

Preparación y caracterización de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como red huésped para su aplicación en dosimetría

Preparation and characterization of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ as a host network for its application in dosimetry

Presentación: 00/00/2023

Ornella Y. Gomez

Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Facultad de Ingeniería (FIO), Olavarría, Buenos Aires, Argentina.
ornella.gomez@fio.unicen.edu.ar

Julia E. Tasca

Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Facultad de Ingeniería (FIO), Olavarría, Buenos Aires, Argentina.
jtasca@fio.unicen.edu.ar

Federico M. Ortega

Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Facultad de Ingeniería (FIO), Olavarría, Buenos Aires, Argentina.
fmortega@fio.unicen.edu.ar

Martín Santiago

Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS), Tandil, Buenos Aires, Argentina.
msantiag@exa.unicen.edu.ar

Resumen

La síntesis y caracterización de la red huésped de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, en el presente trabajo, tiene como finalidad la futura fabricación de centelladores tejidos equivalentes para su aplicación en dosimetría por fibra óptica en tratamientos de radioterapia. Éste material presenta propiedades ópticas apropiadas para el diseño de centelladores, pudiendo optimizarse mediante diferentes activadores. Su sensibilidad dependerá de las materias primas empleadas, las condiciones de síntesis y el tamaño de partícula logrado, lo que hace necesario optimizar su preparación. La síntesis de la red huésped de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ se efectuó mediante tres rutas alternativas: fase sólida (FS), síntesis por reacciones de autocombustión convencional (SHS) y en solución (SCS). El material que presenta condiciones más favorables para estudios posteriores corresponde al $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fabricado mediante el camino de SCS empleando glicina como combustible.

Palabras clave: Síntesis, caracterización, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dosimetría por fibra óptica.

Abstract

The synthesis and characterization of the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ host network, presented in this paper, was studied to impulse the future production of tissue equivalent scintillators for application in fiber optic dosimetry for radiotherapy treatments. This material has optic properties appropriate for the design of scintillators and also can be optimized using different activators. The sensitivity of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ depends on the starting materials used, the synthesis conditions, and the particle size achieved. Therefore, it is necessary to optimize its preparation. Three alternative routes were

carried out for the synthesis of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: solid phase (FS), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and solution combustion synthesis (SCS). The material that presents the most favorable conditions for subsequent studies corresponds to $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ prepared through the SCS route using glycine as fuel.

Keywords: Synthesis, characterization, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, fiber optic dosimetry.

Introducción

El presente trabajo tiene como finalidad la síntesis y caracterización de la red huésped de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Éste objetivo surge en el seno de un proyecto de investigación, el cual persigue la fabricación de centelladores tejidos equivalentes basados en tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, de aquí en más TBL), mediante la utilización de métodos de química suave para su futura aplicación en dosimetría por fibra óptica (DFO) en tratamientos de radioterapia en tiempo real e in vivo.

La dosimetría in vivo es un método directo para la medición de la dosis recibida por un paciente oncológico en los tratamientos de radioterapia (International Atomic Energy Agency, 2013). Los objetivos principales de la dosimetría in vivo son: detectar errores de tratamiento, ayudar en la adaptación del tratamiento y registrar la dosis real administrada al paciente. Por lo que es de esperarse que la dosimetría en tiempo real sea ya un eslabón esencial en el flujo de trabajo clínico en la radioterapia moderna (Olaciregui-Ruiz et al., 2020).

Los avances en las técnicas de tratamiento contra el cáncer ofrecen una administración de dosis altamente conformada basada en haces más pequeños y una administración de dosis más rápida, la garantía de calidad asociada posteriormente requiere sistemas de dosimetría con una resolución temporal y espacial coincidente (Olaciregui-Ruiz et al., 2020).

La dosimetría por fibra óptica (DFO), surge entonces como un método adecuado para la dosimetría en tiempo real e in vivo, que consiste en el uso de un centellador de muy pequeño tamaño ($<1\text{mm}^3$) adherido al extremo de una fibra óptica y sirve para determinar la tasa de dosis absorbida por el mismo en tiempo real e in vivo.

