

Efecto de los Tratamientos de Calcinación y Pirólisis sobre la Estructura de Aluminosilicatos de Litio Dopadas con CuO¹

María Alejandra Llano Ramírez², Jennifer Andrea Zuluaga Garcés³, Omar Darío Gutiérrez Flórez⁴

Resumen

Introducción: Este artículo reporta la síntesis y caracterización de polvos vitrocerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (LAS), dopados con 0.5% y 1% p/p de óxido de cobre (CuO), como una primera etapa pensando en su posterior evaluación como material termoluminiscente (TL) y su posible aplicación como dosímetro TL. **Objetivo:** Evaluar el efecto de los tratamientos de calcinación y pirólisis de los geles secos de aluminosilicatos de litio dopados con CuO, obtenidos mediante síntesis Sol-Gel. **Materiales y Métodos:** Las matrices puras y dopadas con CuO se obtuvieron mediante la verificación de formiatos de aluminio y litio, en presencia de tetraetoxisilano y CuO. Los geles obtenidos se secaron a 120 °C y 2,5 h. La mitad de la cantidad obtenida se sometió a un tratamiento de calcinación (480 °C, 5 h) mientras que la otra mitad se sometió a un proceso de pirólisis (atmósfera de nitrógeno) a 480 °C por 5 h. Las muestras obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica

de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (FTIR), potencial zeta y difracción de rayos X (DRX). **Resultados:** mediante el análisis SEM se confirmó el tamaño de partícula micrométrica, de los espectros se observan algunas bandas prominentes entre Si-O u Al-O, además se asume que los tratamientos térmicos fueron adecuados para la liberación de grupos remanentes orgánicos. **Conclusiones:** La síntesis implementada permitió la obtención de partículas micrométricas ($\varphi_p < 25 \mu\text{m}$). Los tratamientos térmicos tuvieron un efecto significativo sobre la funcionalización superficial de las partículas obtenidas, y la composición del material y se verificó que la temperatura empleada fue adecuada para la liberación de remanentes orgánicos, además con los espectros se observó los grupos remanentes funcionales que estaban presentes en el material.

Palabras clave: aluminosilicatos, vitrocerámicos, sistemas termoluminiscentes.

1 Artículo original derivado del trabajo de grado de pregrado: Síntesis de matrices de aluminosilicato de litio dopadas con cobre y análisis de su respuesta termoluminiscente, el cual fue desarrollado y financiado por el Instituto Tecnológico Metropolitano. Ejecutado desde agosto de 2018 a julio de 2019.

2 Ing. Biomédica, Instituto Tecnológico Metropolitano, correo: mariallano204766@correo.itm.edu.co / ORCID: 0000-0003-1830-3803.

3 Ing. Biomédica, Instituto Tecnológico Metropolitano, correo: jenniferzuluaga204697@correo.itm.edu.co / ORCID: 0000-0002-0970-1239.

4 Ing. Químico, M.Sc en Ciencias-Química. Profesor Titular, Instituto Tecnológico Metropolitano, omargutierrez@itm.edu.co / ORCID: 0000-0003-2955-6224.

Autor para Correspondencia: María Alejandra Llano Ramírez, e-mail: mariallano204766@correo.itm.edu.co

Recibido: 15/05/2019 Aceptado: 29/11/2021

*Los autores declaran que no tienen conflicto de interés

Effect of the Treatments of Calcination and Pyrolysis on the Structure of Aluminosilicate of Lithium Doped with CuO

Abstract

Introduction. This article reports the synthesis and characterization of the glass-ceramic powders of the $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (LAS) system, doped with 0.5% and 1% w/w copper oxide (CuO), as a first stage thinking about its subsequent evaluation as a thermoluminescent material (TL) and its possible application as a TL dosimeter. **Objective.** To evaluate the effect of the calcination and pyrolysis treatments of the dry gels of lithium aluminosilicates doped with CuO, obtained by Sol – Gel synthesis. **Materials and Methods.** The pure and doped CuO LAS matrices were obtained by the gelation of lithium aluminum formats, in the presence of tetraethoxysilane and CuO. The gels obtained were dried at 120 °C and 2.5 h. Half of the amount obtained was subjected

