



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Tesis

**Preparación y caracterización de materiales compuestos
para su uso en blindaje de rayos X**

Presentado por:

M.T.P. Adriana Guadalupe Nuñez Briones

Asesores:

Dr. Luis Alfonso García Cerda

Dr. Roberto Benavides Cantú




Saltillo, Coahuila a 29 de enero de 2020

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por **ADRIANA GUADALUPE NUÑEZ BRIONES** titulado "**Preparación y caracterización de materiales compuestos para su uso en blindaje de rayos X**" el cual fue presentado el día 24 de enero de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Tesis. Atentamente,

SINODALES


Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente


Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Secretario


Dr. Carlos Albero Gallardo Vega
1er. Vocal


Dra. María Esther Martínez Pardo
2do. Vocal


Dra. María Teresa Romero de la Cruz
3er. Vocal

Vo. Bo. ASESORES


Dr. Luis Alfonso García Cerda


Dr. Roberto Benavides Cantú



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ADRIANA GUADALUPE NUÑEZ BRIONES FIRMA Adriana G. Nuñez Briones

TITULO: “Preparación y caracterización de materiales compuestos para su uso en blindaje de rayos X”

ASESORES: Dr. Luis Alfonso García Cerda

FIRMA



Dr. Roberto Benavides Cantú

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 24 de Enero de 2020



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Preparación y caracterización de materiales compuestos para
su uso en blindaje de rayos X**

Presentada por:

ADRIANA GUADALUPE NUÑEZ BRIONES

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Alfonso García Cerda
Dr. Roberto Benavides Cantú

Enero de 2020

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Preparación y caracterización de materiales compuestos para
su uso en blindaje de rayos X**

Presentada por:

ADRIANA GUADALUPE NUÑEZ BRIONES

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros



Asesorada por:

**Dr. Luis Alfonso García Cerda
Dr. Roberto Benavides Cantú**

SINODALES



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente


Dra. Sagrario Martínez Montemayor
Secretario
Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega
1er. Vocal
Dra. María Esther Martínez Pardo
2do. Vocal
Dra. María Teresa Romero de la Cruz
3er. Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de enero de 2020

Adriana G. Nuñez Briones
ADRIANA GUADALUPE NUÑEZ BRIONES

Nombre y Firma

Agradecimientos

En primer lugar quiero darle gracias a Dios por la oportunidad de vivir esta etapa, terminando de buena manera el proyecto, a pesar de todas las adversidades que se presentaron durante este periodo. A su vez agradecer a mi familia por todo su apoyo y paciencia en cada paso que he emprendido.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para financiar mis estudios por medio del programa de Posgrado de Doctorado en Tecnología de Polímeros.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y a su director, Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández por haberme dado la oportunidad de realizar y poder culminar mis estudios de Doctorado.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por recibirme y permitirme hacer uso de sus instalaciones por segunda ocasión, proporcionándome apoyo de gran valor para la realización de este proyecto de investigación.

Al Hospital Universitario de Saltillo, ya que por medio del Dr. Lauro Cortés Hernández, director del Hospital Universitario de Saltillo (HUS), se pudo tener acceso al área de radiología, haciendo uso de un equipo de rayos X versión telemando perteneciente al HUS, mediante la asesoría de la M.C. Cinthia Kotzian Pererira Benavides.

Al Licenciado David Espejo Villalobos y el Técnico Radiólogo Arturo Amador Barón, por su asesoramiento, apoyo y consejos brindados durante la realización de las mediciones de atenuación de rayos X, proporcionando experiencia y las herramientas necesarias para poder lograrlo, sin importar el tiempo invertido, viniendo desde otra ciudad. Así como al Técnico Antonio González González, por los consejos brindados.

Agradezco de manera muy especial tanto al Dr. Luis Alfonso García Cerda como al Dr. Roberto Benavides Cantú por la confianza que depositaron en mí, brindando un gran apoyo durante todo el desarrollo del presente trabajo, a través de sus consejos y enseñanzas. Además de proporcionar el material y equipo necesario para culminar en tiempo el proyecto de investigación.

A la Física Médica M. C. Cinthia Kotzian Pererira Benavides porque gracias a ella he tenido la oportunidad de seguir trabajando en lo que más me gusta. Gracias por todo el tiempo y experiencia que me ha otorgado y me sigue otorgando, por el apoyo brindado en la evaluación de atenuación de los materiales al conseguir lo necesario para su realización.

A la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza, gracias por el tiempo otorgado y ayuda incondicional al transmitir parte de su experiencia y conocimientos en la síntesis de nanopartículas. Además de mostrarme siempre su apoyo dándome opiniones y consejos, los cuales fueron de gran valor para mi formación profesional.

A la Dra. María Esther Martínez Pardo y el M.C. Héctor Carrasco Abrego por el tiempo y la asesoría que me fue brindada durante mi estancia en el ININ para poder someter a

tratamiento con radiaciones gamma los compósitos elaborados. Su apoyo fue muy significativo para mi desarrollo profesional por compartir parte de su experiencia en el área de radiaciones. A su vez agradezco al Ing. Raúl Vázquez Torres y al T.E. Gabriel Ortiz Arcívar por el apoyo brindado con el uso de irradiadores gamma, así como a cada uno de los trabajadores del área de irradiaciones del ININ.

A los miembros de la comisión revisora: Dr. Eduardo Ramírez Vargas, Dra. Sagrario Martínez Montemayor y Dr. Carlos Alberto Gallardo, por sus valiosas observaciones, críticas, comentarios y sugerencias que enriquecieron este proyecto de tesis. Dando un agradecimiento especial a los revisores externos: la Dra. María Esther Martínez Pardo, y la Dra. María Teresa Romero de la Cruz, por tomarse el tiempo de revisar y aportar, comentarios y sugerencias para mejorar el documento de tesis final.

A la M.C. Bertha Puente Urbina por la ayuda brindada en el área de laboratorio y por proporcionarme siempre los materiales adecuados cuando los necesité. Además de apoyarme con algunas técnicas de caracterización.

A la Ing. María Concepción González cantú por su ayuda en el laboratorio de procesado de plásticos, proporcionando los materiales necesarios cuando los requerí, además de apoyarme con el manejo de algunos equipos de caracterización.

A su vez dentro del área de procesado de plásticos, al técnico Juan Francisco Zendejo Rodríguez por su apoyo con el manejo del equipo de prensado en planta piloto.

Al laboratorio central con apoyo de la Dra. Esmeralda Saucedo Salazar, el Dr. Enrique Díaz Barriga, la L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, la Lic. Ma. De Lourdes Guillén Cisneros y el Licenciado Jesús Ángel Cepeda Garza, por ayudarme con el manejo de los equipos de caracterización utilizados.

A la técnico radiólogo Adriana Elizabeth Méndez Hernández, junto con el demás personal de radiología del HUS, por la disposición mostrada al haber brindado su apoyo con el manejo del equipo de radiodiagnóstico utilizado.

Agradezco la ayuda y atenciones brindadas por parte de la Lic. Nancy Guadalupe Espinoza Pinales, a la contadora Irma Imelda Vargas García, la M.C. Gladys de los Santos Villarreal y la Dra. Leticia Larios. Gracias a todos aquellos doctores, maestros, ingenieros y técnicos que de alguna forma fueron una parte esencial para esta etapa de mi formación profesional.

Gracias a mis compañeros y amigos Miguel, Lucy, Tere, Susana, Diana y Alma por todos sus consejos, ayuda y los momentos que vivimos juntos a lo largo de este tiempo.

Y a todos aquellos que colaboraron y que fueron una parte importante para el desarrollo de este proyecto de tesis.

Dedicatoria

A mi familia



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Tesis

**Preparación y caracterización de materiales compuestos
para su uso en blindaje de rayos X**

Presentado por:

M.T.P. Adriana Guadalupe Nuñez Briones

Asesores:

Dr. Luis Alfonso García Cerda

Dr. Roberto Benavides Cantú

Índice de contenido

Lista de figuras	i
Lista de tablas	iv
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 La radiación y sus efectos.....	5
1.2 Protección radiológica.....	6
1.3 Interacción de la radiación con la materia y atenuación de rayos X.....	8
1.3.1 Coeficiente de atenuación lineal de algunos materiales.....	12
1.4 Medición de la radiación.....	13
1.5 Nanotecnología.....	14
1.6 Óxido de bismuto (Bi ₂ O ₃).....	15
1.7 Tantalio.....	16
1.8 Síntesis de nanopartículas.....	17
1.8.1 Sales fundidas.....	17
1.8.2 Síntesis mecanoquímica.....	18
1.8.3 Método de precipitación química.....	18
1.9 Policloruro de vinilo (PVC).....	19
1.9.1 PVC plastificado.....	20
1.9.2 PVC entrecruzado.....	20
1.10 Nanocompuestos poliméricos.....	24
1.11 Materiales sustitutos del plomo en la atenuación de rayos X.....	25
Capítulo 2. Hipótesis	28
Capítulo 3. Objetivos	29
3.1 Objetivo general.....	29
3.2 Objetivos particulares.....	29
Capítulo 4. Justificación	30
4.1 Definición del problema.....	30
4.2 Contribución científica del tema a desarrollar.....	30
Capítulo 5. Metodología	31
5.1 Síntesis de las diferentes partículas a utilizar.....	32
5.1.1 Síntesis de nanopartículas de Bi ₂ O ₃	33
5.1.2 Síntesis de nanopartículas de Ta ₂ O ₅	35
5.1.3 Síntesis de nanoalambres de Bi ₂ O ₃	37

5.1.4 Caracterización de las partículas sintetizadas.....	38
5.2 Preparación de los compósitos de PVC.....	39
5.2.1 Mezclado de los componentes.....	42
5.2.2 Moldeo por compresión.....	43
5.3 Irradiación gamma de los compósitos.....	44
5.3.1 Irradiador industrial JS-6500 AECL.....	44
5.3.1.1 Dosimetría.....	46
5.3.1.2 Preparación de especímenes.....	47
5.3.1.3 Irradiación de especímenes.....	48
5.3.2 Irradiador de investigación autoblandado LGI-1.....	49
5.3.2.1 Dosimetría.....	50
5.3.2.2 Preparación de especímenes.....	51
5.3.2.3 Irradiación de especímenes.....	51
5.4 Caracterización de los compósitos elaborados.....	51
5.5 Evaluación de propiedad de blindaje de los compósitos obtenidos.....	54
5.5.1 Evaluación de parámetros de control de calidad.....	55
5.5.2 Evaluación de propiedad de atenuación de rayos X.....	56
Capítulo 6. Resultados y discusiones.....	59
6.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas de Bi ₂ O ₃	59
6.1.1 Caracterización del material molido.....	59
6.1.2 Caracterización de las nanopartículas de Bi ₂ O ₃	60
6.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ta ₂ O ₅	61
6.3 Síntesis y caracterización de nanoalambres de Bi ₂ O ₃	65
6.4 Caracterización de las partículas de TaC.....	67
6.5 Compósitos de PVC.....	68
6.5.1 Irradiación de los compósitos.....	68
6.5.1.1 Irradiador industrial JS-6500 AECL.....	68
6.5.1.2 Irradiador de investigación autoblandado Transelektro LGI-1.....	69
6.5.2 Caracterización de los compósitos.....	70
6.5.2.1 Análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	70
6.5.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	73
6.5.2.3 Porcentaje en gel.....	77
6.5.2.4 Densidad de los compósitos.....	78
6.5.2.5 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	79
6.5.2.6 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	82
6.6 Evaluación de la propiedad de blindaje de los compósitos elaborados.....	87
6.6.1 Evaluación de parámetros de control de calidad.....	87
6.6.2 Evaluación de la propiedad de atenuación de rayos X.....	88

Conclusiones	98
Trabajo a futuro	100
Referencias	101
Anexo1	108
Anexo2	110

Lista de figuras

Figura 1	Aditamentos de protección radiológica.....	7
Figura 2	Fenómenos de interacción de la radiación con la materia.....	8
Figura 3	Esquematzación del efecto fotoeléctrico.....	10
Figura 4	Esquematzación del efecto Compton.....	10
Figura 5	Patrón exponencial de atenuación de rayos X.....	11
Figura 6	Coefficiente de atenuación lineal de algunos materiales.....	13
Figura 7	Coefficiente de atenuación lineal del Bi ₂ O ₃ y el plomo.....	15
Figura 8	Coefficiente de atenuación lineal del plomo y del Tantalio y sus compuestos.....	16
Figura 9	Etapas del método de sales fundidas.....	17
Figura 10	Fuente de cobalto 60, con geometría plana (a) y cilíndrica (b).....	21
Figura 11	Energías de enlace y formación de radicales libres al interaccionar la radiación gamma con el PVC.....	22
Figura 12	Esquematzación del entrecruzamiento de PVC en presencia de TMPTMA y radiación gamma.....	23
Figura 13	Diagrama de flujo del procedimiento experimental.....	31
Figura 14	Proceso de lavado de las NPs.....	35
Figura 15	Obtención de nanoalambres de Bi ₂ O ₃	38
Figura 16	Agitador mecánico utilizado.....	42
Figura 17	Prensa de calentamiento (a) y molde de acero inoxidable (b) utilizados.....	43
Figura 18	Irradiador industrial JS-6500.....	44
Figura 19	a) Cámara de reacción y b) dispositivo de PS utilizados.....	45
Figura 20	Posicionamiento de las muestras en el dispositivo de PS para el irradiador JS-6500.....	47
Figura 21	Posicionamiento de la cámara de reacción en el cuarto de irradiación.....	49
Figura 22	Irradiador de investigación LGI-1.....	49
Figura 23	Posicionamiento de los dosímetros en el dispositivo de PS.....	50
Figura 24	Posicionamiento de las muestras en el dispositivo de PS para el irradiador LGI-1.....	51
Figura 25	Experimento de densidad por desplazamiento.....	53
Figura 26	Sistema de extracción soxhlet montado.....	54
Figura 27	Medición de parámetros de control de calidad.....	56
Figura 28	Montaje del experimento realizado para la atenuación de rayos X... ..	57
Figura 29	Patrón exponencial de atenuación de rayos X.....	58
Figura 30	Difractograma de rayos X del material molido para la síntesis de NPs de Bi ₂ O ₃	59
Figura 31	Curvas DTA/TGA del material molido para la síntesis de NPs de Bi ₂ O ₃	60

Figura 32	Difractograma de rayos X de las NPs de Bi ₂ O ₃	61
Figura 33	Micrografías de SEM de NPs de Bi ₂ O ₃ a diferentes aumentos.....	61
Figura 34	Difractograma de rayos X del material precursor y el material tratado térmicamente a 400 y 600 °C.....	62
Figura 35	a) Difractograma del material lavado y b) curvas DTA/TGA del material.....	63
Figura 36	Difractogramas de rayos X del material precursor lavado, molido y el material lavado tratado térmicamente a 600 y 700 °C.....	64
Figura 37	a) Micrografía del Ta ₂ O ₅ , b) patrón de difracción de electrones, c) distancia interplanar y d) análisis por EDS.....	65
Figura 38	Difractograma de rayos X de los alambres de Bi ₂ O ₃ sintetizados...	66
Figura 39	Micrografías de SEM de NWs de Bi ₂ O ₃ a diferentes aumentos (a, b).....	66
Figura 40	Difractograma de rayos X de las partículas de TaC.....	67
Figura 41	Micrografías de SEM de partículas de TaC a diferentes aumentos..	67
Figura 42	Micrografías de SEM de compósitos de: a) PVC/NPs Ta ₂ O ₅ , b) PVC/NPs Bi ₂ O ₃ , c) PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅ , d) PVC/NWs Bi ₂ O ₃ y e) PVC/Ps TaC en composiciones de 50-50% en peso.....	71
Figura 43	Micrografías de SEM de PVC/NPs Ta ₂ O ₅ a) 90-10 y b) 50-50, y PVC/Ps TaC c) 90-10 y d) 50-50.....	72
Figura 44	a) Micrografía de SEM de PVC/NPs Ta ₂ O ₅ , b), c) y d) mapeo elemental de la muestra PVC/NPs Ta ₂ O ₅	73
Figura 45	Termograma TGA y primera derivada del PVC base.....	74
Figura 46	Termograma TGA y primera derivada del PVC base entrecruzado en el irradiador industrial (a) y el irradiador de investigación (b)....	75
Figura 47	Termogramas TGA de compósitos de PVC/Ps TaC.....	75
Figura 48	Termogramas TGA de compósitos de PVC/Ps TaC entrecruzados en el irradiador industrial (a) y en el irradiador de investigación (b).....	76
Figura 49	Termogramas TGA de compósitos de PVC/NWs Bi ₂ O ₃	77
Figura 50	Espectros FTIR de PVC base y entrecruzado con los dos equipos.....	80
Figura 51	a) Espectros FTIR de compósitos PVC_E I.I., b) región del grupo carbonilo y c) región de dobles enlaces.....	80
Figura 52	Espectros FTIR de compósitos PVC_E I.L., b) región del grupo carbonilo y c) región de dobles enlaces.....	81
Figura 53	a) Módulo elástico (E') y b) Módulo viscoso (E'') de los compósitos entrecruzados en diferentes irradiadores.....	82
Figura 54	a) Módulo elástico (E') y b) Módulo viscoso (E'') de los compósitos con diferentes cargas.....	83
Figura 55	a) Módulo elástico (E') y b) Módulo viscoso (E'') de compósitos de PVC/NPs Ta ₂ O ₅	84
Figura 56	Tan δ de diferentes compósitos.....	85

Figura 57	Coincidencia de centros y bordes de campo de luz - campo de radiación.....	88
Figura 58	Imagen radiográfica de compósitos de PVC/NWs Bi ₂ O ₃	89
Figura 59	Patrones exponenciales de atenuación de rayos X para diferentes compósitos en energías de a) 50, b) 70, c) 90, d) 109 y e) 129 kV...	91
Figura 60	Coefficientes de atenuación másico para compósitos de PVC/estructuras en composiciones a) 90-10, b) 70-30 y c) 50-50...	92
Figura 61	Coefficientes de atenuación másico para compósitos de a) PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃ y NWs Bi ₂ O ₃	93

Lista de tablas

Tabla 1	Características de aditamentos protectores de radiación.....	7
Tabla 2	Reactivos utilizados en la síntesis de las diferentes partículas.....	32
Tabla 3	Cálculos estequiométricos para la síntesis de NPs de Bi ₂ O ₃	33
Tabla 4	Cálculos estequiométricos para la síntesis de NPs de Ta ₂ O ₅	35
Tabla 5	Formulación tradicional de PVC plastificado.....	39
Tabla 6	Reactivos utilizados en la elaboración de los compósitos.....	40
Tabla 7	Materiales y equipos utilizados en la elaboración de los compósitos.	40
Tabla 8	Componentes del compuesto en fracción de peso (%)......	41
Tabla 9	Formulaciones usadas en la preparación de diferentes compósitos de PVC entrecruzar.....	41
Tabla 10	Formulación usada en la preparación de un compósito de PVC/ Ta ₂ O ₅ / Bi ₂ O ₃	42
Tabla 11	Parámetros aplicados en el moldeo por compresión.....	43
Tabla 12	Reactivos utilizados durante el proceso de irradiación.....	45
Tabla 13	Materiales y equipos utilizados en el proceso de irradiación.....	46
Tabla 14	Dosis absorbida y rapidez de dosis promedio a la fecha 2015-06-02 en el irradiador JS-6500.....	46
Tabla 15	Materiales y equipos utilizados en la evaluación de parámetros de control de calidad.....	55
Tabla 16	Materiales y equipos utilizados en la evaluación de atenuación.....	56
Tabla 17	Dosis absorbida y rapidez de dosis promedio a la fecha 2018-19-01 en el irradiador industrial JS-6500.....	68
Tabla 18	Tiempos de exposición en cada una de las sesiones de irradiación en el irradiador industrial JS-6500.....	69
Tabla 19	Dosis absorbida y rapidez de dosis promedio a la fecha 2018-19-01 en el irradiador de laboratorio LGI-1.....	69
Tabla 20	Porcentaje en gel de compósitos entrecruzados.....	78
Tabla 21	Densidad de compósitos elaborados.....	79
Tabla 22	Valores de Tg para compósitos PVC/Ps TaC definidos por tan δ.....	86
Tabla 23	Valores de Tg para compósitos de PVC con diferentes cargas al 50 % en peso definidos por tan δ.....	86
Tabla 24	Mediciones de parámetros de control de calidad.....	87
Tabla 25	Valores de capa hemirreductora (CHR) y capa decirreductora (CDR) de compósitos de PVC/NWs Bi ₂ O ₃	94
Tabla 26	Valores de capa hemirreductora (CHR) y capa decirreductora (CDR) para diferentes compósitos en composiciones 50-50 % en peso.....	95

Resumen

Se presentan los resultados de la preparación y caracterización de materiales compuestos de PVC plastificado y entrecruzado, con cargas inorgánicas, para estudiar sus propiedades de blindaje contra los rayos X en el rango de energías de radiodiagnóstico. Se sintetizaron nanopartículas de óxido de bismuto y/o óxido de tantalio y nanoalambres de óxido de bismuto mediante diferentes metodologías. Las nanopartículas de óxido de bismuto fueron obtenidas vía sales fundidas presentando la formación de la fase monoclinica con tamaños de cristalita de 55 nm. Para el caso de las nanopartículas de óxido de tantalio, se utilizó un método de dos etapas: molienda mecánica-tratamiento térmico, obteniendo nanopartículas con morfologías irregulares y esféricas con diámetro de aproximadamente 20 nm y tamaño de cristalita de 9.2 nm, presentando las nanopartículas una fase ortorrómbica. Los nanoalambres de óxido de bismuto fueron sintetizados mediante precipitación química obteniendo alambres con simetría monoclinica con diámetros en el orden de nanómetros y longitudes en escala de micrómetros. También se adquirieron partículas de carburo de tantalio comerciales, las cuáles presentaron morfología irregular con tamaños de 0.2 a 3 μm y simetría cúbica. Posteriormente se prepararon compósitos con matriz de PVC plastificado, adicionando como cargas los materiales sintetizados, mezclando en seco y después fundiendo por moldeo por compresión, en una placa diseñada para obtener muestras circulares de 2.5 cm de diámetro y espesores de 1 y 3 mm. Algunas de estas muestras fueron entrecruzadas mediante irradiación gamma, utilizando dos irradiadores, uno de uso industrial y otro de investigación, ambos con fuente de cobalto 60, aplicando una dosis de 75 kGy a rapidez de dosis diferente y usando un agente entrecruzante que promovió las reacciones de entrecruzamiento. Los compósitos fueron caracterizados haciendo uso de análisis termogravimétrico, análisis dinámico mecánico, microscopia electrónica de barrido y por ciento en gel, además de que fue obtenida la densidad de cada uno de ellos. De acuerdo con resultados de DMA, los compósitos entrecruzados presentaron buenas propiedades viscoelásticas, las cuales dependen del tipo de carga que se utilizó y de su tamaño de partícula. A través de mediciones de kerma en aire tras realizar irradiaciones en un equipo de rayos X convencional, con energías de 50 a 129 kV, se obtuvieron resultados de los coeficientes de atenuación lineal y másico, la capa hemirreductora y la capa decirreductora de cada uno de los compósitos a diferentes energías. De acuerdo a los resultados obtenidos se observó que estos materiales pudieran ser sustitutos del plomo, en el rango de energías estudiado, teniendo materiales con buena propiedad de atenuación de rayos X, además de ser flexibles y ligeros.

Introducción

Desde hace años, existe un gran interés en los nanomateriales, debido a que por su tamaño nanométrico (< 100 nm) presentan nuevas o mejores propiedades físicas y químicas que no son apreciables cuando se trabaja con los mismos en una escala microscópica o macroscópica [1]. Por lo mismo, están siendo utilizados en gran variedad de aplicaciones en diversas áreas de la industria y la investigación, captando la atención de muchos investigadores en diferentes campos de la física, la química, la ciencia de los materiales, la medicina, etc. [2, 3].

Los nanocompuestos poliméricos son materiales compuestos en los que al menos uno de sus componentes o cargas dispersadas en la matriz polimérica tiene dimensiones del orden de nanómetros, estos materiales presentan mejoras en las propiedades mecánicas, retardancia a la flama, estabilidad térmica, etc. [3-5]. Por tales motivos los materiales compuestos con cargas nanométricas, han sido de gran interés dentro de la industria y la investigación. Los nanomateriales se utilizan a menudo como refuerzo mecánico en aplicaciones estructurales y también como materiales de alto rendimiento y resistencia a las radiaciones electromagnéticas.

La protección radiológica, dentro del área de radiología, es de vital importancia para garantizar una protección adecuada a los trabajadores y pacientes de cualquier exposición innecesaria a radiaciones ionizantes. Teniendo como objetivo principal reducir hasta donde sea razonablemente posible los riesgos que implica el uso de materiales radiactivos o dispositivos generadores de radiación ionizante. Uno de los tres factores más importantes para cumplir con dicho objetivo, es el blindaje. Tradicionalmente, el plomo ha sido el material más utilizado para este propósito, siendo empleado en paredes, pinturas, aditamentos protectores, etc. El plomo proporciona las mejores características como atenuador de rayos X y radiación gamma, ya que los fotones de este tipo de radiaciones son absorbidos en mayor cantidad por materiales densos y compuestos por átomos pesados [6]. Sin embargo, recientemente ha surgido una alta preocupación debido a que una exposición prolongada a materiales a base de plomo podría llevar a una intoxicación, produciendo serios problemas de salud en el ser humano. Por esta razón, los materiales a base de plomo están siendo cada vez menos utilizados [7]. Además de la toxicidad de estos materiales para aplicaciones de protección radiológica, también son muy pesados, por lo que un uso constante de los mismos podría ocasionar problemas de salud adicionales, como deformaciones óseas debido al peso del mismo [1].

Desde hace tiempo, se están realizando esfuerzos para la búsqueda de nuevos materiales y diseños para la fabricación de blindajes para radiación sin contenidos de plomo, buscando opciones de protección radiológica que otorguen una protección adecuada al operador de los equipos radiológicos, así como a las personas que están siendo revisadas a manera de diagnóstico. Dichas opciones deben ser escudos que sean lo

suficientemente eficaces en absorber la mayor parte de la radiación electromagnética antes de que penetre en otro medio (en este caso en el cuerpo humano).

Las principales características que se buscan en materiales alternativos para blindaje de radiación ionizante, son ligereza y comodidad. Por lo tanto, los compuestos poliméricos constituyen una buena opción a un costo atractivo para el diseño de nuevos materiales de blindaje contra la radiación, libres de plomo, debido a que estos compuestos son ligeros y potencialmente capaces de atenuar radiación electromagnética de manera significativa [1].

En la literatura se encuentran investigaciones, en las que se ha mostrado que al introducir nanopartículas en materiales compuestos se mejora la capacidad de atenuación de rayos X, debido a que, al tener las partículas tamaño nanométrico, estas se pueden dispersar de una manera más uniforme dentro de una matriz polimérica, obteniendo menos aglomeraciones en comparación con partículas de tamaño micrométrico, los cuales afectan además la densidad y la composición del material compuesto, modificando su capacidad para atenuar la intensidad de los rayos X [2]. Sin embargo, existen muy pocos trabajos que aborden el estudio de nanocompuestos de matriz polimérica para aplicaciones en blindaje de rayos X y radiación gamma [1, 2].

Los metales con un alto número atómico presentan buenas propiedades de atenuación de rayos X, al ser depositados en una matriz polimérica con una dispersión y distribución estadísticamente uniforme se conservarían sus propiedades atenuadoras de radiación, ya que estos metales actúan como centros de atenuación. De esta forma, se puede obtener un material compuesto con una alta posibilidad de ser utilizado como escudo contra la radiación, cuyo peso se ve reducido en relación con el peso que tendría el material con las mismas dimensiones constituido únicamente del metal. Además, los compuestos de matriz polimérica cargados con nanoestructuras (nanopartículas, nanoalambres, etc.) con una buena dispersión adquieren mejores propiedades mecánicas y las propiedades atenuantes pueden incrementarse [5].

En estudios anteriores, realizados dentro del grupo de trabajo, se llevó a cabo el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica cargados con nanopartículas de óxidos de bismuto y óxido de tungsteno. Resultaron ser una excelente alternativa para ser utilizados como escudos para la radiación a bajas energías, en aplicaciones del área dental y mastografía, principalmente. El uso de PVC como matriz, con una carga de nanopartículas inorgánicas, en proporciones menores a las cargas de plomo utilizadas, proporciona el diseño de un material flexible y tenaz, el cual, a su vez es menos denso y pesado que los materiales tradicionalmente utilizados en base a plomo metálico o de sus compuestos.

En este trabajo se continuó con el estudio del diseño de nuevos materiales de blindaje de rayos X, elaborando un material que puede contar con la capacidad de atenuar radiación electromagnética (rayos X) en el rango de energías de radiodiagnóstico, a través de la

fabricación de diferentes compósitos de matriz polimérica de PVC plastificado y entrecruzado cargados con nanopartículas y nanoalambres de óxido de bismuto, y nanopartículas de óxido de tantalio y partículas de carburo de tantalio, con el objetivo de determinar si alguna de las composiciones estudiadas constituye una alternativa a los materiales basados en plomo utilizados en el área de protección radiológica en cuanto a la atenuación de radiación ionizante.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 La radiación y sus efectos

La radiación puede ser clasificada en dos grupos principales. El primero corresponde a la propagación de energía a través de partículas y el segundo a la propagación de energía a través de ondas electromagnéticas. Esta última mejor conocida como radiación electromagnética, se propaga en forma de fotones de distintas energías que viajan a la velocidad de la luz, que a su vez involucra diferentes longitudes de onda. Dentro de este grupo se incluye a los rayos X (que por su energía constituyen un tipo de radiación ionizante), los cuales se sitúan en el rango más energético del espectro electromagnético con longitudes de onda menores a 10 nm [8, 9]. La radiación ionizante es el tipo de radiación capaz de producir ionización en la materia con la que interactúa. Dentro de ella se incluyen las partículas cargadas (electrones, protones, etc.) y la radiación sin carga, dentro de la cual se encuentran los rayos X, la radiación gamma y los neutrones [9]. La radiación es de gran utilidad en diversas áreas como, la industria, la medicina, la investigación y la generación de energía. En el área médica, los rayos X son aplicados, desde la simple obtención de una radiografía, hasta su uso en terapias contra el cáncer. Sin embargo, cuando, los fotones de rayos X tienen suficiente energía, penetran profundamente en el organismo irradiando órganos internos [9], por lo que traen consigo peligros para la salud, tanto para los técnicos radiólogos como para los pacientes.

Los daños a la salud son debidos, a que, cuando ocurren ionizaciones en la materia viva, ocurren cambios importantes en células, tejidos, órganos y el cuerpo en general. Estos efectos dependen del tipo de radiación utilizada, su energía, la cantidad de radiación absorbida y del tiempo de exposición [9, 10]. Se clasifican en efectos deterministas (caída de cabello, esterilidad, anemia, etc., donde la gravedad de estos depende de la dosis de radiación que sea absorbida) y efectos estocásticos (inducción de cáncer, acortamiento de la vida, enfermedades hereditarias, etc., igualmente, la probabilidad de que ocurran depende de la dosis de radiación absorbida) [8, 9, 11].

Este tipo de daños que conlleva el uso de rayos X fueron reconocidos a los pocos meses de su descubrimiento en el año de 1895. A pesar de esto, no fue sino hasta 1913 cuando se empezó a utilizar una limitación de dosis por el tiempo, la distancia y el blindaje, pero con base al criterio profesional individual, comenzándose a organizar esfuerzos profesionales para establecer guías para una buena protección radiológica. A partir del año de 1925 existieron instrumentos disponibles para poder cuantificar la exposición a las radiaciones. Desde entonces y hasta hoy en día se han hecho un sinnúmero de esfuerzos por tener un área de protección radiológica que sirva de guía para no tener problemas debidos a la exposición a radiaciones ionizantes [12].

1.2 Protección radiológica

La protección radiológica es una disciplina que tiene como objetivo principal la protección de las personas expuestas a radiaciones ionizantes, teniendo como base las normativas nacionales vigentes, aplicando, a su vez, las recomendaciones dadas por la Comisión Internacional de Protección Radiológica [8, 9]. Las normas protegen a los pacientes, a los trabajadores y/o al público, de los posibles efectos perjudiciales de aquellas actividades que debido a los equipos, materiales y técnicas utilizadas, puedan implicar la exposición a radiaciones ionizantes, cuando son utilizadas fuentes radiactivas naturales o artificiales [13]. Sin embargo, de manera específica se busca reducir hasta donde razonablemente sea posible, los efectos deterministas y los efectos estocásticos a un nivel que se considere aceptable [8, 9]. Por lo tanto, para conseguir estos dos objetivos las exposiciones a las radiaciones ionizantes en el ambiente médico deben realizarse al nivel más bajo posible [14].

Las medidas básicas de protección radiológica se basan en tres factores: distancia, tiempo y blindaje, los cuales, determinan la exposición total que una persona recibe en un campo de radiación. Dentro del presente estudio es de interés el tercer factor que aplica cuando los dos primeros no son suficientes y es necesario interponer un material atenuador que actúe como blindaje [8, 9].

En todas las instituciones del Sector Salud deben utilizarse aditamentos de protección personal adecuados contra la radiación, tanto en pacientes como en el personal ocupacionalmente expuesto (POE). De esta forma, debe existir una cantidad adecuada de estas prendas dentro de una sala de trabajo con radiaciones, y deben ser utilizadas mientras el personal permanezca en la sala cuando hay emisión de radiaciones. Particularmente es necesario proteger con prendas adecuadas los órganos más sensibles a la radiación.

Para que las prendas sean adecuadas, deben estar elaboradas a base de materiales que presenten un buen coeficiente de atenuación lineal (es decir la magnitud de la atenuación del haz de rayos X al viajar a través del material) y con dimensiones adecuadas, de tal forma que puedan reducir la intensidad de la radiación electromagnética. Lo anterior para permitir el paso de una cantidad mínima o nula de rayos X a través de dicho material, reduciendo el potencial de interacción de la radiación con el medio (cuerpo y piel en este caso).

Dentro de la amplia gama de prendas que se utilizan actualmente para protección radiológica, en el Sector Salud se utilizan principalmente: guantes, protectores gonadales, ováricos, testiculares, collares de tiroides, delantales y lentes [11] (véase figura 1).



Figura 1. Aditamentos de protección radiológica.

El plomo es el material que más se ha utilizado como blindaje para rayos X, desde que se emprendieron los primeros estudios para la búsqueda de blindajes en protección radiológica. Es un metal que cuenta con un coeficiente de atenuación lineal grande, en el rango de energías utilizadas en radiodiagnóstico [6] y a que posee buenas propiedades físicas como: alta densidad, facilidad de moldeo y fabricación, además de excelente maleabilidad. Los materiales de blindaje de radiación tradicionales están elaborados principalmente de materiales compuestos de un polímero y plomo o sus compuestos, y actúan como componentes de absorción de radiación. En la tabla 1, se presenta el espesor equivalente en plomo que deben tener los aditamentos protectores indispensables para protección radiológica [14-15].

Tabla 1. Características de aditamentos protectores de radiación.

Aditamento	Espesor equivalente de plomo (mm)
Mandil protección frontal	0.5
Mandil protección frontal, costados y pelvis	0.25
Guantes de compresión	0.5
Guantes para intervención	0.25
Collarín	0.5
Protectores gonadales	0.5
Anteojos para protección de cristalino	0.2 (c/cristal)

A pesar de que el plomo es el material más utilizado para protección radiológica, hoy en día se cree que este no es el material más adecuado para la fabricación de aditamentos de blindaje contra la radiación; debido a su alto peso, a su alta demanda y a que una exposición prolongada puede resultar en serios problemas de salud por su alta toxicidad [1]. Además, los materiales de protección basados en plomo tienen una absorción muy

débil en energías de 40-88 kV, energías comunes en radiodiagnóstico, por su uso en estudios radiográficos como son las radiografías tradicionales de brazo, tórax, etc. [16]. Por tal motivo desde hace varios años se han realizado investigaciones encaminadas a la búsqueda de nuevos materiales que sean capaces de sustituir al plomo y puedan ser utilizados como escudos de protección para rayos X [1, 16-18]. Se busca principalmente que estos nuevos materiales sean ligeros, flexibles y libres de plomo.

1.3 Interacción de la radiación con la materia y atenuación de rayos X

Los rayos X son un tipo especial de radiación electromagnética cuyas energías se encuentran entre 100 eV y 100 keV, por lo que se ubican dentro del rango de las radiaciones ionizantes. Esto significa que los rayos X tienen suficiente energía como para penetrar en la materia y producir ionizaciones. Los rayos gamma, al igual que los rayos X, son un tipo de radiación electromagnética con energías mayores a los rayos X, es decir, mayores a 100 keV, por lo que también son capaces de producir ionizaciones. Este tipo de radiación es originado durante desintegraciones radiactivas y durante reacciones nucleares que ocurren junto con otros tipos de radiación como lo son la radiación alfa y la beta. Por lo tanto los rayos X y gamma son del mismo tipo, radiaciones electromagnéticas constituidas por fotones de alta energía cuya única diferencia radica en la energía de dichos fotones y en el origen de los mismos [9].

Cuando los fotones de radiación interactúan con la materia, pueden ocurrir dos tipos de interacciones las elásticas (donde la energía que incide en el material no es absorbida) y las inelásticas (donde parte o toda la energía incidente es absorbida); siendo estas últimas las más importantes dentro de protección radiológica. Por lo tanto, durante la interacción se pueden producir tres fenómenos diferentes: absorción total de la energía, dispersión de radiación en todas las direcciones y atenuación de la intensidad de la radiación incidente al pasar a través del material (véase figura 2) De acuerdo a esto, se concluye que cuando un haz de radiación incide en un medio material, parte de la radiación interactúa con él, de manera que solo alguna lo atraviesa, reduciendo la intensidad del haz inicial [19, 20]. Es decir, la intensidad de la radiación que sale del material es menor que la incidente.

