hap pura y dopada con Eu (Dosis 40 Gy).

3.2 Hidroxiapatita dopada con nanopartículas de Ag

La Hap pura sintetizada de acuerdo al segundo caso también presenta estructuras en forma de barras de hasta 50 nm de ancho y 300 nm de longitud, además de estructuras laminares (Figura 4a); hay una marcada diferencia de la morfología, comparada con la obtenida en el primer caso de síntesis, asociado principalmente a la variación de tiempo de síntesis y pH. La adición de NP-Ag modifica la morfología de la Hap, decreciendo el ancho de las barras y disminuyendo la presencia de las estructuras laminares, como se observa en la Figura 4b, que corresponde a la Hap con NP-Ag de 29 nm.

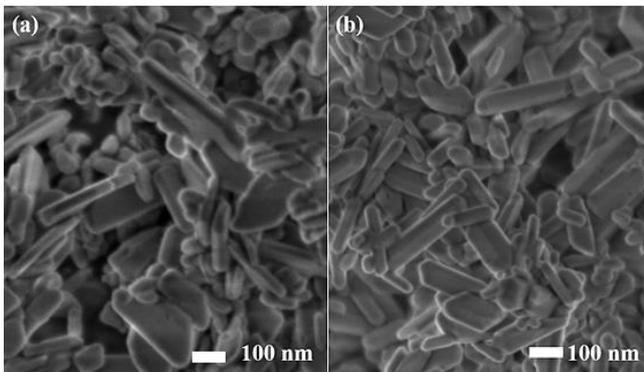


Figura 4: Micrografías de STEM de (a) Hap pura y (b) dopada con NP-Ag de 29 nm.

En la Figura 5 se presenta el difractograma de rayos X de la Hap pura y dopada con NP-Ag de diferente diámetro (17, 21 y 29 nm). Todas las muestras están constituidas por una fase mayoritaria de monoclinica y en menor porcentaje una fase hexagonal de la Hap, de acuerdo a las tarjetas No. 76-0694 y 89-6440 de la JCPDS, respectivamente. En la Figura 5 se han señalado los principales planos de difracción asociados con la fase hexagonal; no se observó algún pico asociado con las nanopartículas de Ag. Pequeñas concentraciones (<2.5wt%) de portlandita también se identificó.

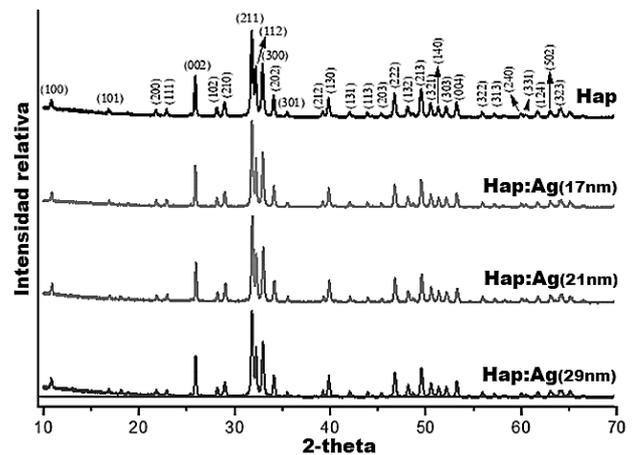


Figura 5: Difractogramas de rayos X de las muestras de Hap con NP-Ag como dopante.

En la Figura 6 se presentan las curvas TL de las muestras de Hap pura y dopadas con NP-Ag, después de ser irradiadas con 40 Gy. Se puede apreciar que la Hap pura presenta una señal TL que consiste de dos picos localizados en 135 y 198 °C; esta señal es más intensa y la forma de la curva es diferente a la Hap sintetizada en el primer caso de síntesis. En la misma Figura 6 se observa que la presencia de NP-Ag de 17 nm minimiza la señal TL, pero partículas de mayor diámetro incrementan la intensidad TL que consiste en una curva ensanchada, siendo diferente a la obtenida en la Hap con Eu. Este resultado es importante ya que el tamaño de las nanopartículas utilizadas como dopantes desempeñan un papel substancial en la respuesta TL de la Hap, pudiendo utilizarse para modular la señal TL (Estrada Guerrero et al., 2003), con la adición de que las NP-Ag tienen propiedades antibacteriales.

