INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FISICA Y MATEMATICAS



OBTENCIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE MATERIALES DE USO BIOMÉDICO

TESIS

Que para obtener el titulo de: Licenciada en Física y Matemáticas

PRESENTA

LIGIA HERNANDEZ RUIZ

ASESORES Dra. Maria Magdalena Méndez González Dr. Alfredo Cruz Orea

Diciembre, 2008

Él que hizo el oído, ¿no oirá? Él que hizo el ojo, ¿no verá? Él que castiga a las naciones ¿no reprenderá? ¿No sabrá el que enseña al hombre la ciencia? Él conoce los pensamientos de los hombres. Salmos 94:9:11

> Porque las cosas invisibles de Él, su eterno poder y deidad, se hacen claramente visibles desde la Creación del mundo, siendo entendidas por medio de las cosas hechas. Romanos 1:20

Cuando veo tus cielos, obra de tus dedos, La luna y las estrellas que Tú formaste, digo: ¿Qué es el hombre, para que tengas de el memoria, y el hijo del hombre para que lo visites? Salmos 8:3-4

AGRADECIMIENTOS

PROFESIONALES

Dra. Magdalena Méndez González por todo el apoyo que me brindó para la realización de esta tesis, así como también por la motivación que me dio para continuar la carrera, por las experiencias que tuvimos en esta etapa y por las enseñanzas que me dio en todos los ámbitos.

Dr. Alfredo Cruz Orea por su apoyo brindado para la realización tanto teórica como experimental de esta tesis.

Dr. Ernesto Marín Moares por el apoyo que me brindó para comprender la parte teórica de esta tesis.

Dra. Leonor Pérez Trejo y Dr. Arturo Méndez gracias por su apoyo, sobretodo la motivación y ánimos que me dieron para terminar la carrera

M. en *C.* Ricardo López Lemus gracias por todas las motivaciones que me brindó sobre todo en los momentos mas difíciles, gracias por los ánimos que me dio y por las experiencias que compartimos.

M. en C. Modesto Cárdenas por sus consejos y por sus motivaciones.

Al Dr. Miguel García Rocha y a la Dra. Concepción Mejía García, por la revisión de esta tesis.

Arq. Maria Elena Díaz por el apoyo que me brindó desde el principio de mi carrera.

Q.F.B. Yolanda Cortés de Núñez q.p.d. por su generoso apoyo que me brindó para poder concluir mis estudios de preparatoria.

Ing. Alejandro Gracián y Fis. David Palafox q.p.d. por la motivación que me dieron para adentrarme en esta área de la física y las matemáticas.

Dr. Rafael Navarro-González gracias por sus consejos, asesoría y por alimentar mi interés en la ciencia.

PERSONALES

A mi Creador quien me da la fortaleza día con día de enfrentarme a cualquier circunstancia, quien me da la sabiduría y las herramientas necesarias no solo para desempeñarme adecuadamente en mis estudios sino también en cada ámbito de mi vida. Por su gracia y su misericordia soy lo que soy.

A mi padre Eduardo Hernández González gracias por apoyarme en todo tiempo, por enseñarme a enfrentarme a todo problema, también por haberme enseñado a hacer todas las cosas con calidad, así mismo por tu cariño incondicional.

A mi madre Lourdes Ruiz Rojas de Hernández gracias por darme la fortaleza y la confianza en mi misma para realizar todos mis sueños, también por compartir conmigo y alimentar mi gusto por la ciencia, así mismo por todo tu apoyo y cariño incondicional A mis hermanitas Liliana Hernández Ruiz y Antonieta Hidalgo Ruiz gracias por cada momento especial que hemos compartido son una parte fundamental de mi vida y les agradezco mucho el apoyo que siempre me han dado.

A todos y cada uno de mis familiares, en especial a mi tío David Hernández que en paz descanse, a mis tíos Miguel, Meche, Ale, Sara, Vicky, Raúl, Anita, Tony y Pepe. A mis primos Perla y Hugo, Saúl, Raúl y Verónica, y a mis sobrinos gracias por todo su apoyo y ánimos que me dieron para seguir adelante y por sus oraciones.