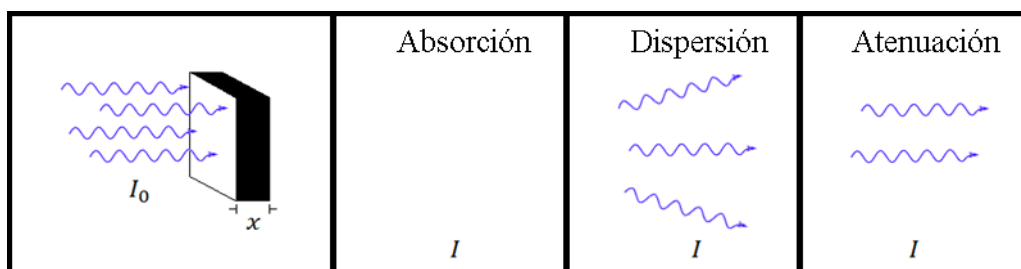


Figura 2. Fenómenos de interacción de la radiación con la materia.

Dependiendo de la energía de la radiación y del número atómico del material con el que interactúan, los fotones pueden interactuar con un átomo de material en su conjunto, con el núcleo o con un electrón orbital del átomo del material. El destino de los fotones

después de la interacción con un átomo de material se refiere a dos resultados posibles: (1) el fotón desaparece y una parte de su energía se transfiere a partículas cargadas ligeras (efecto fotoeléctrico y efecto Compton) o (2) el fotón se dispersa. La probabilidad de producirse una interacción particular depende de la energía del fotón, del espesor del material absorbente, así como de la densidad y número atómico del material [21, 22].

Por lo tanto, como se mencionó en párrafos anteriores, durante su trayecto a través de la materia, los rayos X experimentan varias interacciones que reducen su intensidad. Es decir, la intensidad de la radiación que sale del material es menor que la incidente. La medida de la intensidad I de radiación transmitida a través de una capa de material está relacionada con la intensidad de la radiación que incide en el material I_0 de acuerdo con la ley de Beer-Lambert [23],

$$I = I_0 e^{-\int_0^z \mu(z) dz}$$

donde $\mu(z)$ se conoce como coeficiente de atenuación. En el caso en el que el coeficiente de atenuación sea constante, la ley anterior se simplifica como

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde μ se conoce como coeficiente de atenuación lineal y x es la longitud de la trayectoria que sigue la radiación a través del material [21, 22].

El coeficiente de atenuación es una cantidad que caracteriza que tan fácilmente un material puede ser penetrado por un haz de radiación. Un coeficiente de atenuación grande significa que el haz es rápidamente atenuado mientras pasa a través del material, mientras que un coeficiente de atenuación pequeño significa que el material es relativamente transparente al haz y se ve poco atenuado [21, 22]. Por lo tanto, la capacidad de atenuación de un material depende en gran medida de su coeficiente de atenuación lineal. El coeficiente de atenuación lineal es la suma de tres probabilidades, una por cada mecanismo de interacción de la radiación con la materia: el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton y la producción de pares.

El **efecto fotoeléctrico** es el choque entre un fotón de radiación (gamma o X) y un electrón enlazado en orbitas internas de un átomo del material absorbente. Durante este proceso, la energía del fotón de radiación se transfiere completamente al electrón. Si la energía que adquiere el electrón es mayor que su energía de enlace, este se verá extraído del átomo adquiriendo una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente y la de ionización del átomo, como se aprecia en la Figura 3 [21].

El **efecto Compton** ocurre cuando existe una colisión elástica entre un fotón de radiación y un electrón libre, en donde parte de la energía del fotón se transfiere como energía cinética al electrón, produciendo la dispersión de ambos, como se puede observar en la Figura 4 [21].

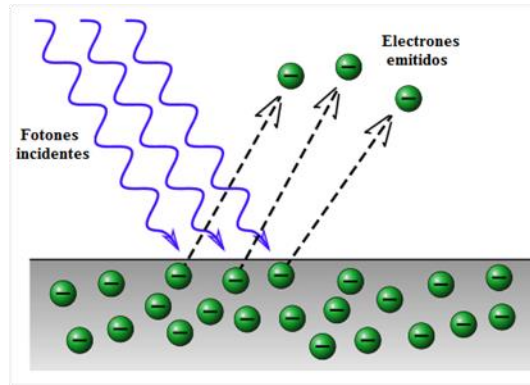


Figura 3. Esquemmatización del efecto fotoeléctrico.

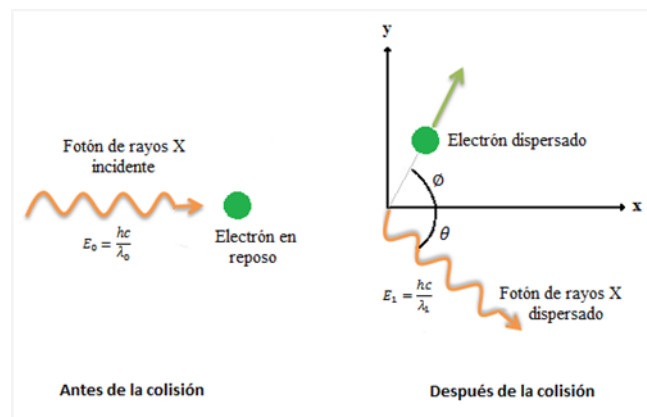


Figura 4. Esquemmatización del efecto Compton.

Por último, la producción de pares se da cuando la energía del fotón excede los 1.02 MeV. Cuando éste pasa cerca del núcleo, desaparece espontáneamente y su energía reaparece como un positrón y un electrón, con una energía de 0.51 MeV cada uno [21].

Los coeficientes de atenuación lineal normalmente disminuyen al aumentar la energía de la radiación incidente, mientras que estos tienden a incrementarse con el número atómico o la densidad del material. La disminución del coeficiente de atenuación con la energía corresponde al hecho de que a mayores energías, mayores probabilidades de penetración tendrá la radiación. El aumento con el número atómico corresponde al hecho de que, al aumentar el número atómico, la cantidad de electrones en el material tiende a aumentar, lo que se traduce en un aumento en la probabilidad de la interacción con ellos. El punto anterior se debe a que la probabilidad de la ocurrencia del efecto Compton es ligeramente proporcional al número atómico, mientras que la probabilidad de ocurrencia del efecto fotoeléctrico es proporcional al número atómico elevado a la quinta potencia. Finalmente, el aumento con respecto al aumento de densidad se explica de manera similar al punto anterior. Una densidad mayor se traduce en un empaquetamiento atómico más compacto, lo que aumenta las probabilidades de

interacción con los electrones de los átomos del material. Esto también explica el hecho del porque los materiales metálicos sólidos cristalinos exhiben coeficientes de atenuación lineal mayores con respecto a otro tipo de materiales. Por lo tanto, el coeficiente de atenuación lineal también es dependiente del estado de agregación del material absorbente [21, 22].

A partir del coeficiente de atenuación lineal y conociendo la densidad del material (ρ) que atraviesa el haz de rayos X, es posible obtener el **coeficiente de atenuación másico** (μ_m),

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$$

el cual es, independiente de la densidad, debido a que esta se ha factorizado, dependiendo de la naturaleza del material en cuanto a su composición atómica.

Si la densidad es medida en g/cm^3 , el coeficiente de atenuación másico tiene unidades de cm^2/g .

El coeficiente de atenuación másico es grande para las energías bajas y con el incremento del número atómico, debido al predominio de las interacciones fotoeléctricas en estas condiciones.

Otros conceptos útiles para estimar el comportamiento de un haz de rayos X que se pueden obtener a partir del coeficiente de atenuación lineal y la curva de Beer Lambert son la capa hemirreductora (CHR) y la capa decirreductora (CDR).

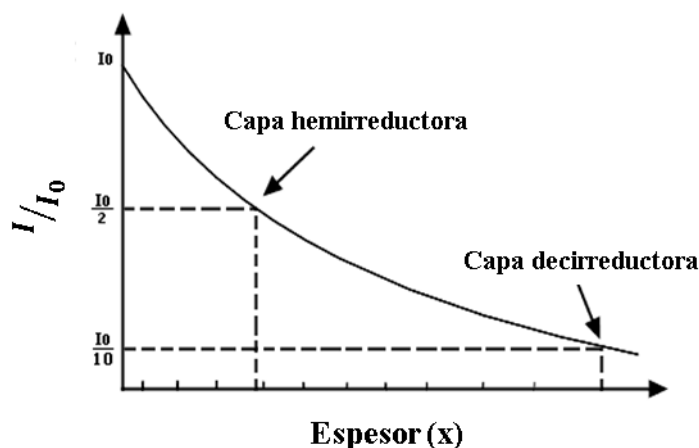


Figura 5. Patrón exponencial de atenuación de rayos X.

La **capa hemirreductora (CHR)**, está definida como el espesor de material requerido para atenuar la mitad de la intensidad de un haz de rayos X (véase figura 5). Entonces de la ley de Beer Lambert, por definición,

$$x = x_{1/2} = CHR \quad y \quad I/I_0 = 1/2$$

Por lo tanto,

$$\frac{1}{2} = e^{-\mu x_{1/2}}$$

Y despejando a $x_{1/2}$

$$x_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0.693}{\mu}$$

entonces,

$$CHR = \frac{0.693}{\mu}$$

Por otro lado, **la capa decirreductora (CDR)**, se define como el espesor de material requerido para atenuar a la décima parte la intensidad de un haz de rayos X [9] (véase figura 5), donde utilizando la ley de Beer Lambert, de igual forma que para la CHR, se tiene que,

$$CDR = \frac{2.203}{\mu}$$

El plomo comúnmente utilizado para protección radiológica presenta bajos valores de CHR y CDR, siendo una de las razones del porque es el material más utilizado como atenuador de radiación X y gamma. Además, de ser, el material estable más denso que existe en la naturaleza y poseer un número atómico muy alto.

1.3.1 Coeficiente de atenuación lineal de algunos materiales

El rango de energías de radiodiagnóstico comprende de 20 a 140 kV, en la figura 6 se observa el comportamiento del coeficiente de atenuación lineal de algunos metales incluyendo al plomo en dicho rango de energías. El grafico fue realizado utilizando datos recabados del Instituto Nacional de Estándares y Tecnologías en USA (NIST) [24].

En la figura, se observa que, materiales como el tungsteno y el tantalio exhiben coeficientes de atenuación lineal mayores que los que presenta el plomo en algunas de las regiones de energía de radiodiagnóstico, y en otras permanece muy similar. Por otro lado, el bismuto presenta un coeficiente similar al del plomo en casi todo el rango de energías de radiodiagnóstico, mientras que el paladio y la plata presentan un coeficiente de atenuación similar al plomo hasta los 85 kV, presentando a partir de esta energía valores inferiores a los observados para el mismo. Por estas razones, estos metales pueden ser considerados como alternativas potenciales para sustituir al plomo en materiales para blindaje.

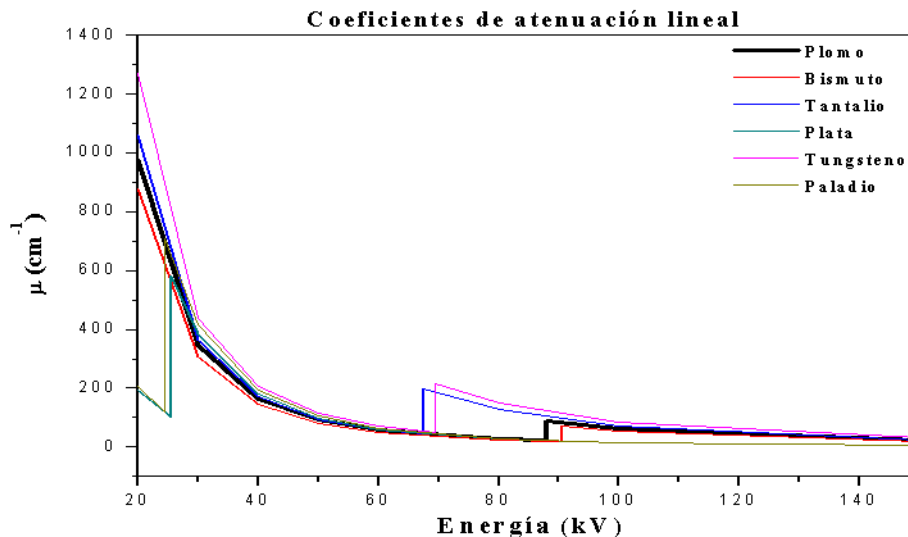


Figura 6. Coeficientes de atenuación lineal de algunos materiales.

En los coeficientes de atenuación lineal de los metales mostrados se pueden observar varios saltos o discontinuidades. Estos se explican por el hecho de que el efecto fotoeléctrico se produce principalmente con los electrones de la capa K, con cerca de solo un 20% por parte de los electrones de la capa L y aún menos de las capas superiores. Existe un fuerte aumento (discontinuidades) en los efectos fotoeléctricos en energías exactamente iguales a las energías de enlace de electrones en las capas K, L (etc.), que a su vez son llamados bordes de absorción K, L, (etc.). La vacante creada por la expulsión de un electrón orbital se rellena por la transición de un electrón de la capa de energía superior. Si el desprendimiento del electrón se originó en la capa K, uno de la capa L bajará a la capa K emitiendo un rayo X cuya energía es igual a la diferencia de la energía entre la capa L y la K, un electrón de la capa M bajará a la capa L emitiendo otro rayo X de energía equivalente a la diferencia de la capa L y M, otro electrón bajará de la capa N a la M y así sucesivamente [9, 21, 22].

Los fotones con energías superiores a la energía de enlace de la capa K del átomo de material son más propensos a interactuar con los electrones de la capa K, mientras que fotones con energías de enlace entre la capa L y la capa K son más propensos a interactuar con electrones de la capa L [21, 22].

1.4 Medición de la radiación

El ser humano es incapaz de detectar las radiaciones a simple vista, debido a que no huelen, no se escuchan, no se ven, ni se sienten. Por tales motivos, se utilizan dispositivos que sean capaces de detectar y cuantificar la radiación presente, con la finalidad de trabajar adecuadamente con ella y poder cumplir de esta manera con los objetivos de la protección radiológica [9, 11, 20]. Dichos dispositivos son fabricados mediante el uso de métodos indirectos basados en los efectos producidos por la interacción de la radiación con la materia; entre los que se encuentra la ionización y la excitación de átomos y moléculas. Cada uno de estos dispositivos de detección es

diferente de acuerdo al método de detección de la radiación empleado: ionización de gases, termoluminiscencia, película fotográfica, ionización en materiales semiconductores, etc. Para el caso específico del estudio a realizar en este proyecto y, con respecto al área de protección radiológica dentro del área de radiodiagnóstico, los dispositivos más adecuados para ser utilizados, son los detectores de estado sólido y los dosímetros.

Los dosímetros son dispositivos que permiten medir la cantidad de energía depositada por la radiación ionizante en la materia. La determinación de esta energía es de gran importancia en aplicaciones que involucran radiaciones ionizantes y es por ello que es parte fundamental de procedimientos de protección radiológica [9, 25].

De entre los muchos sistemas de dosimetría que existen, los dosímetros termoluminiscentes han sido ampliamente estudiados y aplicados para la medición de variables dosimétricas en protección radiológica y en procedimientos médicos. Estos dosímetros basan su mecanismo en el proceso de luminiscencia, donde la cantidad del total de luz emitida durante un proceso de calentamiento, es directamente proporcional a la dosis absorbida [26].

Los detectores de estado sólido también conocidos como detectores semiconductores, son aquellos en los que su mecanismo de acción depende de un medio ionizable, el cual consiste de un semiconductor de alta resistividad. La radiación incide en un volumen sensible produciendo ionización y los electrones son colectados en el polo positivo, produciendo un pulso de carga eléctrica que se transmite a la electrónica asociada para su procesamiento y registro [9]. Dentro de las ventajas que presentan estos detectores, es que, tienen buena sensibilidad, alta resolución y breves tiempos de recolección de cargas.

1.5 Nanotecnología

En los nanomateriales por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. Dependiendo de las dimensiones nanométricas los materiales nanoestructurados se pueden clasificar en nanopartículas, nanotubos o nanoalambres y en nanocompuestos [5]. Recientemente estos materiales han atraído la atención debido a su importancia fundamental y tecnológica, además de que pueden presentar propiedades que con frecuencia son superiores a las de los materiales que se encuentran en una escala mayor [27, 28].

Las nanopartículas (NPs) tienen usos potenciales que superan con creces su pequeño tamaño. Este tamaño les proporciona propiedades inusuales y funciones nuevas que difieren de aquellas que son observadas a una mayor escala. Sin embargo, el principal uso de los nanomateriales en el área médica ha sido enfocado en el diagnóstico y el tratamiento del cáncer [29]. Las NPs han sido utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones en diversas áreas del conocimiento como en la electrónica, en aeronáutica, en la medicina, etc. Una de las aplicaciones en las que ha habido un buen enfoque es en

el uso de las NPs como fotocatalizadores, por ejemplo en la degradación de azul de metileno, haciendo uso de NPs de Bi y Ta o sus compuestos [30, 31]. Por otro lado las nanoestructuras, tales como; nanoalambres, nanobastones, nanotubos y nanocintas, representan un sistema único, para poder realizar estudios sobre las propiedades que dependen del tamaño y sus dimensiones a escala nanométrica. Actualmente estas investigaciones ya están siendo realizadas y se espera que en un futuro este tipo de nanoestructuras jueguen un papel significativo dentro de la electrónica, la optoelectrónica, etc. Tomando en cuenta que los nanoalambres (NWs) semiconductores, ya corresponden a una de las áreas de investigación más activas [32, 33].

En este trabajo de tesis se pretende estudiar la aplicación de nanoestructuras de compuestos de bismuto y tantalio al incorporarlas en una matriz polimérica con la finalidad de utilizarlas como atenuadores de radiación electromagnética, ofreciendo de esta manera un nuevo campo de aplicación de la nanotecnología.

1.6 Óxido de bismuto (Bi₂O₃)

En el equipo de trabajo se ha estudiado el uso de partículas nanométricas de Bi₂O₃, como posible atenuador de rayos X de bajas energías, principalmente dentro del área de mastografía, encontrando resultados favorables a energías de 20, 25, 30 y 61 kV [34]. Por lo tanto en base a esto y, considerando que el coeficiente de atenuación lineal que presenta el Bi₂O₃, es muy similar al plomo, prácticamente en todo el rango de energías de radiodiagnóstico como se aprecia en la Figura 7. Se considera, una opción viable continuar con el estudio de estructuras de Bi₂O₃, siendo considerado como un sustituto potencial del plomo en materiales de blindaje. Con este material es factible estudiar también la influencia de la morfología en cuanto a la propiedad de atenuación de rayos X.

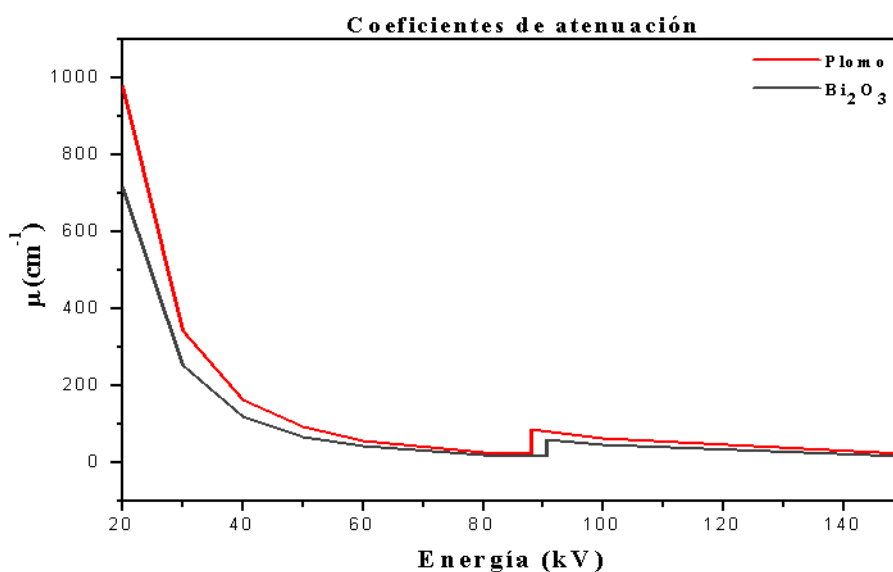


Figura 7. Coeficiente de atenuación lineal del Bi₂O₃ y el plomo.

1.7 Tantalio

El tantalio es un metal grisáceo y brillante, el cual, posee una gran variedad de propiedades, entre las que se encuentran; una excelente resistencia a la corrosión, carácter refractario, alta densidad, resistencia dieléctrica y ductilidad, además de ser un metal biocompatible [28, 35]. Puede ser utilizado como metal o algún compuesto de él, dentro de los cuales se pueden encontrar óxidos, carburos, nitruros, haluros, etc. Dependiendo de sus propiedades, tanto el metal como sus compuestos, tienen una gran diversidad de aplicaciones, útiles en las industrias de electrónica, aeroespaciales, químicas, textiles, entre otras.

Las propiedades mencionadas y los coeficientes de atenuación de algunos de sus compuestos (Figura 8), permiten considerarlo para este proyecto. Puede observarse que tanto el coeficiente de atenuación del Tantalio, como el del TaC, presentan valores muy similares al Plomo; sin embargo, el Ta₂O₅ presenta valores de atenuación menores, particularmente en el rango de energías de 20 a 60 kV.

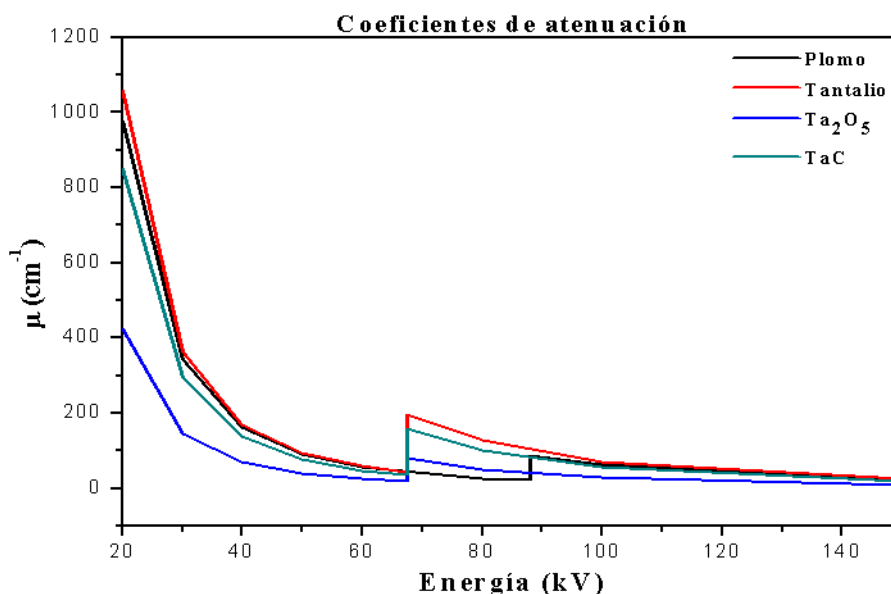


Figura 8. Coeficiente de atenuación lineal del plomo y del Tantalio y sus compuestos.

Por lo tanto, el utilizar un compuesto de tantalio sería una opción viable como material de relleno, que pudiera presentar una buena propiedad de atenuación. A su vez, el Ta₂O₅ al ser combinado con óxido de bismuto, podría presentar mejores resultados respecto a la propiedad de atenuación de rayos X en energías de radiodiagnóstico.

1.8 Síntesis de nanopartículas

La preparación de estructuras metálicas u óxidos, en tamaño nanométrico se ha investigado mediante el uso de diferentes metodologías, a continuación se describen algunas de ellas, que corresponden a las empleadas para la obtención de las diferentes estructuras utilizadas (NPs-NWs) en el trabajo realizado.

1.8.1 Sales fundidas

Sales fundidas corresponde a un método de química verde, que cumple con las tendencias actuales, siendo una ruta de síntesis sencilla, económica, directa y de baja temperatura. Dentro de las ventajas que se tienen al utilizar esta metodología se encuentran, que, se pueden obtener polvos puros, cristalinos y homogéneos, con tamaño de partícula nanométrico, sin la presencia de impurezas residuales que puedan ser considerables, además de que los periodos de reacción son cortos [36, 37].

El fundamento de este método consiste básicamente en el empleo de una sal de bajo punto de fusión (denominada fundente), como pueden ser hidróxidos, nitratos, carbonatos, sulfatos, cloruros, alcalinos o alcalinotérreos correspondientemente, y los reactivos de partida, los cuales son mezclados y calentados a una temperatura superior al punto de fusión de la sal, de manera que al fundirse actúa como solvente para los reactantes [36].

En el esquema mostrado en la Figura 9, se puede apreciar la secuencia general que comprende esta ruta. El primer paso es realizar una adecuada selección de los reactivos de partida, que deben adecuarse a la naturaleza del material que se desea preparar (óxidos, carburos, cloruros, sulfuros, etc.), y la sal o fundente. Enseguida, se realiza la mezcla de estos en las cantidades estequiométricas correctas. Posteriormente la mezcla, es sometida a tratamiento térmico, a una temperatura un poco mayor al punto de fusión del fundente elegido, lo cual da origen a un líquido iónico que fungirá como medio de reacción. A esta temperatura, las moléculas de los precursores se dispersan, disocian, reacomodan y en lo posterior difunden rápidamente a través del fundido.

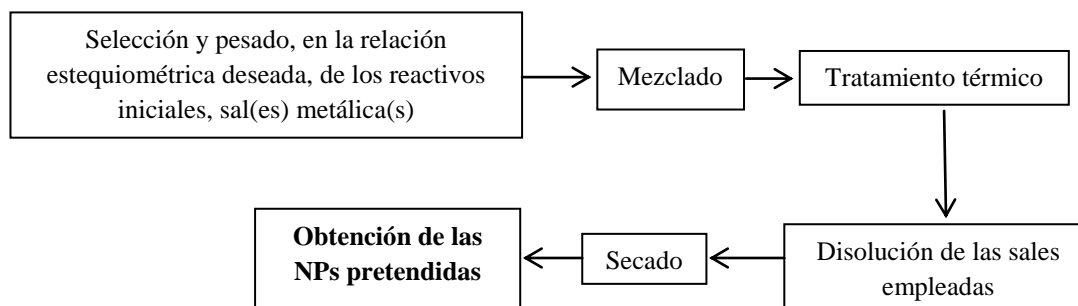


Figura 9. Etapas del método de sales fundidas.

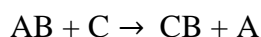
Con un calentamiento continuo se origina la formación de las partículas de la fase pretendida mediante la etapa de nucleación inicial que antecede al proceso de crecimiento, dependiente fuertemente de la identidad de la sal, de la concentración, de la temperatura de reacción y del tiempo de residencia de la misma. Al término del enfriamiento, el fundente se disuelve con operaciones de lavado en agua desionizada y etanol. Finalmente, y tras un procesamiento adecuado, se obtienen polvos muy finos en la etapa de secado [36].

1.8.2 Síntesis mecanoquímica

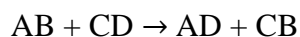
La molienda mecánica representa una técnica de procesamiento de polvos que conduce a la producción de materiales homogéneos a partir de la mezcla de polvos elementales. En ésta se permite la formación de una fase producto en el propio medio de molienda, lo que se conoce como “síntesis mecanoquímica”, o bien, se favorece la reacción química subsiguiente, ya sea disminuyendo la temperatura o incrementando la cinética de reacción, lo que se denomina “síntesis química activada mecánicamente” [36, 38].

Dentro de las reacciones que se encuentran involucradas durante la activación mecánica, se encuentran, reacciones de desplazamiento y doble desplazamiento. Las cuales, junto con las transformaciones de fase involucradas, tienen lugar durante la molienda debido a la aplicación de la energía mecánica, la cual puede ser llevada a cabo mediante el uso de diferentes equipos de molienda, entre los cuales se encuentran el molino de atricción, el SPEX y el molino planetario [36, 39].

Una reacción de desplazamiento, es aquella donde uno de los elementos de un compuesto es desplazado por otro elemento, este tipo de reacciones pueden ser representados por la siguiente ecuación general, para el caso entre AB y C



Una reacción de metátesis o doble desplazamiento, es un tipo de reacción que implica la partición de compuestos que tienen iones que se pueden remplazar. En estas reacciones, dos compuestos formados por dos iones simples o poliatómicos, intercambian iones formando dos compuestos nuevos [40]. La ecuación general que representa este tipo de reacciones, para el caso entre AB y CD sería la siguiente:



1.8.3 Método de precipitación química

La síntesis de diferentes nanoestructuras como lo pueden ser nanotubos, nanobarras, nanoalambres, etc., puede ser llevada a cabo mediante diversas técnicas que han sido desarrolladas para la síntesis y formación de estructuras 1D, entre las que se pueden

encontrar, crecimiento espontaneo, evaporación-condensación, síntesis basadas en el uso de moldes, síntesis vía soluciones químicas, etc. [41- 43].

Las rutas de solución química tienen características que las hacen ser atractivas, dentro de las cuales, se podría mencionar que son métodos que no requieren equipos altamente sofisticados y costosos, además de que las temperaturas y presiones de reacción aplicadas, no son demasiado altas.

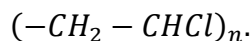
La **precipitación**, es una ruta de solución química, donde se obtiene un precipitado que corresponde a un sólido que se forma a partir de reacciones iónicas en una solución acuosa [44, 45]. El proceso de formación del precipitado se da en dos etapas, nucleación, donde se da la formación de núcleos y el crecimiento, que da lugar al precipitado que se obtiene, el cual corresponde a las estructuras deseadas.

Los sólidos obtenidos por precipitación química, tienen una amplia distribución de tamaños de partícula con morfología no controlada, además de que presentan aglomeración. No obstante, al hacer uso de tensoactivos como agentes de superficie se pueden obtener productos de tamaño nanométrico pudiendo obtener el mayor costo-beneficio. Considerando, a su vez, la temperatura a utilizar, la cual, tiene una fuerte influencia en cuánto al diámetro de los productos sintetizados [42, 46, 47].

Para el caso especial de la síntesis de nanoestructuras 1D, el tensoactivo utilizado juega un papel importante en la dirección de crecimiento de la nanoestructura, debido a que este, se une a ciertos planos cristalográficos de las partículas, de acuerdo con la diferencia significativa en las energías libres de superficie o a la reactividad de dichos planos, con respecto a los otros, controlando de esta forma la tasa de crecimiento de diferentes superficies dando lugar a la formación de estructuras unidimensionales [42, 47].

1.9 Policloruro de vinilo (PVC)

El policloruro de vinilo (PVC) es un polímero que proviene de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo. Es representado por la formula,



Corresponde a uno de los termoplásticos de mayor consumo debido a que es económico y se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, gracias a la gran versatilidad de sus formulaciones y a que, a partir de la resina de PVC se pueden obtener productos rígidos y flexibles, debido a su alta compatibilidad con los plastificantes.

Sin embargo, el PVC por sí solo, presenta ciertas desventajas, como lo son, que es duro, quebradizo y tiene pobre estabilidad al calor. Por tales motivos el PVC nunca se utiliza solo, siempre se mezcla con diversos aditivos como lo son; estabilizadores térmicos,

lubricantes, plastificantes, cargas, entre otros, protegiéndolo sobre defectos que pueden ocurrir durante su procesado. A su vez todo esto influye en sus propiedades físicas, mecánicas y eléctricas. De manera general, el PVC se clasifica en, PVC rígido, PVC plastificado, y PVC clorado [48-50].

1.9.1 PVC plastificado

Los plastificantes son sustancias poco o nada volátiles que se añaden a un polímero con el que son compatibles, para mejorar su procesabilidad, flexibilidad y elasticidad [51]. El plastificado del PVC se realiza externamente, formando una mezcla física de PVC con el aditivo plastificante. La temperatura de transición vítrea (T_g) del PVC disminuye [52], por lo cual el polímero se vuelve más flexible y tiene mayor densidad que el PVC rígido.

El procesado del PVC se inicia por la mezcla física de la resina de PVC con los aditivos necesarios, incluyendo el plastificante. De esta mezcla es obtenida una pasta viscosa, que pasa a ser un sólido al reducir la temperatura. Para que esto ocurra el PVC pasa por dos estados intermedios, la gelación y la fusión, debido a las interacciones que ocurren entre el plastificante y la resina.

Por lo tanto, al ser el PVC un material flexible, este constituye una buena matriz polimérica para ser mezclada con nanoestructuras metálicas u óxidos y funcionar como un material nanocompuesto, capaz de atenuar radiación electromagnética en el rango de energías utilizadas en el área de radiodiagnóstico (20-140 kV).

1.9.2 PVC entrecruzado

Al plastificar el PVC se consiguen ventajas que no se obtienen con el PVC rígido, sin embargo, a su vez, se presentan ciertas desventajas, como baja resistencia térmica, mecánica y química. Una opción para superar estas desventajas es considerar la reticulación o entrecruzamiento como una opción tecnológica, cambiando la estructura polimérica de termoplástico a termofijo [49, 53].

El entrecruzamiento del PVC puede ser llevado a cabo, mediante diferentes metodologías, dentro de las cuales se encuentra el entrecruzamiento químico y el entrecruzamiento por irradiación.

En el **entrecruzamiento químico**, se emplea un agente entrecruzante que reacciona con un co-monómero incorporado en la cadena, con una cadena lateral injertada en la cadena principal o con la propia cadena [50], debido a ello es de gran importancia una adecuada elección del agente entrecruzante, siendo el encargado de controlar la red resultante y de que no haya reacciones secundarias indeseables. En la literatura se encuentran reportados una serie de trabajos relacionados con el entrecruzamiento químico del PVC. Estos trabajos involucran el entrecruzamiento, haciendo uso de

triazinas, silanos, aminosilanos y peróxidos [50]. Para el caso particular del uso de peróxidos, el entrecruzamiento químico del PVC, se ha realizado utilizando peróxidos como generadores de radicales libres y TMPTMA como agente entrecruzante, donde el TMPTMA polimeriza en presencia del peróxido y se injerta en las cadenas de PVC, produciéndose el entrecruzamiento [50, 54].

Otra opción más amigable con el medio ambiente consiste en utilizar **radiaciones ionizantes**, en donde la energía de la radiación se transfiere al polímero, rompiendo enlaces y generando radicales libres. Durante la irradiación del PVC compiten dos reacciones: degradación y entrecruzamiento, además de la posible evolución de gases, formación de insaturaciones y oxidación del polímero. Debido a ello y a que el rendimiento cuántico de entrecruzamiento del PVC es muy bajo, se utilizan agentes entrecruzantes, que corresponden a monómeros di o tri-funcionales que reducen el porcentaje de degradación e incrementan el entrecruzamiento [55, 56].

Las fuentes de radiación ionizantes más populares para entrecruzar son los electrones acelerados y la radiación gamma. En cuanto, al uso de radiación gamma, el cobalto 60 (^{60}Co) y el cesio 137 (^{137}Cs), corresponden a los radioisótopos más usados en el mundo como fuente de radiación en estudios de materiales. Sin embargo, el más utilizado es el ^{60}Co , con el cual, los procesos son llevados a diferentes dosis, rapidez de dosis y a temperatura ambiente [54]. A su vez, existen diferentes tipos de irradiadores de ^{60}Co , de acuerdo a si el irradiador es utilizado con fines de investigación o para su uso industrial. Donde, comúnmente el ^{60}Co es utilizado en forma de varillas, tubos, pastillas y láminas [53], pudiendo presentar la fuente diferentes tipos de geometría, dentro de las cuales están, las fuentes de geometría plana (véase figura 10a) y las fuentes de geometría cilíndrica (véase figura 10b). A su vez un irradiador de investigación tiene una rapidez de dosis mucho menor que la de un irradiador industrial, lo cual es significativo en cuanto a los tiempos de irradiación para dosis altas de irradiación.

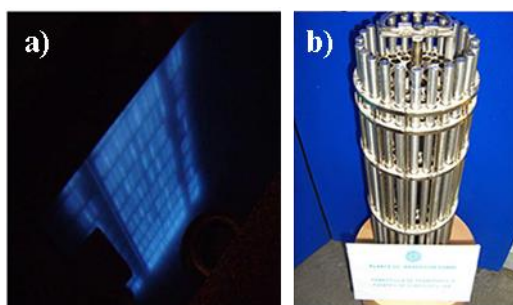


Figura 10. Fuente de cobalto 60 con geometría plana (a) y cilíndrica (b).

Para el caso particular del PVC un aspecto importante a considerar al irradiar el polímero es la atmósfera presente, debido a que los efectos de la radiación (mecanismos de degradación y/o entrecruzamiento) son influenciados por el ambiente en el que se lleva a cabo la irradiación de las macromoléculas. Las atmósferas utilizadas pueden ser aire (oxígeno), vacío o gases inertes (argón o nitrógeno).

El modo de interacción del PVC con la radiación gamma para la absorción de la misma, es mediante el efecto Compton. Al crearse un electrón libre en la cadena del polímero se pueden generar procesos secundarios, dentro de los cuales se encuentra la dispersión elástica e inelástica, correspondiendo esta última al proceso principal de interés, siendo probable la ionización de muchas moléculas del polímero, pudiendo suceder varios eventos a partir de ello. El electrón expulsado de una molécula ionizada puede ser recuperado, esto es particularmente probable en el caso de una matriz polimérica sólida, dando lugar a un estado altamente excitado, algunas veces llamadas moléculas súper-excitadas. La molécula súper-excitada, puede perder energía mediante varios procesos para llegar a un estado de energía menos excitado. Esto sucede internamente por un proceso de transferencia, donde la energía de excitación es distribuida en toda la molécula y esta se pierde en forma de calor. La molécula excitada puede interactuar o colisionar con otra y transferir su energía de excitación a esa molécula y se puede re-ionizar o disociar [53].

