

# Cementos fotoluminiscentes

M.A. Sanjuán<sup>a,\*</sup> and C. Argiz<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto español del cemento y sus aplicaciones (IECA). C/ José Abascal, 53 - 28003 Madrid.

<sup>b</sup>E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid. C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid

*Photoluminescent cements*

*Ciments fotoluminiscentes*

RECEIVED: 5 APRIL 2019; REVISED: 20 MAY 2019; ACCEPTED: 21 MAY 2019

## SUMMARY

Photoluminescence of some chemical elements is starting to be used in the construction sector, for example, in the form of aggregates and in paints applied to buildings and roads. The idea of applying the Photoluminescence in Portland cements is novel and feasible. In this study, some potential ways for the manufacture of luminescent cements are presented. In particular, concrete made with phosphorescent cements will contribute to illuminate bridges, roads, buildings and other structural elements during the night. Then, these cements will have polyfunctional characteristics.

**Keywords:** Portland cement, photoluminescent, phosphorescent, rare earth.

## RESUMEN

El efecto luminiscente de algunos elementos químicos se está comenzando a utilizar en el sector de la construcción, por ejemplo, en forma de áridos y en pinturas que se aplican en edificios y carreteras. La idea de aplicar el efecto luminiscente en cementos Portland es novedosa y factible. En este estudio se exponen algunas posibles rutas para la fabricación de cementos luminiscentes. En particular, los cementos

fosforescentes contribuirán a que los hormigones que los contengan aporten luz durante la noche en puentes, carreteras, edificios y otros elementos estructurales que tendrán características polifuncionales.

**Palabras clave:** Cemento Portland, fotoluminiscente, fosforescente, tierras raras.

## RESUM

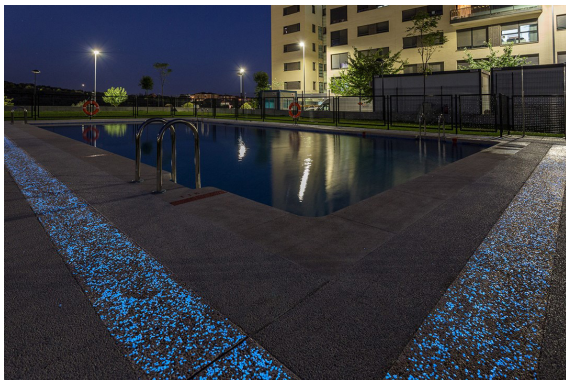
L'efecte luminiscent d'alguns elements químics s'està començant a utilitzar en el sector de la construcció, per exemple, en forma d'àrids i en pintures que s'apliquen en edificis i carreteres. La idea d'aplicar l'efecte luminiscent en ciments Portland és nova i factible. En aquest estudi s'exposen algunes possibles rutes per a la fabricació de ciments luminiscents. En particular, els ciments fosforescents contribuiran a que els formigons que els continguin aportin llum durant la nit en ponts, carreteres, edificis i altres elements estructurals que tindran característiques polifuncionals.

**Paraules clau:** Ciment Portland, fotoluminiscent, fosforescent, terres rares.

\*Corresponding author: [masanjuan@ieca.es](mailto:masanjuan@ieca.es)

## 1. INTRODUCCIÓN

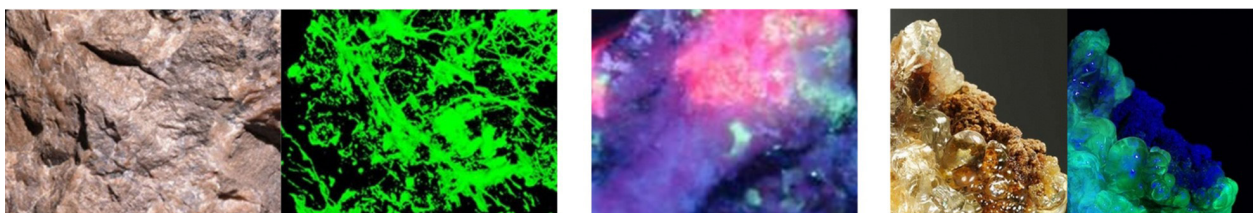
Si imagináramos cómo pudieran ser las ciudades del futuro en las que se hubieran integrado materiales fotoluminiscentes, veríamos calles con adoquines, muros, señales, pavimentos, escaparates y otros elementos, iluminados durante toda la noche gracias al fenómeno de la fosforescencia. Si entráramos en un edificio, los escalones tendrían bandas o dibujos fosforescentes, habría paredes pintadas y baldosas emitiendo luz, etc. Nos rodearíamos de materiales fosforescentes que no son otra cosa que compuestos químicos que absorben y almacenan energía para luego liberarla emitiendo luz. Actualmente, las señales de seguridad que se ponen en los edificios ya poseen esta propiedad. Algunas aplicaciones de minerales fosforescentes en la construcción se encuentran en pinturas, áridos y baldosas (Figura 1). Además, los materiales fosforescentes y de alta visibilidad se consideran en el futuro de los nuevos pavimentos funcionales<sup>1</sup> y de la arquitectura innovadora que intenta identificar nuevos materiales inteligentes aptos para su incorporación en la próxima generación de diseños arquitectónicos<sup>2</sup>. En definitiva, la ciencia de los materiales fosforescentes se presenta llena de retos por las múltiples aplicaciones potenciales que tendrán en las ciudades inteligentes del futuro. Beneficiarán enormemente a la Sociedad en aspectos tales como ahorro energético con el consecuente el ahorro económico, reducción de la emisión de gases de efecto invernadero, etc.