A mi amiga de toda la vida Rita Orozco Tapia, amiga gracias por estar conmigo en todo momento y compartir tantas cosas conmigo, gracias por la invaluable amistad que me has brindado siempre y por los gratos momentos que hemos pasado juntas.

A mis compañeros y amigos Mónica Sisniega, Juan Luis Pérez, Guillermo Vega, Bernardo Fuentes y Armando Plesent muchas gracias por haberme apoyado en todo tiempo, tanto en cuestiones escolares como personales y espirituales, gracias por haber estado conmigo en los momentos más difíciles así como también por hacer de esta etapa la mejor que he vivido.

A mis amigos Mario Martínez, Dan Ross Padilla, Charlie y Kathy Fletcher, Luisa Contreras, Ángeles Bejarano, Kristy Peña, Ana Miriam Peralta, David y Daniel Becerril y Adriana Mendoza gracias por sus oraciones, por su amistad en esta etapa de mi vida y también por los momentos que hemos pasado juntos.

A mis compañeros y amigos Paty "Cabañas" Sánchez, Iliana Hernández, Lidia López, Israel "Cabañas" Rivera, Naria Flores, Omar López gracias por el compañerismo que tuvimos y tantos buenos momentos que pasamos tanto en la escuela, en los trabajos que hicimos como en las salidas a los congresos, fue un verdadero placer haber trabajado con ustedes.

A mis compañeros Alfredo Galván, Alfredo Rodríguez y Aurora Jiménez gracias por su compañía, amistad y apoyo que me brindaron en los inicios de la carrera.

CONTENIDO GENERAL

		Página
REL	ACION DE TABLAS	viii
REL	ACIÓN DE FIGURAS	ix
GLC	DSARIO	x
RES	SUMEN	1
CAF	PITULO 1 Introducción	2
1.1	Planteamiento	2
1.2	Justificación	3
1.3	Objetivos	4
1.4	Descripción	4
1.5	Productos de la Tesis	5
CAF	PITULO 2 Antecedentes y Generalidades	6
2.1	Biomateriales Utilizados como Sustitutos de Tejido Óseo	6
2.2	Hidroxiapatita	6
2.3	Fosfato de Calcio	8
2.4	Biocompatibilidad de la Hidroxiapatita	9
2.5	Obtención de la Hidroxiapatita Sintética	9
	2.5.1 Métodos Sintéticos	9
	2.5.2 Hidroxiapatita Natural	10
	a. Huesos Humanos	10
	b. Dientes Humanos	11
2.6	Leyes Fundamentales de la Propagación del Calor	11
	2.6.1 Conducción	12
	2.6.2 Convección	12
	2.6.3 Radiación Térmica	12
2.7	Ondas Térmicas	13
	2.7.1 Desarrollo Matemático	14
2.8	Efecto Fotoacústico	17

	2.8.1	Τé	cnicas Fototérmicas y Efecto Fotoacústico	18
	2.8.2	Mo	odelo de Rosencwaig y Gersho	19
		a.	Difusión térmica	19
		b.	Consideraciones Teóricas	20
		C.	Soluciones de las ecuaciones de difusión de calor en cada	21
		d.	Producción de la señal acústica	24
		e.	Desplazamiento en el pistón acústico	24
		f.	Variación de presión en la celda fotoacústica	24
2.9	Espec	ctros	scopia	25
	2.9.1	Na	turaleza ondulatoria de la radiación	26
	2.9.2	Na	turaleza cuántica de la radiación	27
САР	ITULO	3 F	Preparación de Muestras	28
3.1	Síntes	sis d	le la Hidroxiapatita	28
	3.1.1	Pro	eparación de Soluciones	28
	3.1.2	Ob	otención de Hidroxiapatita en polvo	28
САР	ITULO	4 (Caracterización	30
4.1	Obter	nciór	n de espectros de absorción óptica	30
	4.1.1	Eq	uipo experimental	30
	4.1.2	Ce	elda Fotoacústica	31
4.2	Espec	tros	de absorción óptico	32
4.3	Clasifi	caci	ón de las muestras	33
		-	Análiaia da recultados	20
		J		38
5.1	ADSO			38
	5.1.1	Mu		39
	5.1.2	Mu	iestras Marinas	39