La disociación más común es mediante radicales libres, en donde la molécula excitada puede formar radicales enlazándose a uno u otro de los enlaces de la molécula, principalmente un enlace C-H, C-C o C-Cl (véase figura 11). La energía de enlace indica que tan débil es, se puede observar que el enlace C-Cl tiene la energía más baja, por lo tanto en este enlace es más probable que ocurra la ruptura, formándose una molécula de cloro radical y una molécula de PVC como radical, pudiendo suceder varios eventos.

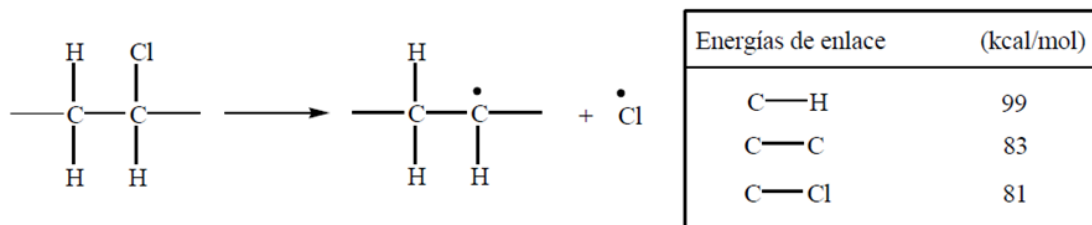


Figura 11. Energías de enlace y Formación de radicales libres al interaccionar la radiación gamma con el PVC.

El radical cloro puede atacar cualquier parte de la cadena polimérica ó a otra cadena polimérica, para eliminar un radical hidrógeno, dando como resultado una molécula radical PVC y una molécula de HCl (ácido clorhídrico). El radical PVC formado puede eliminar un radical cloro con la formación de un doble enlace y esto da como resultado una estructura inestable, con respecto a la molécula de PVC, principalmente un cloro alílico. Este es por sí solo susceptible a la pérdida de HCl, como consecuencia hay formación de un doble enlace adyacente y una estructura de un dieno, con un cloro alílico. Esta es una reacción en zipper muy común en la degradación de PVC, formándose como resultado poliolefinas, coloración en el PVC y formación de HCl. Otro efecto que sucede con los macroradicales es su combinación con otros similares, formando estructuras entrecruzadas. El entrecruzamiento ocurre por la reacción de un macroradical con un doble enlace y en todos estos procesos existe la evolución de HCl

como una consecuencia de la formación de polienos [53]. Existe la posibilidad de que haya ruptura directa en el enlace C-C, el cual tiene energía de enlace ligeramente mayor a la de C-Cl, disminuyendo de esta forma el peso molecular, siendo una consecuencia de la degradación del PVC.

El mecanismo de entrecruzamiento descrito es llevado a cabo en ausencia de oxígeno. Por lo que estos procesos no son los únicos que pueden ocurrir, el entrecruzamiento se puede llevar a cabo, por;

- Entrecruzamiento por deshidrocloración intermolecular
- Entrecruzamiento por medio de dobles enlaces
- Entrecruzamiento por radicales oxi y peroxi radicales.

En la figura 12, se muestra un esquema propuesto por Salmón y Loan, con respecto a cómo, se lleva a cabo el entrecruzamiento del PVC en presencia de un monómero polifuncional, como lo es el TMPTMA.

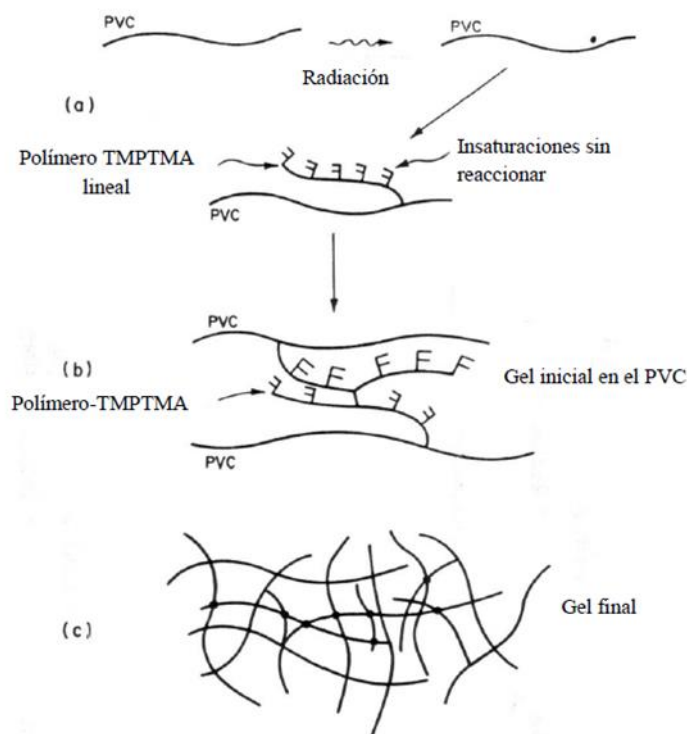


Figura 12. Esquematización del entrecruzamiento del PVC en presencia de TMPTMA y radiación gamma.

Inicialmente al interaccionar la radiación con el polímero, se producen radicales libres de tres formas principalmente:

1. Radicales formados por la pérdida de átomos de H o Cl del PVC
2. Átomos expulsados

3. Radicales de bajo peso molecular provenientes del monómero (TMPTMA).

Los radicales formados por la pérdida de átomos en la cadena del PVC generan copolímeros de injerto con el TMPTMA, produciéndose al mismo tiempo la homopolimerización del TMPTMA.

Durante la primera etapa de irradiación la solubilidad del polímero indica que se está llevando a cabo una polimerización que involucra únicamente un doble enlace en la molécula del monómero, para formar una cadena de la cual penden dobles enlaces. La segunda etapa se lleva a cabo cuando todo el monómero se incorpora en un gel y promueve el entrecruzamiento del PVC uniendo las cadenas del polímero a dicho gel. La velocidad de entrecruzamiento se reduce por el consumo del monómero y por el incremento en la viscosidad del sistema, el cual impide la difusión de los grupos insaturados colgantes a los nuevos sitios donde existen radicales. El consumo de insaturaciones continúa a una velocidad mucho más lenta hasta que finalmente se obtiene una red tridimensional entrecruzada.

1.10 Nanocompuestos poliméricos

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases, en donde al menos una de ellas tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. En los nanocompuestos, la matriz y la carga pueden ser de diversos materiales; pudiéndose obtener nanocompuestos con matriz y carga metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras [57].

Los **nanocompuestos poliméricos**, son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de estructuras de dimensiones nanométricas (menores de 100 nm) dentro de una matriz polimérica, incrementando de manera importante las propiedades mecánicas y térmicas de las matrices poliméricas, efecto que no se puede conseguir a partir de los macrocompuestos [25]. Por tales motivos, el uso en conjunto de materiales poliméricos y nanomateriales a través de la preparación de compósitos de matriz polimérica es una estrategia actual para desarrollar aplicaciones novedosas, ya que las propiedades del compósito se ven favorecidas ya sea por el mejoramiento de estas o por la generación de nuevas propiedades, contrastando con los materiales tradicionales, abriendo la posibilidad para nuevas aplicaciones tecnológicas [5, 57]. De acuerdo con algunos reportes encontrados en la literatura, se entiende que; compuestos poliméricos cargados con partículas en tamaños que varían de 0.5 μm a 15 nm, mostraron tener mejores propiedades mecánicas conforme disminuye el tamaño de partícula utilizado [58], y para sistemas formados por etileno, propileno y polietileno de alta densidad mezclados con tungsteno (W), se obtienen mejores propiedades mecánicas y de atenuación de radiación, cuando el relleno utilizado tiene un tamaño nanométrico, a diferencia de cuando usan tamaños micrométricos [59].

1.11 Materiales sustitutos del plomo en la atenuación de rayos X

Recientemente ha surgido un gran interés y avance dentro del ámbito de la ciencia nuclear, por el desarrollo de nuevos materiales que sean adecuados para protección de personas que se encuentran expuestas a alguna fuente de la radiación, ya sea por los rayos cósmicos (en el espacio), rayos X (radiología), rayos gamma (plantas nucleares), etc. [60, 61, 62]. Sin embargo, para el diseño de un material atenuador de radiación, es necesario tomar en cuenta los diferentes aspectos que harán que el material sea el adecuado, tanto para atenuar la radiación como para ser aplicado dentro de las nuevas tecnologías.

En el caso particular del estudio de materiales atenuadores de radiación X en el área médica, un único material o alguna combinación de materiales no pueden proporcionar una protección óptima para todos los intervalos de energía. Sin embargo, una elección adecuada de materiales para un intervalo específico puede ofrecer un mejor blindaje por unidad de masa que los materiales tradicionales basados en plomo [16]. No obstante, como se estableció en secciones anteriores, el utilizar plomo en revestimientos para protección radiológica trae consigo problemas tanto para la persona que los usa como para el medio ambiente. Por lo tanto, los primeros estudios de los materiales sin plomo fueron motivados por el deseo de reducir el peso de las prendas de protección y de obtener una posible mejora en su capacidad de blindaje.

Hoy en día, la investigación se ha enfocado hacia el diseño de materiales de blindaje económicos, flexibles, eficientes y ligeros para obtener una buena protección contra la radiación. Dichos estudios buscan procesos que consisten en la incorporación de polvos de metal en polímeros, donde la cantidad de metal debe ser suficiente para que se logre una atenuación eficaz, y al mismo tiempo, se obtenga un material lo suficientemente tenaz para evitar que se rompa, se agriete o se deteriore de alguna otra forma [19]. A su vez, los materiales multicapa son una opción atractiva, debido a que se pueden utilizar diferentes cargas en cada una de las capas, estando el material compuesto por varias capas de blindaje con diferentes propiedades de atenuación cada una, que se combinarían para tener un blindaje aún más eficaz, a si se utilizaran los compuestos en capas individuales por separado.

Por lo tanto, dentro del área de protección radiológica, los materiales multicapa y los nanocompuestos poliméricos con cargas de nanoestructuras son una buena opción para el diseño de nuevos materiales de blindaje contra la radiación, libres de plomo, además de ser ligeros, cómodos y de bajo costo. Las NPs podrían mejorar la capacidad de atenuación de rayos en los materiales compuestos, ya que, a tamaño nanométrico se incrementa el área superficial y las NPs se pueden dispersar de una manera más uniforme dentro de una matriz polimérica [1]. Además, cada partícula actúa como centro de atenuación, por lo que al utilizar rellenos con tamaños en escala nanométrica se garantiza que existirán más centros de atenuación que si se utilizaran rellenos a escalas más grandes para una misma masa de relleno, lo que se traduce en una mejora de las propiedades de atenuación. Sin embargo, es posible que al utilizar otras

nanoestructuras, como por ejemplo, NWs, se pudieran obtener resultados favorables dependientes de la dimensión. Por lo tanto, los nanocompuestos polímero/NWs pudieran presentar propiedades inusuales y ser de esta forma potencialmente capaces de atenuar radiación electromagnética en el rango de energías de radiodiagnóstico.

Con el paso del tiempo, se han realizado diversas investigaciones en el desarrollo de materiales compuestos de matriz de polimérica, con cargas libres de plomo o con algún compuesto de plomo en tamaños nanométricos y micrométricos, con la finalidad de obtener materiales alternativos capaces de sustituir al tradicional que contiene altos contenidos de plomo. Estos tienen la propiedad de atenuar parte o toda la radiación electromagnética que atenuaría un material basado en plomo en el rango de energías de radiodiagnóstico.

Nurul Z. Noor, Azman, et al, realizaron diversas investigaciones utilizando compuestos de resina epóxica con diferentes cargas: Pb, Bi, W y WO_3 [63, 64]. Estudiaron el uso de WO_3 en tamaños micro y nanométricos, encontrando que a bajas energías las partículas en tamaño nanométrico presentan mejor propiedad de atenuación [63]. A su vez investigaron la atenuación de compuestos de PLA/ Bi_2O_3 con tamaño de partícula nanométrica y micrométrica, encontrando diferencias en la atenuación de rayos X de acuerdo a la concentración en peso de partículas utilizadas [2]. Shruti Nambiar, et al, investigaron el uso de materiales compuestos de PDMS/BO, encontrando que el haz de rayos X a 60 kV fue totalmente atenuado, utilizando 44.44% en peso de BO con un espesor del material compuesto de 3.73 mm [1]. En trabajos similares utilizaron compuestos de EPDM/ Bi_2O_3 , resina epóxica con GO- Pb_3O_4 y HDPE/PbO [65, 66, 67]. Toshihiko Fujimori, et al, investigaron el uso de materiales carbonoso, como óxido de grafeno, fulerenos y nanotubos de carbono, para la aplicación de atenuación de rayos X. Encontraron que los nanotubos de carbono presentaron un fenómeno expícito, con coeficientes de atenuación másico significativamente más altos que los observados para óxido de grafeno, fulerenos, etc. Lo anterior fue confirmado al recubrir un tejido textil (25 mm) con nanotubos de carbono y encontrar una atenuación de rayos X del 70%. Los resultados mostraron la importancia de la morfología a nanoescala de los nanotubos de carbono. Aun estando lejos de la explicación del efecto, lo adjudicaron a la nanomorfología cilíndrica de los nanotubos [68].

La patente EP 1512154 B1 [17] corresponde al estudio de un material multicapa, en el que son dispersadas partículas absorbentes de radiación, muy flexible y ligero para la protección contra rayos X y rayos gamma. Las partículas absorbentes de radiación usadas fueron de estaño, bismuto, bario y/o tungsteno, y el polímero utilizado fue una combinación de PVC, caucho líquido y plastificante. El material multicapa obtuvo un espesor de 0.3 a 0.5 mm, y un peso de 1.35 kg/m^2 . En la patente EP 1435100 B1 [18] se presenta un material de protección contra la radiación que sustituye materiales basados en plomo para rayos X de 60-125 kV. El material sustituto consta de una composición de estaño, de tungsteno y de bismuto. El material atenuante consta de varias capas, de al menos dos composiciones diferentes intercaladas en el material final y cuenta con una

protección de 0.25 mm equivalentes de plomo. Otra patente, la US 20120012793 A1 [16] muestra cómo preparar un material libre de plomo para protección de radiación de rayos X en el rango de energías de 40 a 175 kV. El material se encuentra compuesto de tierras raras, estaño o sus compuestos, de bismuto o sus compuestos, tungsteno o sus compuestos y caucho. En la patente US7432519B2 [69] se propone un material compuesto de caucho de silicio como un material alternativo en protección radiológica, en el rango de energías de 60 a 140 kV, el cual logra equivalencias de plomo de 0.25 mm a 2 mm en ciertos rangos de energía. La matriz de caucho de silicio fue llenada con Sn, W, Bi o compuestos de estos con porcentajes en peso de hasta 60%, y con Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Ta, Hf, Lu, Yb, Tm, Th y U, o compuestos de estos con porcentajes en peso de hasta 40%.

Existen pocos estudios que aborden la investigación del uso de nanoestructuras 1D al ser introducidas en alguna matriz polimérica, con la finalidad de obtener compósitos que sean posibles sustitutos del plomo en cuanto la atenuación de rayos X. Por lo tanto, en este proyecto de tesis se pretende obtener nanocompuestos flexibles y ligeros capaces de atenuar radiación electromagnética en el intervalo de energías de radiodiagnóstico. Los compósitos a elaborar consistirán de una matriz polimérica de PVC plastificado y entrecruzado que actuarán como huésped de las nanoestructuras metálicas o compuestos a ser cargadas (Compuestos de Bismuto y Tantalio), las cuales serán los centros de atenuación de los rayos X. Existe el antecedente de que en el equipo de trabajo, al estudiar anteriormente el uso de NPs de Bi_2O_3 , encontrando resultados favorables en energías de 20 a 61 kV, por lo que en la presente investigación se hará uso de NWs de Bi_2O_3 , con la finalidad de observar qué diferencias pudieran existir al utilizar diferentes nanoestructuras de un mismo compuesto.

Como los centros de atenuación son las nanoestructuras metálicas o sus compuestos, se debe garantizar que estas estén adecuadamente distribuidas y dispersadas a lo largo y ancho de la matriz del polímero. Si se presentan espacios lo suficientemente grandes sin nanoestructuras metálicas en el material compuesto, estos podrían actuar como canales, permitiendo el paso de la radiación sin una atenuación significativa. Es por ello que la carga de nanoestructuras debe ser capaz de cubrir adecuadamente toda el área superficial del compósito, de forma que el material pueda cumplir su función de atenuación de radiación.

Capítulo 2.- Hipótesis

El óxido de bismuto, el óxido de tantalio y el carburo de tantalio, presentan buenas propiedades de atenuación a la radiación electromagnética a ciertas energías. Por lo tanto, si fueran introducidos estos materiales en una matriz polimérica de PVC plastificado y entrecruzado, podrían obtenerse compósitos con propiedades atenuantes de radiación ionizante con bajas densidades, además de ser materiales flexibles y tenaces. Considerando que con una buena dispersión se evitaría la formación de huecos, lo cual sería favorable para el blindaje teniendo en cuenta que las partículas son consideradas como centros de atenuación.

Capítulo 3.- Objetivos

3.1 Objetivo general

Obtener compósitos de PVC plastificado y entrecruzado con la incorporación de partículas de óxido de bismuto, óxido de tantalio y carburo de tantalio y evaluar su potencial uso en blindajes alternativos para rayos X en el rango de energías de radiodiagnóstico.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar NPs de óxido de bismuto mediante sales fundidas.
- Sintetizar y caracterizar NPs de óxido de tantalio mediante mecanoquímica-tratamiento térmico.
- Sintetizar y caracterizar NWs de óxido de bismuto mediante precipitación química.
- Preparar compósitos de PVC con la carga de las partículas obtenidas anteriormente.
- Entrecruzar los compósitos mediante irradiación gamma a una dosis de 75 kGy
- Investigar la influencia de la concentración de partículas y polímero en las propiedades estructurales y morfológicas de los compuestos obtenidos.
- Evaluar los efectos de la concentración de NPs, Ps y NWs de Bi_2O_3 en los compósitos en cuanto a su poder de atenuación de rayos X en el área de radiodiagnóstico, estableciendo si existe alguna diferencia al hacer uso de NPs o NWs.

Capítulo 4.- Justificación

Dentro del área de radiología la dosis que reciba tanto el personal ocupacionalmente expuesto como el público, debe mantenerse tan baja como razonablemente pueda lograrse, esto de acuerdo al concepto ALARA. Este objetivo puede lograrse de diversas maneras, y el principal es utilizando blindajes, por medio de aditamentos protectores, los cuales están elaborados tradicionalmente de elastómeros con altas cargas de plomo o compuestos de plomo. Sin embargo, actualmente existe la preocupación sobre la toxicidad y el propio peso del plomo, que los vuelve incómodos. Por lo que se han realizado investigaciones para sustituir estos materiales con el diseño de nuevos materiales compuestos en base a matrices poliméricas libres de plomo. En un estudio anterior se comenzó con la investigación de la efectividad de materiales compuestos utilizando una matriz de PVC cargados con nanopartículas de óxido de bismuto y plata. Observando una buena propiedad de atenuación en el rango de energías de mastografía (20-35 kV).

4.1 Definición del problema

Considerando la reciente preocupación sobre la toxicidad y el alto peso del plomo, como se mencionó, se han buscado nuevos materiales compuestos en base a matrices poliméricas libres de este metal. Por tales motivos, en este trabajo se propone obtener compósitos de matriz polimérica económica, como lo es el PVC, cargados con partículas, distintas a las utilizadas en el estudio previo dentro del equipo de trabajo, además de continuar con la investigación de una de ellas, esperando su utilidad como atenuadores de radiación electromagnética en un intervalo de energías de radiodiagnóstico, mayor al del área de mastografía, además de obtener materiales flexibles y tenaces.

4.2 Contribución científica del tema a desarrollar

Con el presente proyecto se busca continuar con la investigación orientada hacia el diseño de nuevos materiales en base a una matriz polimérica con el potencial de ser usados en blindajes contra rayos X. Contribuyendo y ampliando la información que han generado los pocos estudios que se han realizado hasta el día de hoy. Además de que se continúa con la investigación dentro de una nueva área de investigación y desarrollo, tanto para los materiales poliméricos como para el uso de la nanotecnología para la protección radiológica. Con la realización de este trabajo de investigación se pretenden obtener compósitos que sean capaces de atenuar la mayor parte de la radiación electromagnética que absorbe un material a base de plomo en el rango de energías utilizadas en el área de radiodiagnóstico, de las mismas dimensiones, pero más ligeros, y de esta manera poder determinar si estos pudieran llegar a ser una alternativa para los aditamentos de protección radiológica (mandiles, guantes, collarines, etc.).

Capítulo 5.- Metodología

La metodología seguida en este proyecto de investigación esta descrita en la Figura 13.

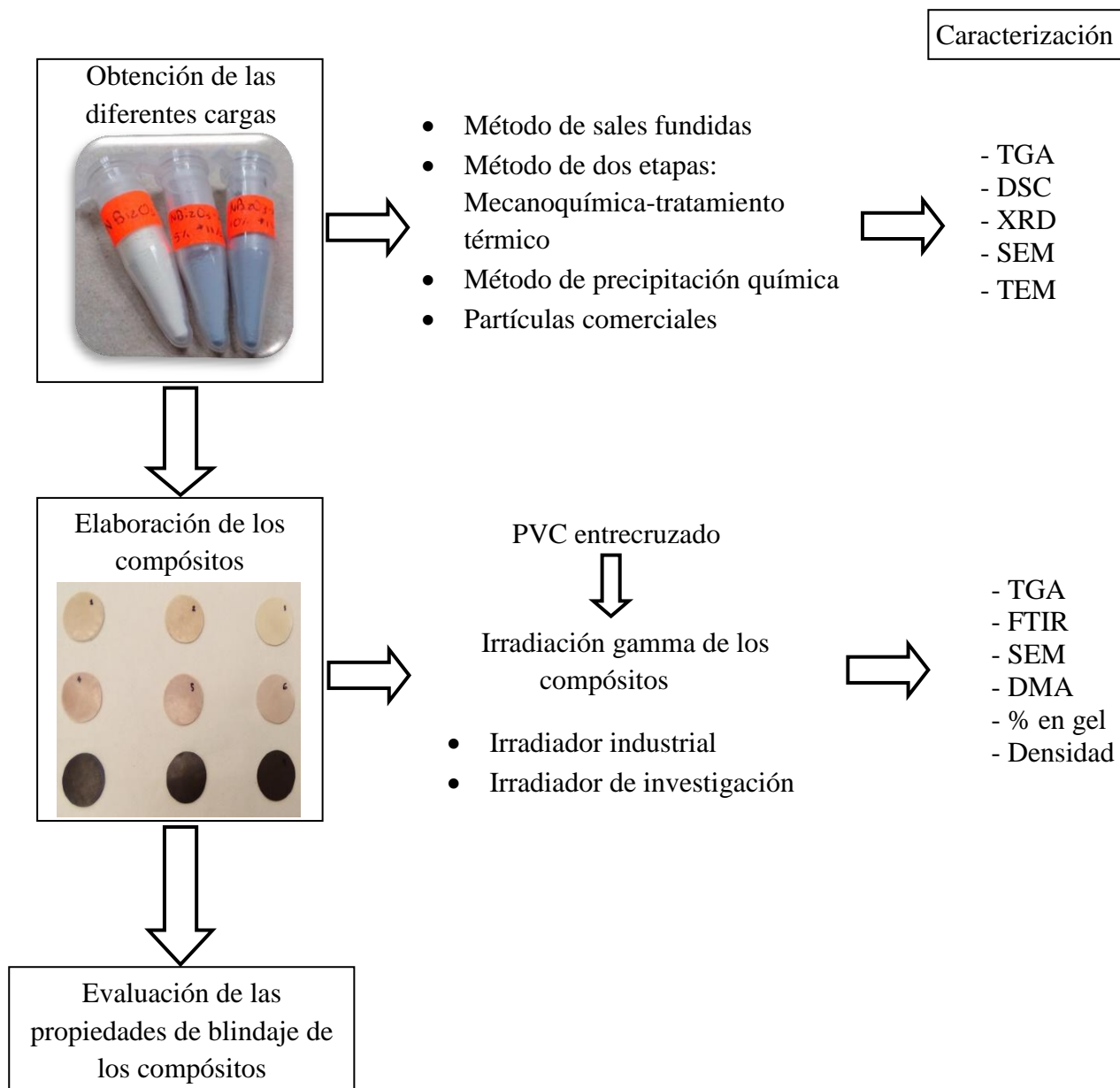


Figura13. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

5.1 Síntesis de las diferentes partículas a utilizar

Para la síntesis de las diferentes partículas, se utilizaron los reactivos mostrados en tabla 2,

Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de las diferentes partículas.

Nombre	Fórmula Química	Fabricante
Hidróxido de sodio	NaOH	Aldrich
Nitrato de bismuto	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Hidróxido de litio	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Hidróxido de potasio	KOH	Aldrich
Cloruro de tantalio	TaCl_5	Aldrich

Mientras que los materiales y equipos empleados en la síntesis de las partículas fueron,

Materiales

- Vasos de precipitados de 80-500 ml
- Pipetas Pasteur
- Jeringa
- Parrillas de agitación
- Agitadores magnéticos
- Espátulas
- Mortero de ágata
- Crisoles de alúmina
- Mortero y bolas de circonia, 500 mL y 20 mm de diámetro respectivamente
- Tubos de centrifuga
- Teflón
- Viales

Equipos

- Balanza analítica
- Estufa de secado
- Molino planetario marca Pulverisette
- Mufla
- Difractometro de Rayos X (DRX)
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)
- Análisis térmico diferencial (DTA)
- Análisis termo gravimétrico (TGA)
- Microscopio electrónico de barrido (SEM)
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

5.1.1 Síntesis de NPs de Bi₂O₃

Dentro del equipo de trabajo en años anteriores, se realizó el estudio de la síntesis de NPs de Bi₂O₃, mediante el uso del método de sales fundidas, debido a que se obtiene un buen rendimiento y el método es sencillo. Por lo tanto, en el presente trabajo se obtuvieron NPs de Bi₂O₃ basándose en la metodología estudiada [34], la cual es descrita a continuación.

La sal metálica empleada fue Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, además de NaOH que mediante una reacción de metátesis inducida mecánicamente se obtendría NaNO₃ que fungiría a su vez como fundente.

A continuación, se presenta la reacción hipotética general utilizada para la obtención de los precursores puros.



Una vez planteada la reacción química empleada para la obtención del material molido, se obtuvieron las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos a utilizar, tomando como base 10 g de material molido (véase Tabla. 3).

Tabla 3. Cálculos estequiométricos para la síntesis de NPs de Bi₂O₃

Reactivos	Síntesis de NPs de Bi ₂ O ₃
NaNO ₃	1.983 g
Bi(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	8.017 g

A continuación se describen cada uno de los pasos de la metodología que se siguió para obtener las NPs por el método en cuestión.

- Preparación del material molido

Para la preparación del material molido, se pesaron las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos a utilizar. Estos reactivos fueron colocados en un mortero de Circonia, ZrO₂, con la finalidad de llevar a cabo la molienda mecánica. Las variables que se tomaron en cuenta al llevar a cabo esta operación fueron:

- Relación peso de bolas/peso de reactivos: 10:1.
- 10 g de muestra inicial.
- Velocidad de molienda: 350 rpm.
- Tiempo de molienda: 1.5 horas (ciclos de 30 minutos).
- Atmósfera de aire.

En cuanto los reactivos fueron depositados en el mortero de ZrO₂, este fue colocado en el molino planetario y se procedió a realizar la molienda.

Al terminar cada uno de los primeros dos ciclos de molienda, el mortero de ZrO_2 fue desmontado para abrirlo, y con ayuda de espátulas, se despegó el material adherido en las paredes, en el fondo del contenedor y en el medio de molienda, para de esta forma hacer más eficiente la molienda. Al terminar el tercer ciclo de molienda se realizó un procedimiento similar, con la diferencia de que la pasta obtenida fue recuperada en una caja de teflón y enseguida, fue secada a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. Pasado este tiempo, la pasta recuperada fue molida en un mortero de ágata y el material resultante fue pesado y guardado en viales para su posterior caracterización.

- Tratamiento térmico

Después de que el material molido fue caracterizado, éste se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 500 °C [34], la cual está por encima del punto de fusión del fundente $NaNO_3$, 308 °C [70]. Para esto se utilizaron crisoles de alúmina. Durante el tratamiento térmico, se utilizó una rampa de calentamiento para alcanzar la temperatura deseada y luego una de enfriamiento hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). En general los parámetros que se tomaron en cuenta durante el tratamiento térmico fueron:

- Tiempo de permanencia: 2 horas.
- Temperatura: 500 °C.
- Velocidad de calentamiento: 5 °C/min.
- Velocidad de enfriamiento: 10 °C/min.
- Atmósfera de aire.

- Lavado del producto final

Al finalizar el tratamiento térmico se obtuvo una muestra que contiene las partículas deseadas y $NaNO_3$. Con la finalidad de separar las partículas del fundente, se realizaron operaciones de lavado, aprovechando la alta solubilidad del $NaNO_3$ en agua. Dicha operación consistió en varios lavados con agua desionizada y un último lavado con etanol, para evitar la aglomeración de las partículas. A continuación se muestran los parámetros que fueron utilizados en cada uno de estos lavados.

- 4 lavados con agua desionizada: en cada uno de ellos se utilizó un volumen de agua de 30 mL por cada g de muestra. Cada lavado fue mantenido en agitación en una parrilla a una velocidad constante media por el lapso de una hora. Al transcurrir este tiempo, se dejó sedimentar el material y se retiró el agua del lavado mediante decantación.
- 1 lavado con etanol: en este último lavado se utilizaron 20 mL de etanol por 1 g de muestra. El lavado fue mantenido en agitación a 70 °C de temperatura. La duración del mismo dependió del tiempo que el etanol tardó en evaporar lo suficiente para que las NPs pudieran ser recuperadas, y este fue de aproximadamente 20 minutos (Figura 14).



Figura 14. Proceso de lavado de las NPs.

- Obtención de las NPs deseadas

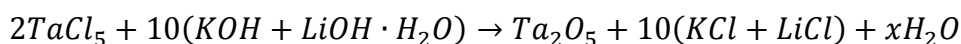
Las NPs preparadas fueron sometidas a un tratamiento de secado posterior al último de los lavados, a 100 °C. Enseguida, se procedió a molerlas utilizando un mortero de ágata y el polvo fue depositado, pesado y guardado en viales pequeños para su caracterización posterior.

5.1.2 Síntesis de NPs de Ta₂O₅

Las NPs de Ta₂O₅ fueron sintetizadas utilizando un método de dos etapas, en donde la primera de ellas corresponde a una síntesis mecanoquímica, la cual consistió en inducir una reacción de metátesis asistida mecánicamente, obteniendo un material que posteriormente fue sometido a tratamiento térmico.

Se empleó TaCl₅ como sal metálica, además se hizo uso de LiOH/KOH que mediante una reacción de metátesis inducida mecánicamente se obtuvo por un lado, la generación in situ de LiCl/KCl y por otro lado la cristalización parcial de Ta₂O₅.

A continuación, se presenta la reacción hipotética general utilizada para la obtención de los precursores puros.



Una vez planteada la reacción química empleada para la obtención del material molido, se obtuvieron las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos a utilizar en la síntesis, tomando como base 10 g de material molido (véase Tabla. 4).

Tabla 4. Cálculos estequiométricos para la síntesis de NPs de Ta₂O₅.

Reactivos	Síntesis de NPs de Ta ₂ O ₅
LiOH·H ₂ O	2.0809
KOH	1.9177
TaCl ₅	6.0014

A continuación se describen cada uno de los pasos de la metodología que se siguió para obtener las NPs por el método en cuestión.

○ Preparación del material molido

Para la preparación del material molido, fueron colocados en un mortero de ZrO_2 , las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos a utilizar, con la finalidad de llevar a cabo la molienda mecánica. Las variables que se tomaron en cuenta al llevar a cabo esta operación fueron:

- Relación peso de bolas/peso de reactivos: 10:1
- 10 g de muestra inicial.
- Velocidad de molienda: 350 rpm.
- Tiempo de molienda: 1 h (ciclos de 15 minutos).
- Atmósfera de aire.

En cuanto los reactivos fueron depositados en el mortero de ZrO_2 , este fue colocado en el molino planetario y se procedió a realizar la molienda.

Al terminar cada uno de los primeros tres ciclos de molienda, el mortero de ZrO_2 fue desmontado para abrirlo, y con ayuda de espátulas, se despegó el material adherido en las paredes, en el fondo del contenedor y en el medio de molienda, para de esta forma hacer más eficiente la molienda. Al terminar el cuarto ciclo de molienda se realizó un procedimiento similar, con la diferencia de que la pasta obtenida fue recuperada en una caja de teflón situada sobre una parrilla de calentamiento para evitar la hidratación. Enseguida, la pasta recuperada fue secada a una temperatura de 100 °C durante 2 horas. Pasado este tiempo, la pasta recuperada fue molida en un mortero de ágata y el material resultante fue pesado y guardado en viales para su posterior caracterización.

○ Caracterización del material molido

Al obtener el material molido se requiere saber si presenta la composición adecuada (nitratos correspondientes) para poder obtener las NPs deseadas. Para ello, se procedió a analizar el material molido utilizando difracción de rayos X (XRD).

○ Lavado del material molido

Previo a la metodología descrita, se planteó hacer uso del método de sales fundidas para la obtención de las NPs de Ta_2O_5 , pero no fue posible obtener los resultados esperados. El material molido contiene las NPs de Ta_2O_5 y cloruros metálicos LiCl/KCl, sin embargo al ser tratado térmicamente presenta la formación de una perovskita de Li-Ta ($LiTaO_3$). Por lo tanto, al encontrar resultados no favorables al realizar el tratamiento en sales fundidas, se procedió a lavar el material precursor para eliminar los cloruros presentes y evitar la formación de la perovskita mencionada.

Dicha operación consistió de cuatro lavados con agua desionizada y un último lavado con etanol, para evitar la aglomeración de las partículas. Tanto el proceso como los

parámetros utilizados en cada uno de los lavados, fueron similares a los aplicados en la síntesis de NPs de Bi_2O_3 , mediante el método de sales fundidas (véase sección 5.1.1).

○ Tratamiento térmico

Después de que el material molido fue lavado este fue caracterizado, haciendo uso de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Con la finalidad de saber que especies contiene y a qué temperatura realizar el tratamiento térmico. Para esto se utilizaron crisoles de alúmina en donde a cada uno de ellos se les colocó 1 g del material precursor. Durante el tratamiento térmico, se utilizó una rampa de calentamiento para alcanzar la temperatura deseada y luego una de enfriamiento hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). En general los parámetros que se tomaron en cuenta durante el tratamiento térmico fueron:

- Tiempo de permanencia de 2 horas.
- Temperaturas de 600 y 700 °C.
- Velocidad de calentamiento: 5 °C/min.
- Velocidad de enfriamiento: 10 °C/min.
- Atmósfera de aire.

○ Obtención de las NPs deseadas

El material resultante del tratamiento térmico fue recuperado y homogeneizado utilizando un mortero de ágata, posteriormente fue depositado, pesado y guardado en viales pequeños para su caracterización posterior.

5.1.3 Síntesis de NWs de Bi_2O_3

Los nanoalambres de Bi_2O_3 fueron sintetizados vía precipitación química a temperatura ambiente, basándose en el trabajo realizado por Xinglong Gou, et al [32]. El proceso consistió principalmente en hacer reaccionar nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH) en presencia de ácido oleico.

Se preparó una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8 mmol) en 72 ml de ácido nítrico diluido (1 mol/L), manteniendo en agitación por 20 minutos, posteriormente fueron añadidos a la solución las cantidades necesarias de ácido oleico, heptano y acetona, continuando con la agitación por 10 minutos. Enseguida fueron añadidos gota a gota 40 ml de solución de NaOH (10 mol/L), manteniendo la agitación por 8 horas a temperatura ambiente. Obteniendo un precipitado amarillo (véase 15), el cual fue recuperado por centrifugación y finalmente fue sometido a operaciones de lavado, realizando 5 lavados con agua desionizada y un último con etanol. El producto resultante fue secado a 60 °C por 4 horas obteniendo el producto final.

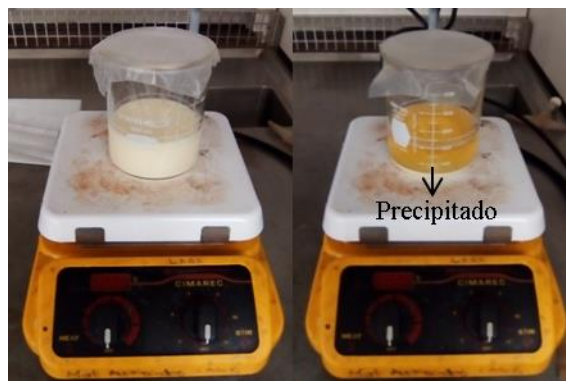


Figura 15. Obtención de nanoalambres de Bi_2O_3 .

5.1.4 Caracterización de las partículas sintetizadas

La caracterización de las diferentes partículas o cargas a utilizar en los compósitos de PVC, fue llevada a cabo haciendo uso de; análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). A continuación se describen las condiciones de trabajo y, el motivo de utilizarlas.

- Análisis por difracción de rayos X

El equipo utilizado fue un difractómetro Rigaku Ultima IV, usando radiación de $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda (λ) de 0.154 \AA a una potencia de 44 mA y 40 kV. Los difractogramas se registraron de 10 a 80° en la escala 2θ con un paso de 0.02° . Los difractogramas obtenidos fueron utilizados para:

- Determinar las características estructurales y la composición química de las diferentes partículas utilizadas.
- Obtener el tamaño de cristalita de las NPs sintetizadas, con apoyo de los difractogramas obtenidos y mediante el uso del método Halder-Wagner, implementado en el software PDXL2.

- Análisis termogravimétrico

Se utilizó un equipo DSC-TGA (Stearam Labsys Evo 1600), programado en el intervalo de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 800°C , y con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. El calentamiento se llevó a cabo en una atmósfera de argón. La técnica TGA fue usada con la finalidad de analizar el comportamiento de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de cada uno de los materiales precursores obtenidos vía sales fundidas.