Los materiales para DFO más estudiados han sido los centelladores plásticos debido a su disponibilidad comercial y al hecho de que absorben energía de manera similar al agua (tejido equivalencia) (Andersen, 2011). Sin embargo, presentan el problema de poseer baja eficiencia de centelleo en comparación con centelladores inorgánicos (Beaulieu et al., 2013). Por lo tanto, es activa la búsqueda de centelladores inorgánicos que sean tejidos equivalentes para ser aplicados en DFO. En este marco, resulta de especial interés el estudio del TBL cuyo número atómico efectivo ($Z_{\text{ef}} = 7,23$) es similar al del tejido blando ($Z_{\text{ef}} = 7,22$). La sensibilidad de estos materiales varía ampliamente dependiendo no sólo de los materiales de partida sino también del método de preparación y el tamaño de partícula (Singh et al., 2011).

En éste trabajo se realizó la síntesis de TBL en polvo por medio de tres rutas alternativas: método cerámico convencional o fase sólida (FS), síntesis por reacciones de autocombustión convencional (SHS) y síntesis por reacciones de autocombustión en solución (SCS), empleando, además de los materiales de partida, dos tipos de combustibles (Glicina y Ácido Cítrico, indicadas como G y C, respectivamente). Partiendo de los caminos mencionados se propone como objetivo ajustar un método de síntesis simple y reproducible que permita obtener la red huésped de TBL cristalino y de tamaño nanométrico, para que en estudios posteriores se pueda conformar un pellet transparente.

Los productos en forma de polvo, obtenidos a partir de los diferentes métodos de síntesis empleados, fueron caracterizados química y estructuralmente mediante: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX).

Desarrollo

Materiales y métodos

Como materiales de partida y fuentes de B y Li se utilizaron H_3BO_3 (Merck) y $LiNO_3$ (Merck), respectivamente. Para la síntesis por reacciones de autocombustión, tanto convencional como en solución, se añadieron a los materiales de partida: NH_4NO_3 (Cicarelli) como oxidante, y dos tipos de combustibles, CH_2NH_2COOH (Carlo Erba) y $C_6H_8O_7$ (Anedra). Siendo todos reactivos de calidad analítica.

Preparación de $Li_2B_4O_7$

La síntesis de $Li_2B_4O_7$ (TBL) se llevó a cabo mediante tres rutas alternativas: método cerámico convencional o fase sólida (FS), síntesis por reacciones de autocombustión convencional (SHS) y síntesis por reacciones de autocombustión en solución (SCS). En todos los casos, las proporciones utilizadas se corresponde con la preparación de 1 g de TBL.

Para el método cerámico o fase sólida (FS) se emplearon como materiales de partida H_3BO_3 y $LiNO_3$ como fuentes de B y Li. Se pesaron y mezclaron homogéneamente, mediante molienda manual, cantidades estequiométricas de éstos. Seguidamente, la mezcla reactiva fue tratada térmicamente en un horno mufla de cámara, en atmosfera de aire, mediante dos etapas de calentamiento a $400^\circ C$ y $750^\circ C$, con un tiempo de permanencia de 2 horas cada una con molienda entre etapas. La primera etapa corresponde al proceso de deshidratación estándar del H_3BO_3 , mientras que la segunda y última etapa corresponde a la síntesis del compuesto policristalino de TBL.

Para la síntesis por reacciones de autocombustión convencional (SHS) y en solución (SCS) además de H_3BO_3 y $LiNO_3$ como materiales de partida, se añadieron cantidades adecuadas de NH_4NO_3 y CH_2NH_2COOH (Glicina) o $C_6H_8O_7$ (Ácido Cítrico) como oxidante y combustible, respectivamente. La relación molar utilizada se determina a partir de considerar un coeficiente estequiométrico elemental unitario ($\Phi_e = 1$) lo que corresponde a la máxima liberación de calor posible (Aruna, S. et al., 2008; Yukihiro, E. et al., 2013) (ver Tabla 1). La síntesis se lleva a cabo en horno mufla de cámara en atmósfera de aire a $400^\circ C$ donde tiene lugar la combustión. Posteriormente, se procede a una instancia de calcinación inicialmente a $500^\circ C$ por un tiempo de permanencia de 1 hora seguido de una segunda etapa de calcinación a $700^\circ C$ y $800^\circ C$.

Como la SCS se lleva a cabo en solución, como primer paso, se disuelven en agua destilada $LiNO_3$, NH_4NO_3 y el combustible correspondiente, y de manera separada, H_3BO_3 . Una vez obtenidas las disoluciones anteriores, se mezclan por medio de agitación magnética continua. La solución reactiva final se lleva a manta calefactora para lograr la evaporación del agua y la formación del gel que luego será llevado para su autocombustión en horno mufla de cámara en atmosfera de aire a $400^\circ C$, tal como se mencionó previamente, continuando luego con la instancia de calcinación.