	5.1.3 M	uestras de Vertebrados	39
	5.1.4 M	uestras Avícolas	40
CAP	ITULO 6	Conclusiones, recomendaciones y perspectivas	41
6.1	Conclusi	ones	410
6.2	Recome	ndaciones	41
6.3	Perspect	tivas	42
Biblio	ografía		43

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Nomenclatura de las muestras	33
2	Posición de los picos de Absorción y Amplitud	38

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Osteoblastos sobre una colonia de osteoide	7
2	Estructura interna del hueso	8
3	Estructura interna de la matriz ósea	10
4	Estructura interna del diente	11
5	Procesos de propagación del calor	12
6	Variación de temperatura del suelo a diferentes profundidades	13
7	Escuchando la luz	17
8	Fotófono	17
9	Sección transversal de una celda fotoacústica cilíndrica	19
10	Diagrama esquemático de la Espectroscopía	27
11	Montaje experimental de la técnica fotoacústica	30
12	Vista general de la celda fotoacústica	31
13	Sección transversal de la celda fotoacústica	32
14	Celda fotoacústica experimental	32
15	Espectro de absorción óptico del grafito	33
16	Espectros de absorción óptica de las muestras sintéticas	34
17	a) Caparazón de ostra, b) Caparazón de caracol c) Coral	35
18	Espectro de absorción óptica de las muestras marinas	35
19	a) Dientes humanos b) Hueso de bovino	36
20	Espectros de absorción óptica de las muestras de vertebrados	36
21	Estructura interna del huevo de gallina	37
22	Espectros de absorción óptica de las muestras avícolas	37

Aloinjerto. Transferencia de un tejido entre dos individuos de la misma especie pero genéticamente diferentes, como en los trasplantes realizados entre dos seres humanos que no son gemelos idénticos.

Bioactividad Es la propiedad que tiene una sustancia de actuar por un organismo viviente o por un fragmento de un organismo viviente.

Biocompatibilidad. Es la propiedad que tienen los materiales o sustancias que interactúan con el cuerpo humano de producir un grado mínimo o nulo de rechazo.

Biomaterial. Material o sustancia natural o sintética que sirve para reemplazar una parte o función del organismo.

Hidroxiapatita. Es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados. Su fórmula química es $Ca_{10-x}(PO_4)_x(HPO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ con 0 < x < 1. También la encontramos en la dentina y el esmalte dental.

Hueso duro, denso o cortical. Es la parte sólida, dura y externa del hueso. Tiene el aspecto del marfil y es sumamente resistente. En su interior, hay orificios y canales, que llevan los vasos y nervios desde el periosteo, la membrana que cubre el hueso, hasta las partes internas.

Hueso trabecular, esponjoso o cancelar. Parte del hueso que parece una esponja, se encuentra dentro del hueso denso. Está conformado por una red, similar a una malla, de pequeños trozos de hueso denominados trabéculas. Los espacios de esta red están llenos de médula roja, que se encuentra principalmente en los extremos de los huesos, y de médula amarilla, que es principalmente grasa.

Implante. Material sintético o natural que es introducido en el cuerpo con la intención de sanar, curar o corregir algún problema de salud.

Material biocompatible. Material o sustancia que interactúan con el cuerpo humano que produzca un grado mínimo o nulo de rechazo.

Material biomédico. Cualquier sustancia (con excepción de medicamentos) o combinación de sustancias, de origen natural o sintético, que pueden ser usados por algún período, como todo o una parte de un sistema que trata, aumenta o reemplaza algún tejido, órgano o función del cuerpo.

Material Osteoconductivo. Un material que actúa como soporte para el crecimiento del hueso.

Material Reabsorbible material que se descompone gradualmente para ser reemplazado por el tejido huésped.

Osteocitos células que transportan nutrientes y desechos desde y hacia los vasos sanguíneos presentes en los huesos.

Osteoclasto. Célula multinuclear asociada a la absorción y extracción del hueso.

Osteoide. Producto de osteoblastos. Consiste principalmente de colageno.

Periósteo. Membrana que cubre el hueso.