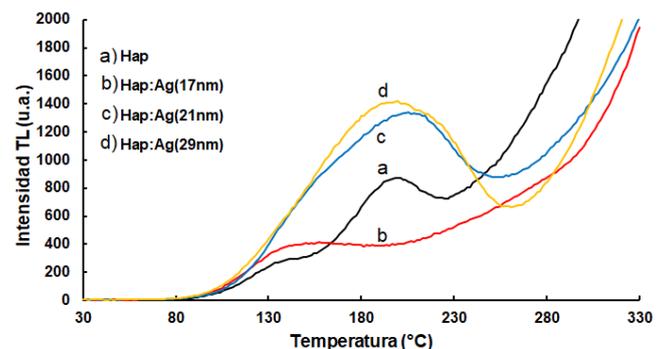


Figura 6: Señal TL inducida por irradiación de la Hap pura y dopada con nanopartículas de Ag (Dosis 40 Gy).

3.3 Hidroxiapatita dopada con Dy_2O_3

En la Figura 7 se presentan las imágenes de MET de la Hap pura y dopada con un 2 % de Dy_2O_3 , de acuerdo con el tercer caso de síntesis. Se aprecia la presencia de estructuras nanométricas en forma de barras y esferas con 40 nm de longitud y 20 nm de diámetro, indicando que, en este caso (Alvarez et al., 2014), el dopante tiene mínima influencia en la morfología final de la Hap. Aunque no se presentan las micrografías asociadas con la Hap con las otras concentraciones de Dy_2O_3 , se observó la misma morfología, con mínimas variaciones del tamaño de partícula.

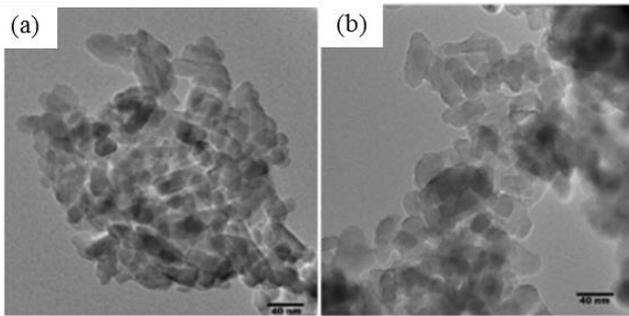


Figura 7: Micrografías de MET de Hap con diferentes concentraciones de Dy_2O_3 (a) 0wt%, (d) 2.0wt%.

En la Figura 8 se presentan los difractogramas de rayos X de la Hap con diferentes concentraciones de Dy_2O_3 . Comparando los diferentes difractogramas se observa similitud en la posición e intensidad de los picos; en la misma figura se han señalado los principales picos de difracción, que de acuerdo a la base datos de la JCPDS, la tarjeta que más coincide es la No. 76-0694 de la fase monoclinica de la Hap. Un análisis más detallado permitió identificar la presencia de la fase hexagonal, aunque en menor proporción (>10%), además de la presencia de picos asociados con Dy_2O_3 .

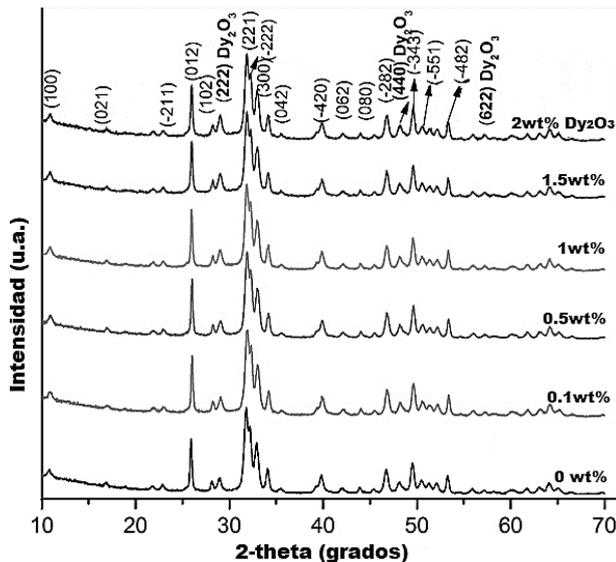


Figura 8: Difractograma de rayos X de Hap con diferentes concentraciones de Dy_2O_3 (a) 0wt%, (b) 0.5wt%, (c) 1.0wt% y (d) 2.0wt%.