- Análisis térmico diferencial

El equipo utilizado fue un equipo simultáneo de análisis diferencial y termogravimétrico (TG/DTA) marca Perkin-Elmer Modelo Pyris Diamond, programado en el rango de temperatura ambiente hasta los 550 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C /min. Esto con la finalidad de analizar los materiales precursores obtenidos vía sales fundidas y estudiar que es lo que le ocurre al material en función de la temperatura.

- Análisis por microscopia electrónica de barrido

Se realizó el análisis morfológico de las estructuras sintetizadas, utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL JSM-740 1F. Para poder realizar el análisis, las estructuras fueron dispersadas y colocadas sobre un portamuestras de cobre y recubiertas con oro-paladio.

- Análisis por microscopia electrónica de transmisión

El tamaño y la morfología de algunas de las estructuras preparadas fueron analizados mediante TEM en un microscopio Titan 80-300 FEI. Los elementos presentes en la muestra se determinaron usando un analizador EDS integrado en el microscopio. Para la realización del análisis, las muestras se dispersaron en etanol con ayuda de un baño de ultrasonido con la finalidad de desaglomerar las partículas y/o alambres, y posteriormente se colocó una gota de esta solución sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón y se dejó evaporar el disolvente.

5.2 Preparación de los compósitos de PVC

Los compósitos fueron elaborados, utilizando una formulación base de PVC plastificado, considerando una formulación tradicional, cuyos componentes se describen en la tabla 5,

Tabla 5. Formulación tradicional de PVC plastificado.

Material	PVC	PVC entrecruzado
	Cantidad (pcr)	Cantidad (pcr)
Resina de PVC	100	100
Plastificante	50	50
Estabilizadores térmicos	3	3
Co-estabilizador	1	1
Carga inorgánica	10	10
Agente entrecruzante	-----	10

partes por cien de resina (pcr)

En las tablas 6 y 7, se muestran los reactivos, materiales y equipos utilizados, en cada uno de los compósitos elaborados.

Tabla 6. Reactivos utilizados en la elaboración de los compósitos.

Nombre	Fórmula Química
Resina de PVC (comercial K=65)	$(CH_2CHCl)_n$
Dietil hexil ftalato (DOP)	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$
Estearato de Calcio	$CaSt_2$
Estearato de zinc	$ZnSt_2$
Pentaeritritol (Pe)	$C(CH_2OH)_4$
Carbonato de Calcio	$CaCO_3$
Trimetacrilato de trimetilolpronano (TMPTMA)	$C_{18}H_{26}O_6$

El plastificante utilizado corresponde al dietil hexil ftalato (DOP), el sistema de estabilizadores térmicos fueron el estearato de calcio y el estearato de zinc, como co-estabilizador se utilizó pentaeritritol y como carga inorgánica carbonato de calcio ($CaCO_3$). Para el caso de los compósitos a entrecruzar fue añadido a la formulación trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) como agente entrecruzante.

Tabla 7. Materiales y equipos utilizados en la elaboración de los compósitos.

Materiales	Equipos
- Vasos de precipitados de 80 mL	- Balanza analítica
- Espátulas	- Agitador mecánico de propelas
- Propela de doble hélice retraible	- Prensas (calentamiento y enfriamiento)
- Bolsas de plástico	- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Varilla de acero	- Microscopio electrónico de barrido (SEM)
- Moldes de bronce y acero inoxidable	- Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)
- Guantes de temperatura	- Análisis dinámico mecánico (DMA)

Las cargas de inorgánicas empleadas fueron NPs de Bi_2O_3 y Ta_2O_5 , partículas de TaC y NWs de Bi_2O_3 , considerando 5 diferentes sistemas:

1. PVC/NPs Bi_2O_3
2. PVC/NWs Bi_2O_3
3. PVC/NPs Ta_2O_5
4. PVC/Ps TaC
5. PVC/NPs Bi_2O_3/Ta_2O_5

Estas cargas, fueron añadidas en concentraciones de 0, 10, 30 y 50% en peso, de acuerdo con la tabla 8.

Tabla 8. Componentes del compuesto en fracción de peso (%).

Carga	PVC
0	100
10	90
30	70
50	50

En la tabla 9 se muestran a detalle las formulaciones de los diferentes compósitos de PVC_E/estructuras utilizadas. Las formulaciones utilizadas para la elaboración de los compósitos de PVC sin entrecruzar son similares a las mostradas en la tabla, con la diferencia de que no fue añadido el agente entrecruzante.

Tabla 9. Formulaciones usadas en la preparación de diferentes compósitos de PVC para entrecruzar.

PVC entrecruzado				
Material	Formulación			
	1	2	3	4
PVC (pcr)	100	100	100	100
DOP (pcr)	50	50	50	50
CaSt ₂ (pcr)	2	2	2	2
ZnSt ₂ (pcr)	1	1	1	1
Pe (pcr)	1	1	1	1
CaCO ₃ (pcr)	10	10	10	10
TMPTMA (pcr)	10	10	10	10
Carga de relleno (% peso)	0	10	30	50

La cantidad de carga es aplicable para cualquier tipo de estructuras a utilizar

Los porcentajes de estructuras en algunos compósitos correspondieron a un solo material, mientras que en otros el porcentaje de estructuras correspondió a una combinación de los materiales sintetizados en proporciones del 50% cada uno; un ejemplo de esta formulación para un compósitos 50/50 por ciento en peso, se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Formulación usada en la preparación de un compuesto de PVC/Bi₂O₃/Ta₂O₅.

PVC entrecruzado	
Material	Formulación
PVC (pcr)	100
DOP (pcr)	50
CaSt ₂ (pcr)	2
ZnSt ₂ (pcr)	1
Pe (pcr)	1
CaCO ₃ (pcr)	10
TMPTMA (pcr)	10
Bi ₂ O ₃ (% peso)	25
Ta ₂ O ₅ (% peso)	25

A continuación se presenta la metodología seguida para la obtención de los compósitos a elaborar, la cual consistió de varias etapas.

5.2.1 Mezclado de los componentes

Con la finalidad de integrar los diferentes componentes de las formulaciones, primero se prepararon mezclas físicas a temperatura ambiente, utilizando un agitador mecánico provisto de una propela de acero inoxidable de doble hélice retraible, como se muestra en la Figura 16.

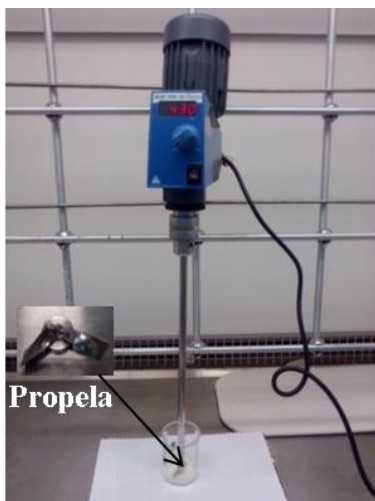


Figura 16. Agitador mecánico utilizado.

Inicialmente se realizó una mezcla en seco de la resina de PVC junto con las diferentes cargas y los aditivos en polvo a emplear, utilizando velocidades dentro del intervalo de 400 - 450 rpm, por un lapso de 5 minutos.

Esta mezcla fue adicionada poco a poco en el plastificante previamente pesado (esto inicialmente con el apoyo de una espátula), con la finalidad de homogeneizar un poco los materiales antes de ser mezclados utilizando el agitador mecánico. Al realizar esto, se obtuvo una pasta homogénea, la cual fue optimizada con ayuda de agitación mecánica a 600 rpm por un lapso de 5 minutos. Al finalizar el mezclado se obtuvo un material viscoso, que fue recuperado en pequeñas bolsas y almacenado para su posterior fusión mediante moldeo por compresión.

5.2.2 Moldeo por compresión

El moldeo por compresión permitió obtener materiales circulares con espesores de 1 y 3 mm. Haciendo uso de dos diferentes prensas, una de calentamiento y una de enfriamiento (Figura 17a), además de utilizar moldes de acero inoxidable con diferentes espesores y orificios circulares de 2.5 cm de diámetro (Figura 17b) y apoyándose de dos placas cuadradas de bronce.

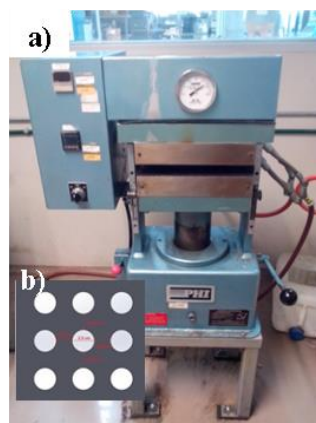


Figura 17. Prensa de calentamiento (a) y molde de acero inoxidable (b) utilizados.

En la Tabla 11 se describen los parámetros aplicados en cada una de las prensas utilizadas.

Tabla 11. Parámetros aplicados en el moldeo por compresión.

	Prensa de calentamiento		Prensa de enfriamiento
	1mm de espesor		
Temperatura (°C)	210		Uso de agua
Compresión (ton)	1	30	25
Tiempo (min)	1	2	5
	3mm de espesor		
Temperatura (°C)	210		Uso de agua
Compresión (ton)	1	30	25
Tiempo (min)	1	3	5

5.3 Irradiación gamma de los compósitos

Esta parte del trabajo consistió en exponer 64 de los compósitos elaborados, a la radiación gamma de ^{60}Co aplicando una dosis de 75 kGy. Para ello se hizo uso de dos diferentes irradiadores, un irradiador industrial JS-6500 AECL, y un irradiador de investigación autoblandado Transelektro LGI-1, ambos pertenecientes al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en Ocoyoacac, Edo. de Méx.

Se seleccionó una dosis de 75 kGy para irradiar los materiales elaborados, considerando que en el año 2015 se realizó un trabajo similar con compósitos de PVC/NPs [34], encontrando las mejores propiedades mecánicas de los compósitos irradiados con esta dosis.

Del total de los compósitos, 48 muestras fueron expuestas a la radiación gamma del ^{60}Co , utilizando el irradiador industrial JS-6500 AECL, mientras que las otras 16 muestras fueron sometidas al tratamiento en el irradiador de investigación autoblandado Transelektro LGI-1. A continuación se describe la forma en que se realizó la irradiación de los compósitos en cada uno de los irradiadores.

5.3.1 Irradiador industrial JS-6500 AECL

En este irradiador las fuentes se encuentran encapsuladas en lápices de acero inoxidable en una geometría plana de bastidor rectangular tipo placa en 6 paneles, 42 lápices por panel, 207 lápices activos. La fuente tiene un almacenamiento en el fondo de una piscina con agua desmineralizada, como contenedor de radiación cuando no está operando. El material industrial a irradiar se coloca dentro de contenedores de aluminio y tiene que hacer un recorrido en un transportador interno a base de rodillos (véase figura 18).



Figura 18. Irradiador industrial JS-6500.

Para poder irradiar las muestras, se requirió del uso de una cámara de reacción, mostrada en la Figura 19a. Dicha cámara consiste de un recipiente cilíndrico de aluminio, un empaque de neopreno y una tapa de acero inoxidable que se fija al recipiente por medio de tornillos con la finalidad de mantener el vacío o una presión interna. Para esto se utilizan dos válvulas a las que se les conectan mangueras de hule, una para hacer el vacío o adicionar el gas inerte (argón) y la otra para colocarle un manómetro con el que se controla la presión dentro de la cámara de reacción. Además de esta cámara de reacción, se requirió del uso de un dispositivo cilíndrico de poliestireno (PS), mostrado en la Figura 19b, con diámetro un poco menor al de la cámara de reacción, el cual, tiene la finalidad de fijar las muestras que se colocan al interior de la cámara de reacción, siendo sujetado con 4 cuñas del mismo material para mantenerlo inmóvil.

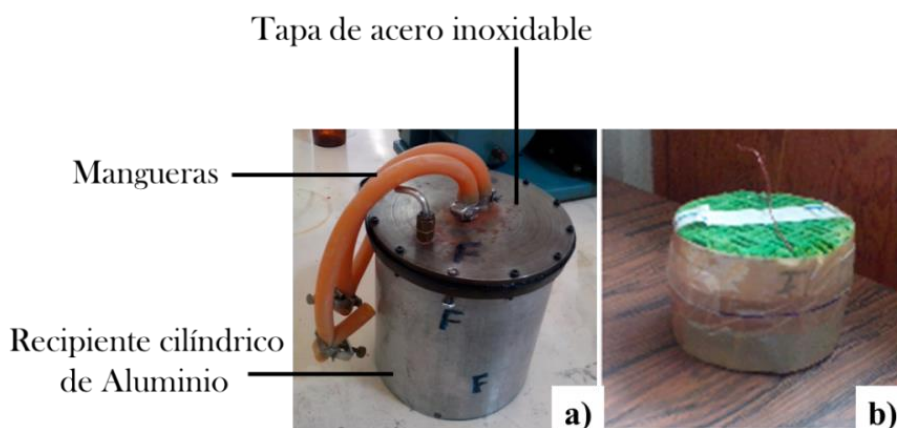


Figura 19. a) cámara de reacción y b) dispositivo de PS utilizados.

Para tener un control adecuado de la ubicación de la cámara de reacción en el cuarto de irradiación, tanto la tapa como el cilindro fueron identificados con una letra F en la parte frontal y una letra P en la parte posterior. De manera similar, para tener un adecuado control de la ubicación de las muestras dentro de la cámara, el dispositivo de PS fue identificado de la misma manera agregando a su vez una letra I en la parte izquierda y una letra D en la parte derecha, según la perspectiva observada.

En las tablas 12 y 13 se muestran los reactivos, materiales y equipos utilizados, durante la irradiación gamma de los diferentes compósitos entrecruzados.

Tabla 12. Reactivos utilizados durante el proceso de irradiación.

Nombre	Fórmula Química	Fabricante
Alcohol isopropílico	C_3H_8O	-----
Argón de ultra pureza	Ar	INFRA

Tabla 13. Materiales y equipos utilizados en el proceso de irradiación.

Materiales y equipos	Equipos
<ul style="list-style-type: none"> - Cinta canela y transparente - Trozos de manguera - Dosímetros de Alanina marca Harwell - Abrazaderas - Manómetro - Pinzas de Moore - Tornillos - Cámara de reacción (aluminio y acero inoxidable) - Dispositivo cilíndrico de PS - Grasa de silicón - Compósitos de PVC/partículas 	<ul style="list-style-type: none"> - Bomba de vacío - Irradiador gamma JS-6500 - Irradiador de investigación LGI-1 - Lector de dosímetros de Alanina

El proceso de irradiación de las diferentes muestras fue llevado a cabo en tres sesiones, irradiando 16 muestras por sesión, en atmósfera inerte (Argón), en las mismas condiciones de ubicación, atmósfera de irradiación y dosis. El proceso fue realizado en diferentes etapas, las cuales son detalladas a continuación.

5.3.1.1 Dosimetría

Previo a la irradiación de las muestras se debe evaluar la rapidez de dosis (RD) mediante dosimetría, considerando el posicionamiento de la cámara de reacción con respecto a la fuente radiactiva en el cuarto de irradiación, para determinar el tiempo de exposición al que estarían sujetas las diferentes muestras. Sin embargo, en esta ocasión no fue necesario realizar la dosimetría correspondiente, para el uso del irradiador industrial JS-6500, debido a que se cuenta con los datos recabados de una dosimetría realizada dentro del equipo de trabajo el 2015-06-02 [34], cuando la actividad de la fuente tenía un valor de 29,600 TBq (800,000 Ci). Para ello la cámara de reacción fue colocada sobre un soporte a 135 cm con respecto al piso del cuarto de irradiación y separada 60 cm de la parte media de la fuente. Los datos obtenidos en las diferentes posiciones de la cámara en esa fecha, fueron los mostrados en la tabla 14:

Tabla 14. Dosis absorbida y rapidez de dosis promedio en el irradiador JS-6500 a la fecha 2015-06-02.

Posición	D (kGy)	RD (kGy/h) 2015-06-02
Frente	25.28	3.61
Izquierda	22.85	3.26
Derecha	21.38	3.05
Posterior	20.85	2.98

Con base en estos datos y, considerando que la actividad de la fuente de ^{60}Co del irradiador JS-6500 no ha sido modificada desde la fecha en que se realizó dicha dosimetría, se procedió a hacer una calibración basada únicamente en el decaimiento de la fuente de ^{60}Co al día 2018-01-19, fecha en que se realizó la primer irradiación de las muestras.

Con los datos obtenidos, se calculó el tiempo de exposición dividiendo la dosis requerida para los compósitos (D), entre la rapidez de dosis obtenida (RD), de acuerdo con la ecuación 1,

$$t = \frac{D}{RD} \tag{1}$$

5.3.1.2 Preparación de especímenes

Una vez conocida la rapidez de dosis en cada uno de los puntos calibrados, se procedió a colocar en el dispositivo, de PS, las primeras 16 muestras a irradiar, colocando 8 en la parte frontal y 8 en la parte posterior, manteniéndolas en la zona central entre la parte superior y la parte inferior, con la finalidad de que la irradiación fuese uniforme en todo el campo. Las muestras fueron fijadas con ayuda de cinta adhesiva, colocando una capa de cinta canela alrededor del dispositivo y sobre esta, con ayuda de cinta transparente, fueron puestas una por una las muestras a irradiar como se aprecia en la Figura 20.

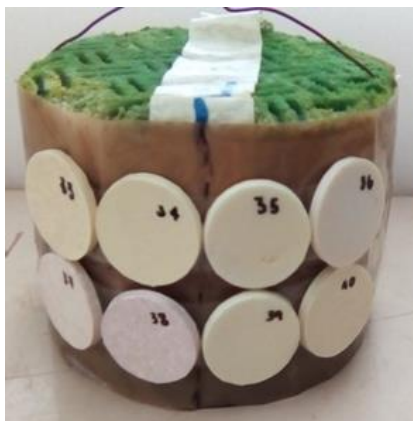


Figura 20. Posicionamiento de las muestras en el dispositivo de PS para el irradiador JS-6500.

Para poder irradiar las muestras, la cámara de reacción fue acondicionada de la siguiente manera: primero se realizó una limpieza a la cámara, utilizando alcohol isopropílico para el empaque, el cilindro y la tapa que tienen contacto entre sí. Enseguida, se colocó el dispositivo de PS con las muestras (especimen) dentro de la cámara de reacción, haciendo coincidir el frente (F) de la cámara con la F del dispositivo, sujetándolo con las 4 cuñas de PS, cada una a 90°.

Posteriormente se procedió a preparar la cámara de reacción para que el espécimen estuviese en una atmósfera de argón, colocando cera de silicón tanto en el empaque de neopreno como en las superficies del cilindro y la tapa. Enseguida se atornilló la tapa con el cilindro, ajustando en forma cruzada (180°), de tal manera que todos los tornillos queden a la misma presión para así evitar fugas. Luego de ello, se realizó el vacío, colocando una pinza de Moore en las dos mangueras y fijando la bomba de vacío a una de ellas, para eliminar el aire contenido. Adicionalmente, en la manguera restante se insertó un manómetro y se realizó el vacío mecánico mediante una bomba. Cuando el manómetro indicó 18 lb de Hg o menos, la bomba de vacío se mantuvo funcionando por 10 min adicionales. Enseguida, se selló la manguera de la cámara de vacío con la pinza de Moore, se apagó y se separó la bomba de la manguera, observando el manómetro por uno o dos minutos para asegurar que el vacío se mantuviera. Finalmente, la manguera libre de la cámara de reacción se insertó en la terminal de un tanque de argón ultrapuro y después de ello se abrió la pinza de Moore para permitir la entrada del argón, evitando la entrada de aire, y manteniendo el vacío en la cámara. Al abrir la válvula principal del tanque de argón, se activó automáticamente el manómetro que tiene el tanque y, con la válvula del medidor de flujo, se fue agregando argón lentamente hasta que la cámara de irradiación llegó a una presión de entre 1 y 1.5 kg/cm². Después de ello, se cerraron las válvulas del tanque y la pinza de Moore de la manguera conectada al tanque, observando el manómetro por uno o dos minutos para asegurar que la presión se mantuviera. Finalmente se procedió a la desconexión de la manguera, observando la presión del manómetro de la cámara de reacción. Asegurando la no existencia de fugas en la cámara, estuvo lista para su irradiación.

5.3.1.3 Irradiación de especímenes

En cuanto las muestras y la cámara de reacción estuvieron listas, se procedió a la irradiación de las mismas. Tomando en cuenta que la irradiación se realizó simultáneamente al proceso industrial, la cámara de reacción con las muestras se colocó en la parte posterior de la fuente de ⁶⁰Co del irradiador industrial JS-6500 AECL, fuera de los carriles de transportación de los contenedores, es decir entre la fuente y la cámara de reacción hay dos carriles por donde pasan contenedores, esto se realizó tratando de hacer coincidir el frente de la fuente de ⁶⁰Co del irradiador industrial JS-6500 AECL, con el frente de la cámara de reacción, haciendo uso de la identificación “F” de la misma. El posicionamiento descrito de la cámara de reacción puede ser observado en la Figura 21.



Figura 21. Posicionamiento de la cámara de reacción en el cuarto de irradiación.

5.3.2 Irradiador de investigación autoblandado Transelektro LGI-1

Con la finalidad de analizar si existe alguna diferencia en las propiedades mecánicas de los compósitos al ser expuestos a la radiación gamma con rapidez de dosis diferentes, se utilizó un irradiador de investigación autoblandado Transelektro LGI-1. Para la irradiación de las muestras se utilizaron las mismas condiciones que en el irradiador industrial JS-6500, haciendo uso de una cámara de reacción de aluminio similar, a la mostrada en la figura 19a, además del uso de un dispositivo de PS, donde fueron colocadas las muestras. A su vez la irradiación de las muestras también se realizó en atmósfera inerte (Argón).

Este irradiador de Co-60 fue fabricado por IZOTOP, Institute of Isotopes Co. Ltd, en Budapest, Hungría, cuenta con almacenamiento seco de las fuentes, las cuales están encapsuladas en lápices de acero inoxidable, tipo CoS-44HH de 1.1 cm de diámetro y 24.2 cm de largo, en un arreglo de geometría cilíndrica (véase figura 22) y una actividad máxima de 444 TBq (12 kCi).



Figura 22. Irradiador de investigación LGI-1.

La metodología que se siguió durante el proceso de irradiación, fue similar a la descrita al hacer uso del irradiador industrial JS-6500 (véase apartado 5.3.1). El proceso fue llevado a cabo en diferentes etapas, las cuales son detalladas a continuación.

5.3.2.1 Dosimetría

Para conocer la rapidez de dosis en la posición a colocar las muestras, se realizó la dosimetría correspondiente. La metodología utilizada consistió en colocar 4 dosímetros de alanina marca Harwell, distribuidos en la parte frontal, posterior, derecha e izquierda del dispositivo de PS utilizado, considerando ubicarlos a la altura media de la fuente de ⁶⁰Co del irradiador (véase figura 23). Por lo tanto fueron obtenidas cuatro lecturas en distintas posiciones, con las cuales fue posible obtener una rapidez de dosis promedio, debido a que la rapidez de dosis será la misma en cualquier lado de la fuente por la geometría cilíndrica que presenta, con estos datos fue posible realizar un diseño de irradiación adecuado con el cual se determinó el tiempo de exposición necesario para que las muestras recibieran una dosis de 75 kGy.



Figura 23. Posicionamiento de los dosímetros en el dispositivo de PS.

El tiempo de exposición al que fueron irradiados los dosímetros fue de 32 horas, garantizando de esta forma obtener una lectura y dosis adecuadas. Al término de la irradiación, los dosímetros fueron retirados del dispositivo de PS y se procedió a la lectura e interpretación de las dosis, mediante el uso de un lector de alanina, marca Bruker. Posteriormente se calculó la rapidez de dosis absorbida del campo de exposición (RD) dividiendo la dosis obtenida (D) para cada uno de los dosímetros, entre el tiempo (t) de irradiación de los dosímetros, utilizando la ecuación 2.

$$RD = \frac{D}{t} \tag{2}$$

El tiempo de exposición necesario para aplicar la dosis establecida, se obtuvo utilizando la ecuación 1.

5.3.2.2 Preparación de especímenes

La preparación del espécimen para ser irradiado en el irradiador de investigación Transelektro LGI-1, fue similar a la utilizada en el irradiador industrial JS-6500. Con la diferencia de que las muestras fueron colocadas en el dispositivo de PS, considerando que se mantuvieran justo en la altura media de la fuente de ^{60}Co del irradiador, con la finalidad de que la radiación fuese homogénea. A su vez las muestras fueron colocadas alrededor del dispositivo de PS (véase figura 24) lo cual no fue posible al irradiar en el irradiador industrial donde las muestras fueron distribuidas en la parte frontal y en la parte posterior del dispositivo de PS, esto debido al tipo de fuente presente en cada uno de los irradiadores. El irradiador industrial JS-6500 tiene geometría plana, mientras que el irradiador de laboratorio tiene geometría cilíndrica.



Figura 24. Posicionamiento de las muestras en el dispositivo de PS para el irradiador LGI-1.

5.3.2.3 Irradiación de especímenes

Al término de la preparación de las muestras en la cámara de reacción, se procedió a la irradiación de las mismas. Acondicionando previamente la cámara de reacción, de igual forma que para las muestras irradiadas en el irradiador industrial JS-6500, de tal manera que el espécimen estuviese en una atmosfera de argón. Finalmente, la cámara fue posicionada en la cavidad al centro de la fuente de ^{60}Co del irradiador Transelektro LGI-1.

5.4 Caracterización de los compósitos elaborados

Las técnicas de caracterización utilizadas para los compósitos elaborados, fueron; SEM, TGA, DMA y FTIR. Para observar el nivel de entrecruzamiento de los compósitos sometidos a tratamiento con radiaciones, fueron realizadas pruebas de porcentaje en gel.

- Análisis por microscopia electrónica de barrido

El microscopio utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL JSM-740 1F. Los compósitos fueron sometidos a fractura

utilizando nitrógeno líquido, y colocados sobre un portamuestras de bronce, y recubiertos con oro-paladio.

- Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) fue usado con la finalidad de analizar el comportamiento de la pérdida de peso con respecto a la temperatura de cada uno de los materiales compuestos elaborados. Se utilizó un equipo TGA TA Instruments, modelo TGA 5500, programado en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El calentamiento se llevó a cabo considerando dos diferentes atmosferas, se aplicó atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 600 °C, posteriormente de 600 a 900 °C se utilizó atmósfera de oxígeno.

- Análisis dinámico-mecánico

El equipo utilizado fue un analizador dinámico - mecánico TA Instruments modelo DMA Q800. Las muestras estudiadas en este análisis fueron rectangulares con dimensiones de ~10 mm de largo, 7.5 mm de ancho y, 1 y 3 mm de espesor. Los análisis se realizaron en modo tensión aplicando una frecuencia de 1 Hz. Con la finalidad de observar el comportamiento del valor de la Tg de los compósitos, fue utilizado un intervalo de temperaturas de -40 hasta 120 °C. Con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

- Espectroscopia de Infrarrojo

Los compósitos elaborados fueron analizados por espectroscopia de infrarrojo utilizando el accesorio ATR (reflectancia total atenuada) que se acopla al espectrofotómetro de Infrarrojo Nicolet Nexus 470-FTIR-E.SP. Durante el análisis fueron empleados 25 barridos. Esta técnica fue utilizada con la finalidad de observar la posible existencia de diferencias en los grupos funcionales del PVC como resultado de reacciones de degradación, considerando principalmente la concentración de polienos y grupos carbonilo en los compósitos entrecruzados a diferente rapidez de dosis de radiación.

- Densidad de los compósitos

Fue obtenida la densidad de cada uno de los compósitos realizados, utilizando el Principio de Arquímedes, mediante el cual se obtiene la densidad por desplazamiento. El experimento se llevó a cabo, haciendo uso de una balanza de precisión calibrada, un alambre y utilizando como líquido de inmersión agua desionizada (Norma NMX-E-004 CNCP).

Los compósitos y el líquido de inmersión, fueron acondicionados a una temperatura de 23 °C por un periodo de dos horas, posteriormente fueron obtenidos los pesos de cada uno de los compósitos y a su vez el peso de cada uno de ellos sostenidos por un alambre al ser sumergidos en el líquido de inmersión, como se muestra en la figura 25, y posteriormente se obtuvo la densidad, utilizando la siguiente ecuación,

$$D_{23^{\circ}C} = \frac{a}{(a + w - b)} (D_l)$$

Donde,

D = Densidad en g/cc

D_l = Densidad del líquido utilizado para la inmersión (0.9976 g/cc)

a = masa del espécimen (compósito) al aire sin alambre y contrapeso (si se utiliza), en gramos

b = masa del espécimen con el contrapeso (si se utiliza) y del alambre sumergidos, en gramos

w = masa del contrapeso (si utiliza) y el alambre sumergidos en el agua, en gramos



Figura 25. Experimento de densidad por desplazamiento.

- Porcentaje en gel

Se hizo uso de un equipo de extracción soxhlet, como el mostrado en la figura 26, y cartuchos de celulosa para extracción soxhlet de 10x50 mm, con el propósito de obtener valores de porcentaje en gel para algunos de los compósitos que fueron sometidos a tratamiento con radiación. Los cartuchos de celulosa fueron secados a 100 °C por dos horas y posteriormente se dejaron enfriar en un desecador por 30 minutos, para luego ser llevados a peso constante cada uno de ellos. Al tener los cartuchos de celulosa un

peso constante, se procedió a añadir medio gramo de muestra dentro de cada uno de los cartuchos, para luego colocarlos en el sistema de extracción soxhlet.



Figura 26. Sistema de extracción soxhlet montado.

Se utilizaron 40 ml de Tetrahidrofurano (THF) como disolvente; la temperatura utilizada para cada sistema fue la necesaria para obtener un flujo de aproximadamente 100 gotas por minuto en los cartuchos. Cada extracción tuvo una duración de 24 h y el proceso de condensación del disolvente estuvo provisto de un baño recirculante que controló la temperatura en el sistema de extracción.

Terminando las extracciones, los cartuchos conteniendo los geles, fueron secados en una estufa de vacío a 60 °C por un periodo de 12 horas. Considerando que son los componentes insolubles en la formulación, se hicieron los cálculos correspondientes para el porcentaje de gel gravimétrico, mediante la ecuación representativa para el mismo:

$$\% \text{ de gel} = \frac{\text{Peso del cartucho con gel} - \text{Peso del cartucho}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

5.5 Evaluación de propiedad de blindaje de los compósitos obtenidos

Fue evaluada la efectividad de los diferentes compósitos elaborados como posibles atenuadores de radiación ionizante en el rango de energías de radiodiagnóstico de 50 a 129 kV. Fue utilizada una unidad de rayos X convencional versión telemando de Siemens Multics modelo 9803404X1953 con número de serie 02290 perteneciente al Hospital Universitario de Saltillo (HUS), en la ciudad de Saltillo, Coahuila.

Para poder realizar la evaluación de atenuación de los compósitos, el equipo de radiodiagnóstico a utilizar debe estar calibrado. Por lo tanto, previo a las evaluaciones, se realizaron mediciones correspondientes de control de calidad al equipo de rayos X, verificando el correcto funcionamiento del mismo.

A continuación se describe la metodología utilizada para las mediciones de control de calidad y la evaluación de atenuación de rayos X.

5.5.1 Evaluación de parámetros de control de calidad

En la tabla 15, se muestran los equipos y materiales utilizados para poder realizar la evaluación de los parámetros de control de calidad.

Tabla 15. Materiales y equipos utilizados en la evaluación de parámetros de control de calidad.

Materiales	Equipos
- Cinta métrica - Clips - Chasis de 10*12 in	- Equipo de rayos X versión telemando - Detector de radiación de estado sólido Piranha

Los parámetros de control de calidad evaluados fueron:

- Exactitud y reproducibilidad de la tensión
- Exactitud y reproducibilidad del tiempo de exposición
- Linealidad y reproducibilidad del rendimiento
- Linealidad del producto corriente-tiempo (mAs)

Las evaluaciones de estos parámetros fueron realizadas utilizando un detector de radiación de estado sólido Black Piranha de RTI Electronics AB. Las pruebas se realizaron colocando el detector sobre la mesa del equipo de rayos X, debajo de la fuente de rayos X, a una altura de 100 cm con respecto al foco (véase figura 27). Posteriormente se realizaron irradiaciones a diferentes energías y corrientes, con la finalidad de verificar el correcto funcionamiento del equipo. Se consideraron las tolerancias establecidas en la norma internacional NOM-229-SSA1-2002 [14], para cada uno de los parámetros evaluados, también se evaluó:

- Coincidencia de centros
- Coincidencia campo de luz-campo de radiación

Estos dos últimos parámetros fueron evaluados con la finalidad de observar que tanto el centro del haz útil como los bordes del haz útil coinciden con el centro y los bordes del campo de radiación. Las pruebas se realizaron tomando una imagen radiográfica, de un objeto circular y 9 clips, colocados sobre un chasis (que fue posicionado sobre la mesa del equipo de rayos X, debajo de la fuente de radiación a la misma distancia de 100 cm

con respecto al foco) abriendo los colimadores con 3 mm de desviación. Los clips fueron posicionados de tal manera que al colocar dos juntos el centro de unión de los mismos coincidiera con el borde del haz luminoso, observando de esta forma si hay coincidencia o no con el borde del haz de radiación.

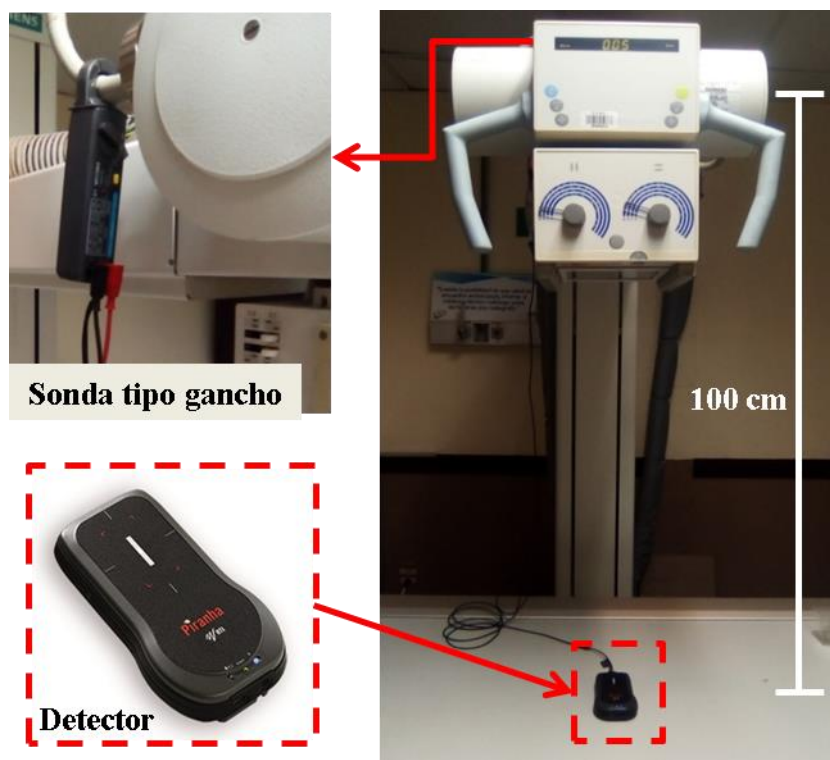


Figura 27. Medición de parámetros de control de calidad.

5.5.2 Evaluación de propiedad de atenuación de rayos X

En la tabla 16, se muestran los materiales y equipos utilizados en la evaluación de atenuación de los diferentes compósitos.

Tabla 16. Materiales y equipos utilizados en la evaluación de atenuación.

Materiales	Equipos
<ul style="list-style-type: none"> - Recipientes plásticos - Cinta adhesiva - Hoja de maquina - Charola de plástico - Compósitos en diferentes espesores 	<ul style="list-style-type: none"> - Equipo de rayos X versión telemando - Detector de radiación de estado sólido Piranha

La metodología que se siguió para realizar la evaluación de la propiedad de atenuación de rayos X, consistió en exponer cada uno de los compósitos (con diferentes espesores)

a la radiación X del equipo de radiodiagnóstico utilizado, aplicando energías de 50, 70, 90, 109 y 129 kV con una corriente-tiempo de 20 mAs. El montaje del experimento se realizó considerando la metodología utilizada por Farr y Johns [71], la cual consiste en utilizar un haz angosto de rayos X y una distancia significativa entre la muestra y el detector de radiación, con la finalidad de que el detector no detecte fotones secundarios producidos cuando interacciona el haz de rayos X con la muestra. En la Figura 28 se puede observar el experimento montado. Se utilizó un haz angosto con una colimación de la ventana de salida del haz de 4*4 cm. La distancia foco-muestra fue de 51.5 cm y foco-detector de 100 cm.

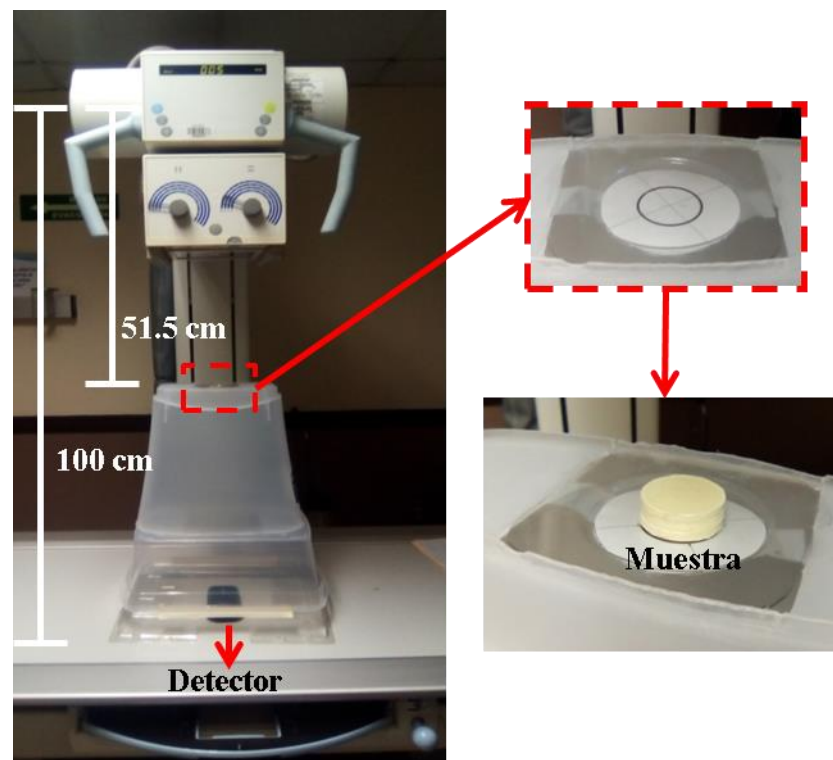


Figura 28. Montaje del experimento realizado para la atenuación de rayos X.