Prótesis. Es un dispositivo diseñado para reemplazar una parte faltante del cuerpo o para mejorar el funcionamiento de una parte del mismo.

Tejido conectivo es un conjunto heterogéneo de tejidos orgánicos que comparten un origen común a partir del tejido del organismo embrionario originado del mesodermo el cual es una de las tres hojas embrionarias o capas celulares que constituyen el embrión.

Temperatura de transición vítrea del polímero (Tg). Temperatura a la que se da una seudotransición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. La Tg se puede entender de forma bastante simple cuando se entiende que en esa temperatura el polímero deja de ser rígido y comienza a ser ahulado o blando.

Xenoinjerto. Tejido procedente de cierta especie utilizado como injerto temporal en otra especie.

RESUMEN

El desarrollo y aplicación de materiales muy diversos para ser utilizados como implantes o sustitutos óseos, permanentes o temporales en todas las especialidades medicas ha llegado a constituir un área prioritaria de actividad en Investigación y Desarrollo de los países avanzados, con una gran repercusión en el ámbito sanitario tanto desde un punto de vista social como económico.

Los materiales utilizados para interaccionar con los sistemas biológicos con la finalidad de sustituir algún tejido, órgano o función del organismo son denominados biomateriales. Los cuales, tanto naturales como sintéticos, poseen características en masa y superficie que definen su biocompatibilidad y bioestabilidad, las cuales deben conocerse a efecto de predecir el comportamiento del dispositivo durante el período de aplicación clínica.

El objetivo general del presente trabajo es la obtención de los espectros de absorción óptica de materiales de uso biomédico. El objetivo específico, es la obtención de los espectros de absorción óptico de materiales sintéticos y naturales mediante la técnica de Espectroscopia fotoacústica.

En este trabajo se presenta la técnica de espectroscopía fotoacústica, basada en el efecto descubierto por Alexander Graham Bell en 1880. Esta técnica se utilizó para caracterizar propiedades ópticas de algunos biomateriales candidatos a sustituir a aquellos con los cuales se fabrican las prótesis óseas.

Los biomateriales estudiados fueron sometidos a Espectroscopia Fotoacústica para determinar las regiones en las que absorben más energía, y de esta forma con los espectros de absorción ópticos obtenidos se pueden determinar las propiedades ópticas de estos materiales. Las muestras fueron preparadas en forma de polvo mediante molienda manual en un mortero de ágata. Posteriormente las muestras en polvo fueron tamizadas hasta obtener un diámetro de partícula 74 μm .

Los resultados obtenidos para los biomateriales sintéticos, muestran el primer pico de absorción localizado entre 324 *nm* y 331 *nm*, que es el mismo rango en el que se presenta el primer pico de absorción óptica en los materiales naturales, provenientes de dientes humanos y hueso de bovino. También, considerando la amplitud del espectro de absorción de cada biomaterial sintético estudiado, se observó que su amplitud máxima y mínima se localiza en el mismo rango 0.14 *u.a.* y 0.56 *u.a.*, de las muestras naturales provenientes de dientes humanos y de hueso de bovino.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO

El desarrollo y aplicación de materiales muy diversos para ser utilizados como implantes o sustitutos óseos, permanentes o temporales en todas las especialidades médicas ha llegado a constituir un área prioritaria de actividad en Investigación y Desarrollo de los países avanzados, con una gran repercusión en el ámbito sanitario tanto desde un punto de vista social como económico.

Los materiales utilizados para interaccionar con los sistemas biológicos con la finalidad de sustituir algún tejido, órgano o función del organismo son denominados biomateriales^[1].

Los biomateriales, tanto naturales como sintéticos, poseen características en masa y superficie que definen su biocompatibilidad y bioestabilidad, las cuales deben conocerse a efecto de predecir el comportamiento del dispositivo durante el periodo de aplicación clínica^[2].

El uso de biomateriales esta generalizado existiendo una clara complementariedad entre las opciones que ofrecen los metales, cerámicos, polímeros y compósitos y los desarrollos mas interesantes están ligados a una clara participación multidisciplinaria en donde deben estar presentes desde los especialistas en medicina y cirugía, hasta los diseñadores en bioingeniería, pasando por físicos y químicos, así como biólogos y médicos especialistas en el análisis del comportamiento biológico tanto a nivel celular como en el ámbito tisular.