En la Figura 9, se muestra la respuesta TL en función de la concentración de Dy_2O_3 después de recibir una dosis de 40 Gy. En ésta se puede observar que la menor intensidad corresponde para la muestra Hap pura, con un pequeño pico localizado a 205°C. En tanto que la muestra Hap: Dy_2O_3 (2.0 wt%) presenta la mayor intensidad, con dos picos máximos localizados en 142 y 205°C. Las muestras con Hap con 0.5 y 1.5 wt% de Dy_2O_3 presentan una respuesta TL muy similar.

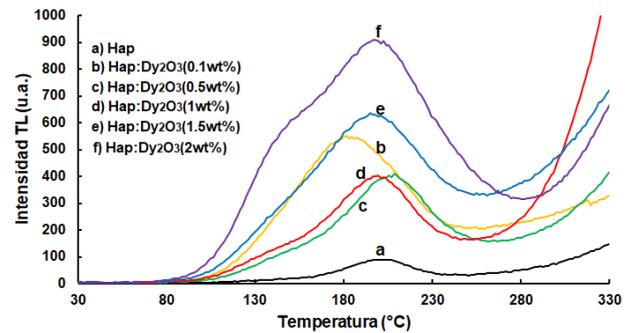


Figura 9: Respuesta TL inducida por la radiación gamma (40Gy) en la Hap con diferentes concentraciones de Dy_2O_3 (a) 0wt%, (b) 0.5wt%, (c) 1.0wt% y, (d) 2.0wt%.

Los resultados hasta aquí obtenidos muestran que la Hap pura tiene una respuesta TL débil, pero diferente para cada caso de síntesis. Esta diferencia puede estar asociada al tamaño de partícula, que aunque en todos los casos están en la escala nanométrica, si cambia el tamaño para cada caso; esto ya ha sido reportado también por otros autores (Barrera-Villatoro et al., 2017; Daneshvar et al., 2020). Por otro lado, al agregar un dopante se incrementa significativamente la sensibilidad de la Hap; dependiendo del tipo de dopante y la concentración de éste, será la forma de la curva y la intensidad de ésta. En este trabajo se utilizaron dos tierras raras; Eu y Dy, y un metal de transición (Ag) en forma de nanopartículas, que fueron agregados durante la síntesis. Por los resultados obtenidos, el Eu induce la señal TL más intensa, cuando está en una concentración de 0.5wt%, con un pico máximo en 130 °C y otro de menor intensidad en 270 °C. En tanto que las NP-Ag inducen un solo pico muy ancho centrado en 198 °C, cuando se agrega con un tamaño de 29 nm. En tanto que el Dy_2O_3 produce una señal TL máxima cuando se agrega en una proporción de 2wt%, con dos picos máximos localizados en 142 y 205 °C. Estos agregados juegan un papel importante en la generación de diferentes defectos en la red cristalina de la Hap, lo cual se puede visualizar en las diferentes formas de las curvas TL inducidas por la radiación. Es decir, los dopantes inducen más centros de atrapamiento para obtener una señal TL más intensa, y con diferente energía de amarre (energía de activación) variando la posición de los picos máximos en cada curva TL.

Las propiedades que presenta la hidroxiapatita pura y dopada abre un importante campo de aplicación, tomando en cuenta que actualmente los dosímetros termoluminiscentes son utilizados en radioterapia y radiodiagnóstico [Rawash, et al., 2020]. De hecho, la dosimetría termoluminiscente ha sido plenamente aceptada como herramienta para evaluar y monitorear la dosis absorbida en órganos vivos de pacientes sometidos a tratamientos médicos con radiaciones ionizantes [Behmadi, et al., 2019].