**Figura 1.** Áridos fosforescentes en las baldosas de una piscina en España<sup>3</sup>.

## 2. ¿QUÉ ES LA LUMINISCENCIA?

La luminiscencia es la propiedad que tienen algunos cuerpos de emitir luz sin producir calor, por tanto, se



**Figura 2.** De izquierda a derecha: Willemita ( $Zn_2SiO_4$ ), Tugtupita ( $Na_4(AlBeSi_4O_{12})Cl$ ) y Ópalo de la variedad hialita iluminadas con luz ultravioleta.

dice que es una forma de “luz fría”. Esto se debe a que la luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética que se encuentra situada por debajo de la radiación térmica. Por el contrario, la incandescencia es el fenómeno de emisión de luz producido por la energía calorífica, ya que todo cuerpo emite una radiación luminosa característica cuando alcanza una determinada temperatura.

La luminiscencia se produce cuando los átomos del material luminiscente absorben la energía proveniente de una fuente externa y, posteriormente, la liberan en forma de luz.

En general, si el periodo de emisión de luz es inferior a un milisegundo se denomina como fluorescencia y si es superior fosforescencia. En la Figura 2 se muestran algunos ejemplos de rocas luminiscentes.

## 3. TIPOS DE LUMINISCENCIA

La luminiscencia se clasifica en función de la energía implicada en el fenómeno:

La **Fotoluminiscencia** es un tipo de luminiscencia producida por la energía electromagnética (rayos ultravioleta, rayos X o rayos catódicos). Los minerales fotoluminiscentes absorben la luz para emitirla después a una longitud de onda inferior de la frecuencia de la energía activadora junto con fotones. El tiempo transcurrido entre la absorción y la emisión es muy corto en estos materiales.

La **Fluorescencia** es un tipo de fotoluminiscencia producida exclusivamente por rayos ultravioleta (U.V.), siendo éstos de onda corta (rayos U.V.A.), de onda media (U.V.B.) o de onda larga (U.V.C.). En la Figura 3 se observa el ejemplo de la Fluorita.

La **Fosforescencia** es un tipo de luminiscencia que se caracteriza porque se mantiene la emisión de luz incluso cuando la energía de excitación ha cesado (Figura 3).

Otros tipos de luminiscencia son los producidos por la energía eléctrica (**Electroluminiscencia**); originada por reacciones químicas (**Quimioluminiscencia**); por la energía térmica (**Termoluminiscencia**); por reacciones nucleares (**Radioluminiscencia**); por la energía derivada de acciones mecánicas (**Triboluminiscencia**), es decir, cuando se rayan o se muelen estos cuerpos son luminiscentes, como por ejemplo, la fluorita, la esfalerita y la lepidolita; y por reacciones químicas de origen biológico (**Bioluminiscencia**), como la luz producida por las luciérnagas y los peces de fosas abisales.



**Figura 3.** De izquierda a derecha: Fluorita,  $\text{CaF}_2$ , Wernerita (amarilla)  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$  y medusas bioluminiscentes iluminadas con luz ultravioleta.

|                                   |                                 |                                       |                                    |                                   |                                   |                                   |                                     |                                   |                                     |                                     |                                  |                                      |                                   |                                      |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 57 138.91<br><b>La</b><br>LANTANO | 58 140.12<br><b>Ce</b><br>CERIO | 59 140.91<br><b>Pr</b><br>PRASEODIMIO | 60 144.24<br><b>Nd</b><br>NEODIMIO | 61 (145)<br><b>Pm</b><br>PROMETIO | 62 150.36<br><b>Sm</b><br>SAMARIO | 63 151.96<br><b>Eu</b><br>EUROPIO | 64 157.25<br><b>Gd</b><br>GADOLINIO | 65 158.93<br><b>Tb</b><br>TERBIO  | 66 162.50<br><b>Dy</b><br>DISPROSIO | 67 164.93<br><b>Ho</b><br>HOLMIO    | 68 167.26<br><b>Er</b><br>ERBIO  | 69 168.93<br><b>Tm</b><br>TULIO      | 70 173.05<br><b>Yb</b><br>YTERBIO | 71 174.97<br><b>Lu</b><br>LUTECIO    |
| ACTÍNIDOS                         |                                 |                                       |                                    |                                   |                                   |                                   |                                     |                                   |                                     |                                     |                                  |                                      |                                   |                                      |
| 89 (227)<br><b>Ac</b><br>ACTINIO  | 90 232.04<br><b>Th</b><br>TORIO | 91 231.04<br><b>Pa</b><br>PROTACTINIO | 92 238.03<br><b>U</b><br>URANIO    | 93 (237)<br><b>Np</b><br>NEPTUNIO | 94 (244)<br><b>Pu</b><br>PLUTONIO | 95 (243)<br><b>Am</b><br>AMERICIO | 96 (247)<br><b>Cm</b><br>CURIO      | 97 (247)<br><b>Bk</b><br>BERKELIO | 98 (251)<br><b>Cf</b><br>CALIFORNIO | 99 (252)<br><b>Es</b><br>EINSTEINIO | 100 (257)<br><b>Fm</b><br>FERMIO | 101 (258)<br><b>Md</b><br>MENDELEVIO | 102 (259)<br><b>No</b><br>NOBELIO | 103 (262)<br><b>Lr</b><br>LAWRENCEIO |

**Figura 4.** Extracto de la Tabla Periódica con las tierras raras: Lantánidos y Actínidos.

#### 4. MATERIALES FOSFORESCENTES

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, la **fosforescencia** es un tipo de luminiscencia característica de ciertos cuerpos que tienen la capacidad de absorber y almacenar energía para emitirla posteriormente en forma de radiación lumínica. Este fenómeno se aprovecha en aplicaciones tales como en la pintura de las manecillas de los relojes o en los juguetes que se iluminan en la oscuridad. Un ejemplo de mineral fosforescente es la Willemita, con emisión de luz en la longitud de onda del color verde producida por la presencia de arsénico en su estructura cristalina (Figura 2).