En una fase inicial, la búsqueda de estos biomateriales se realizó en la propia fuente natural de hueso, dando lugar a lo que se conoce como el "injerto óseo". Por estas razones, así como por el propio desarrollo científico y tecnológico, se ha trabajado intensamente con el objetivo de disponer de materiales artificiales con características adecuadas que permitan disminuir y en algunos casos eliminar el uso del injerto.

Hoy día se encuentran en el mercado y en fase de investigación una gran cantidad de sustancias y dispositivos médicos de diferente procedencia y constitución química, que con éxitos variables se destinan a la sustitución del tejido vivo en medicina y odontología.

En particular los materiales bioactivos, han tenido un desarrollo y aplicaciones crecientes en los últimos años con excelentes resultados. Cuando es necesario restaurar un defecto óseo, el hueso antólogo continúa empleándose como auto injerto en la cirugía reconstructiva. Es usado para el tratamiento de las articulaciones, en la restauración de pérdida ósea, defectos traumáticos, etc.

Los inconvenientes presentados por los diferentes tipos de injerto óseo al ser aplicados en la cirugía de reconstrucción, determinaron la necesidad de buscar otros materiales naturales o sintéticos que pudieran sustituir al injerto, con mejores resultados prácticos y clínicos.

Dentro de todos los materiales estudiados como biomateriales de substitución ósea, los que han tenido una mejor aceptación han sido los compuestos de sales cálcicas (fosfatos cálcicos, carbonatos cálcicos, sulfatos cálcicos) debido a su mayor afinidad con los materiales integrantes de la matriz ósea.

Las cerámicas bioactivas, tales como hidroxiapatita y los fosfatos de calcio fueron introducidas en los años 70's por su similitud en el contenido mineral del hueso. Su biocompatibilidad y su similitud de estructura cristalina con la del hueso mineral son de gran interés para que se considere su utilización como material de relleno en defectos óseos.

Por otra parte, en los servicios médicos donde existe una cultura clínica sobre los materiales y dispositivos biocompatibles las limitaciones están dadas por los altos precios de importación de los mismos.

Esto justifica los esfuerzos por realizar estudios sobre los biomateriales y el desarrollo de dispositivos que permitan aumentar la vida útil de los implantes y disminuir los traumas y riesgos inherentes por repetición de intervenciones quirúrgicas.

Dentro de los parámetros que deben evaluarse para estos materiales, se encuentran las propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, ópticas y térmicas, así como su estabilidad y degradabilidad en presencia de diferentes medios, porosidad, rugosidad, hidrofilidad, etc.^[3]

1.2 JUSTIFICACIÓN

Con el propósito de contar con biomateriales que puedan utilizarse en implantes o rellenos óseos, con propiedades similares al tejido con el que interaccionen y los fluidos

fisiológicos con los que se encuentren en contacto, es necesario asegurarse que sus propiedades sean las más cercanas entre sí.

En el presente trabajo mediante la técnica de Espectroscopía fotoacústica se obtienen los espectros de absorción óptica de materiales sintéticos y naturales utilizados como sustitutos óseos. Las muestras analizadas fueron estudiadas mediante Espectroscopía Fotoacústica variando la longitud de onda del haz de luz modulado para determinar las regiones en las cuales absorben más energía, y de esta forma con los espectros que se obtienen se puedan obtener las propiedades térmicas de estos materiales.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo General

• Obtención de los espectros de absorción óptico de materiales de uso biomédico.

Objetivos específicos

• Obtención de los espectros de absorción óptica de materiales sintéticos y naturales mediante la técnica de espectroscopía fotoacústica.

1.4 DESCRIPCIÓN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento óptico de fosfatos de calcio sintéticos y naturales. Las muestras fueron preparadas en forma de polvo mediante molienda manual en un mortero de ágata. Posteriormente las muestras en polvo fueron tamizadas hasta obtener un diámetro de partícula 74 μm .

Los espectros de absorción óptica de los materiales estudiados fueron obtenidos mediante la aplicación de la técnica de Espectroscopía Fotoacústica.