En cuanto el experimento fue montado, se obtuvieron valores de kerma en aire que fueron proporcionados por el detector de radiación, al realizar irradiaciones con y sin los compósitos, considerando espesores de 1, 2, 3, 4, 6 y 9 mm, en cada una de las energías mencionadas. Posteriormente, fueron realizados gráficos para cada uno de los compósitos en cada una de las energías aplicadas, como el mostrado en la Figura 29, realizando un ajuste exponencial a los datos, obteniendo una ecuación tipo Beer Lambert, de la cual se obtiene el coeficiente de atenuación lineal.

Por lo tanto, con base en el coeficiente de atenuación lineal se obtuvieron los valores del coeficiente de atenuación másico, la CHR (capa hemirreductora) y la CDR (capa decímorreductora).

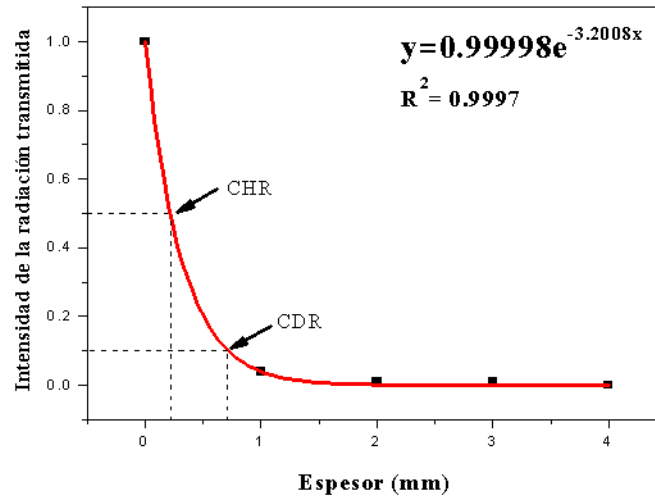


Figura 29. Patrón exponencial de atenuación de rayos X.

Capítulo 6.- Resultados y Discusiones

6.1 Síntesis y caracterización de las NPs de Bi_2O_3

6.1.1 Caracterización del material molido

En la Figura 30 se muestra el difractograma para el material obtenido por molienda mecánica. Puede observarse la presencia de la reflexión característica del fundente empleado, señalado mediante el símbolo (*) para NaNO_3 (PDF 85-0850). La identificación del NaNO_3 confirma que en realidad ocurrió la reacción de metátesis. En este caso los cationes Na^+ desplazan al Bi para reaccionar con los aniones NO_3^- , dando lugar a la formación de NaNO_3 . Sin embargo, esta reflexión, no es el único producto cristalino observado en el difractograma de rayos X. También se observan reflexiones correspondientes a la fase del óxido de bismuto con simetría monoclinica $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$, en comparación con el estándar, de esta especie cristalina, incluido en la parte inferior (PDF 71-0465). Lo cual indica la cristalización de la fase $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$, en el propio medio de molienda. No obstante, se decidió emplear un tratamiento térmico que permitiera la cristalización total, siguiendo la metodología estudiada dentro del equipo de trabajo [34].

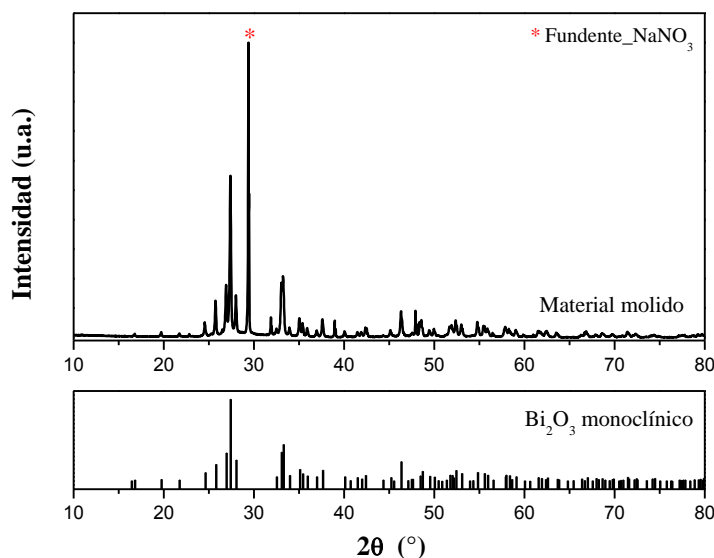


Figura 30. Difractograma de rayos X del material molido para la síntesis de NPs de Bi_2O_3 .

En el método de sales fundidas se tiene una sal fundida como medio de reacción inorgánico. Por tal motivo, es de interés conocer la temperatura de fusión específica de la sal utilizada. En el difractograma anterior se confirmó la presencia de la fase cristalina NaNO_3 , la cual presenta una temperatura de fusión de 308 °C [70]. Por lo tanto, los materiales obtenidos de molienda deben ser sometidos a tratamientos térmicos a temperaturas ligeramente superiores a dicho punto de fusión, desde 350 hasta 500 °C,

siendo esta la mayor temperatura o el límite en el cual el medio de reacción preserva sus características especiales.

En la Figura 31 se observa el termograma DTA del material molido para sintetizar NPs de Bi_2O_3 . En ella se pueden apreciar dos picos endotérmicos. Estos picos se encuentran situados en 275 °C y 308 °C, el primero de ellos es atribuido a una transición polimórfica reversible que experimenta el NaNO_3 al pasar de la forma romboédrica ordenada a la desordenada [72], y el segundo corresponde a su fusión congruente [70]. Cabe comentar, que no existen eventos térmicos relacionados con la existencia de NaOH residual, el cual debería representarse por un pico endotérmico correspondiente a la fusión en 318 °C [73]. Mediante el análisis de DTA del material molido puede apreciarse la ocurrencia efectiva de la reacción de metátesis, lo cual a su vez, corrobora los resultados obtenidos en XRD.

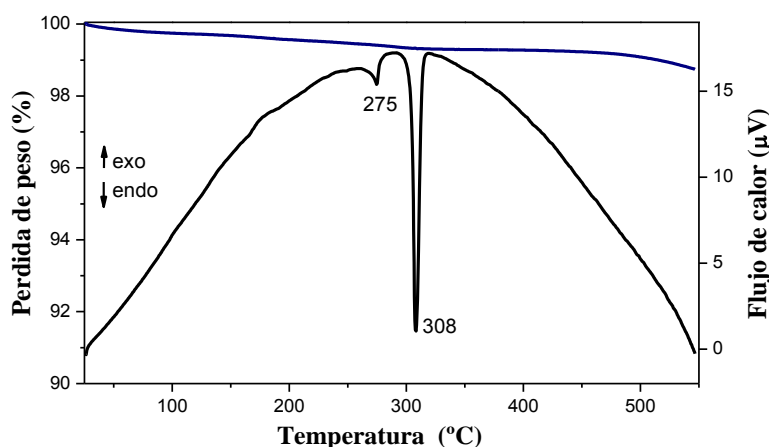


Figura 31. Curvas DTA/TGA del material molido para la síntesis de NPs de Bi_2O_3 .

6.1.2 Caracterización de las NPs de Bi_2O_3

El material molido fue sometido a tratamiento térmico utilizando una temperatura superior al punto de fusión del NaNO_3 , la cual fue de 500 °C, con un tiempo de permanencia de 2 horas.

En la Figura 32, se observa el difractograma de rayos X del material molido tratado a 500 °C. En ella se observa únicamente la formación de la fase $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$, sin que se aprecien reflexiones de fases secundarias, al compararse con el estándar de esta especie cristalina (PDF 71-0465), mostrado en la parte inferior de la figura. Donde el tamaño de cristalita calculado fue de aproximadamente 58 nm.

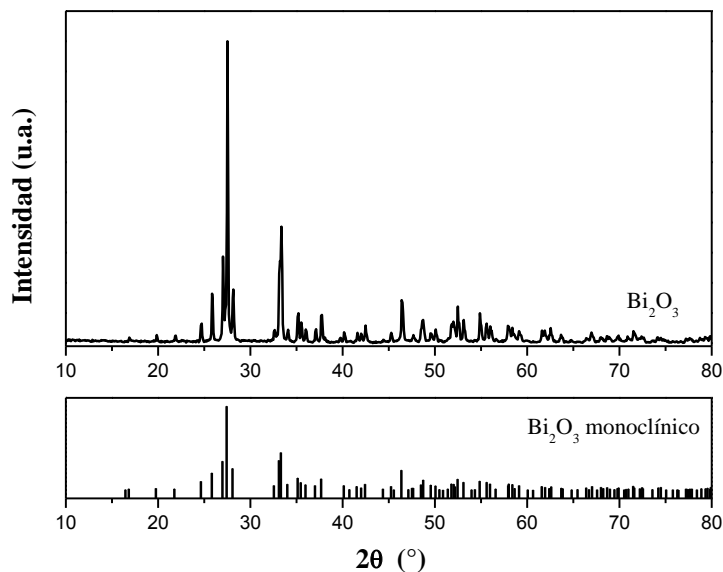


Figura 32. Difractograma de rayos X de las NPs de Bi_2O_3

En la Figura 33, pueden observarse micrografías de SEM a diferentes aumentos, tomadas a la muestra de Bi_2O_3 tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando la técnica de electrones secundarios. En ella se puede apreciar que las partículas se encuentran aglomeradas. Con respecto a la morfología, se observa que la mayoría de las NPs tienen forma elipsoidal y que sus tamaños son bastante heterogéneos. Las partículas que se observan con un mayor tamaño presentan una forma irregular que podría tender a ser elipsoidal.

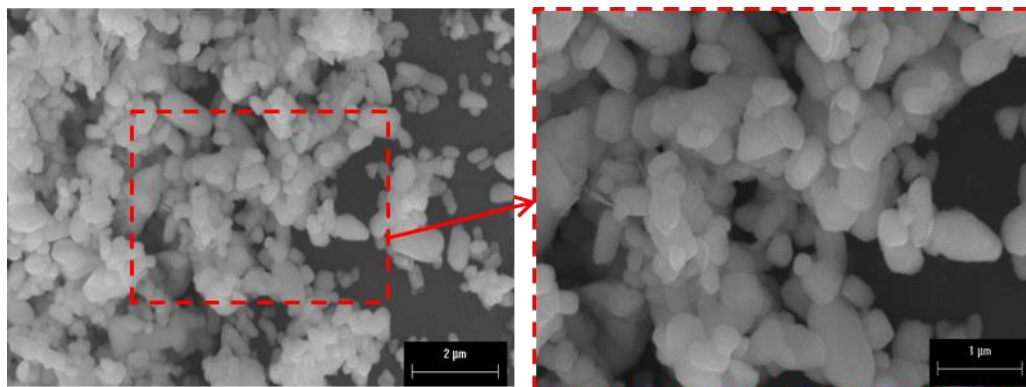


Figura 33. Micrografías de SEM de NPs de Bi_2O_3 a diferentes aumentos.

6.2 Síntesis y caracterización de NPs de Ta_2O_5

Previo a la metodología utilizada, para la síntesis de NPs de Ta_2O_5 , se planteó la obtención de las mismas, mediante sales fundidas, utilizando como fundente una combinación LiCl/KCl , aplicando tratamientos térmicos con temperaturas superiores al punto de fusión de la relación LiCl/KCl , el cual corresponde a $353\text{ }^\circ\text{C}$ [36]. En la Figura

34 se muestran los difractogramas de rayos X del material molido obtenido por molienda mecánica y de los materiales molidos tratados térmicamente a 400 y 600 °C. Para el material molido, pueden observarse las reflexiones características del LiCl (etiquetadas con círculos sólidos) localizadas alrededor de 23.1 y 32.9 ° (2θ) (PDF 73-1273) y del KCl (etiquetadas como cuadrados) localizadas alrededor de 28.7, 40.7, 50.4, 58.8, 66.5 y 73.8 ° (2θ) (PDF 75-0296).

La identificación de cloruros metálicos confirmó que la reacción de metátesis tuvo lugar durante la molienda. Durante la reacción química el ion Ta ha sido desplazado por los iones Li y K para obtener LiCl/KCl. Sin embargo, al realizar el tratamiento en sales fundidas, se encontraron resultados no favorables. Al tratar térmicamente, el material molido a 400 °C, fue obtenido un material amorfo con especies de Ta, presentando reflexiones de baja intensidad (etiquetadas con triángulos) alrededor de 22.8, 28.3, 36.8 y 55.7 (2θ) (PDF 71-0639).

Por otro lado, al someter el material molido a tratamiento térmico a 600 °C, el difractograma obtenido (Figura 34) mostro la formación de una perovskita de Li-Ta (LiTaO₃) al comparar con el estándar de esta especie, mostrado en la parte superior de la figura, (PDF 96-153-1052), sin embargo no fue la única especie cristalina presente, debido a que se observan especies de Ta₂O₅ cuyas reflexiones de baja intensidad se encuentran etiquetadas con triángulos y se localizan alrededor de 22.8, 28.3 y 36.8 (2θ) (PDF 71-0639). Lo cual indica la cristalización de la fase del Ta₂O₅, en el propio medio de molienda.

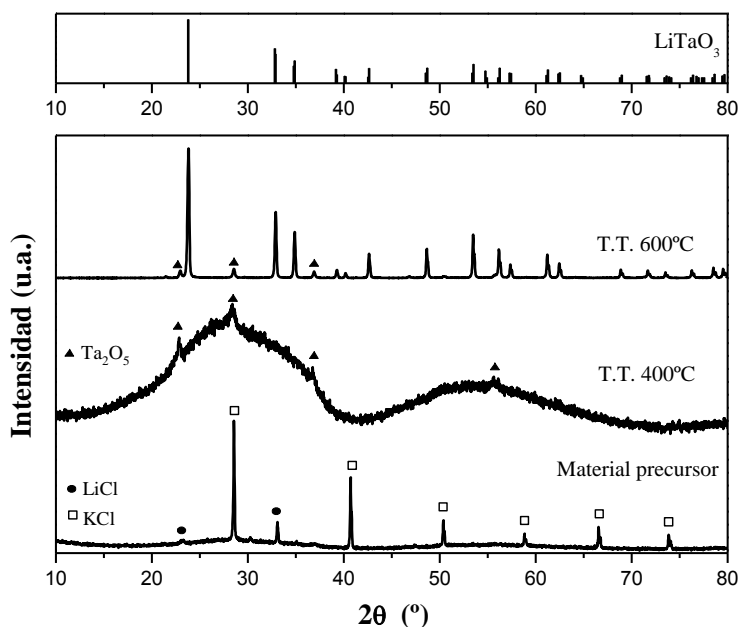


Figura 34. Difractogramas de rayos X del material precursor y el material tratado térmicamente a 400 y 600 °C.

Por lo tanto, al encontrar resultados no favorables al realizar el tratamiento en sales fundidas, se procedió a lavar el material precursor para eliminar los cloruros presentes y evitar la formación de la perovskita mencionada anteriormente.

En la Figura 35a se muestra el difractograma del material molido lavado, donde se observa la obtención de un material amorfo con especies de Ta₂O₅ con simetría ortorrómbica, presentando reflexiones de baja intensidad (etiquetadas con triángulos), alrededor de 22.8, 28.3, 36.8, 50.6 y 55.7 (2θ°) (PDF 71-0639).

Con la finalidad de confirmar que no haya presencia de cloruros residuales en el material lavado, se realizó el estudio del comportamiento térmico del mismo, obteniendo las curvas TGA/DTA mostradas en la figura 35b. La curva DTA muestra dos eventos exotérmicos. El primero localizado en el rango de 25-595 °C bastante amplio, que probablemente corresponde a un proceso que tiene cinética lenta, donde comienza a haber formación de Ta₂O₅ amorfo [74]. El segundo pico localizado en ~612 °C, se atribuye principalmente a la transformación de fase desde un estado amorfo a un estado cristalino del Ta₂O₅ con estructura ortorrómbica [74].

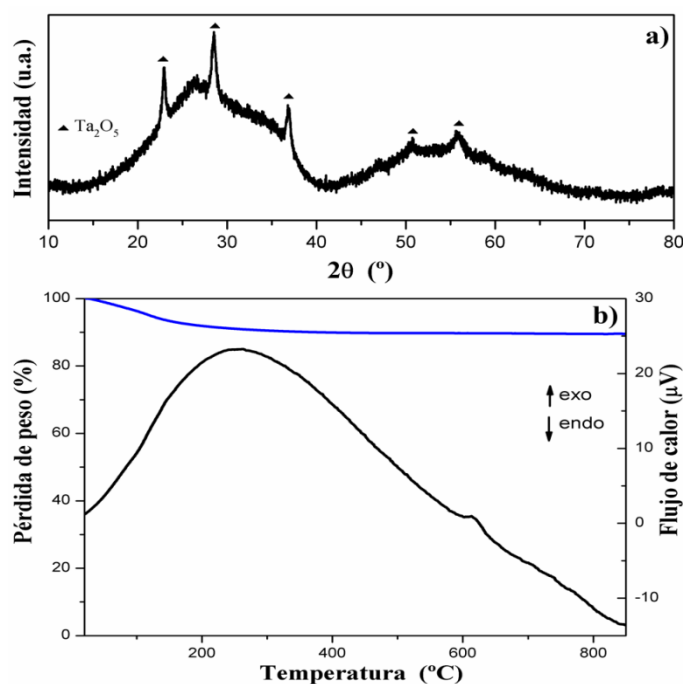


Figura 35. a) Difractograma del material lavado y b) Curvas DTA/TGA del material.

Se observa que no existen eventos adicionales y relacionados con la fusión de la composición LiCl-KCl que deberían apreciarse en ~353 °C [36]. La curva de TGA muestra una estabilidad térmica, con una pérdida total de masa de ~10%, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, la cual podría ser debido a residuos de agua.

Al no observar la presencia de cloruros residuales en el material precursor lavado, fueron realizadas diferentes pruebas para la obtención de las NPs de Ta₂O₅. Una de ellas fue moler el material lavado usando un molino tipo SPEX, mientras que la otra prueba fue tratar térmicamente el material lavado a 600 y 700 °C, considerando los resultados observados al analizar las curvas DTA/TGA.

La Figura 36 muestra los difractogramas de rayos X del material lavado y molido una hora en el molino SPEX y del material lavado tratado térmicamente a 600 y 700 °C. Tanto para el material molido como para el material tratado a 700 °C, se observa la formación de la fase del Ta₂O₅ con simetría ortorrómbica β-Ta₂O₅, al compararse con el estándar de esta especie cristalina (PDF 71-0639), mostrado en la parte inferior de la Figura 35, con la diferencia de que el material molido presenta picos más anchos. Por otro lado al observar el difractograma del material lavado y el tratado a 600 °C, se observa un material amorfo con especies de Ta. Por lo tanto de acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió obtener las NPs de Ta₂O₅ tras lavar el material molido, y siendo posteriormente tratado térmicamente a una temperatura de 700 °C, obteniendo β-Ta₂O₅ puro, sin la presencia de fases cristalinas secundarias. Donde el tamaño de cristalita calculado fue de aproximadamente 9.2 nm.

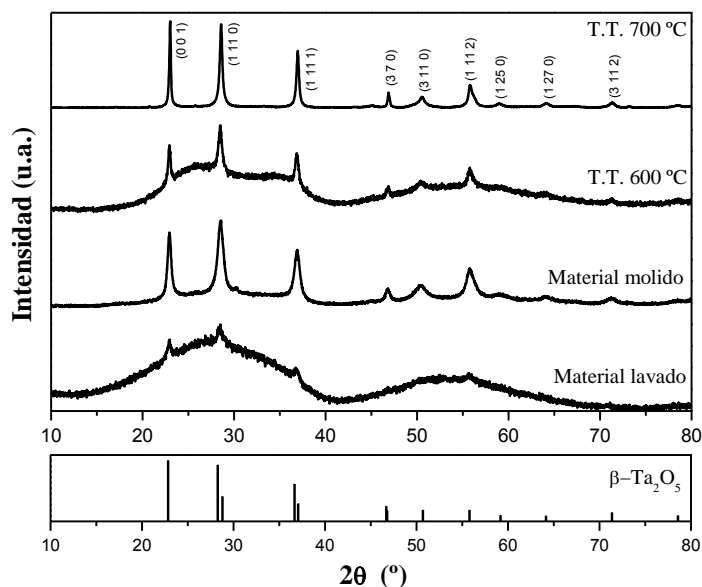


Figura 36. Difractogramas de rayos X del material precursor lavado, molido y el material lavado tratado térmicamente a 600 °C, y 700 °C.

En la figura 37a se presenta la micrografía de TEM tomada a la muestra de Ta₂O₅ tratada a 700 °C por 2 h. Se observa que las partículas se encuentran aglomeradas, con morfología y tamaño irregular, sin embargo se pueden observar partículas en forma de hojuelas y esféricas con tamaños aproximadamente de 20 nm. Siendo este valor mayor al determinado por el método Halder-Wagner (9.2 nm). Lo cual podría ser debido a que las partículas se encuentran conformadas por más de una cristalita.

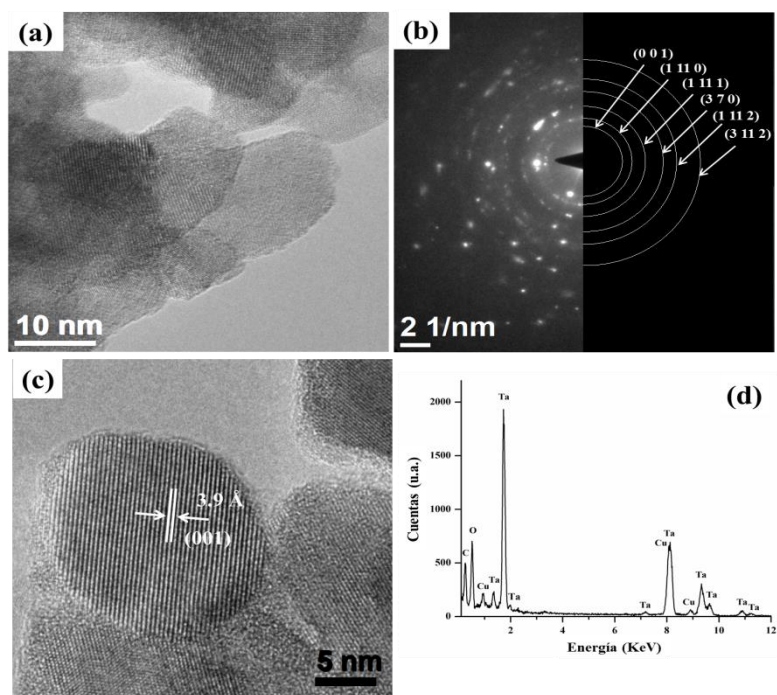


Figura 37. a) Micrografía del Ta₂O₅, b) patrón de difracción de electrones, c) distancia interplanar y d) análisis por EDS.

La figura 37b presenta el patrón de difracción de electrones de dicha muestra, en donde al indexar los anillos de difracción, se observa que estos corresponden a los planos (0 0 1), (1 1 0), (3 7 0), (1 1 2) y (3 1 2) característicos de la estructura del Ta₂O₅ con simetría ortorrómbica. En la figura 37c se muestra una micrografía en alta resolución, en la cual se midió una distancia interplanar de 3.9 Å, correspondiente al plano (0 0 1) del Ta₂O₅ con simetría ortorrómbica. En la figura 37d se presenta el EDS de la muestra de Ta₂O₅, donde se observa la presencia de Ta y O, confirmando de esta forma que no hay impurezas en la muestra.

6.3 Síntesis y caracterización de NWs de Bi₂O₃

El difractograma de rayos X de los alambres sintetizados se muestra en la figura 38, en el, se observa la formación de la fase del óxido de bismuto de tipo monoclinica α -Bi₂O₃ al comparar con el estándar de esta fase (PDF 65-2366), mostrado en la parte inferior de la figura. Las reflexiones que aparecen en 27.4° y 32.2° (2 θ) que corresponden a la familia de planos [120] y [202] respectivamente, indican la orientación preferencial de los alambres de Bi₂O₃ lo cual coincide con el trabajo reportado por Xinglong Gou, et al [32].

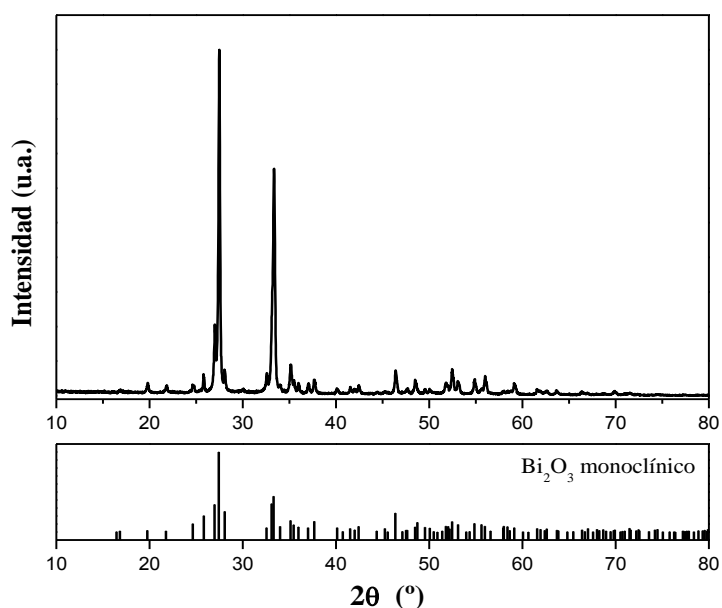


Figura 38. Difractograma de rayos X de los alambres de Bi_2O_3 sintetizados.

En la Figura 39 pueden observarse micrografías de SEM a diferentes aumentos, para los alambres de Bi_2O_3 sintetizados a temperatura ambiente. En las figuras se puede apreciar únicamente la formación de alambres de óxido de bismuto, con morfología uniforme, sin observar alguna otra morfología en la muestra como lo pueden ser partículas. Sin embargo en la micrografía de SEM de mayor aumento, se observa que los alambres se encuentran aglomerados, los alambres se unieron uno al lado del otro formando racimos de nanoalambres, pudiendo observar racimos de diferentes tamaños, de acuerdo a la cantidad de alambres que se unieron y el tamaño de los mismos, los cuales presentan longitudes en el orden de micrómetros, con diámetros en el orden de nanómetros.

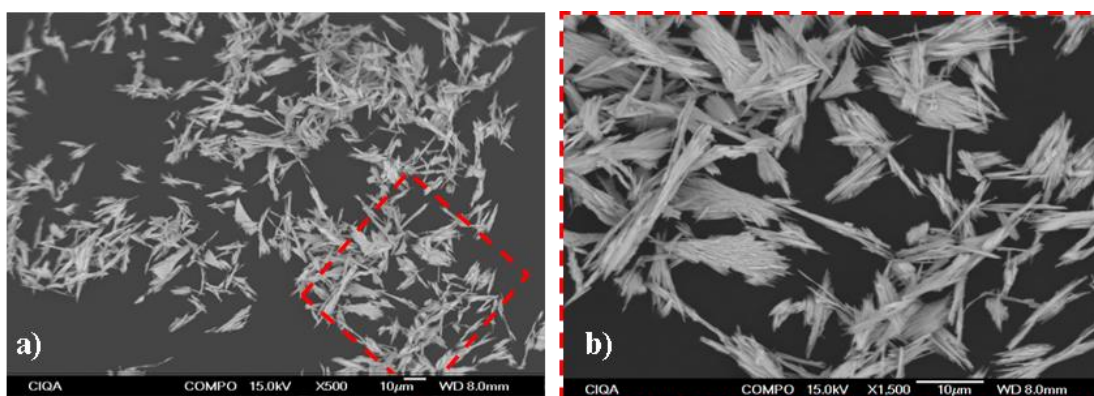


Figura 39. Micrografías de SEM de NWs de Bi_2O_3 a diferentes aumentos (a, b).

6.4 Caracterización de las partículas de TaC

Las partículas de TaC utilizadas como relleno en los compósitos de PVC, corresponden a partículas comerciales (Sky Spring Nanomaterials, Inc.)

En la figura 40 se muestra el difractograma de rayos X obtenido de las partículas de TaC. Se observa que las partículas presentan una fase con simetría cubica, al compararse con el estándar de esta especie cristalina (PDF 035-0801), mostrado en la parte inferior de la Figura.

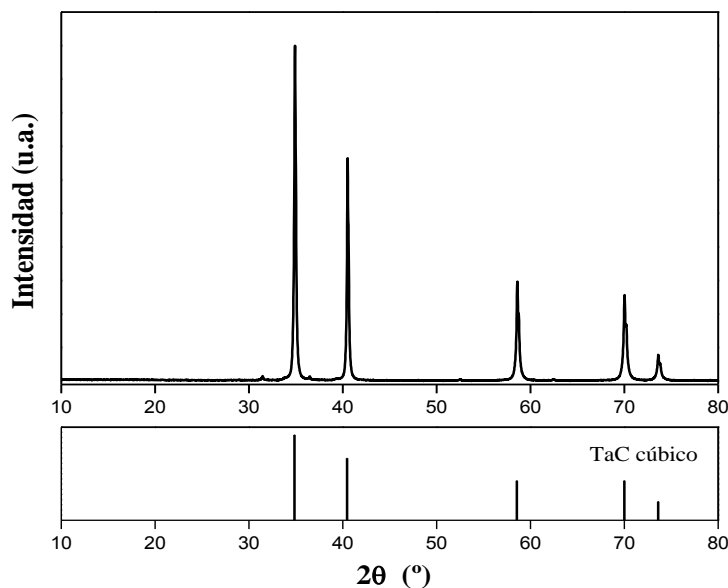


Figura 40. Difractograma de rayos X de las partículas de TaC.

En la figura 41 se muestran micrografías de las partículas de TaC tomadas a diferentes aumentos, en ellas se observa que las partículas se encuentran aglomeradas, con morfología irregular. En cuanto al tamaño se observa que tienen tamaños heterogéneos que van desde 0.2 a 3 μm .

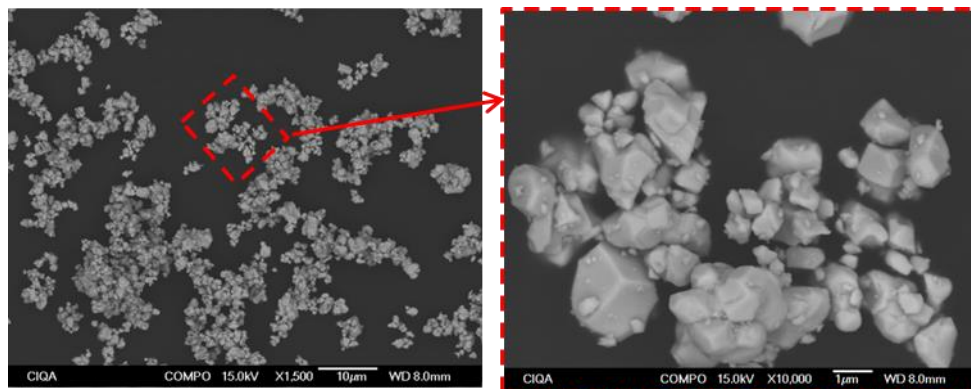


Figura 41. Micrografía de SEM de partículas de TaC a diferentes aumentos.

6.5 Compósitos de PVC

En esta sección se presenta el análisis y discusión de resultados de los diferentes compósitos elaborados. Abordando primeramente aquellos resultados que se encuentran relacionados con el entrecruzamiento del PVC, para posteriormente continuar con la caracterización de cada uno de los compósitos PVC. El análisis y discusión de resultados solo corresponden a una selección de compósitos de los sistemas elaborados, debido a que, para cada uno de los compósitos de cada sistema, el comportamiento es similar y no varía significativamente en relación al tipo de carga utilizada. Algunos de estos resultados adicionales pueden ser observados en el anexo 1.

6.5.1 Irradiación de los compósitos

6.5.1.1 Irradiador industrial JS-6500 AECL

A continuación, se muestran los resultados obtenidos, tras realizar el diseño de irradiación para el irradiador industrial, el cual, consistió en realizar una calibración en base al decaimiento de la fuente radiactiva (^{60}Co), permitiendo determinar el tiempo de irradiación al que deben estar expuestos los compósitos, con la finalidad de que reciban una dosis de 75 kGy de acuerdo con el diseño correspondiente.

En la tabla 17, se presentan los datos obtenidos tras realizar la calibración correspondiente, considerando el decaimiento de la fuente de ^{60}Co al 19 de enero del 2018. Los datos mostrados corresponden a la dosis absorbida y la rapidez de dosis promedio en cada posición del dispositivo de la cámara de reacción (Parte al frente, izquierda, derecha y posterior).

Tabla 17. Dosis absorbida y rapidez de dosis promedio a la fecha 2018-19-01 en el irradiador industrial JS-6500.

Posición	D (kGy)	RD (kGy/h) 2018-19-01
Frente	17.87	2.55
Izquierda	16.15	2.31
Derecha	15.11	2.16
Posterior	14.74	2.11

Se observa que la dosis recibida al frente de la cámara de reacción es mayor que en la parte posterior, debido a la atenuación que sufre la radiación gamma al pasar a través de la cámara de reacción. Por lo tanto, para tener una dosis uniforme, es necesario girar la cámara de reacción a la mitad del tiempo de irradiación.

Empleando la ecuación 1, se determinó el tiempo de exposición al que fueron sometidos los compósitos, para recibir una dosis de 75 kGy, en la tabla 18 se muestran los tiempos

de exposición que fueron necesarios para irradiar los compósitos en cada una de las sesiones de irradiación.

Tabla 18. Tiempos de exposición en c/u de las sesiones de irradiación en el irradiador industrial JS-6500.

Sesión	Tiempo (h)	Notas
1	32	Dando un giro de 180° a la cámara de reacción a las 16 h
2	32	Dando un giro de 180° a la cámara de reacción a las 16 h
3	34	Dando un giro de 180° a la cámara de reacción a las 17 h

Para la obtención de los tiempos de irradiación en cada una de las sesiones, se consideró el decaimiento de la fuente de ⁶⁰Co al día en el que se realizó la irradiación, a partir de los resultados mostrados en la tabla 20.

6.5.1.2 Irradiador de investigación autoblandando Transelektro LGI-1

En la tabla 19, se presentan los datos obtenidos tras realizar la dosimetría correspondiente, para una adecuada calibración que permitió conocer en qué posición colocar las muestras a irradiar dentro de la cámara de reacción, para que estas absorbieran la dosis establecida. Los datos presentados corresponden a la dosis absorbida y la rapidez de dosis obtenidas en cada posición del dispositivo de PS de la cámara de reacción. (Parte al frente, izquierda, derecha y posterior).

Tabla 19. Dosis absorbida y rapidez de dosis promedio a la fecha 2018-26-01 en el irradiador de laboratorio LGI-1.

Posición	D (kGy)	RD (kGy/h) 2018-26-01
Frente	27.02	0.8391
Izquierda	30.78	0.9599
Derecha	29.05	0.9022
Posterior	27.78	0.8627

Debido a que la geometría de la fuente de ⁶⁰Co del irradiador de investigación LGI-1 es cilíndrica, la dosis de radiación que absorba el material a ser irradiado será la misma ya sea en la parte frontal, izquierda, derecha o posterior. Por lo tanto, al realizar la

dosimetría fueron obtenidas cuatro lecturas, en distintas posiciones de la cámara de reacción, con las cuales fue posible establecer con mayor seguridad la rapidez de dosis a la que serían irradiadas las muestras en el irradiador Transelektro LGI-1. Obteniendo de esta forma una rapidez de dosis promedio de 0.860 kGy/h al 26 de enero del 2018. Dato con el cual se determinó, mediante el uso de la ecuación 1, el tiempo de exposición al que fueron sometidos los compósitos, para recibir una dosis promedio de 75 kGy, el cual fue de 87 horas.

6.5.2 Caracterización de los compósitos

6.5.2.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La distribución de las partículas en los compósitos reforzados con partículas es de gran importancia. Las interacciones partícula/partícula inducen la aglomeración, mientras que la interacción matriz/refuerzo favorece a la formación de una interfase con propiedades diferentes [57]. En el caso de este trabajo se requiere una adecuada distribución de las estructuras utilizadas, ya que estas funcionan como centros de atenuación. Por lo tanto, si no existe una buena distribución, podrán existir huecos que dejarán pasar la radiación.

En la columna 1 de la figura 42 se muestran micrografías de SEM, mientras que en la columna 2 se muestran las mismas micrografías en escala de grises, de los compósitos a) PVC/NPs Ta₂O₅, b) PVC/NPs Bi₂O₃, c) PVC/NPs Ta₂O₅/Bi₂O₃, d) PVC/NWs Bi₂O₃ y e) PVC/Ps TaC, en composiciones de 50-50% en peso. En las imágenes de escala de grises, la parte más clara, corresponde a las partículas empleadas, cada una de las imágenes, fueron obtenidas tras realizar un análisis en Image J, obteniendo los porcentajes de polímero y partículas presentes en cada una de las micrografías estudiadas. Para todos los compósitos se observa una distribución uniforme de estructuras con algunos huecos ocasionados por aglomerados formados por el gran contenido de estructuras utilizado. Las distribuciones menos uniformes corresponden a las NPs de Ta₂O₅ (véase Figura 42a) y NPs de Bi₂O₃ (véase Figura 42b), seguramente debido al tamaño pequeño de las mismas, lo cual favorece la aglomeración. Sin embargo, al utilizar en combinación NPs de Bi₂O₃ y Ta₂O₅ se observa una mejor distribución de NPs (véase figura 42c) con la presencia de menos huecos, lo cual es confirmado al observar los resultados de la columna 2 de la figura 42 c, donde se observa un 42 % de polímero y un 58 % de NPs, donde la presencia de NPs es mayor en comparación al utilizarlas por separado, lo cual podría ser debido a la diferencia en tamaño de las NPs empleadas.