to a calcination treatment (480 °C, 5 h) while the other half was subjected to a pyrolysis process (nitrogen atmosphere) at 480 °C for 5 h. The samples obtained were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential and X-ray diffraction (XRD). **Results.** By means of the SEM analysis the micrometric particle size was confirmed, from the spectra some prominent bands are observed between Si-O or Al-O, besides it is assumed that the thermal treatments were suitable for the release of organic rebasing groups. **Conclusions.** The synthesis implemented allowed the obtaining of micrometric particles ($\phi_p < 25 \mu\text{m}$). The thermal treatments had a significant effect on the superficial functionalization of the particles obtained, and the composition of the material and it was verified that the temperature used was adequate for the release of organic reagents, in addition with the spectra we observed the functional rebar groups that were present in the material.

Keywords: Aluminosilicates, glass-ceramic, thermoluminescent systems.

Efeito dos Tratamentos de Calcinação e Pirólise na Estrutura de Aluminosilicatos de Lítio Dopadas com CUO

Resumo

Introdução: Este artigo relata a síntese e caracterização dos pós vitrocerâmicos do sistema $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (LAS), dopado com 0,5% e 1% p/p de óxido de cobre (CuO), como uma primeira etapa, pensando em sua posterior avaliação como material termoluminescente (TL) e sua possível aplicação como um dosímetro TL. **Objetivo:** Avaliar o efeito dos tratamentos de calcinação e pirólise de géis

secos de aluminosilicato. **Materiais e Métodos:** As matrizes CuO LAS puras e dopadas foram obtidas pela gelificação de formatos de alumínio e lítio, na presença de tetraetoxissilano e CuO. Os géis obtidos foram secos a 120 °C e 2,5 h. Metade da quantidade obtida foi submetida a um tratamento de calcinação (480 °C, 5 h) enquanto a outra metade foi submetida a um processo de pirólise (atmosfera de nitrogênio) a 480 °C por 5 h. As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), potencial zeta e difração de raios X (DRX). **Resultados.** por meio da análise de MEV, foi confirmado o tamanho micrométrico das partículas, observando-se, a partir dos espectros, algumas bandas proeminentes entre Si-O ou Al-O, além de se considerar que

os tratamentos térmicos foram adequados para a liberação de grupos orgânicos de rebasing. **Conclusões:** A síntese implementada permitiu a obtenção de partículas micrométricas ($\phi_p < 25 \mu\text{m}$). Os tratamentos térmicos tiveram um efeito significativo sobre a funcionalização superficial das partículas obtidas, e a composição do material e verificou-se que

a temperatura utilizada foi adequada para a liberação de reagentes orgânicos, além dos espectros observamos os grupos funcionais de vergalhões que estavam presentes no material.

Palavras-chave: aluminossilicatos, vitrocerâmica, sistemas termoluminescentes.

Introducción

Hoy en día existen varios tipos de detectores de radiación (dosímetros) disponibles para aplicaciones médicas y ambientales. “Esto en el campo médico es altamente utilizado para dar un excelente tratamiento a ciertas enfermedades y brindar seguridad a los pacientes” (Smith et al., 1995).

Uno de los dosímetros más empleados han sido los aluminossilicatos de litio ($\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, LAS), un grupo de materiales de muy diversa estructura cristalina, utilizados en diferentes aplicaciones de interés industrial y económico. En la familia de los LAS se encuentran como fases más representativas las composiciones (O. D. C. P. Gutierrez, 2013):

Son las estructuras β -eucryptita, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (LAS2); virgilita, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.4\text{SiO}_2$ (LASV) y β -espodumeno, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (LAS4). Estas composiciones son de gran interés tecnológico debido a su implementación como dosímetros termoluminescentes (TL) en la medición de radiaciones ionizantes, datación de especímenes arqueológicos, y a la versatilidad de aplicaciones que tienen en el campo de la fotónica que van desde: dispositivos de almacenamiento y transferencia de información y amplificadores de señales, hasta la elaboración de filtros y multiplicadores de frecuencia para láseres (p.731).