Conclusiones

Ha sido posible sintetizar Hap con características morfológicas y cristalográficas que dependen de las condiciones de síntesis, del tipo y concentración de dopantes incorporados durante la síntesis. Se demostró que el método hidrotérmal permite la síntesis de Hap con

propiedades termoluminiscentes, que puede ser controlable y reproducible, ya que permite el control de la morfología y cristalinidad de la Hap. La presencia de estructuras en forma de barras es común en todas las muestras, además de las fases monoclinica y hexagonal de la Hap. También se demostró que los dopantes agregados influyen positivamente en la señal TL de la Hap, haciendo que la respuesta TL se multiplique varias veces respecto de la Hap pura. Nuestros resultados están en concordancia con otros reportes científicos que indican que la Hap puede ser utilizada para cuantificar la dosis depositada por la radiación ionizante. En trabajos futuros modificaremos las condiciones de síntesis y analizaremos los efectos de otros dopantes, con el propósito de mejorar la respuesta TL, analizando su estabilidad y reproducibilidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de Microscopia electrónica y difracción de rayos X del ININ y al proyecto de Infraestructura INFR-2015-251767 de Conacyt.

Referencias

- Abaza, A. (2018). New Trend in Radiation Dosimeters. *American Journal of Modern Physics*, 7, 21. <https://doi.org/10.11648/j.ajmp.20180701.13>
- Alvarez, R., Rivera, T., Guzman, J., Piña-Barba, M. C., & Azorin, J. (2014). Thermoluminescent characteristics of synthetic hydroxyapatite (SHAp). *Applied Radiation and Isotopes*, 83(PartC), 192–195. <https://doi.org/DOI:101016/j.radi.201304011>
- Andisco, D., Blanco, S., & Buzzi, A. E. (2014). Dosimetría en radiología. *Revista Argentina de Radiología*, 78, 114–117. <https://doi.org/10.1016/j.rard.2014.06.010>
- Azorin Nieto, J. (2004). Thermoluminescence Dosimetry (TLD) and its Application in Medical Physics. *AIP Conference Proceedings*, 724(1), 20–27. <https://doi.org/10.1063/1.1811814>
- Barrera-Villatoro, A., Boronat, C., Rivera, T., Correcher, V., Garcia-Guinea, J., & Zárata M, J. (2017). Cathodoluminescence Response of Natural and Synthetic Lanthanide-rich Phosphates (Ln 3+: Ce, Nd). *Radiation Physics and Chemistry*, 141. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.07.027>
- Behmadi M., Gholamhosseinian H., Mohammadi M., Naseri Sh., Momenneshad M., Bayani Sh., Bahreyni Toossi M. T. (2019). Evaluation of Breast Cancer Radiation Therapy Techniques in Outfield Organs of Rando Phantom with Thermoluminescence Dosimeter. *J Biomed Phys Eng*; 9(2).
- Borbón-Núñez, H. A., Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., Kitis, G., Furetta, C., & Castaño, V. M. (2014). Thermoluminescence properties of sintered ZnO. *Optical Materials*, 37, 398–403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.034>
- Borchi, E., Furetta, C., Kitis, G., Leroy, C., Sussman, R. S., & Whitehead, A. J. (1996). Assessment of CVD diamond as a thermoluminescence dosimeter material. *Radiation Protection Dosimetry*, 65(1–4), 291–295. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28041186
- Bos, A. J. J. (2006). Theory of thermoluminescence. *RADIATION MEASUREMENTS*, 41, S45–S56. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>
- Chapman, M. R., Miller, A. G., & Stoebe, T. G. (1979). Thermoluminescence in hydroxyapatite. *Medical Physics*, 6(6), 494–499. <https://doi.org/doi:10.1118/1.594611>
- Chmielewski, A. G., & Haji-Saeid, M. (2004). Radiation technologies: past, present and future. *Radiation Physics and Chemistry*, 71(1), 17–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.05.040>