A su vez se observa una mejor distribución de partículas al hacer uso de NWs de Bi₂O₃ y partículas de TaC, lo cual podría ser debido a la morfología y al tamaño de las estructuras utilizadas.

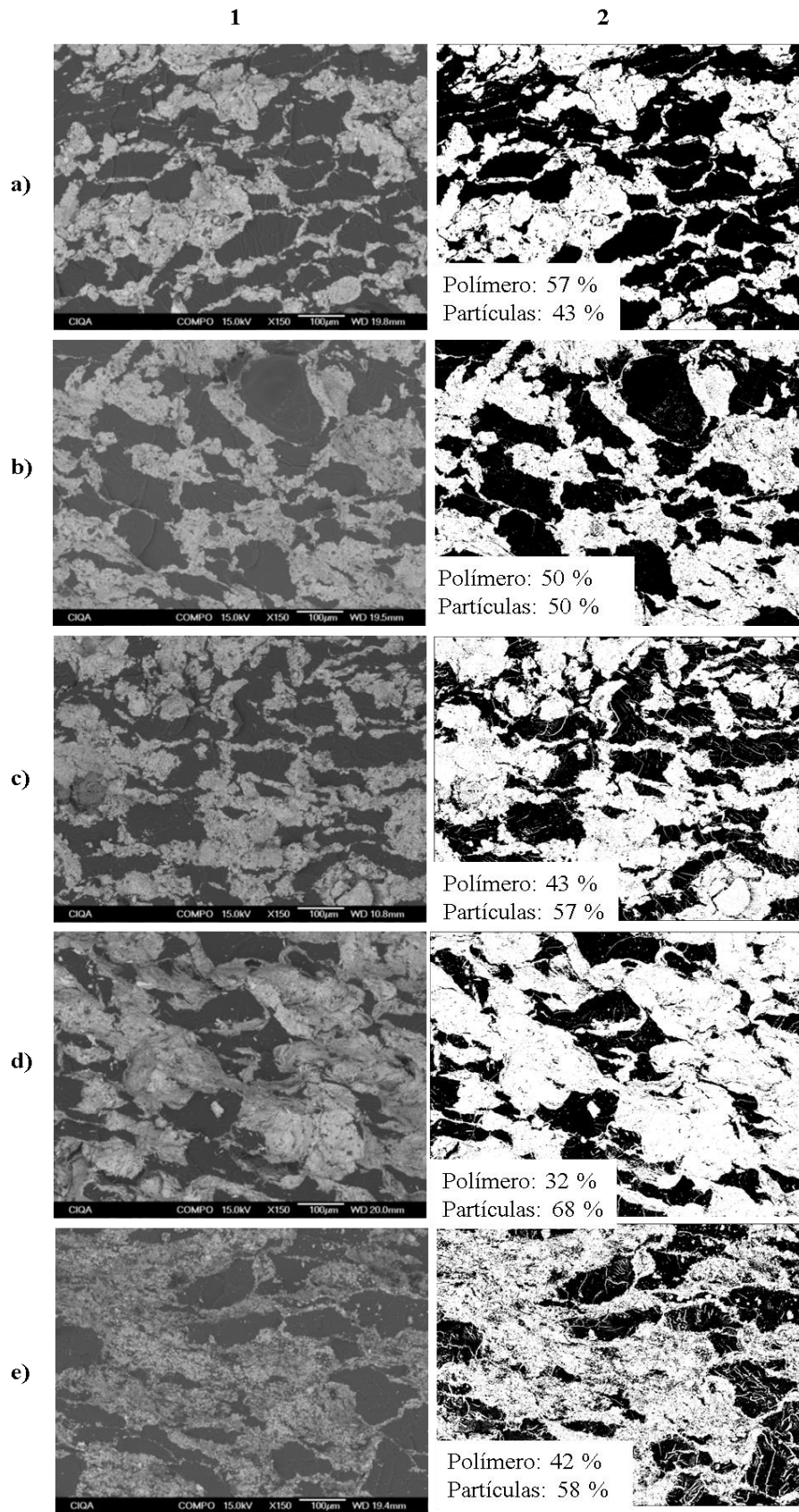


Figura 42. Micrografías de SEM de compósitos de: a) PVC/NPs Ta₂O₅, b) PVC/NPs Bi₂O₃, c) PVC/NPs Bi₂O₃/Ta₂O₅, d) PVC/NWs Bi₂O₃ y e) PVC/Ps TaC en composiciones de 50-50% en peso.

No obstante, los NWs de Bi_2O_3 , fueron los que presentaron una mejor distribución de partículas dentro de la matriz polimérica, observando, mediante la imagen de SEM la presencia de un 32 % de polímero y un 68 % de NWs.

Aún con lo anterior, se considera que se cuenta con una buena distribución de estructuras en cada uno de los compósitos preparados, ya que se encuentran distribuidas en toda la matriz del PVC.

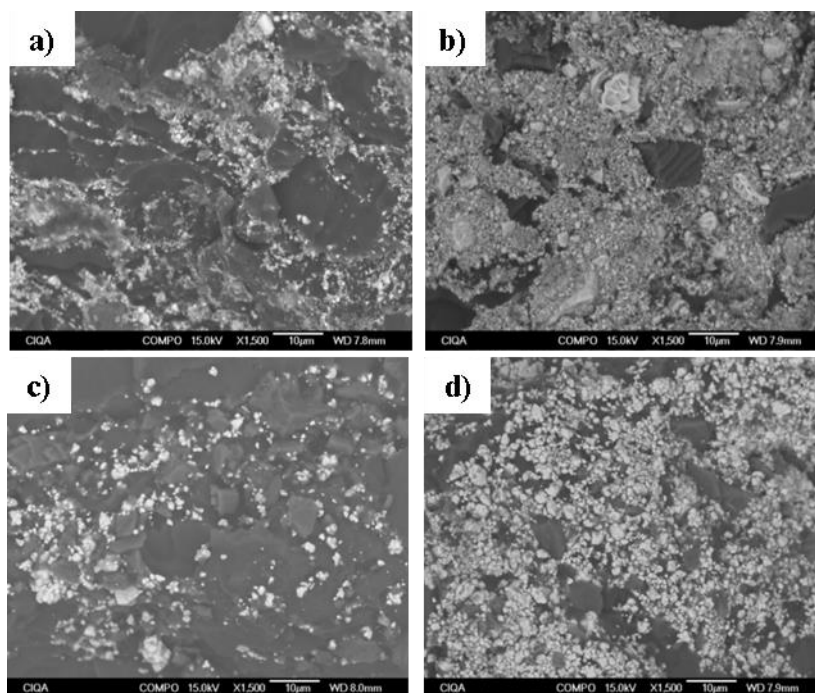


Figura 43. Micrografías de SEM de PVC/NPs Ta_2O_5 a) 90-10 y b) 50-50 y PVC/Ps TaC c) 90-10 y d) 50-50.

En lo que respecta a la concentración de las cargas inorgánicas, la Figura 43, muestra micrografías de compuestos de PVC/NPs Ta_2O_5 en composiciones a) 90-10 y b) 50-50 por ciento en peso y para las de PVC/Ps TaC en las mismas composiciones c) 90-10 y d) 50-50 por ciento en peso. Para cada uno de los materiales compuestos se observa una distribución uniforme de estructuras con la formación de algunos aglomerados, que ocasionan la presencia de huecos, pero que disminuyen a medida de que el contenido de estructuras en la matriz del polímero aumenta. Sin embargo, en la figura 43b, al hacer uso de NPs de Ta_2O_5 se observa la formación de aglomerados de mayor tamaño, lo que ocasiona que la distribución de las NPs en la matriz sea menos uniforme, en comparación con lo observado en la figura 43d, al tener como relleno partículas en tamaños micrométricos, por lo tanto. Estas diferencias podrían ser debidas al tamaño de las estructuras empleadas, existiendo mayor aglomeración a menor tamaño de estructura empleada.

La figura 44, presenta a) una micrografía de SEM tomada a un compósito de PVC cargado con una combinación de NPs de Bi_2O_3 y Ta_2O_5 al 50 % en peso, en los incisos (b-e) se presenta el análisis de mapeo elemental, en el cual, se observa una distribución homogénea de las NPs empleadas. Puede apreciarse la presencia de Ta, Bi y O mediante coloración azul, roja y verde respectivamente. A su vez, se observa la formación de aglomerados para ambas NPs, siendo de mayor tamaño para las NPs de Bi_2O_3 , teniendo pequeñas zonas con la presencia únicamente de un tipo de NPs, no obstante ambas NPs se encuentran distribuidas de manera uniforme en toda la matriz de PVC.

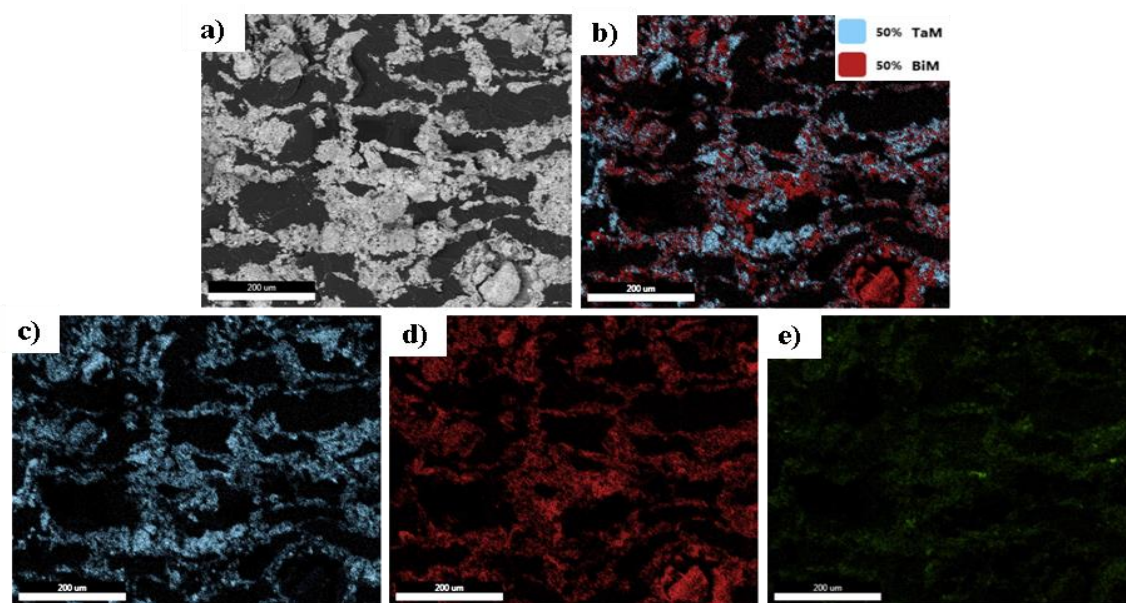


Figura 44. a) Micrografía de SEM de PVC/NPs Ta_2O_5 , b), c) y d) mapeo elemental de la muestra PVC/NPs Ta_2O_5 .

6.5.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El proceso de la degradación térmica de los polímeros se ve afectado por la atmósfera de prueba, este, la descomposición ocurre en dos etapas, la primera en atmósfera inerte (Nitrógeno, Argón) y la segunda en atmósfera oxidativa (Aire). Para el caso particular del PVC, la primera etapa de degradación ocurre en un intervalo de temperaturas de 200 a 600 °C, perdiendo aproximadamente el 80% del peso inicial; comenzando la segunda etapa de degradación comienza a partir de 600 °C hasta 800 °C [50]. A su vez, cada etapa de degradación tiene distintas regiones de pérdida de peso, atribuidas a diferentes eventos.

La Figura 45, muestra la curva de TGA del PVC base, así como la derivada del mismo. Se observa una pérdida de peso del 96% en dos etapas. La primera de ella corresponde al 85% del peso inicial y se divide en dos regiones de pérdida de peso, la primera comprende el rango de temperaturas de ~150 a 365 °C, que corresponde a la pérdida de

~70% del peso inicial debido a la eliminación de la parte orgánica del compuesto, incluyendo el plastificante. En la primer derivada se observa una temperatura máxima de 283.4 °C, evento que se atribuye a una reacción de dehidrocloración debido a la evolución de las moléculas de HCl que generan cadenas con secuencias polienicas [75, 76]. La segunda etapa de ~390 a 550 °C, correspondiente a la pérdida de ~15 % del peso inicial, se debe a la descomposición de los residuos formados durante la primera etapa, como consecuencia de la reacción de dehidrocloración más el rompimiento de cadenas C-C o fragmentos de carburos insaturados. La temperatura máxima de la primera derivada de este proceso sucede en 467.9 °C [57, 75, 76]. La segunda etapa de pérdida de peso ocurre en el rango de temperaturas de ~ 595 a 775 °C, en donde a partir de 600 °C comienza la formación de CO₂, observando este evento en la temperatura máxima de 598.3 °C [50, 76]. A partir de ~800 °C, no se observa pérdida de peso porque el material resultante puede corresponder a residuos carbonosos del polímero que se descomponen a temperaturas más altas.

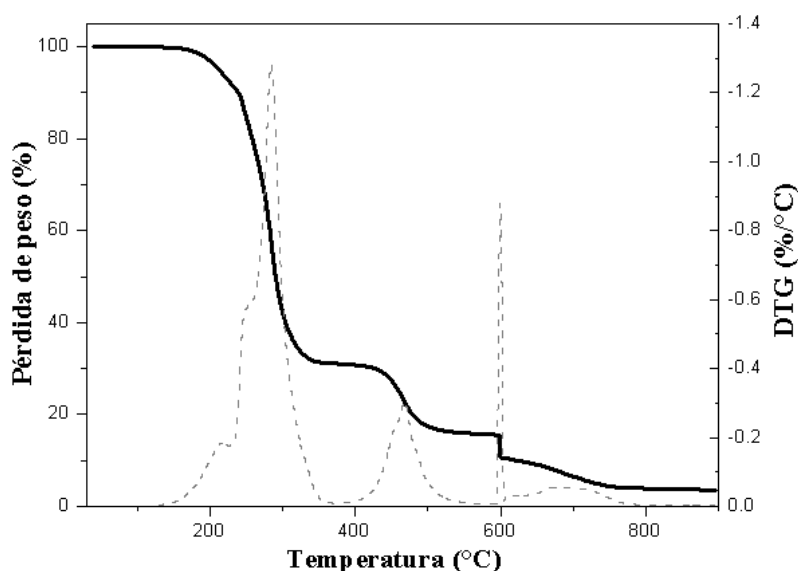


Figura 45. Termograma TGA y primera derivada del PVC base.

En la figura 46, se muestran los termogramas de TGA, con su respectiva derivada, del PVC base irradiado en el irradiador industrial (a) y en el irradiador de laboratorio (b). Se puede observar una tendencia similar para el proceso de descomposición del polímero, con respecto al PVC base. Se observa que la muestra de PVC entrecruzado en el irradiador industrial deja de perder peso a partir de ~700 °C, lo cuál puede ser consecuencia del tratamiento con radiaciones que promueve la degradación del polímero [77], observando en la primera derivada las temperaturas máximas de 605.5 y 653.4 °C, atribuidas a la descomposición de cualquier otro componente y a la formación de CO₂.

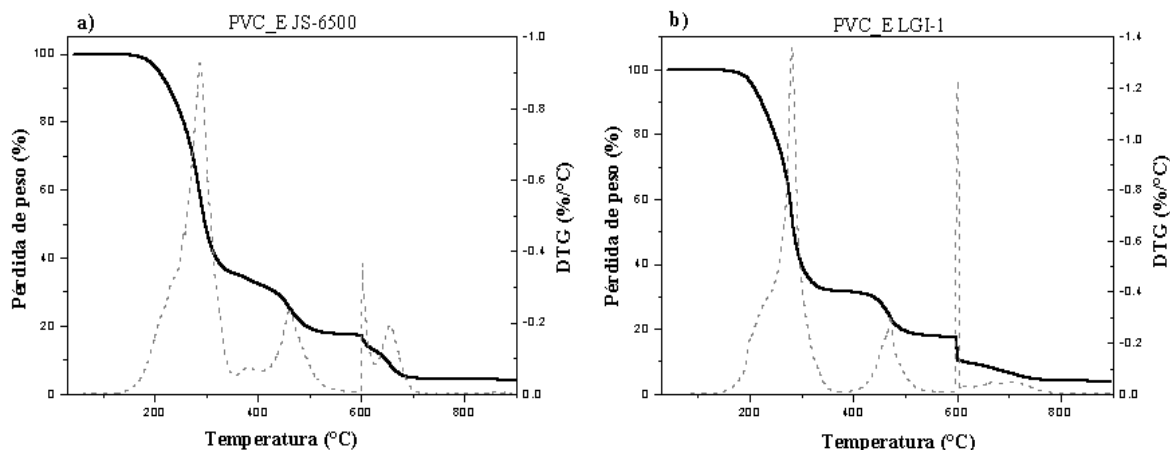


Figura 46. Termograma TGA y primera derivada del PVC base entrecruzado en el irradiador industrial (a) y el irradiador de investigación (b).

Un comportamiento similar para los compuestos de PVC/Ps TaC, puede ser observado en la figura 47. De manera general se observan básicamente dos regiones de pérdida de peso, con una secuencia clara con respecto a la concentración de carburo de tantalio.

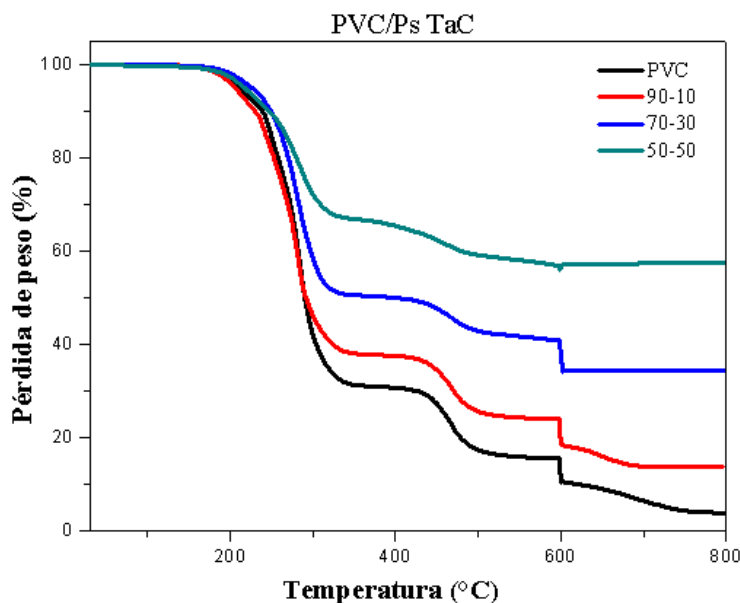


Figura 47. Termogramas TGA de compósitos de PVC/Ps TaC.

La primera pérdida de peso, correspondiente a la dehidrocloración de PVC, se inicia ligeramente a temperaturas mayores que en la formulación del PVC base. Por otro lado, al analizar la segunda etapa de pérdida de peso, se observa una descomposición lineal que se alarga con la concentración de Ps y es proporcional cuantitativamente con la

cantidad de carburo de tantalio adicionado a la formulación, este proceso termina cerca de los 600 °C. Esto podría originarse por la estructura reticulada tras la reacción de dehidrocloración [57] y al efecto de la carga en el retraso de la descomposición del material. El residuo final es proporcional con el nivel de carga utilizado.

Las formulaciones reticuladas tanto en el irradiador industrial JS-6500 (veáse Figura 48a, como en el irradiador de laboratorio LGI-1 (veáse Figura 48b) muestran básicamente las mismas curvas de TGA que las formulaciones no reticuladas, lo que sugiere que la formulación es lo suficientemente estable térmicamente después del tratamiento con rayos gamma (independientemente del irradiador empleado), al menos en las condiciones utilizadas.

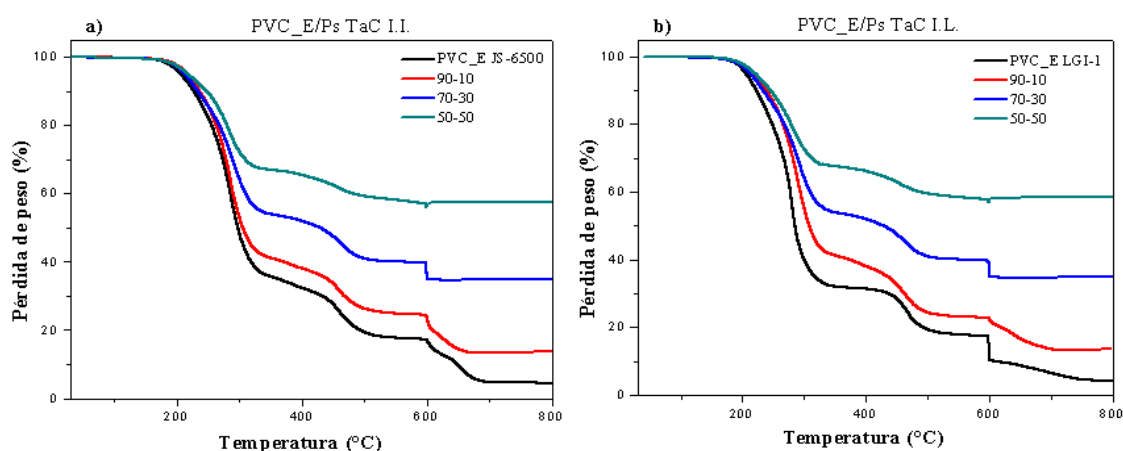


Figura 48. Termogramas TGA de compósitos de PVC/Ps TaC entrecruzados en el irradiador industrial (a) y en el irradiador de investigación (b).

Los termogramas de TGA para los compósitos PVC/NPs Ta₂O₅ presentan un comportamiento similar a los resultados mostrados al utilizar TaC como carga. Dichas curvas pueden ser apreciadas en el anexo 1.

Los tres sistemas restantes de PVC/estructuras (NPs Bi₂O₃, NWs Bi₂O₃ y NPs Bi₂O₃/Ta₂O₅), muestran tendencias similares a los resultados mostrados, con la diferencia de que la primera pérdida de peso correspondiente a la dehidrocloración del PVC, se inicia a temperaturas ligeramente menores, a diferencia de la formulación de PVC base. Lo anterior significa que las estructuras actúan como catalizadores para la descomposición del PVC [57, 77], este efecto puede ser apreciado en la figura 49, que muestra las curvas TGA para compósitos de PVC/NWs de Bi₂O₃.

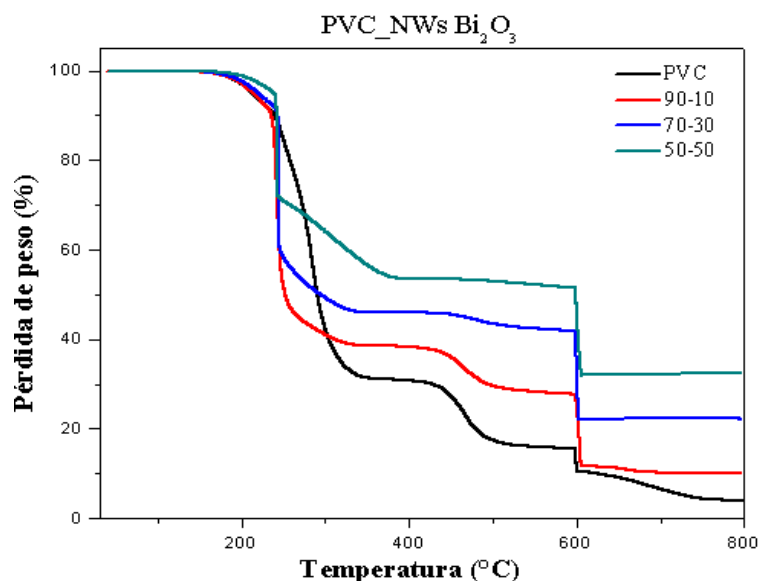


Figura 49. Termogramas TGA de compósitos de PVC/NWs Bi₂O₃.

Las curvas TGA de los materiales compuestos de PVC con NPs de Bi₂O₃, y NPs de Bi₂O₃/Ta₂O₅, se presentan en el anexo 1.

6.5.2.3 Porcentaje en gel

Se evaluó el porcentaje en gel para algunos de los compósitos con la finalidad de observar el nivel de entrecruzamiento del polímero, considerando que la solubilidad del polímero se reduce significativamente [53]. A su vez se realiza la prueba con la finalidad de conocer si existe alguna diferencia al irradiar los compósitos con diferente rapidez de dosis.

En la tabla 20, se muestran los valores del porcentaje en gel para un grupo de compósitos seleccionados. La intención es establecer si existen diferencias en cuanto a la cantidad y tipo de partículas utilizadas, además del irradiador utilizado. Se aprecia que los valores de porcentaje en gel para el PVC base entrecruzado en ambos irradiadores prácticamente son similares, lo cual indica que el PVC elaborado es estable e independiente de la rapidez de dosis utilizada durante la irradiación.

De igual forma, al observar los valores de porcentaje en gel para los compósitos de PVC/Ps TaC entrecruzados en el irradiador industrial JS-6500, se observan valores similares de porcentaje de gel, independientemente del contenido de partículas utilizadas. Sin embargo, al observar los valores de porcentaje en gel para los compósitos de PVC/Ps TaC entrecruzados en el irradiador de laboratorio LGI-1, se aprecian valores ligeramente menores. Lo anterior puede ser efecto de la carga utilizada y al largo tiempo de exposición que favorece reacciones de degradación.

Tabla 20. Porcentaje en gel de compósitos entrecruzados.

% en gel		
Muestra	Irradiada en	
	JS-6500	LGI-1
PVC	36.25	34.37
90-10 PVC/Ps TaC	39.13	32.14
70-30 PVC/Ps TaC	38.76	30.12
50-50 PVC/Ps TaC	35.51	23.51
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	37.82	-----
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	38.48	-----
50-50 PVC/NWs NWs	22.75	-----

Los valores de porcentaje en gel para compósitos de PVC cargados con diferentes estructuras en composiciones de 50-50% en peso presentan la misma tendencia que los compósitos con Ps de TaC presentes en diferentes contenidos, observando una disminución en el % en gel para el compuesto con presencia de NWs, lo cual podría deberse a la morfología de esta estructura.

6.5.2.4 Densidad de los compósitos

En el diseño de nuevos materiales para el blindaje de rayos X, una de las características que se buscan es que los materiales sean ligeros, por lo tanto, es importante obtener la densidad de cada uno de los compósitos, para compararla con la densidad del plomo y a su vez calcular posteriormente el coeficiente de atenuación másico.

Se puede observar que la densidad para cada uno de los compósitos elaborados es mucho menor que la del plomo (elemento utilizado en protección radiológica). Por lo tanto, los materiales compuestos elaborados son más livianos que el material tradicionalmente utilizado para protección radiológica.

A su vez se puede observar para cada uno de los sistemas de los compósitos de PVC/estructuras que conforme el contenido de estructuras aumenta, la densidad del compósito aumenta ligeramente. No obstante, se siguen teniendo materiales mucho menos densos que el plomo, lo cual satisface una de las mejoras requeridas para nuevos materiales de blindaje de radiación. Se observa una tendencia similar en la densidad de cada uno de los compósitos de cada uno de los sistemas, teniendo densidades que se encuentran entre 1.38 y 2.24 g/cm³.

En la tabla 21, se muestran los valores de densidad obtenidos para algunos de los compósitos preparados, así como la densidad del plomo [9].

Tabla 21. Densidad de compósitos elaborados.

Material	Densidad (g/cm ³)
Plomo	11.35
PVC	1.28
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	1.38
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	1.69
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	2.17
90-10 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	1.39
70-30 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	1.66
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	2.09
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	1.38
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	1.64
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	2.05
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	1.36
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	1.66
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	2.11
90-10 PVC/Ps TaC	1.38
70-30 PVC/Ps TaC	1.71
50-50 PVC/Ps TaC	2.24

6.5.2.5 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Cuando el PVC es sometido a tratamientos de entrecruzamiento mediante radiación gamma, se inducen reacciones químicas, no solo de entrecruzamiento, sino también de escisión de cadenas y dehidrocloración [78]. Por lo tanto, se obtuvieron los espectros FTIR del PVC entrecruzado y no entrecruzado, con la finalidad de observar si efectivamente ocurren dichos cambios en el PVC al ser irradiado con diferentes tasas de dosis. En la Figura 50 se observan los espectros del PVC antes y después de ser irradiados con los dos equipos utilizados. El material no tratado muestra las principales bandas del PVC, la banda de 1722 cm⁻¹ asignada a la vibración C=O, característica del grupo carbonilo del DOP [53] y las bandas en 1640 y 1599 cm⁻¹, correspondientes a la presencia de TMPTMA sin reaccionar en la estructura del PVC y presencia de polienos.

No se observan cambios de intensidad en las bandas de absorción de los materiales entrecruzados, lo cual sugiere que la formulación de PVC utilizada es lo suficientemente estable, aun después del tratamiento con radiación gamma, independientemente de la rapidez de dosis.

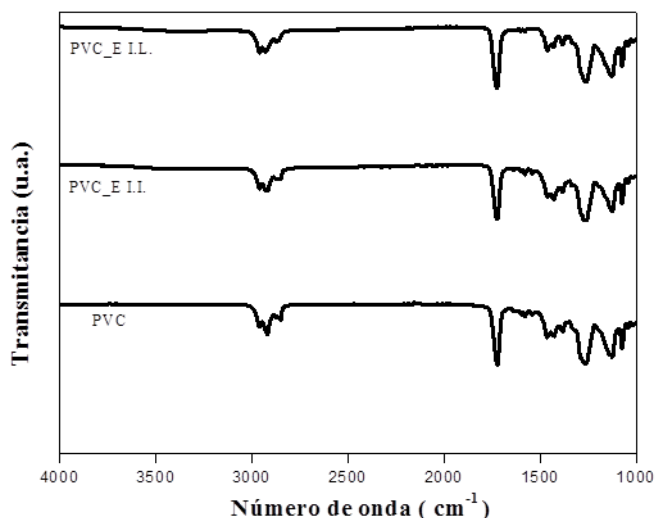


Figura 50. Espectros FTIR de PVC base y entrecruzado con los dos equipos.

En la Figura 51a se muestran los espectros de FTIR de los diferentes compósitos de PVC_E/Ps TaC tratados en el irradiador industrial JS-6500. No se observan cambios significativos en los grupos funcionales, mientras que en el acercamiento de la figura 51b, se puede apreciar que el contenido de carbonilos presentes aumenta ligeramente con la presencia de carga, sin estar en secuencia con la concentración de la misma en el compuesto, lo cual sugiere que hay un efecto en la formación de especies oxidadas durante el tratamiento con radiaciones. A su vez se aprecia que la banda de carbonilos está centrada en diferente posición para algunos de los compósitos, indicando que hay reacciones que están alterando el tipo de carbonilos involucrados.

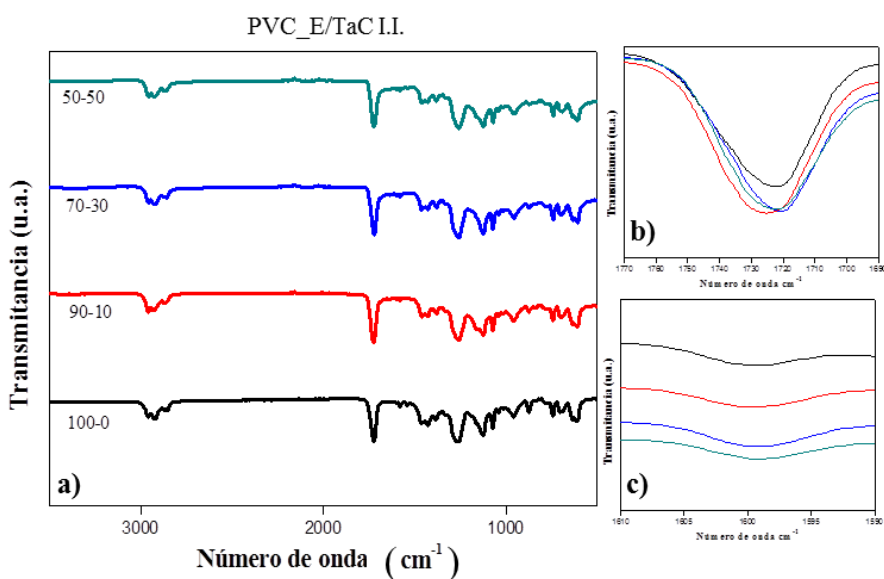


Figura 51. a) Espectros FTIR de compósitos PVC_E/Ps TaC I.I., b) región del grupo carbonilo y c) región de dobles enlaces.

La banda en 1599 cm^{-1} , corresponde a la presencia de dobles enlaces conjugados que se forman durante la irradiación del PVC, originados por la evolución del HCl durante la degradación del PVC [53]. Para cada uno de los compósitos analizados se observa un poco de estas especies (véase figura 50c), debido a que en la estructura del TMPTMA se encuentran dobles enlaces que también vibran en esta región. Sin embargo, al someter los compósitos a tratamiento con radiación gamma, el número de dobles enlaces disminuye al reaccionar para dar lugar al entrecruzamiento, sin que exista una cantidad importante de formación de polienos por dehidrocloración de PVC.

Los espectros FTIR del mismo compuesto, pero tratados en el irradiador de investigación LGI-1 se muestran en la figura 52a. Se observa una tendencia similar con respecto a los compósitos entrecruzados haciendo uso de un irradiador industrial. Por otro lado, también se puede apreciar al observar la figura 51b, que el contenido de carbonilos presentes para cada uno de los compósitos es similar o ligeramente inferior que el contenido de carbonilos el PVC base, lo cual podría ser debido a que los grupos carbonilos no son estables y a su vez estos decrecen debido a que el TMPTMA se está consumiendo durante la irradiación. El efecto es notorio por el largo tiempo de exposición aplicado al utilizar un irradiador de laboratorio. Sin embargo, los cambios no son drásticos con respecto, a los compósitos entrecruzados en el irradiador industrial, lo cual también sugiere que la formulación de PVC es lo suficiente estable térmicamente, aun después del tratamiento con radiación gamma, independiente de la rapidez de dosis aplicada.

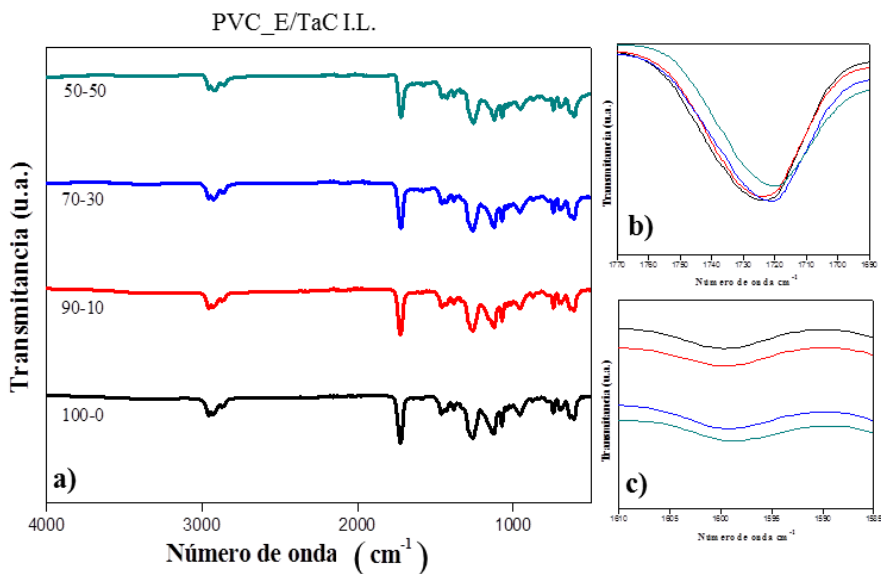


Figura 52. a) Espectros FTIR de compósitos PVC_E/Ps TaC I.L., b) región del grupo carbonilo y c) región de dobles enlaces.

En los espectros correspondientes a las muestras irradiadas, no se observó la banda localizada a 1640 cm^{-1} , para cada uno de los compósitos analizados (a excepción del PVC base sin entrecruzar), lo que sugiere que el TMPTMA efectivamente reacciona durante la irradiación, promoviendo el entrecruzamiento del polímero.

Los espectros FTIR del resto de los compósitos correspondientes a cada uno de los sistemas restantes de PVC con diferentes cargas (NPs de Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ y NWs de Bi_2O_3) presentan tendencias similares con respecto al crecimiento de las bandas estudiadas. Estos espectros pueden ser observados en el anexo 1.

6.5.2.6 Análisis dinámico mecánico (DMA)

La técnica DMA fue utilizada con la finalidad de analizar los cambios en las propiedades viscoelásticas de los compósitos elaborados a temperaturas que se encuentran en el intervalo comprendido desde 0 hasta 80 °C. En la figura 53a, se observa que para el PVC entrecruzado (PVC_E), el módulo de almacenamiento (E') aumenta con respecto al PVC sin entrecruzar, lo cual se debe al nivel de reticulación que obtiene al ser irradiado. Sin embargo, existen diferencias entre ellos, ya que el PVC tratado en el irradiador industrial JS-6500 presenta valores mayores a los del E' del PVC que fue irradiado en el equipo de investigación LGI-1.