“En dosimetría han sido utilizados para técnicas luminiscentes (fluorescencia, quimioluminiscencia, inmunofluorescencia) y de separación (cromatografía y electroforesis) aplicadas a la identificación de biomarcadores” (Olives et al., 2010). Aunque los LAS se han utilizado para mediciones termoluminiscentes y se han hecho algunos trabajos de dosimetría, estos materiales son todavía susceptibles de mejorar su sensibilidad y comportamiento lineal en su relación Intensidad TL vs. Dosis Absorbida (IvsD). En torno a esto se han probado algunos dopantes como el óxido de cerio, borato o sílice de borato, óxido de magnesio, óxido de calcio y óxido de bario que pueden aumentar la sensibilidad y el comportamiento lineal IvsD (Jiang et al., 2018), (Pekpak et al., 2011), (Leśniak et al., 2018), (Saravanakkumar et al., 2019), (Aguilar, 2002). Adicionalmente se encontró que los dosímetros de borato dopado con cobre demuestran características TL atractivas, la sensibilidad mejoró aún más utilizando Cu como activador en lugar de otros dopantes, es por ello que el dopaje busca mejorar las propiedades de luminiscencia. “El ion cobre es uno de los activadores preferidos que muestra excelentes propiedades de TL como se revela a través de la comparación detallada con otros dosímetros, además de esto cotizando diferentes compuestos se observa que el óxido de cobre es más económico en comparación que el óxido de cerio” (Kelemen et al., 2012). En este proyecto se proporciona información de la síntesis y caracterización de matrices de aluminossilicatos de litio puras y dopadas con cobre mediante la ruta

química Sol-gel para en un trabajo posterior verificar su aplicación como dosímetros termoluminiscentes.

Materiales y Métodos

Como materiales para el desarrollo experimental se contó con carbonato de litio (CarloErba 98 %), hidróxido de aluminio (Merck 99 %), ácido fórmico (Merck 98 %), Tetraetilortosilicato-TEOS (Merck 99 %), óxido de cobre (Sigma-Aldrich 99 %) y agua desionizada. Los formiatos de litio y aluminio se obtuvieron mediante la técnica de sol gel con reacciones entre carbonato de litio, hidróxido de aluminio y ácido fórmico.

El carbonato de litio o el hidróxido de aluminio se agregaron en agitación constante (400 rpm) a temperatura ambiente. Los formiatos de litio y aluminio que se obtuvieron se mezclaron a temperatura ambiente y, posteriormente, se añadió el óxido de cobre y el TEOS, dejando toda la solución a 300 rpm con una temperatura de 55 °C aproximadamente hasta gelificar aproximadamente 2 horas. La mezcla se conservó bajo agitación constante para lograr una homogeneización apropiada. Después de la síntesis, se obtuvieron polvos vítreos mediante un proceso de secado a baja temperatura (120 °C durante 2.5 h). La muestra se maceró y se procedió a lavar con agua desionizada midiendo el pH, se le agregó amoniaco para subir el pH ya que se encontraba muy ácido (aproximadamente en 3) y se lavó y agregó tanto como se necesitará para llegar

a un pH aproximadamente de 7. Por último, la mitad de las muestras se sometieron a calcinación a 480 °C durante 5 h para liberar la materia orgánica en atmósfera oxidante usando una mufla (Multipropósito Terrígeno MM5) y la otra mitad se sometió a pirólisis con ambiente controlado de nitrógeno en un horno tubular (Naberthem P330), bajo la misma rampa de temperatura. Las muestras sintetizadas sin contenido de CuO, en función del tratamiento térmico aplicado sobre los geles secos, fueron denominadas como LAS_C y LAS_N para referirse a las matrices calcinadas o pirolizadas (en atmósfera en N₂) respectivamente. Mientras que las matrices dopadas con CuO fueron denominadas, en función de su contenido de CuO, como LAS_Cu_0.5_C, LAS_Cu_0.5_N, LAS_Cu_1.0_C y LAS_Cu_1.0_N; siendo 0.5 y 1 los porcentajes p/p de CuO. Los geles y polvos calcinados fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en el modo de Reflectancia Difusa (DRIFTS, equipo Shimadzu IRTracer-100) en la región 4000-400 cm⁻¹.