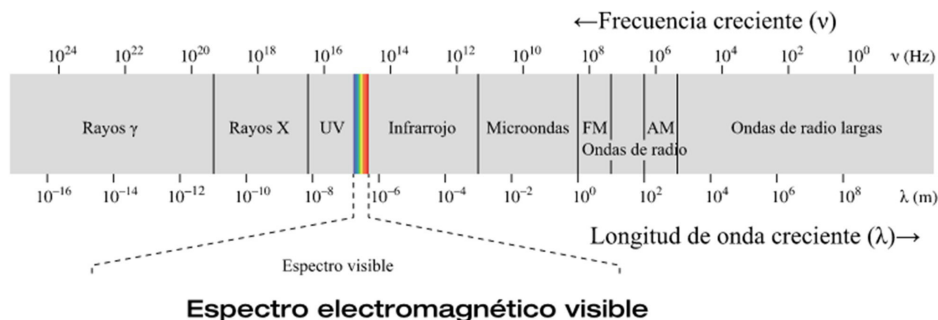
El médico y botánico sevillano Nicolás Bautista Moñardes Alfaro fue el primer científico en el mundo que describió el fenómeno de la fluorescencia en medio acuoso en su libro "Historia Medicinal", publicado en Sevilla en 1565, en el que describe las propiedades peculiares de las infusiones de *Lignum nephriticum* (madera riñón), las cuales presentan una fluorescencia azulada<sup>4,5</sup>.

Por otro lado, los materiales fosforescentes también se conocen desde la antigüedad. En particular, Vincenzo Cascariolo encontró en 1602, en el monte Paderno, cerca de Bolonia, unas rocas con unas zonas brillantes de barita bituminosa compuesta de sulfato de bario. Con objeto de separar los componentes de la roca, la molió y calentó al rojo vivo, con lo que produjo la reacción:  $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{BaS} + \text{CO}_2$ , obteniendo sulfuro de bario a partir del sulfato de bario. Este sulfuro es fosforescente ya que emite luz amarilla-rojiza en la oscuridad después de haberse activado durante el día gracias a la luz solar. Este sulfuro fotoluminiscente fue una revolución entre los alquimistas de la época que buscaban la piedra filosofal. Otros sulfuros dopados con impurezas han sido objeto de estudios a lo largo del siglo XX. En particular, en los años cuarenta, se observó que el sulfuro de cinc dopado con impurezas de cobre emitía una fosforescencia en verde (500 nm) con un tiempo de persistencia de unos

40 minutos que podía llegar a unos 80 minutos dopado, además, con iones cobalto (II). Posteriormente, en los años setenta, son conocidos los estudios con los sulfuros de calcio y estroncio dopados con iones bismuto (III), europio (II) y cerio (III), de esta forma se consiguió un tiempo de fosforescencia de varias horas después de su exposición a la luz solar. Sin embargo, los sulfuros presentan algunas desventajas como su elevada inestabilidad química y la formación de ácido sulfhídrico en presencia de humedad. Estas desventajas se solventaron con los estudios de Matzukawa que, en 1996, publicó sus trabajos sobre la fosforescencia del aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio<sup>6</sup>,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ , el cual presenta una fosforescencia brillante de unas 16 horas en la longitud de onda del verde (520 nm) (Figuras 4 y 5). Más adelante, trabajó con el aluminato de calcio dopado con europio y neodimio<sup>7</sup>,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ , que presenta una fosforescencia en la longitud de onda del azul (420 nm). Seguidamente, estudió otro aluminato de estroncio<sup>8</sup>,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ , con una fosforescencia de unas 20 horas en la longitud de onda del verde azulado (495 nm). Estos materiales fosforescentes presentan una elevada estabilidad química y eficiencia cuántica<sup>1</sup>, por lo que se utilizan ampliamente debido a que pueden emitir fosforescencia durante toda la noche y estimularse durante el día.

Recientemente<sup>9</sup>, Gen Li et al. han conseguido sintetizar materiales fosforescentes LLP (*Long lasting phosphorescence*) basados en el silicato  $\text{BaSc}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ ) mediante reacción en estado sólido. El Eu (II) presenta una banda de emisión azul asimétrica localizada en 443 nm debido a que ocupa las posiciones del Ba y del Sc en el  $\text{BaSc}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ . Además, se observa un efecto de fosforescencia verde producido por el ion Eu (II) sólo cuando

1 La eficiencia cuántica es una cantidad definida para un dispositivo fotosensible como el porcentaje de fotones que chocan contra la superficie fotorreactiva que producirá un par electrón-hueco.