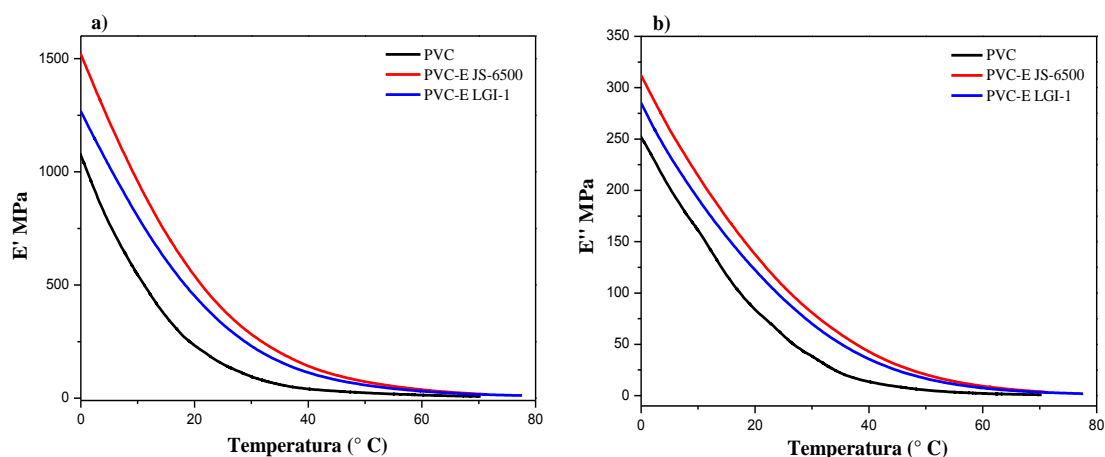


Figura 53. a) Módulo elástico (E') y b) Módulo viscoso (E'') de los compósitos entrecruzados en diferentes irradiadores.

Se observa un comportamiento similar para la propiedad viscosa, como se observa en la figura 53b, ya que el módulo de pérdida (E''), del PVC entrecruzado en el irradiador industrial JS-6500 presenta el mayor valor del módulo viscoso.

Comparando las propiedades viscoelásticas del PVC entrecruzado sin y con la presencia de las cargas de relleno en concentraciones de 50% en peso (Figura 54a y 54b), se observó que tanto el E' como el E'' , aumentan con la presencia de las estructuras en la matriz de PVC. La razón directa se debe a la rigidez que imparte una carga inorgánica, particularmente a temperatura ambiente. El efecto es más notorio al hacer uso de NPs de Bi_2O_3 , Ta_2O_5 y una combinación de ellas.

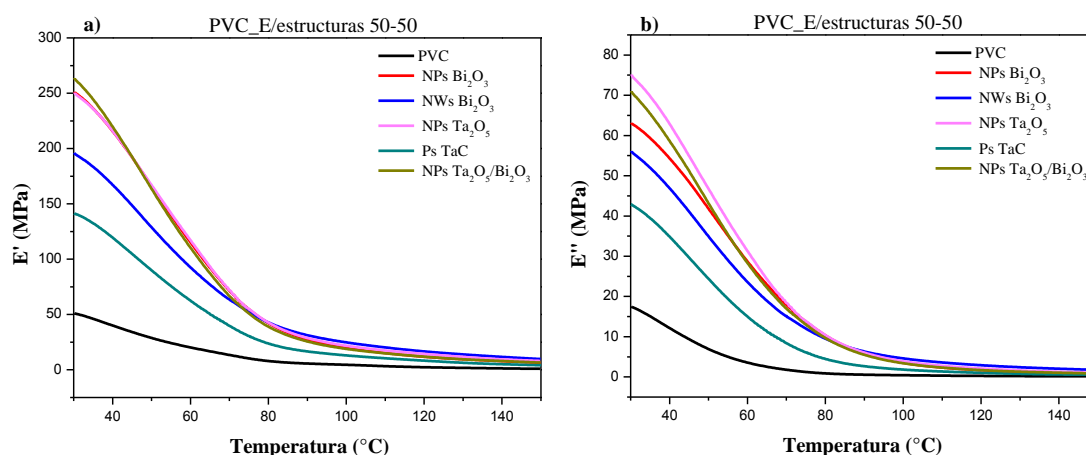


Figura 54. a) Módulo elástico (E') y b) Módulo viscoso (E'') de los compósitos con diferentes cargas.

Puede observarse que el aumento es menos significativo para los compósitos de PVC/TaC, lo cuál puede ser debido al tamaño de las partículas que se encuentra en el orden de micrómetros. También se observa una ligera disminución en el E' y en el E'' para el compósito de PVC/NWs Bi_2O_3 , con respecto al compósito que tiene como carga el mismo material en diferente morfología (nanopartículas).

Es muy claro que las diferencias observadas en los resultados son debidas al tamaño y morfología de la partícula utilizada. Young Rang Uhm, et al [58], y M. Hossein Alaei, et al [59], realizaron investigaciones con respecto al efecto del tamaño de partículas en compuestos poliméricos, encontrando que los compuestos que tenían las mejores propiedades mecánicas corresponden a los que fueron cargados con material nanométrico a diferencia de los que contenían material micrométrico. Lo cual coincide con lo observado para los compósitos elaborados, donde los compósitos con cargas nanométricas presentan los valores más altos de E' y E'' , con respecto a los demás.

El efecto que se presenta al hacer uso de NPs y tratamiento con radiaciones, se observa claramente en las figura 55a y 55b, que corresponden al comportamiento del E' y el E'' de los compósitos de PVC con la presencia de NPs de Ta_2O_5 en concentraciones del 50% en peso. Al introducir NPs de Ta_2O_5 se mejoran las propiedades viscoelásticas con respecto al PVC sin carga, sin embargo, estas propiedades se mejoran tras exponer el compósito a la radiación gamma.

En resumen, de acuerdo a lo observado en las figuras 54 y 55, puede afirmarse que tanto el módulo elástico (E'), como el viscoso (E'') aumentan con la presencia de estructuras en la matriz de PVC y con el entrecruzamiento en todo el rango de temperaturas. Este fenómeno se conoce como aumento en la tenacidad del material.

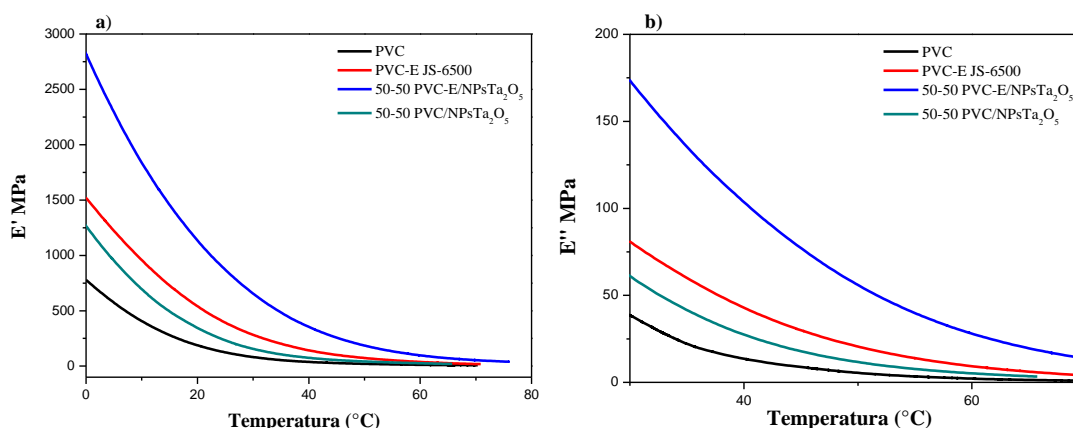


Figura 55. a) Módulo elástico (E') y b) Módulo viscoso (E'') de compósitos PVC/NPs Ta₂O₅.

Ambas propiedades (E' y E'') se reducen en una proporción similar, lo cual es un efecto de la estructura reticulada por el tratamiento con la radiación gamma que detiene la pérdida de rigidez en el material (E'). Por lo que se tiene una estructura estable así como la propiedad de tenacidad a altas temperaturas.

De acuerdo con el objetivo principal de obtener materiales flexibles que presenten buenas propiedades mecánicas, los compuestos elaborados presentan una solución viable para ser candidatos a ser utilizados en esta aplicación.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las características más importante de los materiales, con respecto a sus propiedades mecánicas. Esta puede ser obtenida mediante diferentes técnicas de análisis, como DSC, DTA, TMA y DMA. Siendo, el DMA mucho más sensible que las otras técnicas de análisis térmico. El DMA permite estudiar las contribuciones de distintas fases, componentes o refuerzos en el material [50, 79].

La T_g, puede ser definida por cualquiera de los tres parámetros viscoelásticos proporcionados por el análisis de DMA, aunque entre técnicas, el valor de la T_g suele variar un poco, describiendo el intervalo sobre el cuál ocurre la transición vítrea. La caída a partir del módulo de almacenamiento (E') proporciona el valor más bajo de la T_g relacionándose con falla mecánica del material. A partir del máximo del módulo de pérdida (E'') se obtiene la T_g con un valor intermedio entre los parámetros utilizados, indicando movimiento segmental dentro del material, acercándose al punto donde se producen variaciones en las propiedades físicas atribuidas a la T_g en plásticos. Por otro lado, la T_g a partir del máximo del índice de viscoelasticidad (Tan δ) corresponde al mayor valor e indica el punto medio de la transición del material entre los estados vítreo y gomoso, siendo este parámetro el más utilizado para la obtención de la T_g [80]. Por tales motivos en el presente trabajo de tesis la T_g fue definida considerando la Tan δ, de cada uno de los materiales analizados.

De acuerdo con la literatura, la T_g del PVC rígido comercial es de ~ 80 °C [81], sin embargo esta puede verse alterada con la incorporación de plastificante y/o mediante el entrecruzamiento, presentando una disminución o un incremento, respectivamente [50, 56]. En la Figura 56 se muestra la tendencia de curvas de $\tan \delta$ para el PVC entrecruzado y no entrecruzado con y sin la presencia de NPs de Ta_2O_5 en concentraciones del 50% en peso.

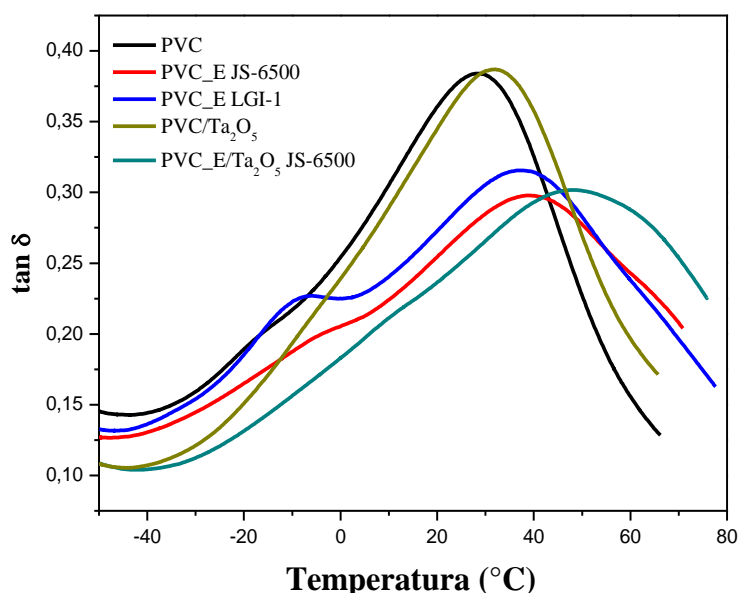


Figura 56. Tan δ de diferentes compósitos.

Se puede observar un ligero desplazamiento de la T_g a mayores temperaturas para las muestras que fueron entrecruzadas, lo cual es debido a la reticulación de las cadenas del polímero y la presencia de las nanopartículas, lo cual, le imparte rigidez al material compuesto. Para el caso del PVC base entrecruzado, se observa una transición secundaria a temperaturas inferiores a la T_g , haciéndose el efecto más notorio para la muestra que fue irradiada en el irradiador de laboratorio LGI-1, este transición puede corresponder a la homopolimerización del TMPTMA utilizado, o bien a la presencia de oxidación durante la irradiación del PVC [56]. La razón por la que la transición es más evidente para la muestra que fue irradiada en el irradiador de laboratorio, puede ser debido a que la rapidez de dosis es mucho menor, lo cual favorece a las reacciones alternas involucradas durante el entrecruzamiento.

Fueron obtenidos los valores de T_g de una selección de compósitos, con la finalidad de observar el comportamiento de la transición, considerando, la carga utilizada, el contenido de carga y la rapidez de dosis aplicada. En la tabla 22 se muestran los valores de T_g para compósitos de PVC con partículas de TaC, sin entrecruzar y entrecruzados tanto en el irradiador industrial como en el irradiador de laboratorio. Mientras que en la tabla 23 se muestran los valores de T_g para compósitos de PVC con diferentes cargas en concentraciones del 50 % en peso, sin entrecruzar y entrecruzados en el irradiador industrial JS-6500.

Tabla 22. Valores de T_g para compósitos PVC/Ps TaC definidos por tan δ.

Muestra	T _g (°C)		
	Sin entrecruzar	Entrecruzadas (Irradiador JS-6500)	Entrecruzadas (Irradiador LGI-1)
PVC	28.4	39.3	37.4
PVC/Ps TaC 90-10	25.6	38.5	36
PVC/Ps TaC 70-30	30.2	35	40.6
PVC/Ps TaC 50-50	32	41.4	43.4

Tabla 23. Valores de T_g definidos por tan δ para compósitos de PVC con diferentes cargas al 50% en peso.

Compósitos sin entrecruzar	
Muestra	T _g (°C)
PVC	28.4
PVC/NPsBi ₂ O ₃	30.3
PVC/NWsBi ₂ O ₃	29.6
PVC/NPsTa ₂ O ₃	31.8
PVC/PsTaC	32.2
PVC-E/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	30.9
Compósitos entrecruzados (Irradiador JS-6500)	
Muestra	T _g (°C)
PVC-E	39.3
PVC-E/NPsBi ₂ O ₃	45.7
PVC-E/NWsBi ₂ O ₃	35.1
PVC-E/NPsTa ₂ O ₅	48.2
PVC-E/PsTaC	41.5
PVC-E/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	37.8

En porcentajes del 50% de estructura utilizada

La T_g para cada uno de los compósitos elaborados de PVC con Ps de TaC muestra un comportamiento similar, el cual puede ser observado en la tabla 22, observando que existe una ligera tendencia a incrementar el valor para los compósitos que fueron entrecruzados, independientemente del irradiador utilizado. Observando con detalle los valores de T_g en la tabla 23, para compósitos entrecruzados y no entrecruzados, con diferentes cargas en concentraciones del 50 % en peso, se puede apreciar que existe una ligera tendencia a incrementar el valor para los compósitos que fueron entrecruzados y a su vez con la presencia de cargas principalmente con el uso de NPs, debido a que el material adquiere rigidez con la incorporación de las mismas en la estructura. Sin embargo, no se observan cambios drásticos entre los valores de la T_g, debido al contenido de plastificante presente en los compósitos.

6.6 Evaluación de la propiedad de blindaje de los compósitos elaborados

6.6.1 Evaluación de parámetros de control de calidad

En esta sección se presenta el análisis de mediciones realizadas al evaluar algunos parámetros de control de calidad en el equipo de rayos X versión telemando utilizado.

En la tabla 24, se muestran medidas de voltaje y del producto corriente-tiempo, tiempos de exposición y diferencias porcentuales entre el valor medido y el valor nominal para el voltaje y el producto corriente-tiempo utilizados en un rango de energías de 50 a 129 kV utilizando un valor de mAs nominal de 20.

Tabla 24. Mediciones de parámetros de control de calidad.

Voltaje nominal (kV)	Voltaje del tubo (kV)	Tiempo (ms)	Corriente-tiempo (mAs)	kVp diff %	mAs diff %
50	49.79	64.20	19.62	-0.41	-1.92
50	49.75	64.72	19.44	-0.50	-2.82
50	49.90	64.76	19.47	-0.20	-2.66
70	69.88	64.27	19.62	-0.18	-1.91
70	69.86	64.27	19.61	-0.20	-1.93
70	69.88	64.28	19.57	-0.17	-2.15
90	89.87	64.76	19.49	-0.14	-2.57
90	89.67	64.23	19.61	-0.37	-1.94
90	89.87	64.23	19.57	-0.14	-2.16
109	108.51	70.29	19.57	-0.45	-2.14
109	108.48	70.29	19.61	-0.48	-1.93
109	108.49	70.30	19.59	-0.47	-2.03
129	128.87	83.31	19.58	-0.87	-2.10
129	128.79	82.79	19.64	-0.93	-1.78
129	128.92	82.81	19.51	-0.83	-2.47

Al evaluar la exactitud y reproducibilidad de la tensión (voltaje del tubo), se observa que la diferencia porcentual entre el valor nominal y el valor medido es menor o igual al 0.5%, lo cual corresponde a un valor que se encuentra dentro de la tolerancia permitida, de $\pm 5\%$, por lo tanto el equipo cuenta con una buena exactitud y reproducibilidad de la tensión. De igual forma, se observa una correcta linealidad de la corriente-tiempo del tubo de rayos X, con una diferencia porcentual entre el valor nominal y el valor medido de 2.66% o menos, lo cual es aceptable, considerando que la tolerancia permitida es de $\pm 10\%$.

Para el caso del tiempo de exposición no se puede obtener una diferencia porcentual entre el valor medido y el valor nominal, debido a que en el equipo no es posible manipular este dato. Sin embargo, en la tabla se puede apreciar que entre cada disparo a

una energía determinada, el tiempo de exposición varía muy poco, sin exceder el 1% entre uno y otro.

En la Figura 57, se muestra una radiografía tomada (de una serie de clips y un objeto circular) en el equipo de rayos X convencional, utilizando una energía de 42 kV, con 1.6 mAs. Los clips fueron posicionados sobre el chasis delimitando el área del campo de luz (véase recuadro rojo en la figura 57), de tal manera que al momento de imprimir la placa radiográfica, el campo de radiación se encontrara en la misma posición (basándose en los clips), o con una diferencia porcentual entre el borde del haz útil y el borde del haz luminoso de $\pm 2\%$, sin exceder la suma de las 4 distancias el 3% de la distancia foco-imagen (DFI).

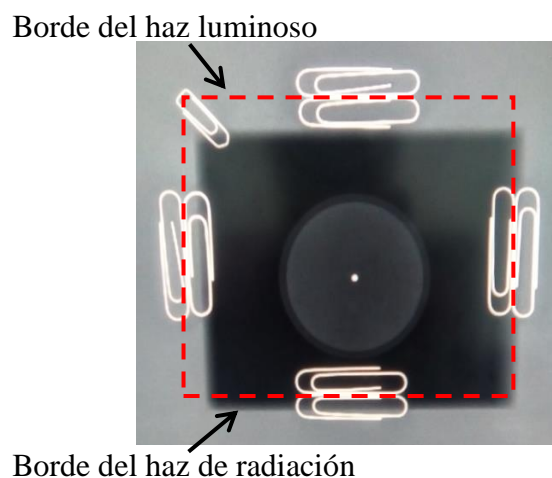


Figura 57. Coincidencia de centros y bordes de campo de luz-campo de radiación.

Al analizar la figura, se puede observar que la imagen del campo de luz se encuentra descuadrada. Sin embargo, se obtuvo como resultado de la suma de las cuatro distancias 2.35 cm, lo cual, cumple con la tolerancia del 3% de la DFI. De igual forma se observa una correcta coincidencia del centro del haz útil con el centro del haz de radiación.

De acuerdo a los resultados observados, se deduce que el equipo de rayos X utilizado para realizar la evaluación de atenuación de rayos X, se encuentra calibrado para las mediciones conforme al experimento diseñado. Sin embargo, para fines de diagnóstico médico se debe realizar una corrección en el equipo en cuanto a la coincidencia de campo de luz- campo de radiación.

6.6.2 Evaluación de la propiedad de atenuación de rayos X

La matriz utilizada para la elaboración de los compósitos fue PVC entrecruzado y no entrecruzado. El entrecruzamiento mejora las propiedades mecánicas del material compuesto; sin embargo, no se espera que se presenten cambios en cuanto al poder de

atenuación del mismo, debido a que las estructuras son los elementos considerados como los centros de atenuación [34].

En la Figura 58, se muestra una imagen radiográfica tomada a una tensión de 50 kV, para un conjunto de compósitos de PVC/NWs Bi_2O_3 en diferentes composiciones y espesores. Se aprecia, a través de los tonos de gris que la atenuación de rayos X de 50 kV es buena para las composiciones 70-30 y 50-50 por ciento en peso, teniendo cierta similitud a la correspondiente del plomo. Observando una mejor atenuación para los materiales que tienen un espesor de 3 mm (círculos claros).

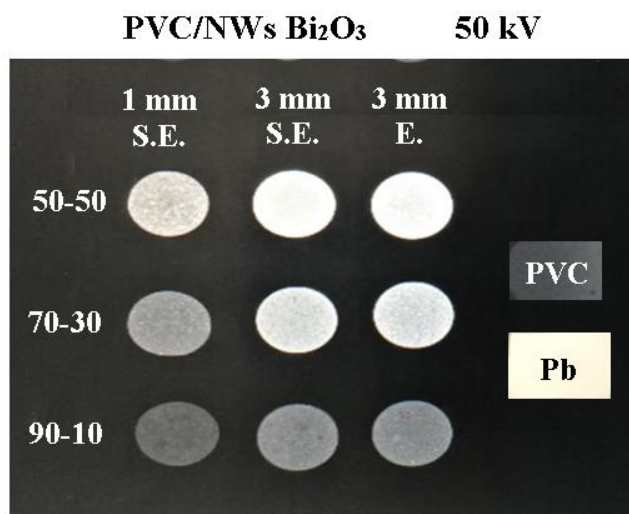


Figura 58. Imagen radiográfica de compósitos de PVC/NWs de Bi_2O_3 .

Se aprecia que no existe gran diferencia en cuanto a los tonos de gris para los compósitos entrecruzados (E.) y no entrecruzados (S.E.). Sin embargo, a través de simple observación, no es posible cuantificar el poder de atenuación de los compósitos debido a que las imágenes radiográficas presentan mucho contraste. Por otro lado, no hay forma de evitar la detección de electrones secundarios producidos por las muestras al interaccionar el haz de rayos X con ellas. No obstante, se puede formar una idea general de cómo es la tendencia del blindaje de los compósitos al incrementar el contenido de partículas y al comparar el compósito de PVC entrecruzado o no entrecruzado. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado se puede mencionar que, como se esperaba, el entrecruzamiento de los compósitos no afecta el poder de atenuación de los materiales elaborados.

Por lo tanto, la evaluación de propiedad de atenuación de rayos X fue realizada considerando solamente los sistemas de compósitos de acuerdo a la partícula utilizada, independientemente de si el PVC fue entrecruzado o no.

Los sistemas de compósitos estudiados fueron:

1. PVC/NPs Bi_2O_3
2. PVC/NWs Bi_2O_3
3. PVC/NPs Ta_2O_5
4. PVC/TaC
5. PVC/NPs $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$

La propiedad de atenuación de rayos X fue evaluada a diferentes energías en el rango de 50 a 129 kV (intervalo utilizado comúnmente en diagnóstico médico). En la Figura 59, se muestran algunas de las gráficas obtenidas al realizar la evaluación de atenuación para los compósitos de PVC con diferentes cargas, considerando lecturas de kerma en aire para diferentes espesores de un mismo compósito. La línea roja muestra el ajuste exponencial realizado a los puntos graficados, de la cual se obtiene una ecuación tipo Beer Lambert, de donde, se extrajo el valor del coeficiente de atenuación lineal. Con este valor se obtuvo el valor del coeficiente de atenuación másico y las capas hemirreductora y decirreductora en cada una de las energías aplicadas, para cada uno de los compósitos.

En la figura 59, se muestran solo algunas de las gráficas realizadas, con la finalidad de observar el comportamiento de los patrones exponenciales de atenuación a diferentes energías para materiales compuestos de PVC con diferentes cargas en concentraciones del 50% en peso y a su vez detallar el procedimiento seguido para la obtención de los valores de coeficiente de atenuación lineal y másico, así como los valores de las capas hemirreductora y decirreductora.

El coeficiente de atenuación lineal depende de la densidad del material, debido a que la atenuación producida por un material de espesor x , depende del número de electrones presentes en su volumen. Por otro lado, el coeficiente de atenuación másico es independiente de la densidad, ya que es equivalente al coeficiente de atenuación lineal dividido por la densidad. En este trabajo de tesis, se obtuvieron materiales con menor densidad que la del plomo, material utilizado tradicionalmente en el área de protección radiológica. Por esta razón los compósitos obtenidos son más ligeros, manteniendo la propiedad de atenuación de rayos X, independientemente de la menor densidad que presenten. A continuación, se presenta el comportamiento del coeficiente de atenuación másico, para algunos de los compósitos elaborados.

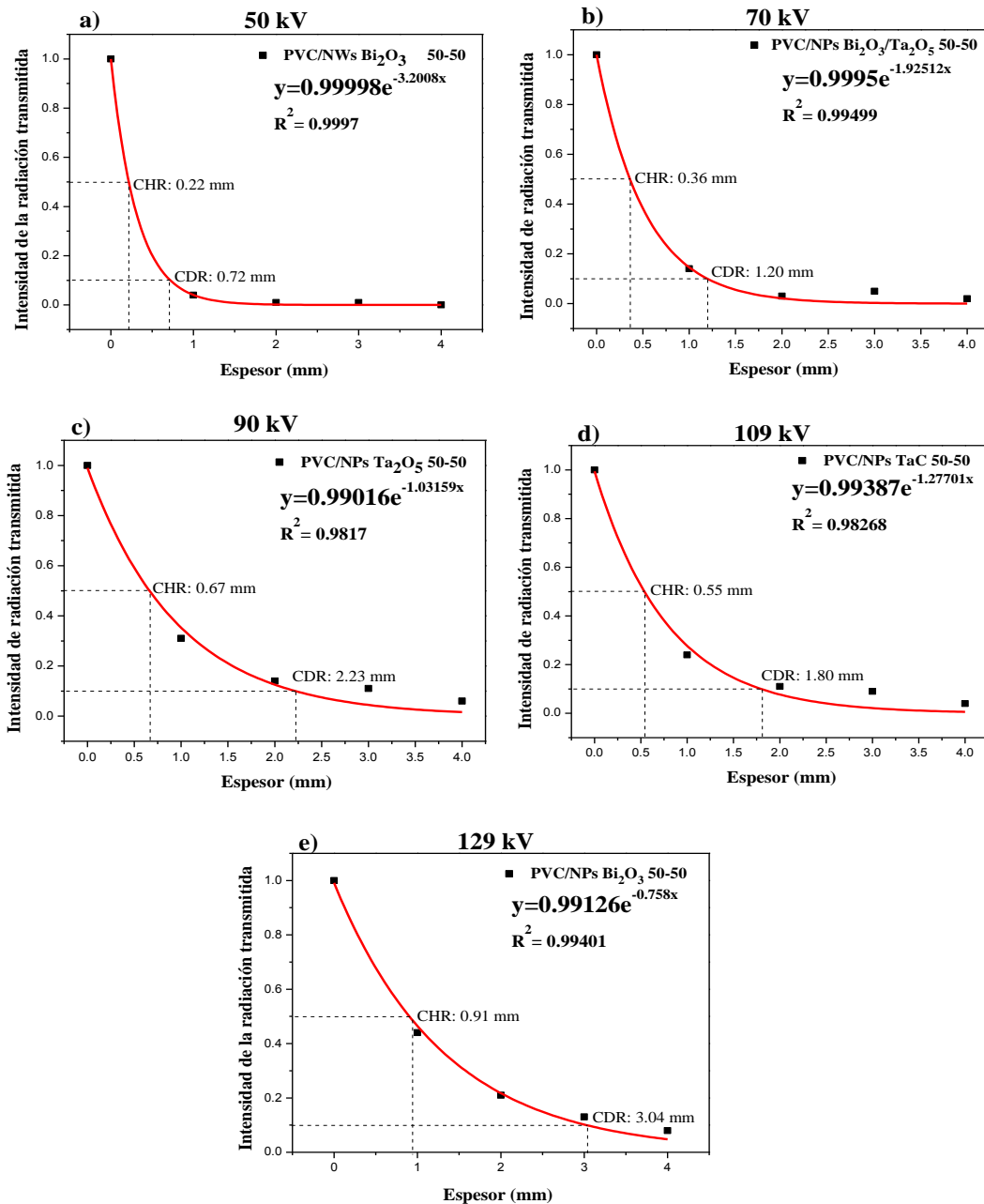


Figura 59. Patrones exponenciales de atenuación de rayos X para diferentes compósitos en energías de a) 50, b) 70, c) 90, d) 109 y 129 kV.

En la figura 60, se presenta el coeficiente de atenuación másico del plomo [24] y de compósitos de PVC/partículas en composiciones a) 90-10, b) 70-30 y c) 50-50 % en peso. Los compósitos con 10% de carga (independientemente de la estructura utilizada), presentan un coeficiente de atenuación másico inferior al del plomo, sin embargo, se puede apreciar que conforme el contenido de estructuras en los compósitos aumenta, el coeficiente de atenuación de los compósitos es similar o superior al del plomo para ciertas energías (figuras 60 b) y c)), observando un mejor coeficiente de atenuación másico para los compósitos con 50% en peso de estructuras. Los compósitos con carga al 50% de NWs de Bi₂O₃ y los compósitos con la mezcla d 25% de NPs de Bi₂O₃ y 25% de NPs de Ta₂O₅, son los que presentan un coeficiente de atenuación mayor que el del

plomo, en casi todo el rango de energías estudiado. Lo anterior es una mejora con respecto a los materiales tradicionales a base de plomo, que presentan una absorción muy débil en energías de 40-88 kV [16].

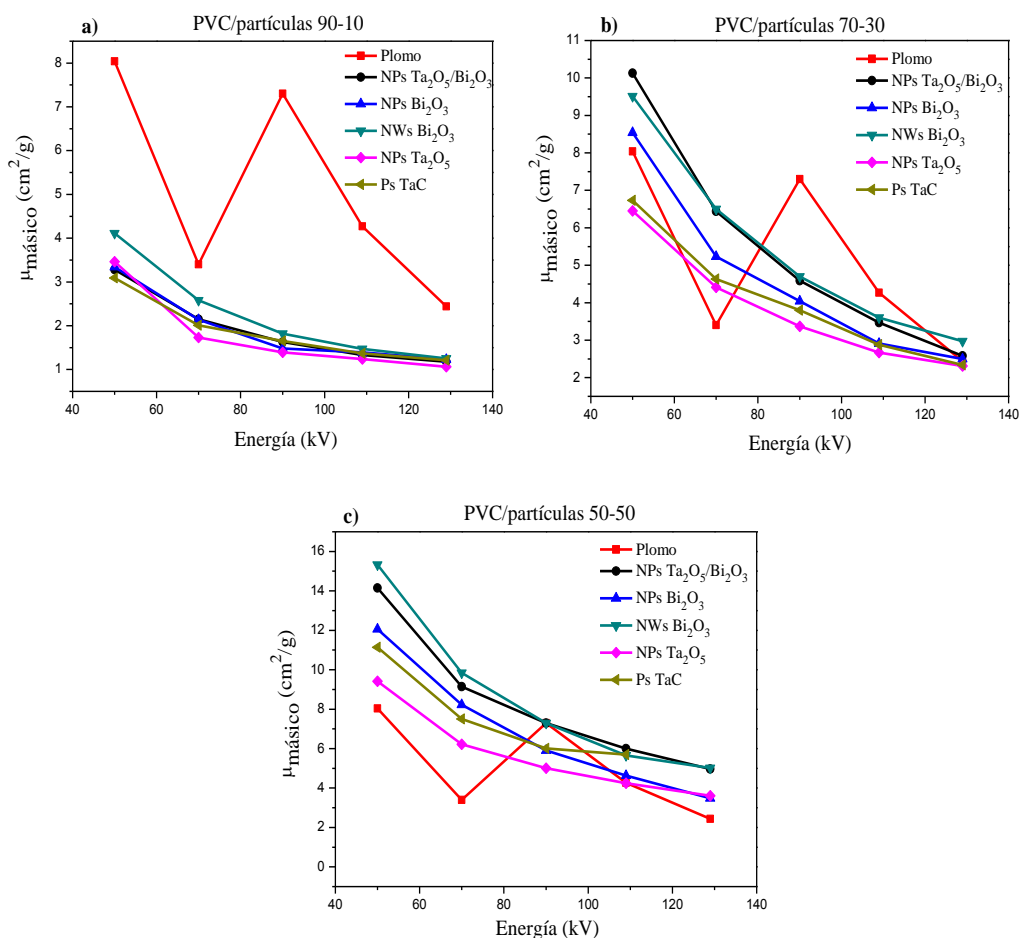


Figura 60. Coeficientes de atenuación másico para compósitos de PVC/estructuras en composiciones a) 90-10, b) 70-30 y c) 50-50.

Los compósitos conteniendo NPs de Ta_2O_5 o NPs de Bi_2O_3 , presentan un coeficiente de atenuación menor al que presentan los compósitos con la mezcla de ambos; lo cual podría deberse al pequeño tamaño de las mismas, lo cual individualmente favorece la aglomeración, dando lugar a la formación de huecos, siendo más notorio al hacer uso de NPs de Ta_2O_5 . De forma similar, se observa un mejor efecto al hacer uso de Bi_2O_3 en forma de nanoalambres, lo cual podría ser debido a la morfología de los mismos que permite que tengan una mejor distribución en la matriz de PVC. Por otro lado, los compósitos cargados con partículas de TaC podrían estar presentando un menor coeficiente de atenuación debido a su tamaño micrométrico.

De manera compacta, en la figura 61 se puede observar el comportamiento del coeficiente de atenuación másico de los compósitos con carga de NWs de Bi_2O_3 y NPs de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$, compósitos que presentan un mejor coeficiente de atenuación en comparación con el plomo. Para ambos sistemas de compósitos se observa una tendencia similar para el coeficiente de atenuación, donde su valor es mayor conforme

el contenido de carga aumenta, a excepción de 90 kV donde el coeficiente es similar al del plomo únicamente para las composiciones en 50% en peso.

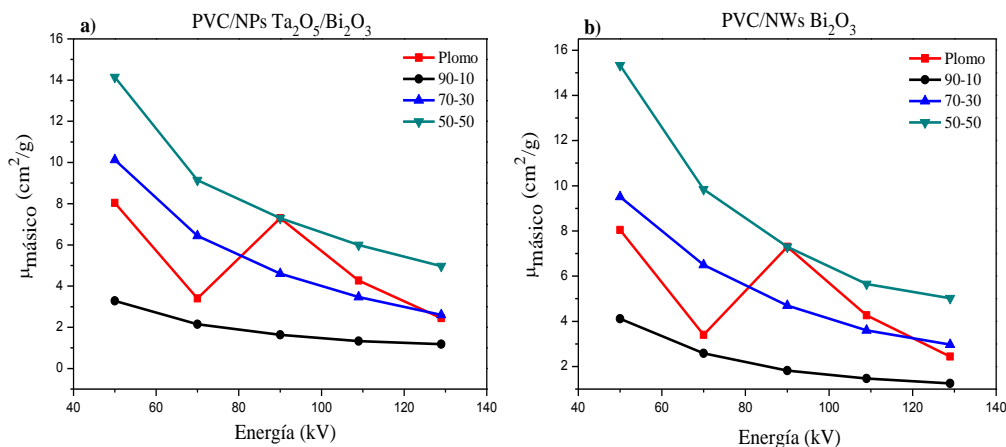


Figura 61. Coeficientes de atenuación másico para compósitos de a) PVC/NPs Ta₂O₅/Bi₂O₃ y b) PVC/NWs de Bi₂O₃.

Posterior a la obtención de los coeficientes de atenuación lineal y másico se obtuvieron los valores de capa hemirreductora y decirreductora para cada uno de los compósitos elaborados (tabla 25). Uno de los sistemas que mejores resultados presento fue el PVC/NWs Bi₂O₃, para cada una de las energías aplicadas. Los valores obtenidos de CHR y CDR fueron en general muy buenos para cada uno de los compósitos analizados. Para los compósitos de PVC/NWs Bi₂O₃ 50-50% en peso se obtuvieron valores de 0.22 a 0.66 mm y de 0.72 a 2.20 mm para CHR y CDR respectivamente. A su vez, para los compósitos de PVC/NWs Bi₂O₃ 70-30% en peso se obtuvieron capas hemirreductoras de 0.44 a 1.4 mm. Por lo tanto ambos compósitos son buenos atenuadores de radiación ionizante, ya que reducen la intensidad del haz de rayos X en las energías aplicadas a la décima parte con espesores de 2.20 mm, lo cual es factible para la aplicación como blindaje de rayos X, considerando que serían materiales más ligeros y flexibles.

Se observa, de manera general, que conforme aumenta la energía aumenta el valor de la CHR y la CDR, así como disminuyen con mayor contenido de NWs. El efecto es similar para cada una de las estructuras utilizadas como carga en los compósitos de PVC (véase anexo 2). Lo anterior se debe a que las estructuras actúan como centros de atenuación de los fotones de rayos X, ya que es en esta parte del material en donde se concentran los números atómicos más altos, y por ende, son las responsables de las propiedades de blindaje del material compuesto. Además, el número de estructuras por unidad de masa, o por unidad de área en el material compuesto, es mucho más grande que si se utilizaran partículas de tamaños mayores, lo que origina que la probabilidad de que los rayos X de baja energía sean absorbidos por las NPs sea aún mayor. A bajas energías la interacción de la radiación con el material sucede principalmente por medio del efecto fotoeléctrico, volviéndose dominante el efecto Compton conforme aumenta la energía.

Por tales motivos la CHR y la CDR, tienden a aumentar con el aumento en la energía de la radiación, ya que con dicho incremento la probabilidad de ocurrencia del efecto fotoeléctrico disminuye.

Tabla 25. Valores de capa hemirreductora (CHR) y capa decirreductora (CDR) de compósitos de PVC/NWs Bi₂O₃.