Los polvos calcinados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, equipo JEOL FE-JSM-7100F). Sobre estos polvos se realizó un análisis de tamaño de partícula (difracción de rayos láser, DLS) y de potencial zeta (NanoPlus HD), además de un análisis estructural por medio de Difracción de Rayos X (Panalytical Empyrean Serie II – Alpha1, modelo 2012), utilizando como radiación incidente la línea K α 1 del cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) operando con un voltaje en el tubo de 40 kV y una corriente de 40 mA, variando el ángulo de barrido entre $4^\circ < 2\theta < 60^\circ$ en pasos de $0.013^\circ \text{ s}^{-1}$.

Resultados

Análisis de tamaño de partícula y de morfología

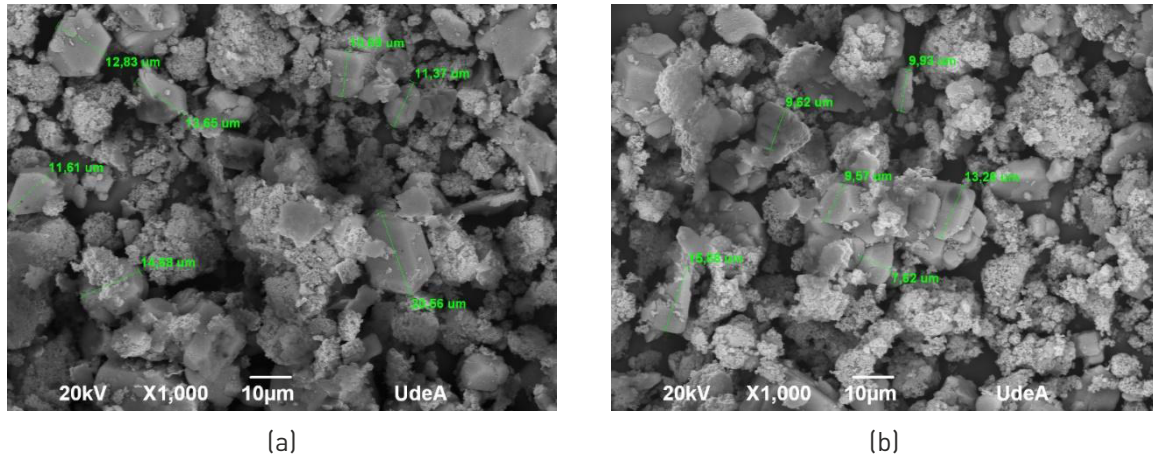


Figura 1. Presenta las micrografías obtenidas para las muestras LAS_C y LAS_N.

Análisis espectroscópico y estructural.

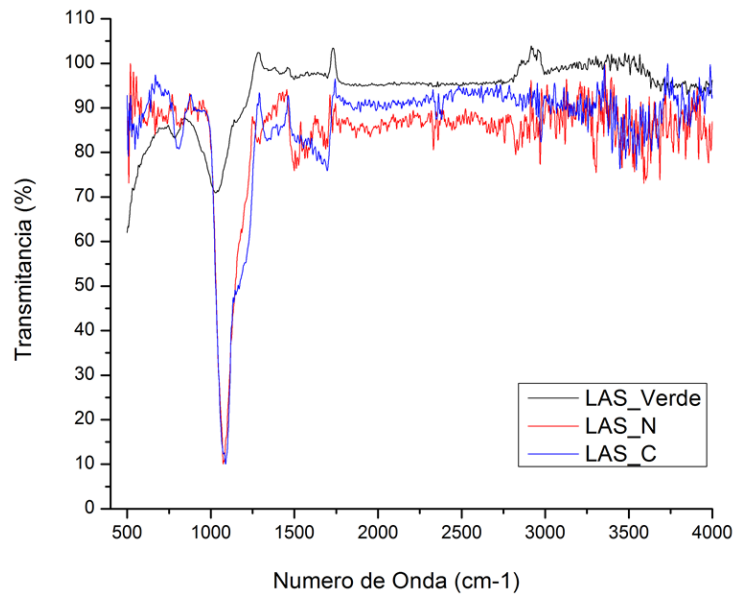


Figura 2. Espectros FTIR de matrices de aluminosilicatos sin dopaje.