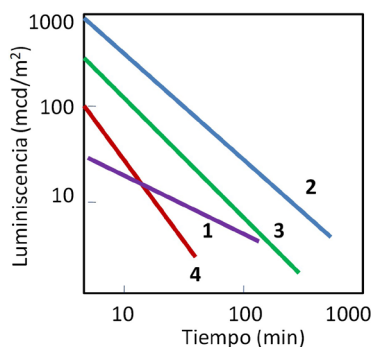
| periodo    | 1,3 fs               | 1,5 fs               | 1,7 fs               | 1,8 fs               | 2,0 fs               | 2,2 fs               | 2,3 fs               | 2,5 fs               |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| frecuencia | 750 THz              | 666 THz              | 600 THz              | 545 THz              | 500 THz              | 461 THz              | 428 THz              | 400 THz              |
|            |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| longitud   | 400 nm               | 450 nm               | 500 nm               | 550 nm               | 600 nm               | 650 nm               | 700 nm               | 750 nm               |
| número     | 2,5 Mm <sup>-1</sup> | 2,2 Mm <sup>-1</sup> | 2,0 Mm <sup>-1</sup> | 1,8 Mm <sup>-1</sup> | 1,7 Mm <sup>-1</sup> | 1,5 Mm <sup>-1</sup> | 1,4 Mm <sup>-1</sup> | 1,3 Mm <sup>-1</sup> |

**Figura 5.** Espectro electromagnético destacando la parte visible.

ocupa la posición del Sc<sup>7</sup>. Aunque en la actualidad se han desarrollado un buen número de materiales que presentan una prolongada fosforescencia y, por ello, se les conoce como materiales LLP (Long lasting phosphorescence). Sin embargo, sólo unos pocos son aptos para aplicaciones prácticas. Este es el caso de los aluminatos SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (verde)<sup>6</sup> y CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> (azul)<sup>7</sup> ya comentados anteriormente.

Un material fosforescente bastante peculiar es el galato de litio dopado con cromo<sup>10</sup>, LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup>, el cual presenta una fosforescencia de más de 360 horas en la zona del espectro electromagnético del infrarrojo que se puede utilizar en visión nocturna y aplicaciones médicas. Aunque la radiación en la longitud de onda del infrarrojo es imperceptible por el ojo humano, existen detectores que sí lo hacen. De igual manera, se podrían encontrar materiales fosforescentes que emitan en la zona del espectro electromagnético del ultravioleta.

Actualmente, en el área de los materiales de construcción, ya se están utilizando pinturas luminiscentes para estudiar la propagación de las fisuras en hormigones<sup>11</sup>. La intensidad del efecto luminiscente depende de los diferentes esfuerzos de tracción o compresión que sufre el hormigón. En particular, los aluminatos de estroncio dopados con Eu (II) y Dy (III) son especialmente reconocidos por su intensidad lumínica<sup>12-15</sup>.



**Figura 6.** Comparación de los tiempos de luminiscencia<sup>6</sup> de 1: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>; 2: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>; 3: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> y 4: ZnS:Cu,Co.

#### 4.1 Modelos de la fosforescencia

Los modelos propuestos para explicar la fosforescencia se basan en las leyes de la física cuántica y del electromagnetismo. Algunos modelos justifican este fenómeno por la generación de vacantes atómicas, las cuales capturan electrones cuando se excitan por una radiación lumínica hasta que se saturan, para después liberarlos gradualmente cuando ésta cesa. De forma general, se puede decir que la energía acumulada en los centros de captura se debería de transferir a los centros de emisión para que, posteriormente, se produzca la fosforescencia. Los modelos para explicar la fosforescencia se pueden clasificar en tres tipologías en función de las hipótesis de partida relativas a la transferencia de energía. En el primer tipo, los portadores de carga se mueven a través de la banda de valencia para después volver a los centros de emisión<sup>6, 16</sup>. En el segundo tipo, los electrones capturados actúan como portadores de carga y se mueven por la banda de conducción para después volver a los centros de emisión<sup>17</sup>. Finalmente, en la última tipología, los electrones capturados actúan como portadores de la carga y se desplazan directamente a los centros de emisión por efecto túnel<sup>2</sup> en vez de moverse a través de la banda de conducción<sup>18</sup>.

##### 4.1.1 Modelo de bandas de valencia y bandas de conducción

En este modelo, la presencia de trampas entre las bandas de valencia y de conducción son parte fundamental del proceso de almacenamiento de energía en los materiales fosforescentes de emisión prolongada, LLP (*Long lasting phosphorescence*). (Figura 6). Este almacenamiento de energía va acompañado de un proceso de localización espacial de los portadores excitados cerca de las bandas de valencia y de conducción. Cuando el electrón o el hueco capturado se

2 El **efecto túnel** es un fenómeno cuántico (mecánica cuántica) por el que una partícula no cumple los principios de la mecánica clásica ya que puede penetrar una barrera de potencial superior al de la energía cinética de la propia partícula.

libera en la zona de las bandas de valencia y de conducción, se mueve libremente hasta que lo captura un centro de recombinación o una trampa. Este modelo se basa en el hecho de que ambas bandas participan en el proceso de excitación, captura, migración y liberación de los portadores de carga y que las trampas se sitúan cerca tanto de la banda de valencia como de la banda de conducción. Se puede decir que los modelos de banda de valencia y banda de conducción engloban al modelo de huecos, al modelo de electrones y al modelo ingenieril de bandas de energía.

### A1 Modelo de huecos

Matsuzawa et al.<sup>6,7</sup> explicaron la elevada fosforescencia LPP del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  mediante un modelo denominado de huecos, el cual se apoya en medidas de fotoconductividad<sup>19</sup>. Es decir, se supone que los huecos son los principales portadores de carga. Cuando un ion  $\text{Eu}^{2+}$  (II) se excita por un fotón, hay una cierta probabilidad de que un hueco se escape de la banda de valencia, dejando tras de sí un ion  $\text{Eu}^{2+}$  (I). A continuación, un ion trivalente de una tierra rara, como el  $\text{Dy}^{3+}$  (III), captura el hueco formando el  $\text{Dy}^{4+}$  (IV). Posteriormente, la energía térmica provoca que el hueco atrapado se libere nuevamente en la banda de valencia. Desde allí, se reintegra en el ion  $\text{Eu}^{2+}$  (I) para formar de nuevo el  $\text{Eu}^{2+}$  (II) de partida con la emisión de un fotón (Figura 7).