	TBL - Cítrico	TBL - Glicina
NH ₄ NO ₃	4	4
Combustible	1	2

Tabla 1: Relación molar oxidante/combustible

Caracterización de Li₂B₄O₇

Los productos obtenidos a partir de los diferentes métodos de síntesis empleados fueron molidos a polvo y caracterizados química y estructuralmente mediante el empleo de diferentes técnicas complementarias como: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX).

La estructura del material fue estudiada mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para la cual se utilizó un Difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con Detector PIXCEL 3D. La identificación de las fases se realizó por comparación entre los correspondientes diagramas de polvo y los patrones de difracción de la base de datos mantenida por el JCPDS (PDF Nro. 01-084-2191).

Para la espectroscopia vibracional FTIR se utilizó un equipo Magna 550, Nicolet, con óptica de CsI, aplicando la técnica de “pellets” de KBr. Para la interpretación de los espectros se tomó como base de datos los resultados publicados previamente

La morfología y los elementos químicos constituyentes del material fueron analizados mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) empleándose como equipo SEM-EVO 40XVP.

Resultados y discusión

Los difractogramas obtenidos para los materiales obtenidos por las tres vías de síntesis: método cerámico convencional o fase sólida, síntesis por reacciones de autocombustión convencional y síntesis por reacciones de autocombustión en solución, se presentan en la Figura 1 (A). En todos los casos se evidencia la presencia de Li₂B₄O₇ monofásico con estructura tetragonal, sin segregación de fases secundarias. Como puede apreciarse, se identifican los cuatro picos principales del espectro de difracción de rayos X del TBL siendo sus valores de 2θ: 21,766°; 25,540°; 33,593° y 34,614° correspondiente al patrón de difracción PDF Nro. 01-084-2191, Diogminite. Además, no se evidencia influencia del combustible en la preparación de TBL mediante las técnicas de síntesis por autocombustión, tanto convencional como en solución.

A partir del análisis de estos difractogramas y el uso de la ecuación de Scherrer (Cullity, B. D. et al, 1956), se calcularon los parámetros de red (*a*, *b* y *c*), el volumen de la celda unidad (*v*) y los tamaños de cristalito aproximados (*d*) como se muestra en la Tabla 2.

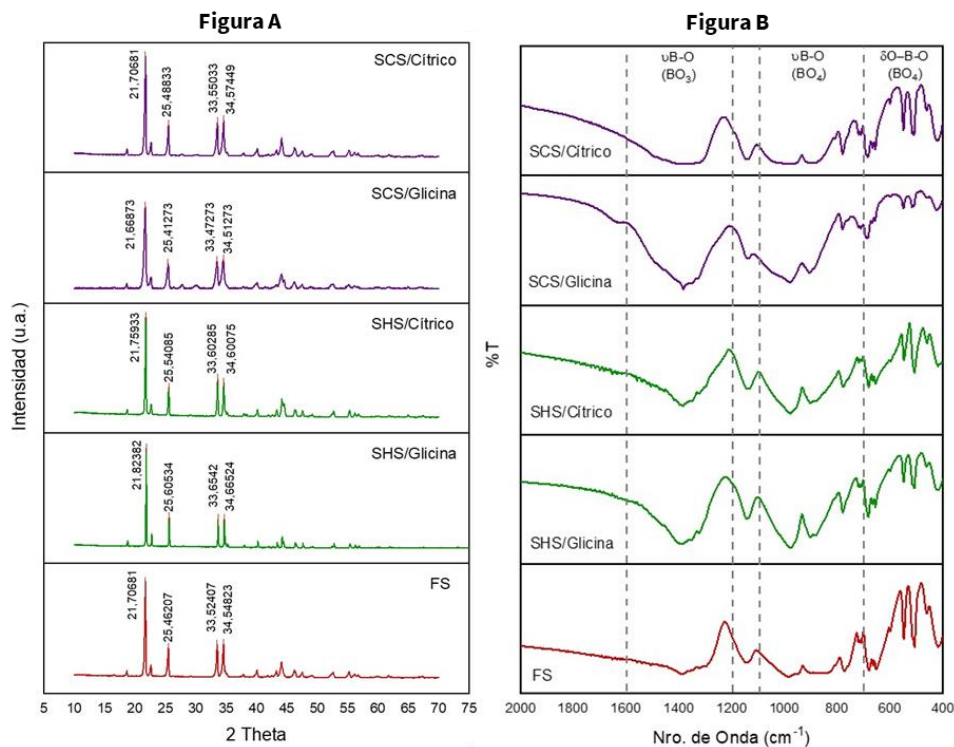


Figura 1: (A) Difractogramas y (B) Espectros FTIR de los productos sintetizados por FS, SHS y SCS.