La Figura N° 2 muestra los espectros infrarrojos DRIFTS de las matrices: LAS_Verde (geles secos), LAS_C y LAS_N. La Figura

N° 3 presenta los espectros DRIFTS de las composiciones LAS_Cu_1.0_Verde, LAS_Cu_1.0_C y LAS_Cu_1.0_N.

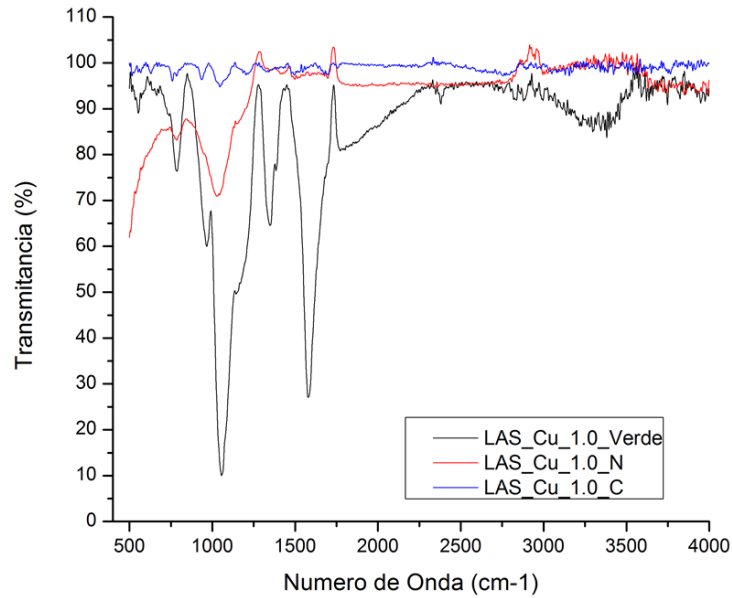


Figura 3. Espectros FTIR de las muestras dopadas a 1.0% de cobre.

Con estas figuras pueden inferirse los procesos de pérdida de la fracción orgánica asociados a los ligados orgánicos en los reactivos de partida, permitiendo esto validar

que las condiciones de calcinación y pirólisis fueron suficientes para lograr la obtención de los aluminosilicatos.

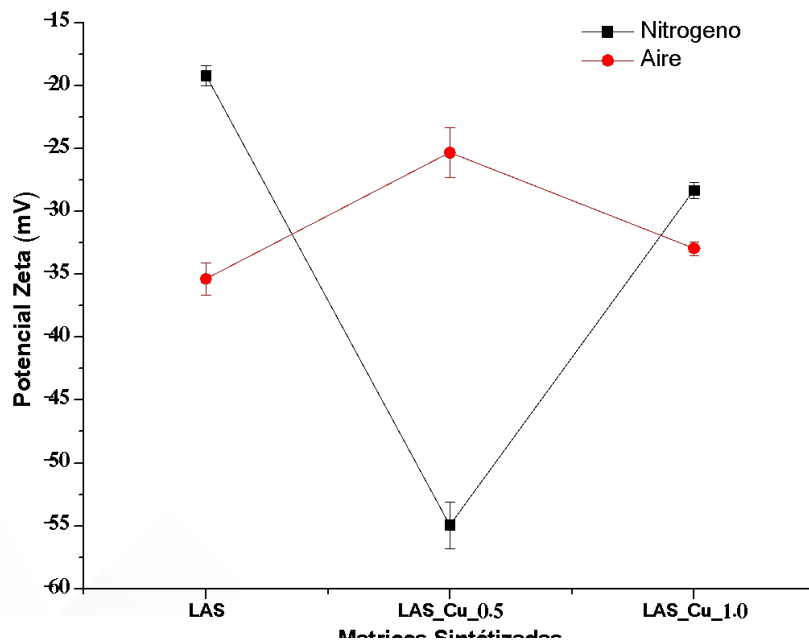


Figura 4. Variación del potencial zeta en función del contenido de cobre y de la atmósfera empleada en la calcinación.