50 kV		
Material	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	1.21	4.04
70-30 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.44	1.46
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.22	0.72
70 kV		
90-10 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	1.94	6.43
70-30 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.64	2.13
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.34	1.12
90 kV		
90-10 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	2.75	-----
70-30 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.89	2.95
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.46	1.51
109 kV		
90-10 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	3.39	-----
70-30 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	1.16	3.85
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.56	1.95
129 kV		
90-10 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	4	-----
70-30 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	1.40	-----
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.66	2.20

En la tabla 26, se muestra de manera condensada los valores de CHR y CDR para cada uno de los compósitos elaborados, solo en composición 50-50 por ciento en peso, ya que son los materiales que presentan mejores resultados en las energías estudiadas.

Tabla 26. Valores de capa hemirreductora (CHR) y capa decirreductora (CDR) para diferentes compósitos en composiciones 50-50 % en peso.

50 kV		
Material	CHR (mm)	CDR (mm)
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.22	0.72
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	0.23	0.77
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	0.26	0.88
50-50 PVC/Ps TaC	0.28	0.92
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	0.36	1.19
70 kV		
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.34	1.12
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	0.36	1.20
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	0.39	1.29
50-50 PVC/Ps TaC	0.41	1.37
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	0.54	1.80
90 kV		
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.46	1.51
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	0.45	1.50
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	0.54	1.79
50-50 PVC/Ps TaC	0.51	1.71
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	0.67	2.23
109 kV		
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.59	1.95
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	0.55	1.83
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	0.69	2.28
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	0.80	2.64
50-50 PVC/Ps TaC	0.54	1.80
129 kV		
50-50 PVC/NWs Bi ₂ O ₃	0.66	2.20
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃ /Ta ₂ O ₅	0.66	2.20
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	0.91	3.04
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	0.93	3.10
50-50 PVC/Ps TaC	0.75	2.49

En general, todos los compuestos PVC/estructuras en 50-50% en peso presentan valores de CHR y CDR similares, fluctuando entre 0.22 a 0.93 mm y 0.72 a 3.10 mm

respectivamente. Sin embargo, los compuestos de PVC/NWs Bi_2O_3 y PVC/NPs $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ son ligeramente más eficientes como atenuadores, en comparación con los demás compósitos.

Al comparar el uso de NPs de Bi_2O_3 , contra el uso de NWs del mismo material, se aprecian resultados similares para los valores de CHR y ligeramente menores en CDR para NPs, siendo el efecto similar al observar el coeficiente de atenuación másico, sugiriendo que los NWs de Bi_2O_3 tienen mejor propiedad de atenuación. De esta manera la morfología a utilizar es muy importante en el diseño de nuevos materiales para blindaje; tal y como concluyeron Toshihiko Fujimori, et al, donde nanotubos de carbono presentaron mejor propiedad de blindaje que fulerenos y óxido de grafeno [68].

Shruti Nambiar, et al, reportaron el uso de materiales compuestos de PDMS/BO, encontrando buenos resultados a 60 kV con carga de 44.44% en peso y un espesor de 3.73 mm [1], aunque para los compósitos elaborados en este trabajo se requieren espesores menores de 3.1 mm para un intervalo de energías de 50 a 129 kV, indicando que poseen una mejor propiedad atenuante que los materiales reportados por los autores.

Por otro lado, en el trabajo de N.Z. Noor Azman fueron analizados compósitos de 8 mm de espesor con diferentes porcentajes en peso de NPs de óxido de plomo, cloruro de plomo, óxido de bismuto y óxido de tungsteno en una matriz de resina epóxica para determinar sus propiedades atenuantes en un amplio rango de energías [62]. Los tamaños de NPs utilizados variaron desde la escala nanométrica hasta la micrométrica. Al hacer uso de WO_3 en tamaño nanométrico y micrométrico, observaron que el material en escala nanométrica presenta mejores resultados en energías de 25 a 35 kV en comparación con el tamaño micrométrico, sin embargo a partir de 40 hasta 140 kV, el efecto del tamaño de partícula deja de presentarse teniendo mejores resultados los materiales con cargas micrométricas. Los compósitos elaborados en el presente trabajo presentan la misma tendencia a lo largo del rango de energías estudiadas, como es el caso del Bi_2O_3 que fue estudiado en forma de nanopartículas y nanoalambres, observando mejores resultados en todo el rango de energías estudiado, al hacer uso de nanoalambres.

Para hacer la comparación de las capas hemirreductora y decirreductora de cada uno de los compósitos elaborados, con respecto a las capas correspondientes al plomo, es necesario que las pruebas realizadas para cada uno de los compósitos se lleve a cabo a las mismas condiciones. Sin embargo, por cuestiones operativas no fue posible realizar dichas pruebas. A su vez, en la literatura se reportan valores de CHR y CDR para el plomo en algunas de las energías aplicadas. No obstante, estos valores fueron obtenidos haciendo uso de haces de rayos X fuertemente filtrados, como lo pueden ser los correspondientes a la radiación de fuga de la carcasa. Por lo tanto, no es posible realizar una comparación en cuanto a los valores de capa hemirreductora y decirreductora obtenidas en este trabajo. De igual forma, no es posible obtener equivalencias en plomo para cada uno de los compósitos elaborados.

Sin embargo, de manera general al observar el coeficiente de atenuación másico y los valores de las capas hemirreductora y decirreductora, se podría decir que los materiales elaborados presentan buena propiedad de atenuación de rayos X en el rango de energías estudiado, considerando a su vez, que las pruebas fueron realizadas utilizando un haz directo de radiación, mientras que el objetivo de utilizar los compósitos es para atenuación de radiación secundaria la cual tiene una intensidad mucho menor que la del haz primario. Por lo tanto, con base en los resultados mostrados en cuanto a propiedad de atenuación de rayos X y la evaluación de propiedades mecánicas, se concluye que con estos materiales podrían fabricarse aditamentos protectores de radiación para ser utilizados tanto por los trabajadores como los pacientes. No obstante, antes de ello es conveniente realizar pruebas de durabilidad y toxicidad.

En el análisis mostrado hasta ahora, solo se presentaron los resultados de algunos de los compósitos elaborados, debido a que los compósitos restantes presentaron una tendencia similar a los resultados mostrados. Dichos resultados pueden ser apreciados en el anexo 2.

Conclusiones

Se prepararon compósitos con matriz de PVC entrecruzado y no entrecruzado con cargas de NPs Bi_2O_3 , NWs Bi_2O_3 , NPs Ta_2O_5 , NPs $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ y Ps TaC en concentraciones de 10, 30 y 50% en peso, investigando su posible uso como blindajes de radiación en energías de radiodiagnóstico.

Se logró la síntesis de nanopartículas de Ta_2O_5 mediante un método de dos etapas que corresponde a una combinación de molienda mecánica, seguida de un tratamiento térmico. Mediante difracción de rayos X, se determinó la formación de Ta_2O_5 con simetría ortorrómbica y con tamaño de cristalita de 9.2 nm, por observaciones en TEM la muestra presenta una morfología tipo irregular y/o esférica, con tamaño menor a 20 nm.

Se obtuvieron nanoalambres de Bi_2O_3 mediante un método de precipitación en solución a temperatura ambiente. Siendo identificada con apoyo de difracción de rayos X, la formación de Bi_2O_3 con simetría monoclinica, por observaciones en SEM se aprecian únicamente alambres sin la presencia de alguna otra morfología, por lo tanto el método utilizado presenta buen rendimiento.

El análisis mecánico dinámico (DMA) mostró altos valores de módulos de almacenamiento y pérdida, para los materiales entrecruzados y cargados con 50% en peso. Las diferencias dependieron del tipo de estructura, su tamaño y morfología, ya que los compósitos cargados con nanopartículas presentaron las mejores propiedades viscoelásticas.

La densidad presentada por los compósitos elaborados fue menor a la del plomo independientemente de la carga utilizada y la cantidad de la misma, por lo tanto, los materiales elaborados son mucho más ligeros que el material tradicionalmente utilizado en radiología, con fines de protección radiológica.

Los compósitos elaborados en composiciones 70-30 y 50-50 por ciento en peso presentaron un coeficiente de atenuación másico similar e incluso mayor al del plomo, en algunos intervalos de energía. Los compósitos cargados con 50% en peso de NWs de Bi_2O_3 y los cargados con 25% en peso de NPs de Ta_2O_5 y 25% en peso de NPs de Bi_2O_3 , presentaron mayores coeficientes de atenuación másico, con respecto al plomo, en energías de 50 a 129 kV. Siendo estos compósitos los que presentan una mejor distribución de partículas con menor cantidad de huecos en la matriz de PVC, de acuerdo a observaciones por SEM.

Se obtuvieron los valores de CHR y CDR, observando para todos los compósitos, niveles altos de atenuación a los rayos X con energías de 50 a 129 kV; particularmente para las composiciones 70-30 y 50-50 % en peso. Por ejemplo, los compósitos con cargas de NWs de Bi_2O_3 mostraron la mejor propiedad atenuante, ya que con solo 0.22 mm de espesor atenúan radiación de 50 kV de energía al 50% (CHR) y con solo 0.66 mm la de 129 kV. Por otro lado, se requieren 0.72 y 2.20 mm para atenuar el 90% de la

radiación con las mismas energías. También se observó diferencias en atenuación al utilizar el Bi_2O_3 como nanopartícula o nanoalambre de Bi_2O_3 , indicando diferencias debido a morfología.

Las mediciones de blindaje contra la radiación fueron realizadas utilizando el haz primario de radiación, directamente del equipo radiográfico. Sin embargo, la principal motivación para el desarrollo de los compósitos es la seguridad radiológica en el área de radiodiagnóstico. Por lo tanto, los materiales deben atenuar los haces de radiación secundaria, cuyas energías e intensidades son siempre menores que las que presenta el haz primario. En consecuencia, los compósitos elaborados funcionan de forma satisfactoria para su aplicación en el área de seguridad radiológica en el área de radiodiagnóstico.

Por lo tanto se puede mencionar que los compósitos de PVC con las cargas estudiadas son una alternativa eficaz para sustituir al plomo, debido a que presentan buenas propiedades de atenuación de rayos X en el rango de energías estudiado, además de ser materiales ligeros y flexibles con buenas propiedades mecánicas que permitirían la manufactura de accesorios para protección en esta área.

Trabajo a futuro

Como trabajo a futuro se plantea complementar el estudio mediante pruebas toxicidad y tiempo de vida de los compósitos propuestos como posibles atenuadores de radiación, con la finalidad de saber si son aptos como sustitutos del plomo en el área de radiodiagnóstico.

A su vez, también debe considerarse el estudio de compósitos elaborados a base de otras nanoestructuras económicas, candidatas a ser utilizadas como alternativas al Plomo y considerando otras matrices poliméricas, tomando en cuenta mejorar la dispersión de las cargas utilizadas dentro de la matriz.

Como complementación del trabajo es conveniente realizar pruebas de atenuación con placas de plomo, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos contra este material, para poder obtener equivalencias en plomo. Además de realizar la evaluación de atenuación de rayos X, utilizando radiación secundaria.

Referencias

- [1] S. Nambiar, E.K. Osei, J.T.W. Yeow, Polymer nanocomposite-based shielding against diagnostic X-rays. *Journal of Applied Polymer Science* **127** (6), (2013) 4939–4946.
- [2] N.Z. Noor Azman, S.A. Siddiqui, H.J. Haroosh, H.M.M. Albetran, B. Johannessen, Y. Dong, I.M. Low, Characteristics of X-ray attenuation in electrospun bismuth oxide/poly(lactic acid) nanofibre mats. *Journal of Synchrotron Radiation* **20**, (2013) 741–748.
- [3] F.D. del Castillo Rodriguez, *Introducción a los nanomateriales*, Facultad de estudios superiores Cautitlan (UNAM), Cautitlan Izcalli, (2012).
- [4] J. Koo, *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, And Applications*. McGraw-Hill Nanoscience and Technology, EUA, (2006).
- [5] H. Korbekandi, S. Iravani, *Silver Nanoparticles*, en: A.A. Hashim (Ed.), *The Delivery of Nanoparticles*, InTech, (2012), 3-36.
- [6] J.P. McCaffrey, B. Downton, H. Shen, *The attenuation effects of lead and non-lead materials used in radiation shielding garments*. peakmedical.com.au, (2006).
- [7] M.R. Aghamiri, S.M.J. Mortazavi, M. Tayebi, M.A. Mosleh-Shirazi, H. Baharvand, A. Tavakkoli-Golpayegani, B. Zeinali-Rafsanjani, A Novel Design for Production of Efficient Flexible Lead-Free Shields against X-ray Photons in Diagnostic Energy Range. *J Biomed Phys Eng* **1** (1), (2011) 17–21.
- [8] J.L. del Cura, S. Pedraza, A. Gayete, *Radiología Escencial*. Editorial Medica Panamericana, Madrid, España, (2010).
- [9] C. E. Dominguez-Anaya, *Fundamentos de Protección Radiológica*. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México, (2014).
- [10] J. Kiefer, *Biological Radiation Effects*. Springer, (1990).
- [11] M. Alcaraz Baños, *Bases físicas y biológicas del radiodiagnóstico médico: Texto y cuaderno de prácticas*. Segunda Edición, Servicio de publicaciones, Universidad de Murcia, (2001).
- [12] J.K. Shultis, R.E. Faw, *Radiation Shielding Technology*. *Health physics* **88** (4), (2005) 297-322.
- [13] H. Mora, *Manual de Radioscopia*. Editorial Club Universitario, España, (2008).

- [14] NOM-229-SSA1-2002, Salud Ambiental. *Requisitos técnicos para las instalaciones, responsabilidades sanitarias, especificaciones técnicas para los equipos y protección radiológica en establecimientos de diagnóstico médico con rayos X*. Diario Oficial, 15 de septiembre de 2006.
- [15] I. M. Low, N. Z. N. Azman, In *Polymer Composites and Nanocomposites for X-Rays Shielding*; Springer, Singapore, (2020).
- [16] L. Liu, L. Zhang, S. Hu, S. Wen, Z. Wei, *Lead-Free X-Ray shielding rubber composite*. Patente US20120012793 A1, (2012).
- [17] A. Thiess, C. Reizel, *Radiation protection material, method for production of a radiation protection material and use of the same*. Patente US20060151749 A1, (2006).
- [18] E. Heinrich, *Lead substitute material for radiation protection purposes*. Patente US20050178986 A1, (2005).
- [19] S. Nambiar, J.T.W. Yeow, Polymer-composite materials for radiation protection. *ACS applied materials & interfaces* **4** (11), (2012) 5717–5726.
- [20] Servicio Vasco de Salud-Osakidetza , *Tecnico Especialista en Radiodiagnostico Del Servicio Vasco de Salud-Osakidetza*. Editorial MAD, España, (2006).
- [21] G. B. Saha, *Physics and Radiobiology of Nuclear Medicine*, Tercera Edicion, New York, NY: Springer New York, (2006).
- [22] E. B. Podgorsak, *Radiation Physics for Medical Physicists*. Springer Berlin Heidelberg, (2010).
- [23] J. W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*. Marcel Dekker Inc., Segunda Edición, (1996).
- [24] J.H. Hubbell, S.M. Seltzer, Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z =1 to 92 and 48 additional substances of Dosimetric Interest. NIST Standard Reference Database 126 (2004).
- [25] J. Izewska, G. Rajan, Radiation Dosimeters en: E.B. Podgorsak (Ed.), radiation oncology physics: a handbook for teachers and students, IAEA 08/2005, STI/PUB/1196, 71–100, (2005).
- [26] A. G. Nuñez Briones, H.R. Vega Carrillo, *Caracterización de un sistema espectralométrico para rayos gamma y de tres tipos de dosímetros termoluminiscentes*. 13° Vereano de la Ciencia de la región centro, (2011).

- [27] Y. F. Qiu, M. L. Yang, H. B. Fan, Y. Z. Zuo, Y. Y. Shao, Y. J. Xu, X. X. Yang, S. H. Yang, Nanowires of a- and b-Bi₂O₃: phase-selective synthesis and application in photocatalysis. *Cryst. Eng. Comm.* **13**, (2011) 1843–1850.
- [28] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Prentice Hall, México, (2002).
- [29] A. Ávalos, A.I. Haza, D. Mateo, P. Morales, Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Rev. Complut. Ciencias Vet* **7** (2), (2013) 1–23.
- [30] A. Nuñez, L. García, J. Rodríguez, M. Aguilar, B. Puente, E. Mendoza, Synthesis, structural characterization, and photocatalytic activity of Bi-based nanoparticles. *Applied Ceramic Technology* **15**, (2108) 101-110.
- [31] E. Mendoza, A.G. Nuñez, R. Leyva, R.D. Peralta, L.A. García, E.D. Barriga, R. Ocampo, J. Rodríguez, A novel two-step route for synthesizing pure Ta₂O₅ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International* **45**, (2019) 6268-6274.
- [32] X. Gou, R. Li, G. Wang, Z. Chen, D. Wexler, Room-temperature solution synthesis of Bi₂O₃ nanowires for gas sensing application. *Nanotechnology* **20** (49), (2009) 495501-495506.
- [33] C. Wu, L. Shen, Q. Huang, Y. C. Zhang, Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂O₃ nanowires. *Materials Letters* **65**, (2011) 1134–1136.
- [34] A. G. Nuñez-Briones, *Compósitos de matriz polimérica con óxidos metálicos para su uso en blindaje de rayos X*. Tesis de maestría, CIQA, (2015).
- [35] L. A. Tercero Espinoza, Case study: Tantalum in the world economy: History, uses and demand. *POLINARES Working Paper* **28**, University of Dundee, Research and Innovation Services, (2012).
- [36] J. S. Quintero García, *Síntesis a Baja Temperatura y Caracterización de Nanopartículas de Óxido de Hafnio Puro y Dopado con Cerio y Manganeso*. Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, (2014).
- [37] T. Kimura, Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization*, Editor Costas Sikalidis, Croatia, InTech, (2011).
- [38] E. Mendoza Mendoza, S.M. Montemayor, J.I. Escalante García, A.F. Fuentes A”Green chemistry approach to the synthesis of rare earth aluminates perovskite-type LaAlO₃ nanoparticles in molten nitrates. *Journal of the American Ceramic society* **95**, (2012) 1276-1283.

- [39] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying And Milling*. CRC Press, EUA, (2004).
- [40] W. E. Wentworth, *Química general*. Editorial Reverte, España, (1977).
- [41] A. G. Leyva. *Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, Argentina, (2007).
- [42] C.S. Tsao, C.M. Chuang, C.Y. Chen, Y.C. Huang, H.C. Cha, F.H. Hsu, C.Y. Chen, Y.C. Tu, W.F. Su, Reaction Kinetics and Formation Mechanism of TiO₂ Nanorods in Solution: An Insight into Oriented Attachment. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, (2014) 26332-26340.
- [43] Y.B. Molla Mahaleh, S.K. Sadrnezhadd, D. Hossein, NiO Nanoparticles Synthesis by Chemical Precipitation and Effect of Applied Surfactant on Distribution of Particle Size. *Journal of nanomaterials*, (2008).
- [44] L.A. Ayuk, O.M. Ugwu, B.S. Aronimo, A Review on Synthetic Methods of Nanostructured Materials. *Chemistry Research Journal* **2** (5), (2017) 97-123.
- [45] S. I. Srikrishna Ramya, Studies on a-Fe₂O₃ Nanoparticles. Manonmaniam Sundaranar University Tirunelveli, Tesis Doctoral, (2014).
- [46] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Vol. 7*. CRC Press, Segunda Edición, EUA, (2006).
- [47] C.M. Phan, H.M. Nguyen, Role of Capping Agent in Wet Synthesis of Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, (2017) 3213-3219.
- [48] A. C. Uribe, J.A.M. Perilla, Optimización de formulaciones de pvc flexible : sistema plastificante dop-esbo. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **9** (3), (2009) 143–150.
- [49] S.P. Han, K.J. Park, K. Lee, Crosslinked PVC Polymerization: Study on process dependencies. *Journal of Applied Polymer Science* **83** (9), (2002) 1947-1954.
- [50] L.E. Leos-Ortiz, *Estudio el efecto de la modificación superficial de cargas nanométricas sobre las propiedades físico-mecánicas y estabilidad térmica de nanocompuestos de PVC entrecruzados*, Tesis de maestría, CIQA, (2011).
- [51] S. G. Patrick, *Practical Guide to Polyvinyl Chloride*. Rapra Technology Limited, Reino Unido, (2005).

- [52] A. C. Uribe, J.A.M. Perilla, Optimización de formulaciones de pvc flexible: sistema plastificante dop-esbo. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **9** (3), (2009) 143–150.
- [53] A.O. Castañeda-Facio, *Entrecruzamiento y vida útil de formulaciones de PVC sometidas a tratamiento con radiaciones ionizantes*, Tesis de doctorado, CIQA, (2006).
- [54] T. J. Connoly, *Fundamentos de Ingeniería Nuclear*. Editorial Limusa, México, (1983).
- [55] M.E. Martínez-Pardo, *Reticulación por irradiación de un compuesto a base de polietileno de baja densidad*, tesis de maestría en Física de Radiaciones y Seguridad Radiológica, Fac. de Ciencias, unam, (1990).
- [56] M. C. García-Castañeda, *Estudio de entrecruzamiento de formulaciones de PVC plastificado mediante radiación ionizante y tratamiento por plasma*, Tesis de doctorado, CIQA, (2011).
- [57] E. Servin Hernandez, *Nanocompuestos de PVC/nanoalambres de plata/magnetita. Preparación y estudio de sus propiedades magnéticas, térmicas y físico-mecánicas*. Tesis de doctorado, CIQA, (2010).
- [58] J. Cho, M.S. Joshi, C.T. Sun, Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Composites Science and Technology* **66** (13), (2006) 1941-1952.
- [59] Y.R. Uhm, J. Kim, K.J. Son, C.S. Kim, Effect of particle size, dispersion, and particle–matrix adhesion on W reinforced polymer composites. *Research on Chemical Intermediates* **40** (5), (2014) 2145-2153.
- [60] S. Nambiar, Application of nanomaterials for X-ray shielding and dosimetry in diagnostic radiology. PhD. Thesis, University of Waterloo, Canada (2015).
- [61] S.A. Thibeault, J.H. Kang, G. Sauti, C. Park, C.C. Fay, G.C. King, Nanomaterials for radiation shielding. *MRS Bulletin*, **40** (10), 836-841 (2015).
- [62] N.Z. Noor Azman, Design of nanostructured polymeric materials for radiation shielding of ionizing radiations. Tesis doctoral, Curtin University, Faculty of Science, Department of Imaging and Applied Physics, Australia, (2013).
- [63] N.Z. Noor Azman, S.A. Siddiqui, R. Hart, I. M. Low, Effect of particle size, filler loadings and x-ray tube voltage on the transmitted x-ray transmission in tungsten oxide—epoxy composites. *Applied Radiation and Isotopes* **71**, (2013) 62-67.

- [64] N.Z. Noor Azman, S.A. Siddiqui, It M. Low, Synthesis and characterization of epoxy composites filled with Pb, Bi or W compound for shielding of diagnostic x-rays. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **110**, (2013) 137-144.
- [65] A. Güngör, İ. K. Akbay, D. Yaşar, T. Özdemir, Flexible X/Gamma ray shielding composite material of EPDM rubber with bismuth trioxide: Mechanical, thermal investigations and attenuation tests. *Progress in Nuclear Energy* **106**, (2018) 262-269.
- [66] S. A. Hashemi, S. M. Mousavi, R. Faghihi, M. Arjmand, S. Sina, A. M. Amani, Lead oxide-decorated graphene oxide/epoxy composite towards X-Ray radiation shielding. *Radiation Physics and Chemistry* **146**, (2018) 77-85.
- [67] M. E. Mahmoud, A. M. El-Khatib, M. S. Badawi, A. R. Rashad, R. M. El-Sharkawy, A. A. Thabet, Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites. *Radiation Physics and Chemistry* **145**, (2018) 160-173.
- [68] T. Fujimori; S. Tsuruoka; B. Fugetse; S. Maruyama; A. Tanioka; M. Terrones; M.S. Dressehaus; M. Endo; k. Kaneko, Enhanced X-rays Shielding Effects of Carbon Nanotubes. *Research on Materials Express* **1** (4), (2011) 273-278.
- [69] B.Ballsieper, *Radiation protection material based on silicone*. Patente US7432519B2, (2008).
- [70] U. Herrmann, D. W. Kearney, Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. *Journal of Solar Energy Engineering* **124**, (2002) 145–152.
- [71] D. Espejo, Recommendations of the International Commission on Radiological Units and Measurements, National of standards Handbook 87, USA, (1963).
- [72] C.N.R. Rao, B. Prakash, M. Natarajan. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates and carbonates. The national standard reference of commerce. Washington, (1975), 48.
- [73] G.J. Janz, Molten salts, handbook Academic Press Inc, New York, NY, (1967).
- [74] S. Kalpakjian, S.R. Schmid, *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Prentice Hall, México, (2002).
- [75] M. I. Beltran Rico, Los procesos de gelificación y descomposición de los plastisoles de PVC por FTIR y TG. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, (1995).
- [76] J. Wiley Handbook of plastics testing and failure analysis, third edition, Sons Inc, United States of America, (2007).

- [77] P. M. Romero Tendero, A. Jimenez, A. Greco, A. Maffezzoli. Viscoelastic and thermal characterization of crosslinked PVC. *European Polymer Journal* **42** (4), (2006) 961-969.
- [78] C. García-Castañeda, R. Benavides, M.E. Martínez-Pardo, R.M. Uribe, H. CarrascoÁbrego, G. Martínez, Crosslinking of rigid PVC by ionizing radiation to improve its thermal properties. *Radiation Physics and Chemistry* **79** (3), (2010) 335-338.
- [79] M.A. Reyes Acosta, “Comportamiento de la matriz polimérica PVC/ABS con el sistema nanoparticulado ZrO_2/SiO_2 ”. Tesis de maestría, IPN Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, Unidad Altamira, (2011).
- [80] C. Gómez García, Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (PBT) reforzado con fibra de vidrio. Tesis de doctorado, Universidad politécnica de Cartagena, Cartagena, (2012).
- [81] L. Gómez, Engineering with rigid PVC, Processability and applications. Marcel Dekker, EUA, (1984).

Anexo 1

Figura 1. Termogramas TGA de compósitos de PVC con a) NPs Bi_2O_3 , b) NPs Ta_2O_5 y NPs $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

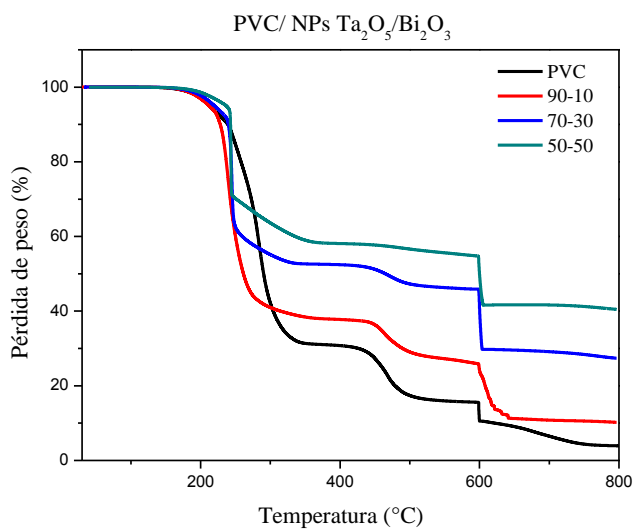
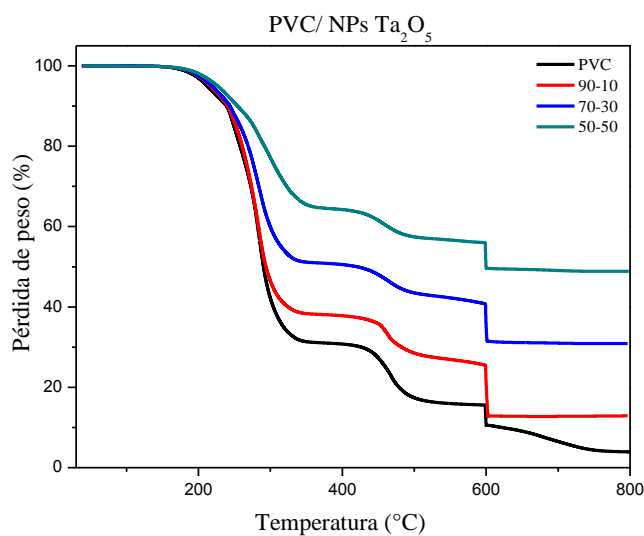
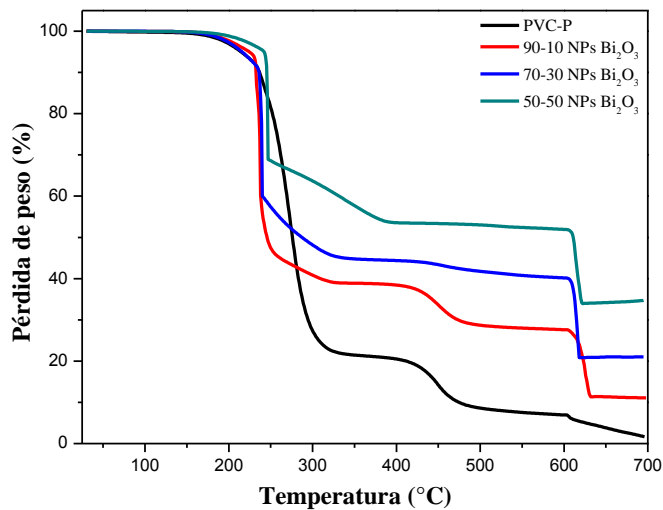
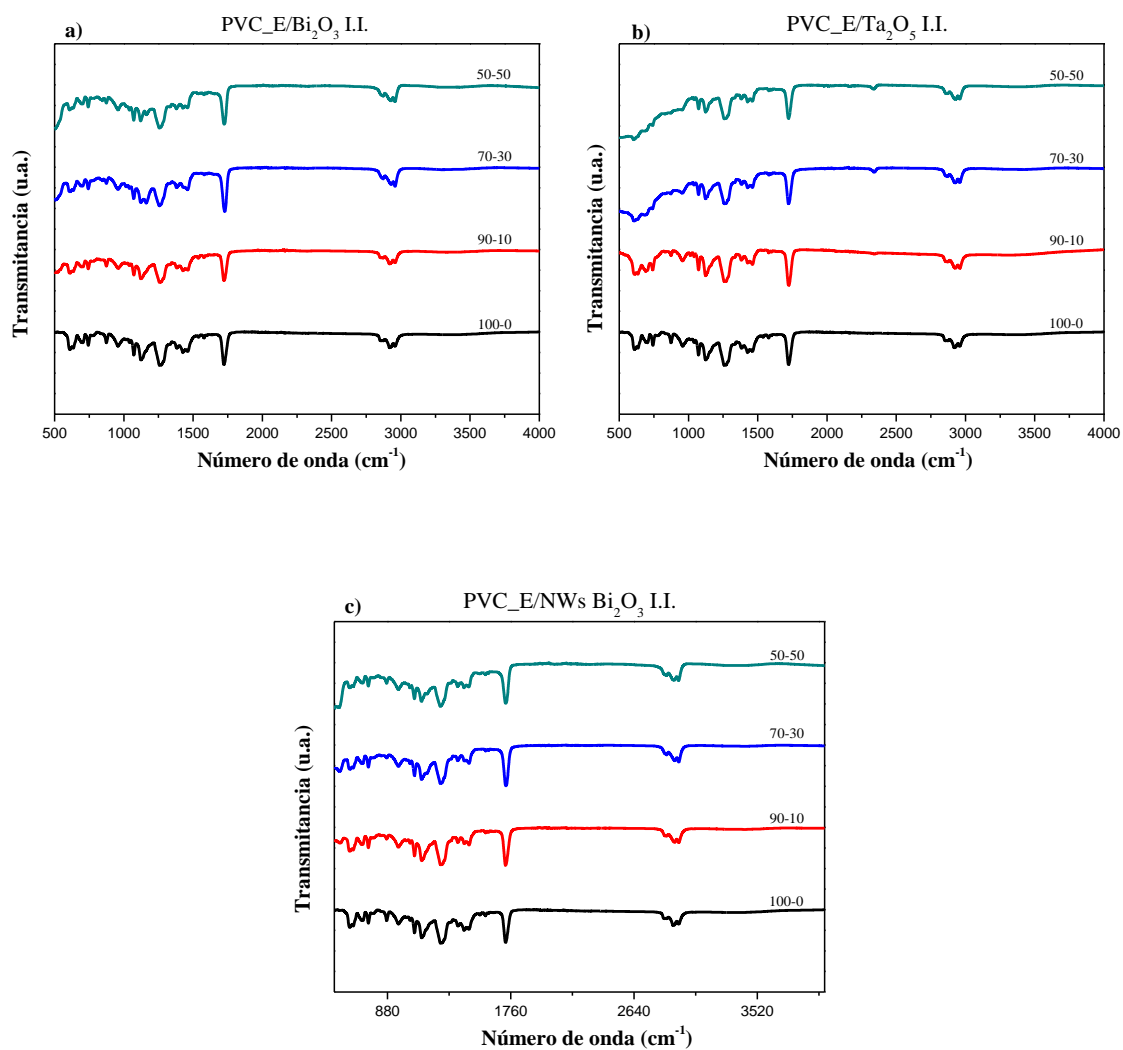


Figura 2. Espectros FTIR de compósitos de PVC_E con a) NPs Bi_2O_3 , b) NPs Ta_2O_5 , c) NWs Bi_2O_3 y NPs $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$.



Anexo 2

Tabla 1. Valores de coeficientes de atenuación lineal y másico, y capas hemirreductora y decirreductora de compósitos de PVC/NPs Bi₂O₃.

PVC/NPs Bi ₂ O ₃				
50 kV				
Material	μ lineal (cm ⁻¹)	μ másico (cm ² /g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	4.61	3.34	1.50	5
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	14.44	8.54	0.48	1.60
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	26.29	12.06	0.26	0.88
70 kV				
Material	μ lineal (cm ⁻¹)	μ másico (cm ² /g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	2.95	2.14	2.35	-----
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	8.85	5.23	0.78	2.60
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	17.92	8.22	0.39	1.29
90 kV				
Material	μ lineal (cm ⁻¹)	μ másico (cm ² /g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	2.04	1.48	3.40	-----
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	6.83	4.04	1.02	3.37
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	12.87	5.91	0.54	1.79
109 kV				
Material	μ lineal (cm ⁻¹)	μ másico (cm ² /g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	1.91	1.39	3.63	-----
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	4.92	2.91	1.41	-----
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	10.10	4.63	0.69	2.28
129 kV				
Material	μ lineal (cm ⁻¹)	μ másico (cm ² /g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	1.70	1.23	4.08	-----
70-30 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	4.22	2.50	1.64	-----
50-50 PVC/NPs Bi ₂ O ₃	7.58	3.48	0.91	3.04

Tabla 2. Valores de coeficientes de atenuación lineal y másico, y capas hemirreductora y decirreductora de compósitos de PVC/NPs Ta₂O₅.

PVC/NPs Ta₂O₅				
50 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	4.76	3.46	1.46	4.84
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	10.58	6.45	0.66	2.18
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	19.39	9.42	0.36	1.19
70 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	2.38	1.73	2.92	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	7.23	4.41	0.96	3.19
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	12.79	6.22	0.54	1.80
90 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	1.90	1.39	3.64	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	5.52	3.37	1.26	4.17
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	10.32	5.01	0.67	2.23
109 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	1.70	1.24	4.08	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	4.38	2.67	1.58	5.25
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	8.73	4.24	0.79	2.64
129 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	1.46	1.06	4.74	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	3.79	2.31	1.83	6.08
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅	7.42	3.61	0.93	3.10

Tabla 3. Valores de coeficientes de atenuación lineal y másico, y capas hemirreductora y decirreductora de compósitos de PVC/NPs Ta₂O₅/Bi₂O₃.

PVC/NPs Ta₂O₅/Bi₂O₃				
50 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	4.45	3.28	1.56	5.17
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	16.86	10.13	0.41	1.37
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	29.79	14.15	0.23	0.77
70 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	2.93	2.15	2.37	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	10.71	6.44	0.65	2.15
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	19.25	9.14	0.36	1.20
90 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	2.21	1.63	3.13	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	7.63	4.59	0.91	3.01
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	15.37	7.30	0.45	1.50
109 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	1.80	1.32	3.85	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	5.78	3.47	1.20	3.99
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	12.61	5.99	0.55	1.83
129 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	1.60	1.18	4.32	-----
70-30 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	4.30	2.58	1.61	5.36
50-50 PVC/NPs Ta ₂ O ₅ /Bi ₂ O ₃	10.45	4.96	0.66	2.20

Tabla 4. Valores de coeficientes de atenuación lineal y másico, y capas hemirreductora y decirreductora de compósitos de PVC/Ps TaC.

PVC/Ps TaC				
50 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/Ps TaC	4.25	3.09	1.63	5.42
70-30 PVC/Ps TaC	11.52	6.73	0.60	2
50-50 PVC/Ps TaC	24.96	11.14	0.28	0.92
70 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/Ps TaC	2.76	2.01	2.51	-----
70-30 PVC/Ps TaC	7.93	4.63	0.87	2.90
50-50 PVC/Ps TaC	16.81	7.50	0.41	1.3698
90 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/Ps TaC	2.27	1.65	3.06	-----
70-30 PVC/Ps TaC	6.50	3.80	1.07	3.55
50-50 PVC/Ps TaC	13.48	6.02	0.51	1.71
109 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/Ps TaC	1.88	1.37	3.69	-----
70-30 PVC/Ps TaC	4.93	2.88	1.41	4.67
50-50 PVC/Ps TaC	12.77	5.70	0.54	1.80
129 kV				
Material	μ lineal (cm⁻¹)	μ másico (cm²/g)	CHR (mm)	CDR (mm)
90-10 PVC/Ps TaC	1.67	1.21	4.16	-----
70-30 PVC/Ps TaC	4.01	2.34	1.73	5.75
50-50 PVC/Ps TaC	9.26	4.13	0.75	2.49