- Chopin, G. R., Liljenzin, J.-O., & Rydberg, J. A. N. (2002). *Chapter 7 - Radiation Effects on Matter**This chapter has been revised by Prof. T. Eriksen, Royal Institute of Technology, Stockholm* (G. R. Chopin, J.-O. Liljenzin, & J. A. N. B. T.-R. and N. C. (Third E. Rydberg (eds.); pp. 166–191). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075067463-8/50007-8>
- Daneshvar, H., Shafaei, M., Manouchehri, F., Kakaei, S., & Ziaie, F. (2019). The role of La, Eu, Gd, and Dy lanthanides on thermoluminescence characteristics of nano-hydroxyapatite induced by gamma radiation. *SN Applied Sciences*, 1(10). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1162-4>
- Daneshvar, H., Shafaei, M., Manouchehri, F., Kakaei, S., & Ziaie, F. (2020). Influence of morphology and chemical processes on thermoluminescence response of irradiated nanostructured hydroxyapatite. *Journal of Luminescence*, 219, 116906. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116906>
- Donya, M., Radford, M., ElGuindy, A., Firmin, D., & Yacoub, M. H. (2014). Radiation in medicine: Origins, risks and aspirations. *Global Cardiology Science & Practice*, 2014(4), 437–448. <https://doi.org/10.5339/gcsp.2014.57>
- Duragkar, A., Muley, A., Pawar, N. R., Chopra, V., Dhoble, N. S., Chimankar, O. P., & Dhoble, S. J. (2019). Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry – A review. *Luminescence*, 34(7), 656–665. <https://doi.org/doi:10.1002/bio.3644>
- Elliyanti, A. (2019). An introduction to nuclear medicine in oncological molecular imaging. *AIP Conference Proceedings*, 2180(December). <https://doi.org/10.1063/1.5135559>
- Estrada Guerrero, R. F., Mendoza-Anaya, D., González Martínez, P., Pérez-Hernández, R., & Salas Castillo, P. (2003). Thermoluminescence induced by UV radiation in mixed systems of ZrO₂-La₂O₃ AND ZrO₂-CeO₂. In *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (Vol. 23, pp. 46–49). scielon .
- Mendoza-Anaya, D., Flores-Díaz, E., Mondragón-Galicia, G., Fernández-García, M. E., Salinas-Rodríguez, E., Karthik, T. V. K., & Rodríguez-Lugo, V. (2018). The role of Eu on the thermoluminescence induced by gamma radiation in nano hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15579–15586. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9147-4>
- Mohan, G., T P, A. H., A J, J., K M, S. D., Narayanasamy, A., & Vellingiri, B. (2019). Recent advances in radiotherapy and its associated side effects in cancer—a review. *The Journal of Basic and Applied Zoology*, 80(1), 14. <https://doi.org/10.1186/s41936-019-0083-5>
- Ortiz, S. L., Avila, J. H., Gutierrez, M. P., Gomez-Pozos, H., Karthik, T. V. K., & Lugo, V. R. (2017). Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite microstructures. *2017 14th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2017, November*. <https://doi.org/10.1109/ICEEE.2017.8108902>
- Silindir Gunay, M., & Ozer, Y. (2009). Sterilization methods and the comparison of E-Beam sterilization with gamma radiation sterilization. *FABAD J Pharm Sci*, 34, 43–53.
- Rawasha, S.F, Arafa I. Abd El-Hafezb, Nashaat A. DeiacandNabil A. El-Faramawy (2020). Improvement of dose range of thermoluminescencedosimeters applied in radiotherapy. *Radiation Effects and Defects in Solids*. DOI:10.1080/10420150.2020.1780591.
- Villaseñor Cerón, L. S., Rodríguez Lugo, V., Arenas Alatorre, J. A., Fernández-García, M. E., Reyes-Valderrama, M. I., González-Martínez, P., & Mendoza Anaya, D. (2019). Characterization of Hap nanostructures doped with AgNp and the gamma radiation effects. *Results in Physics*, 15(March), 102702. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102702>
- Zarinfar, A., Shafaei, M., & Ziaie, F. (2015a). Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP:Gd). *Procedia Materials Science*, 11, 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.075>