El trabajo se presenta ordenado de la siguiente forma: el primer capítulo contiene el planteamiento, la justificación, los objetivos y la descripción. En el segundo capítulo se presentan los antecedentes, generalidades y trabajos previos sobre el estudio de las propiedades ópticas de los fosfatos de calcio.

En el capítulo tercero se describe la preparación de las muestras.

El capítulo cuarto presenta los espectros de absorción óptica obtenidos mediante la aplicación de la técnica de espectroscopía fotoacústica.

En el quinto capítulo se reportan y analizan los resultados. El sexto capítulo presenta las conclusiones, las recomendaciones y las perspectivas. La última sección fue destinada para las referencias bibliográficas utilizadas en este trabajo.

1.5 PRODUCTOS DE LA TESIS

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

- Estudio de Difusión de Calor de Biomateriales Usados en Implantes Óseos, VI Taller Iberoamericano de Educación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, 1-5, Barcelona, España, 1-2 de Diciembre 2008.
- Difusividad Térmica de Fosfatos de Calcio Utilizados en Implantes Óseos, III Conferencia de Latinoamericanas en las Ciencias Exactas y de la Vida "Ciencia Mujer", 1-5, Bolivia, 26-29 de Noviembre 2008.
- Difusividad Térmica de Fosfatos de Calcio Usados en Implantes Óseos, Internacional Conference. On Materials, Surfaces and Vacuum, 178, Veracruz, 22-26 de Septiembre 2008.
- Comportamiento Óptico y Térmico del Carbonato de Calcio Bioactivo, XIII RNFM, 15, México, D.F. 8-12 de Septiembre 2008.

Capítulo 2

ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

2.1 BIOMATERIALES UTILIZADOS COMO SUSTITUTOS DE TEJIDO ÓSEO

La sustitución del tejido óseo constituye un problema aún no resuelto, que precisa de nuevas investigaciones sobre diversos materiales (metales, polímeros y cerámicos) capaces de reparar dichos defectos así como de estimular el crecimiento del hueso huésped para alcanzar su reparación. Aunque este problema está parcialmente resuelto en el momento actual con la utilización de los injertos óseos; no obstante y dados los problemas intrínsecos que pueden presentar los actuales, tanto los autólogos como los aloinjertos, hacen preciso la búsqueda de nuevos materiales denominados genéricamente como sustitutos de los injertos óseos.^[4]

Algunos de estos materiales son: xenoinjertos, los cuales son obtenidos de animales de otras especies por ejemplo de origen porcino^[5], resinas poliuretanas de origen vegetal ^[6], o biomateriales sintéticos como por ejemplo el llamado Chronos Inject el cual es un sustituto óseo sintético de fosfato de calcio, este material es inyectable, osteoconductivo y reabsorbible^[7], y también la Hidroxiapatita.

2.2 HIDROXIAPATITA

La hidroxyapatita (HA) con la fórmula química Ca₁₀(HPO₄)₆(OH)₂ es el mineral primario contenido en el hueso, abarcando el 43% del peso del hueso. Precursores de fosfatos de calcio precipitan de los fluidos en el hueso, entonces sufren transformaciones para formar HA. La estructura y propiedades mecánicas de HA pueden variar como resultado de varias sustituciones químicas: K, Mg, Sr, y Na para Ca; carbonato de fosfato, y F para OH^[8].

La Hidroxiapatita, la cual presenta similitud fisicoquímica y mecánica con el tejido óseo, se comporta como una estructura osteoconductiva que permite ser invadida por tejido

conectivo proveniente del hueso circundante para posteriormente osificarse, manteniendo en su interior las características macro porosas de su origen.

La Hidroxiapatita puede obtenerse por síntesis o de origen natural como la proveniente de la transformación hidrotermal del carbonato cálcico de los corales en Hidroxiapatita. Existen más de 2 500 variedades de corales, las más usadas pertinentes en la cirugía son las *Gonioporas* del Atolón del Pacífico y los *Porites* de la reserva coralífera del Caribe. Los corales son en su estructura química fundamentalmente Carbonato Cálcico tipo Aragonito y para obtener la Hidoxilapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) a partir de éstos, es necesario someterlos a un proceso de transformación hidrotermal ^[9].