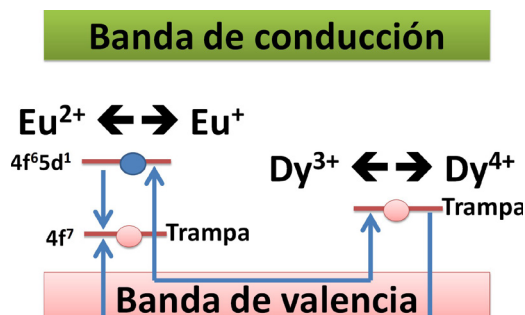


Figura 7. Modelo de huecos para explicar el mecanismo de la fosforescencia propuesto por Matsuzawa et al. para el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  6,7.

### A2 Modelo ingenieril de bandas de energía

Dorenbos et al. explicaron que el portador de carga desde el estado inicial del ion  $\text{Eu}^{2+}$ , después de su excitación, se basaba en un razonamiento<sup>20</sup>. Este modelo lo modificaron en 2005 (Figura 8)<sup>21, 22</sup>. El  $\text{Eu}^{2+}$  (II),  $\text{Ce}^{3+}$  (III),  $\text{Tb}^{3+}$  (III) y  $\text{Pr}^{3+}$  (III) tienen las menores energías 5d en la serie de las tierras raras, por lo que se requiere una energía de excitación baja. Más aún, para que haya una transferencia de electrones eficiente a través de la banda de conducción a las trampas en estos iones, es necesario que se obtenga el solapamiento de los niveles 5d excitados y las bandas de conducción de los elementos anfitriones.

## 5. CEMENTO FOSFORESCENTE

La idea de tener cementos que puedan presentar propiedades fosforescentes cuando pasen a formar

parte del hormigón estructural en edificios, puentes, túneles, carreteras, etc., y, por tanto, que sean capaces de absorber la energía solar durante el día, o de lámparas ultravioleta situadas en espacios interiores, y emitirla en forma de luz visible durante la noche, es muy atractiva. Por tanto, estos cementos podrían utilizarse como materiales polifuncionales y no sólo como conglomerantes.

Sin embargo, para determinar qué constituyentes fosforescentes potenciales se pudieran emplear en el cemento, habrá que evaluar la variación de sus propiedades ópticas en función del pH y composición química de la fase acuosa de la pasta de cemento, mortero u hormigón, de la temperatura de curado y de la porosidad capilar del material.

### 5.1 Componentes potenciales del cemento fosforescente

De entre la amplia gama de materiales inorgánicos fosforescentes, los aluminatos alcalinotérricos activados con  $\text{Eu}^{2+}$  (II) se han convertido en uno de los materiales fosforescentes más importantes debido a su eficiencia cuántica en la zona visible, por lo que se les considera como la última generación de materiales fosforescentes que destacan por su elevado brillo, durabilidad, estabilidad química y no radiactividad<sup>23, 24</sup>. La fosforescencia de los aluminatos puede deberse a la transición en las bandas 4f-5d de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  (II) (Figura 4) y el color depende de la estructura cristalina de las fases principales<sup>25, 26</sup>. Por otro lado, también se ha demostrado que tanto la intensidad como la duración del efecto fosforescente se mejoran con el dopaje múltiple o co-dopado con otros elementos del grupo de los lantánidos (Figura 4). En particular, el  $\text{Nd}^{3+}$  (III) y el  $\text{Y}^{3+}$  (III) proporcionan unas características fotoluminiscentes extraordinarias. Por ejemplo, los materiales fosforescentes del tipo  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Y}^{3+}$  presentan una buena fosforescencia tanto en el sistema del estroncio como del aluminio<sup>27</sup>. También se ha investigado intensamente la influencia del agente dopante, iones de  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , y la cantidad de éstos en la intensidad y duración de la fosforescencia<sup>28, 29</sup>. Por ejemplo, se ha debatido el efecto en el cristal de la sustitución parcial de los elementos alcalino-térricos en los sistemas  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SrO}$  y  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SrO}$  co-dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ <sup>29</sup>. Como resultado, se ha encontrado que la sustitución de los átomos de estroncio por átomos de otros metales alcalino-térricos produce una distorsión parcial de la red en la estructura del cristal debido a los cambios en las longitudes del enlace metal-oxígeno; lo cual afecta a sus propiedades luminiscentes como consecuencia de que se modifica su mecanismo de transferencia de energía. Las propiedades fotoluminiscentes se deben a la transferencia de energía del nivel 5d del  $\text{Eu}^{2+}$  (II) al nivel 4f del  $\text{Eu}^{3+}$  (III)<sup>30</sup> y emiten luz en la banda de longitudes de onda de 570-720 nm. La adición del  $\text{Dy}^{3+}$  (III) como activador complementario del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  produce una fosforescencia muy intensa y duradera<sup>6</sup>.