Técnicas (Combustible)	Parámetros de red		Volumen Celda unidad $V(\text{Å}^3)$	Tamaño cristalito $d \text{ (nm)}$
	$a = b \text{ (Å)}$	$c \text{ (Å)}$		
FS	9,492489	10,288980	927,11	44,30
SHS (G)	9,470165	10,281650	922,10	30,18
SHS (C)	9,480829	10,286370	924,60	43,20
SCS (G)	9,486595	10,276910	924,88	21,00
SCS (C)	9,486402	10,292790	926,27	34,31

Tabla 2: Características de la celda unidad de los productos de TBL sintetizados mediante las diferentes técnicas: FS, SHS y SCS.

En la Tabla 2 se observa que el tamaño de cristalito de los productos finales obtenidos por los diferentes métodos de síntesis varió en un rango de 21 nm a 45 nm para tratamientos térmicos a temperaturas similares (entre 700°C y 800°C). Los parámetros de red refinados presentados en la tabla 2 fueron obtenidos con una versión modificada del programa PIRUM de Werner (Werner, 1969). Los mismos son coherentes con la estructura tetragonal y con los valores informados en el patrón de referencia (PDF Nro. 01-084-2191; Diogninite; $a = b = 9.4770 \text{ Å}$; $c = 10.2860 \text{ Å}$).

Para la interpretación de los espectros se tomó como base de datos resultados publicados previamente. La absorción de las bandas de los estiramientos asimétricos B – O de los grupos BO_3 se distinguen en la región de 1600 – 1200 cm^{-1} . En la región de 1100 – 700 cm^{-1} se identifican las bandas propias de los estiramientos B – O en los tetraedros BO_4 y en el rango de 700 – 400 cm^{-1} las deformaciones O – B – O en estos grupos. Por último, en la región entre 400 – 250 cm^{-1} se distinguen estiramientos Li – O (Khalilzadeh et al, 2016 – Povarennykh, 1978). Los espectros FTIR presentados en la Figura 1 (B) de todos los productos sintetizados, independientemente de la vía de fabricación y complementariamente a la técnica de DRX, confirman la existencia de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ observándose la totalidad de las bandas reportadas en la literatura. Cabe mencionar que los estiramientos Li-O que, de acuerdo con la literatura, se distinguen

en el rango de 400 a 250 cm^{-1} en los espectros FTIR presentados en la Figura 1 (B) no se aprecian como consecuencia del alcance del equipo utilizados para éstas mediciones.

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos de SEM-EDX de los productos finales de TBL para cada uno de los métodos de síntesis: FS, SHS y SCS. En todos los productos estudiados, independientemente del método de fabricación empleado, se pueden observar aglomeraciones. Esto no permite determinar, mediante ésta técnica, la estructura cristalina ni el tamaño de los cristales por lo que se complementa con la técnica de DRX. Por otra parte, del análisis de la composición elemental de las muestras sintetizadas, se determinó la presencia, en todos los casos estudiados, de B y O con una relación porcentual B/O que varía desde 38% a 41% aproximadamente, siendo consistente con la relación porcentual B/O correspondiente al $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