La Figura N° 4 muestra la potencial zeta de todas las composiciones sintetizadas, con el que puede observarse el efecto del

tratamiento térmico (calcinación o pirolisis) sobre la distribución de carga alrededor de las partículas obtenidas

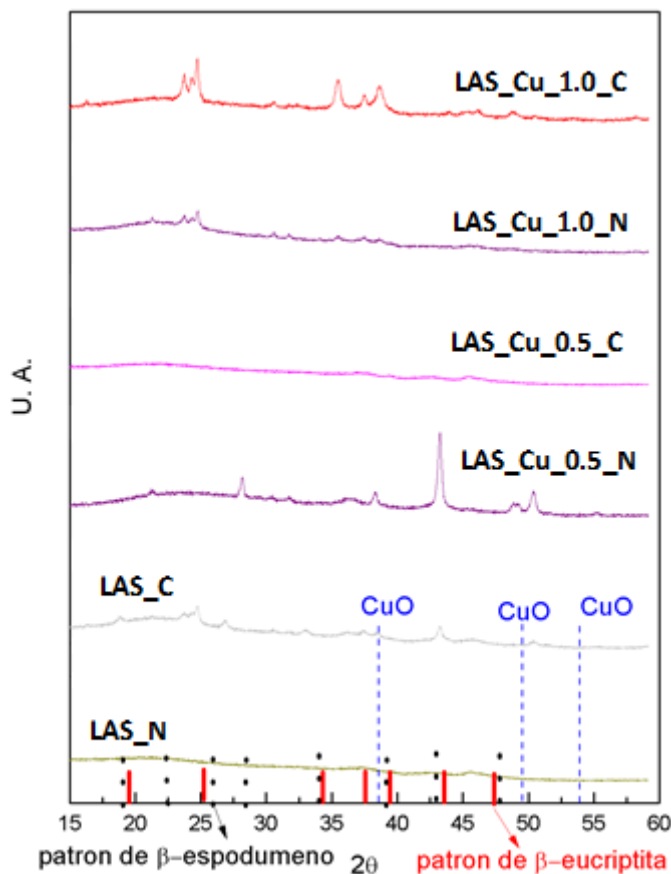


Figura 5. Resultados del DRX de todas las muestras.

Discusión

Mediante la técnica DLS se encontró, para todas las composiciones sintetizadas, que las partículas presentaron tamaños de partícula inferiores a 25 μm . Resultado que fue corroborado mediante análisis SEM, para el cual, a modo de ilustración se presentan en la Figura N° 1 las micrografías obtenidas para las muestras LAS_C y LAS_N. De la Figura N° 1 puede observarse en las partículas una morfología granular de superficie plana.

Para estudiar los cambios estructurales de LAS con diferentes composiciones, los estudios de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizan en el rango de números de onda de 4000–400 cm^{-1} y se muestran en las figuras 1 y 2. Los espectros ilustran una banda ancha a 1100–1000 cm^{-1} aparecen en todas las muestras, esta se origina a partir de las vibraciones de estiramiento asimétricas de Si-O (Si-enlaces puente) y bandas en 990–980 cm^{-1} y a 920 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de estiramiento asimétricas Si-O y Al-O (enlaces terminales–enlaces sin puente).

Las bandas de 790-780 cm^{-1} y 760-745 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento simétricas de Si-O-Si y Si-O-Al. Las bandas a 720-710 cm^{-1} , 680 cm^{-1} y 550-540 cm^{-1} están asociadas con vibraciones de anillos de sílico-oxígeno y aluminio-sílico-oxígeno de 3 y 4 miembros. Las bandas en 460 y 410 cm^{-1} están asociadas con vibraciones de flexión de O-Si-O y O-Al-O. Además de bandas en 1640 cm^{-1} a la vibración de flexión del enlace H-OH del agua adsorbida, 1448 y 1338 cm^{-1} a los grupos metilo y metileno, 1384 y 835 cm^{-1} a los aniones nitrato. Aparecen bandas débiles a 2924 y 2850 cm^{-1} , correspondientes a las bandas de estiramiento C-H, de los formiatos y grupos etoxi del TEOS.