Por otro lado, los aluminatos de estroncio, potencialmente, se podrían utilizar directamente como

conglomerantes hidráulicos para la producción de materiales básicos. El SrO puede sustituir al CaO en el cemento de aluminato de calcio. Además, el aluminato de estroncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{SrO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se puede utilizar como un componente en los pigmentos fotoluminiscentes y termoluminiscentes, entre otros. Además, si se dopa con tierras raras, es decir, con los elementos del grupo de los Lantánidos ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{M}$ , donde  $\text{M} = \text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ , etc.) se obtiene una elevada eficiencia cuántica y fosforescencia<sup>31-37</sup>.

La espinela,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , es un material refractario que se emplea en los hornos de fabricación de clínker de cemento Portland debido a su elevado punto de fusión ( $2.135^\circ\text{C}$ ) y resistencia química a los componentes básicos. Por tanto, este material es un buen candidato para fabricar cementos fosforescentes ya que podría ser un buen anfitrión para hospedar materiales fosforescentes tales como algunos elementos de transición o tierras raras. Por ejemplo, se ha comprobado que la espinela,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , dopada con manganeso presenta propiedades fluorescentes en la longitud de onda del verde y del rojo<sup>38-40</sup> sin afectar a la estabilidad térmica ni a la composición del compuesto de partida<sup>41</sup>.

El  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  es un compuesto que se obtiene en algunos cementos Portland, en vez del típico  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , cuando se han empleado cenizas de incineradora como materia prima para la fabricación del clínker<sup>42</sup>. Cuando éste se dopa con europio,  $\text{Eu}(\text{II})$ , se obtiene el  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  que emite una luz índigo en la longitud de onda de  $442\text{ nm}$ <sup>44</sup>. Se ha conseguido obtener en laboratorio el  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  calentando a  $1.150^\circ\text{C}$  durante 2 horas una mezcla de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Los estudios de fosforescencia en cristales de  $\text{ZnMoO}_4$  se están incrementando debido a que este material se presta a que sea capaz de transmitir luz durante un periodo de tiempo elevado<sup>45</sup>.

Finalmente, otros componentes potenciales que se podrían emplear en los futuros cementos fosforescentes son los geopolímeros fosforescentes. Inicialmente, la fosforescencia se obtenía soportando óxidos de titanio o de cobre fotoluminiscentes en matrices geopoliméricas<sup>46, 47</sup>. Posteriormente, un nuevo geopolímero fosforescente producido por la activación alcalina del metacaolín e incorporación de  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  comercial se patentó en 2016<sup>48</sup>. Se trata de un geopolímero fotoluminiscente que pudiera formar parte del cemento Portland común con objeto de que emita luz tras haber sido estimulado por una fuente de rayos ultravioleta como la radiación solar, incluso cuando ésta haya desaparecido. El resultado sería un cemento fosforescente obtenido mediante la incorporación de dicho geopolímero a la masa del cemento. Puesto que se ha demostrado que éste es resistente al elevado pH de la fase acuosa<sup>49</sup> que se genera cuando se hidrata la pasta de cemento Portland, es un buen candidato para su utilización en los futuros cementos fotoluminiscentes. Actualmente, se han obtenido geopolímeros dopados con elevadas concentraciones de iones de algunos lantánidos tales como el Samario,  $\text{Sm}(\text{III})$ , y el Europio,  $\text{Eu}(\text{III})$ . Este dopaje se ha conseguido en un polímero inorgánico de silicato de galio y potasio,

en el cual se han intercambiado los iones potasio por los citados lantánidos, los cuales se han incorporado a partir del tricloruro de ambos elementos ( $\text{SmCl}_3$  y  $\text{EuCl}_3$ )<sup>50</sup>.

Otros materiales fotoluminiscentes, tanto naturales como sintéticos, se podrían incorporar a la estructura del gel C-S-H o incluir en la red del sistema de poros capilares de la pasta del cemento Portland, mortero u hormigón para que puedan emitir luz tras haber sido estimulados por una fuente de rayos ultravioleta.

## 6. CONCLUSIÓN

La fosforescencia es un fenómeno que hace que los materiales resplandezcan en la oscuridad, convirtiéndolos en excelentes candidatos para su utilización en señalización nocturna de ciudades, carreteras, puentes, edificios, lámparas de ultra-baja energía para uso en viviendas, naves industriales, etc. Actualmente, las emisiones de larga duración, de hasta 20 horas, se han conseguido en las longitudes de onda de los colores verde y azul, mientras que en los colores rojo, naranja y amarillo los tiempos de emisión son mucho menores. En particular, los cementos fosforescentes contribuirán a que los hormigones que los contengan aporten luz al entorno, ya sea formando parte de puentes, carreteras, edificios y otros elementos estructurales que tendrán características polifuncionales.

Antes de utilizar los constituyentes fotoluminiscentes que potencialmente se pudieran agregar al cemento Portland común, hay que evaluar la variación de sus propiedades ópticas en función del pH y composición química de la fase acuosa del hormigón, de su porosidad y de la temperatura de curado, entre otros factores que pueden afectar a la durabilidad y eficiencia óptica del material fosforescente.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Wallqvist, V.; Kjell, G.; Cupina, E.; Kraft, L.; Deck, C.; Willinger R. New functional pavements for pedestrians and cyclists. *Accid Anal Prev.* 2017, 105, 52–63.
2. Mohamed, A. S. Y. Smart Materials Innovative Technologies in Architecture; Towards Innovative Design Paradigm. *Energy Procedia* 2017, 115, 139–154.
3. <http://lumintech.com/> (accessed May 17, 2019).
4. Acuña, A.; Amat-Guerri, F. Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes. In *Fluorescence of Supermolecules, Polymers, and Nanosystems*; Springer Series on Fluorescence; Series Ed.: Hof, Martin; Springer Nature Switzerland AG, 2008, Vol.4, Part A, pp 3-20.
5. Acuña Ulises, A.; Amat-Guerri, F.; Morcillo, P.; Liras, M.; Rodríguez, B. Structure and Formation of the Fluorescent Compound of Lignum nephriticum. *Org. Lett.* 2009, 11(14), 3020–3023.

6. Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; Takeuchi, N.; Murayama, Y. J. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>. *Electrochem. Soc.* 1996, 143, 2670–2673.
7. Yamamoto, H.; Matsuzawa, T. Mechanism of long phosphorescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>. *J. Lumin.* 1997, 287–289, 72–74.
8. Kaiya, K.; Takahashi, N.; Nakamura, T.; Matsuzawa, T.; Smith, G. M.; Riedi, P. C. EPR studies of europium(II)-doped strontium aluminate phosphors. *J. Lumin.* 2000, 87–89, 1073–1075.
9. Li, G.; Wang, Y.; Guo, H.; Liu, J.; Liu, D.; Feng, P. Electronic structure, photoluminescence and phosphorescence properties in BaSc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>:Eu<sup>2+</sup>, RE<sup>3+</sup> (RE<sup>3+</sup> = Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>) phosphors. *J. Lumin.* 2017, 192, 98–104.
10. Fu, X.; Liu, Ch.; Shi, J.; Mana, H.; Xu, J.; Zhang, H. Long persistent near infrared luminescence nanoprobes LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup>-PEG-OCH<sub>3</sub> for in vivo imaging. *Opt. Mater.* 36, 2014, 1792–1797.
11. Timilsina, S.; Bashnet, R.; Kim, S. H.; Lee, K. H.; Kim, J. S. A life-time reproducible mechano-luminescent paint for the visualization of crack propagation mechanisms in concrete structures. *Int J Fatigue.* 2017, 101, 75–79.
12. Timilsina, S.; Lee, K. H.; Jang, I. Y.; Kim, J. S. Mechano-luminescent determination of the mode I stress intensity factor in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>. *Acta Mater.* 2013, 61(19), 7197–7206.
13. Fu, X.; Yamada, H.; Xu, C. N. Property of highly oriented SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu film on quartz glass substrates and its potential application in stress sensor. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156(9), J249–J252.
14. Kim, J. S.; Kwon, Y. N.; Sohn, K. S. Dynamic visualization of crack propagation and bridging stress using the mechano-luminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (Eu, Dy, Nd). *Acta Mater.* 2003, 51(20), 6437–6442.
15. Sohn, K. S.; Seo, S. Y.; Kwon, Y. N.; Park, H. D. Direct observation of crack tip stress field using the mechanoluminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (Eu, Dy, Nd). *J. Am. Ceram. Soc.* 2002, 85(3), 712–714.
16. Aitasalo, T.; Deren, P.; Hölsä, J.; Jungner, H.; Krupa, J.C.; Lastusaari, M.; Legendziewicz, J.; Niittykoski, J.; Strek, W. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 114–122.
17. Dorenbos, P. Mechanism of Persistent Luminescence in Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> Codoped Aluminate and Silicate Compounds. *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, H107–H110.
18. Clabau, F.; Rocquefelte, X.; Jobic, S.; Deniard, P.; Whangbo, M. H.; Garcia, A. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu<sup>2+</sup>-doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with codopants Dy<sup>3+</sup> and B<sup>3+</sup>. *Le Mercier, Chem. Mater.* 2005, 17, 3904–3912.
19. Nakamura, T.; Kaiya, K.; Takahashi, N.; Matsuzawa, T.; Rowlands, C. C.; Beltran-Lopez, V.; Smith, G. M.; Riedi, P. C. High frequency EPR of europium(II)-doped strontium aluminate phosphors. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2566–2569.
20. Dorenbos, P. Energy of the first 4f<sup>7</sup>→4f<sup>6</sup>5d transition of Eu<sup>2+</sup> in inorganic compounds. *J. Lumin.* 2003, 104, 239–260.
21. Dorenbos, P. The Eu<sup>3+</sup> charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *J. Lumin.* 2005, 111, 89–104.
22. Dorenbos, P. The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d, 4d, 5d, or 6d conduction band states. *J. Lumin.* 2014, 151, 224–228.
23. Yu, X.; Zhou, C. He, X.; Peng, Z.; Yang S. The influence of some processing conditions on luminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanoparticles produced by combustion method. *Mater. Lett.* 2004, 58(6), 1087–1091.
24. Kaya, S. Y.; Karasu, B.; Kaya, G.; Karacaoglu, E. Effects of firing temperature and time on the luminescence of phosphors in strontium aluminate system co-doped by Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and prepared by solid state reaction processing. *Adv. Sci. Tech.* 2010, 62, 82–87.
25. Choi, S.; Kim, N.; Yun, Y.; Choi, S.C. Photoluminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> long-phosphorescent phosphors synthesized by an oxalate co precipitation method. *J. Ceram. Process. Res.* 2006, 7(1), 62–65.
26. Kaya, S. Y.; Karasu, B.; Kaya, G.; Karacaoglu, E. Influences of Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> contents on the properties of long afterglow strontium aluminate phosphors. *Adv. Sci. Tech.* 2010, 62, 88–94.
27. Kaya, S. Y.; Karasu, B. Process parameters determination of phosphorescent pigment added, frit-based wall tiles vetrosa decorations. *Ceram. Int.* 2012, 38, 2757–2766.
28. Choi, S. H.; Kim, N. H.; Yun, Y. H.; Choi, S. C. Photoluminescence properties of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> long-phosphorescent phosphors synthesized by an oxalate coprecipitation method. *J. Ceram. Process. Res.* 2006, 7(1), 62–65.
29. Liang, Ch.-J.; Huang, K.-Y. Lattice mismatch and energy transfer of Eu- and Dy-codoped MO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO (M = Mg, Ca, Ba) ternary compounds affecting luminescence behavior. *J. Lumin.* 2017, 185, 263–271.
30. Gao, G.; Reibstein, S.; Peng, M.; Wondraczek, L. Tunable dual-mode photo-luminescence from nanocrystalline Eu-doped Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub> glass ceramic phosphors. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3156–3161.
31. Ptáček, P.; Šoukal, F.; Opravil, T.; Bartoníčková, E.; Zmrzlý, M.; Novotný, R. Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminate cement. *Ceram. Int.* 2014, 40, 9971–9979.
32. Misevicius, M.; Scit, O.; Grigoraviciute-Puronienė, I.; Degutis, G.; Bogdanoviciene, I.; Kareiva, A. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates. *Ceram. Int.* 2012, 38(7), 5915–5924.
33. Song, H.; Chen, D.; Tang, W.; Peng, Y. Synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> phosphor by combustion method and its phosphorescence properties. *Displays* 2008, 29, 41–44.