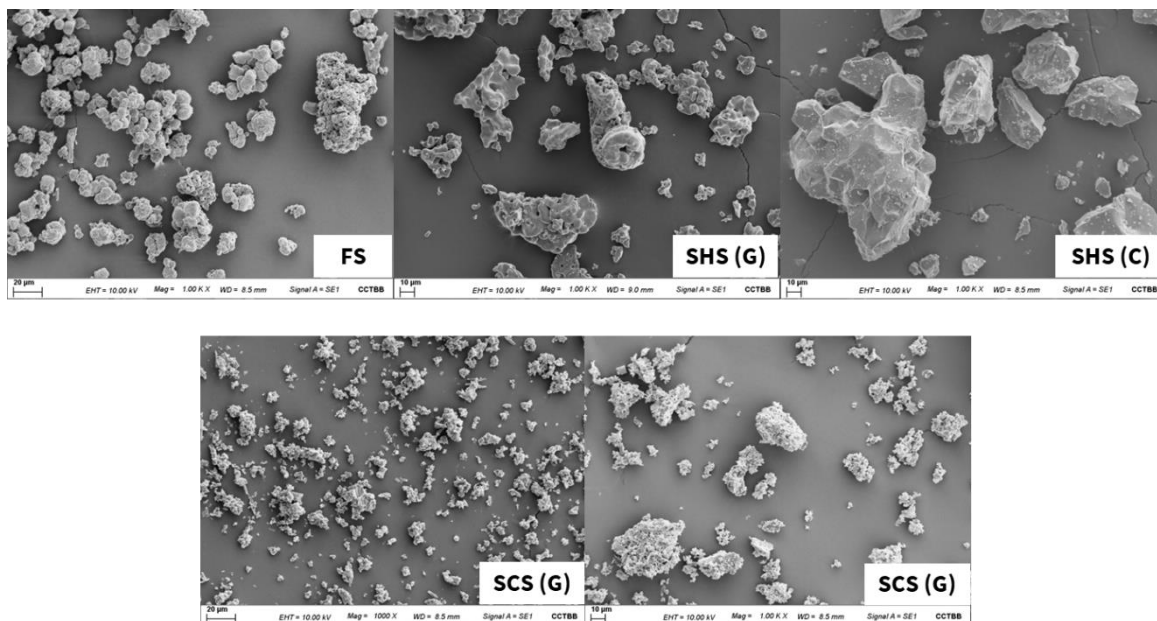


Figura 2: Resultados de SEM para los productos finales sintetizados vía: FS, SHS y SCS.

Conclusiones

Fue posible fabricar $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mediante las tres rutas de síntesis propuestas; método cerámico convencional o fase sólida (FS), síntesis por reacciones de autocombustión convencional (SHS) y síntesis por reacciones de autocombustión en solución (SCS). Mediante las técnicas de caracterización complementarias: DRX, FTIR y SEM-EDX se confirmó la formación de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en forma de polvo, puro y nanocristalino con estructura tetragonal (sin segregación de fases secundarias). El material de TBL que presenta coloración blanca, menor tamaño de cristalito y aglomeraciones de menor tamaño correspondiendo a las condiciones más favorables para estudios posteriores corresponde al $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fabricado mediante el camino de SCS empleando glicina como combustible.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GAIyANN-CAC-CNEA y el apoyo financiero de los siguientes proyectos: PICT 2018-4535 y PIP 2021-2846

Referencias

- Andersen, C. (2011). Fiber-coupled luminescence dosimetry in therapeutic and diagnostic radiology. *AIP Conference Proceedings*, 1345(1), 100-119. <https://doi.org/10.1063/1.3576161>
- Aruna, S., Mukasyan, A. (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3-4), 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
- Beaulieu, L., Goulet, M., Archambault, L. y Beddar, S. (2013). Current status of scintillation dosimetry for megavoltage beam. *Journey of Physics: Conference Series*, 444(1), 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/444/1/012013>
- Cullity, B. D. y Stock, S. R. (1956). *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- International Atomic Energy Agency. (2013). Development of procedures for in vivo dosimetry in radiotherapy. *IAEA Human Health Reports* No. 8, IAEA, Vienna.
- Khalilzadeh, N., Saion, E., Mirabolghasemi, H., Shaari, A., Hashim, M., Ahmad, M., Ali, N. y Dehjangi, A. (2015). Single step thermal treatment synthesis and characterization of lithium tetraborate nanophosphor. *Journal of Materials Research and Technology*, 509. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.05.005>
- Olaciregui-Ruiz, I., Beddar, S., Greer, P., Jornet, N., McCurdy, B., Paiva-Foseca, G., Mijnheer, B. y Verhaegen, F. (2020). In vivo dosimetry in external beam photon radiotherapy: Requirements and future directions for research, development, and clinical practice. *Physics and Imaging in Radiation Oncology*, 15, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.phro.2020.08.003>
- Povarennykh, A. S. (1978) The use of infrared spectra for the determination of minerals. *American Mineralogist*, 63(1), 956-959.
- Singh, L., Chopra, V. y Lochab, S. (2011). Synthesis and characterization of thermoluminescent Li₂B₄O₇ nanophosphor. *Journal of Luminescence*, 131(6), 1177-1183. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.02.035>
- Werner, P. (1969). Refinement of unit cell. *Arkiv Kemi*, 31,513-516.
- Yukihara, E. G., Milliken, E. D., Oliveira, L. C., Orante-Barrón, V. R., Jacobsohn, L. G., y Blair, M. W. (2013). Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. *Journal of Luminescence*, 133, 203-210. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.018>