Por otro lado, el espectro FTIR del material muestra el óxido cúprico que presenta las bandas a 2933 cm^{-1} y 3432 cm^{-1} pertenecen a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace O-H respectivamente. La presencia de bandas a 523 cm^{-1} y 1011 cm^{-1} indica diferentes modos de vibración de flexión del enlace Cu-O. La aparición del pico a 1639 cm^{-1} indica la vibración de estiramiento del enlace Cu-O de las partículas de óxido de cobre (II) (Alajerami et al., 2014).

En la Figura N° 4 se presentan los potenciales zeta de las matrices sintetizadas y tratadas térmicamente mediante calcinación y pirólisis. Se observa que la atmósfera en la cual tuvo lugar la calcinación o la liberación de remanentes orgánicos de la síntesis sí tuvo un efecto en el material final ya que por ejemplo para LAS_N la potencial zeta es mucho menor respecto a LAS_C. Esto sugiere que el grado de funcionalización de las partículas de LAS_N evidentemente presenta una carga eléctrica y/o funcionalización superficial muy distinta a la de LAS_C.

En el caso de las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno la incorporación de cobre disminuyó los valores del potencial zeta, mientras que en las muestras calcinadas la

incorporación de cobre aumentó el potencial zeta. El potencial zeta como parámetro relacionado con la carga refleja la capacidad de las partículas de absorber iones y moléculas dipolares (Alcázar Baños & López Alegria, 2003). Esto, articulado a los resultados obtenidos, en términos de la estabilidad de una dispersión de estas partículas indican que el tratamiento de pirólisis y la incorporación de cobre mejoran la estabilidad de la dispersión (potencial zeta menor a -25 mV), resultado interesante para aplicaciones en las que estos aluminosilicatos quieran usarse para el desarrollo de nanofluidos, de agentes quelantes o como soportes catalíticos.

El análisis de la fase cristalina por medio de DRX (Figura N° 5) reveló (comparando con el patrón) la presencia del β -espodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.4\text{SiO}_2$) y β -eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). En la muestra LAS_Cu_0.5_N se evidencian picos adicionales a $2\theta = 38.181^\circ$, 48.891° y 53.389° se relacionaron con la fase de óxido de cobre (Saravanakumar et al., 2019). También se observó que la cristalización no era completa, permanecen las fases residuales amorfas que confieren una naturaleza vitrocerámicos al huésped (O. D. Gutierrez et al., 2009).

Los tratamientos térmicos pueden inducir algunos cambios en la intensidad relativa de los picos de DRX que podrían estar asociados a tres procesos diferentes pero síncronos: (i) rompiendo los enlaces Si-O y Al-O, haciendo que lo Si- y Al-sitios superficiales sean posibles centros luminiscentes, (ii) distorsión de la red de Al-Si debido a las pérdidas de Li y (iii) auto difusión de Li a través de la red (Xu et al., 2001).

Para las muestras dopadas con cobre, exceptuando la LAS_Cu_0.5_N se puede concluir que el material estuvo bien disperso ya que no se generaron nuevas fases cristalinas de CuO para lo cual se requerirán estudios futuros de DRX en ángulos bajos para poder realizar

un seguimiento de las posibles fases de cobre que se hayan presentado.

Conclusiones

El tratamiento de calcinación permitió liberar los remanentes orgánicos asociados a los grupos formiatos y etoxi del TEOS. Esto verifica que la temperatura de calcinación fue adecuada para adaptar las muestras a la composición final.

Con la síntesis implementada se pudo obtener partículas de orden micrométrico.