34. Tang, Z.; Zhang, F.; Zhang, Z.; Huang, C.; Lin, Y. Luminescent properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy material prepared by the gel method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, 20, 2129–2132.
35. Pallila, F. C.; Levine, A. K.; Tomkus, M. R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  activated by divalents ions. *J. Electrochem. Soc.* 1968, 115, 642–644.
36. Smets, B.; Rutten, J.; Hoeks, G.; Verlijsdonk, J.  $2\text{SrO}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{2+}$  and  $1:29(\text{Ba}, \text{Ca})_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{2+}$  two blue-emitting phosphors. *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, 2119–2123.
37. Douy, A.; Capron, M. Crystallisation of spray-dried amorphous precursors in the  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system: a DSC study. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003, 23(12), 2075–2081.
38. Bergenstein, A. White, W. B. Manganese-Activated Luminescence in  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . *J. Electrochem Soc.* 1971, 118, 1166–1171.
39. Murata, T.; Tanoue, T.; Iwasaki, M.; Morinaga, K.; Hase, T. Fluorescence properties of  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  compounds as red-emitting phosphor for white LED. *J. Lumin.* 2005, 114, 207–212.
40. Singh, V.; Chakradhar, R. P. S.; Rao, J. L.; Kim, D.-K. Synthesis, characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phosphors. *J. Solid State Chem.* 2007, 180, 2067–2074.
41. Machida, M.; Eguchi, K.; Atai, H. High Temperature Catalytic Combustion over Cation-substituted Barium Hexaaluminates. *Chem. Lett.* 1987, 5, 767–770.
42. Feng, Q. L.; Glasser, F. P.; Howie, R. A.; Lachowski, E. E. Chlorosilicate with the  $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$  structure and its relationship to garnet. Supplement to *Acta Crystallogr.* 1988, C 44, 589–592.
43. Iwata, T.; Haniuda, M.; Fukuda, K. Crystal structure of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$  and luminescence properties of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ : $\text{Eu}^{2+}$ . *J. Solid State Chem.* 2008, 181, 51–55.
44. Zhang, J.; Zhang, Z.; Wang, T.; Hao, W. Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ : Nd, Eu. *Mater. Lett.* 2003, 57, 4315–4318.
45. Degoda, V. Ya.; Kogut, Ya. P.; Moroz, I. M.; Danevich, F. A. Long time phosphorescence in  $\text{ZnMoO}_4$  crystals. *J. Lumin.* 2017, 181, 269–276.
46. Gasca-Tirado, J. R.; Manzano-Ramírez, A.; Villaseñor-Mora, C.; Muñoz-Villarreal, M. S.; Zaldivar-Cadena, A. A.; Rubio-Ávalos, J. C.; Borrás, V. A.; Mendoza, R. N. Incorporation of photoactive  $\text{TiO}_2$  in an aluminosilicate inorganic polymer by ion exchange. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 153, 282–287.
47. Falah, M.; Mackenzie, K. J. D. Synthesis and properties of novel photoactive composites of P25 titanium dioxide and copper (I) oxide with inorganic polymers. *Ceram. Int.* 2015, 41, 13702–13708.
48. Patente de Invención de *geopolímero fotoluminiscente*, denominado *GPF*, se solicitada en enero de 2008 y se concedida el 10 de noviembre de 2014 con el número de concesión 326787, por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (I.M.P.I. 326787, 2014).
49. Gasca-Tirado, J. R.; Rubio-Ávalos, J. C.; Muñoz-Villarreal, M. S.; Manzano-Ramírez, A.; Reyes-Araiza, J. L.; Sampieri-Bulbarela, S.; Villaseñor-Mora, C.; Pérez-Bueno, J. J.; Apatiga, L. M.; Amigó Borrás, V. Effect of porosity on the absorbed, re-emitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base. *Mater. Lett.* 2011, 65, 880–883.
50. Rogers, J. J.; MacKenzie, K. J. D.; Trompeter, W. J.; Rees, G.; Hanna, J. V. Novel photoluminescent materials based on gallium silicate inorganic polymer hosts activated with  $\text{Sm}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$ . *J. Non-Cryst. Solids.* 2017, 460, 98–105.