Los tratamientos térmicos aplicados a la muestra sí generan cambios significativos en el material, aunque aún se requieren más estudios de caracterización para determinar cuál es el más apropiado para la síntesis se puede inferir que los aluminosilicatos dopados con óxido de cobre al 0.5 % p/p tratados en atmósfera de nitrógeno son prometedores para otros tipos de aplicaciones ya que poseen una alta estabilidad.

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico Metropolitano por el soporte y apoyo para la realización de esta investigación.

Referencias

Aguilar, M. I. (2002). *Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación-floculación*. Universidad de Murcia.

Alajerami, Y. S. M., Hashim, S., Ghoshal, S. K., Bradley, D. A., Mhareb, M., & Saleh, M. A. (2014). Copper doped borate dosimeters revisited. *Journal of Luminescence*, 155, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.013>

Alcázar Baños, M., & López Alegria, C. (2003). *Bases físicas y biológicas del radiodiagnóstico médico*. Universidad de Murcia. https://books.google.com.co/books/about/Bases_físicas_y_biológicas_del_radiodiagnóstico_médico?id=mtQkRFUmhgsC&redir_esc=y

Gutierrez, O. D. C. P. (2013). COMPORTAMIENTO TERMOLUMINISCENTE DE LA FASE VITROCERAMICA $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XCeO}_2$ (X=0.5, 1, 2, 10, 20) PARA APLICACIONES EN DOSIMETRÍA DE RAYOS X. *Scientia et Technica Año XIII*,

84(36), 487–492. <http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>

Gutierrez, O. D., Osorio, E., Paucar, C. G., Cogollo, R., & Hadad, C. Z. (2009). Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$. *Journal of Luminescence*, 129(81). Gutierrez OD, Osorio E, Paucar CG, Cogollo R, Hadad CZ. Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$. *J Lumin.* 2009;129(8):836–9., 836–839. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.03.006>

Jiang, C., Li, K., Zhang, J., Qin, Q., Liu, Z., Liang, W., Sun, M., & Wang, Z. (2018). The effect of $\text{CaO}(\text{MgO})$ on the structure and properties of aluminosilicate systems by molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 268, 762–769. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.123>

Kelemen, A., Mesterházy, D., Ignatovych, M., & Holovey, V. (2012). Thermoluminescence characterization of newly developed Cu-

- doped lithium tetraborate materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(9), 1533–1535. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2012.01.041>
- Leśniak, M., Partyka, J., Gajek, M., & Sitarz, M. (2018). FTIR and MAS NMR study of the zinc aluminosilicate ceramic glazes. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.101>
- Olives, A. I., Del Castillo, B., & Martín, M. A. (2010). Técnicas analíticas luminiscentes y de separación aplicadas a la identificación y cuantificación de biomarcadores. *Facultad de Farmacia*, 169–195. <https://doi.org/es/monoranf.v0i0.1067>
- Pekpak, E., Yilmaz, A., & Özbayoğlu, G. (2011). The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2466–2472. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.11.055>
- Saravanakkumar, D., Oualid, H. A., Brahmī, Y., Ayeshamariam, A., Karunanaithy, M., Saleem, A. M., Kaviyarasu, K., Sivaranjani, S., & Jayachandran, M. (2019). Synthesis and characterization of CuO/ZnO/CNTs thin films on copper substrate and its photocatalytic applications. *OpenNano*, 4, 100025. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2018.11.001>
- Smith, A. R., Gerber, R. L., Hughes, D. B., Kline, R. W., Kutcher, G., Ling, C., Owen, J. B., Hanlon, A., Wallace, M., & Hanks, G. E. (1995). Treatment planning structure and process in the United states: A “Patterns of care” study. *International Journal of Radiation Oncology*Biophysics*Physics*, 32(1), 255–262. [https://doi.org/10.1016/0360-3016\(94\)00472-W](https://doi.org/10.1016/0360-3016(94)00472-W)
- Xu, H., Heaney, P. J., & Navrotsky, A. (2001). Thermal expansion and structural transformations of stuffed derivatives of quartz along the LiAlSiO₄-SiO₂ join: a variable-temperature powder synchrotron XRD study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(5), 302–312. <https://doi.org/10.1007/s002690100165>