El hueso está formado por células llamadas osteoblastos. Estas células hacen una matriz orgánica que contiene agua en lugar de minerales. Después de 10 días el osteoide madura permitiendo la precipitación de cristales minerales.

En los humanos el hueso nuevo se alarga aproximadamente 70% de su posible grado de mineralización sobre un período de pocos días. Este proceso es llamado mineralización primaria. La mineralización secundaria ocurre lentamente pocos meses después y generalmente se alarga aproximadamente un 90% de la capacidad mineral.

Entonces aparecen células llamadas osteocitos, los cuales son osteoblastos que son atrapados en el hueso al que van a formar, sirven como una función de control para mantener un contenido mineral "normal". Los osteocitos muertos permiten hipermineralización (100% capacidad mineral) lo cual hace al hueso mas quebradizo y menos duro que el normal ^[10].

En la Figura 1, se observan los osteoblastos sobre una colonia de osteoide. El osteoide se observa como un material finamente fibrilar de color gris y por debajo del mismo se sitúa el hueso mineralizado en color negro^[11].



Figura 1. Osteoblastos sobre una colonia de osteoide. (MEB x 3400)

La estructura completa de los huesos largos en nuestro esqueleto es similar a una vara de bambú. Un esquema de la estructura del hueso se presenta en la Figura 2. Este material tiene una densidad de 2.1 Mg/m^3 y un módulo elástico de 20 GPa.

La geometría completa del hueso causa las propiedades mecánicas para ser altamente direccional. El hueso compacto jalado en tensión a lo largo de la dirección paralela al eje cilíndrico tiene una fuerza típica de 135 *MPa*. El comportamiento mecánico del hueso es fuertemente dependiente del cerámico HA pero también por su compleja micro estructura y una fase orgánica significativa^[12].



Figura 2. Estructura interna del hueso

2.3 FOSFATO DE CALCIO

El fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes es la hidroxiapatita, por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos. Presenta buenas propiedades como biomaterial, *biocompatibilidad*, *bioactividad*, *osteoconductividad*, *unión directa al hueso*, etc., Dentro del abanico de los fosfatos de calcio existente, o de posible formulación, es importante conocer la estrecha dependencia entre relación Ca/P, acidez y solubilidad.

En efecto, cuanto menor es la relación Ca/P, mayor es la acidez y solubilidad de la mezcla. Para relaciones Ca/P<1, tanto acidez como solubilidad son muy elevados, y estos parámetros disminuyen mucho para relaciones Ca/P próximos al valor 1.67, que es el valor de la hidroxiapatita estequiométrica, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2^{[13,14]}$.

2.4 BIOCOMPATIBLIDAD DE LA HIDROXIAPATITA

Las cualidades de un material biocompatible deben ser las siguientes: a) no producir respuesta del sistema inmunitario, b) no ser tóxico, c) no ser carcinogénico, d) no ser incompatible médicamente y por último no ser incompatible hemodinámicamente.

La biocompatibilidad puede definirse como la aceptación biológica de los materiales por los tejidos del organismo en varios niveles, como material/tejido, factores mecánicos y reacción a la degradación.

La hidroxiapatita es una variante de la apatiíta CaPO₄ que puede encontrarse con diferentes iones negativos como fluor (F), cloro (Cl), carbonato (CO₃) o hidróxido (OH). En el caso de tener el radical oxidrilo se llama hidroxiapatita y es una de las más utilizadas en los quirófanos como implante óseo, como recubrimiento de metales bioinertes para mejorar su biocompatibilidad y como liberador controlado de fármacos ya que, a diferencia de las otras cerámicas de fosfato de calcio, ésta no se degrada al entrar en contacto con biofluidos o tejido humano, además es termodinámicamente estable, bajo pH fisiológico normal y ayuda a la formación de fuertes uniones químicas con la superficie del hueso.

La hidroxiapatita es el principal componente mineral del sistema esquelético vertebrado, su composición química es $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Esta biocerámica tiene propiedades osteoconductoras, es decir, la capacidad de proporcionar una superficie biocompatible sobre la cual migra y crece el tejido óseo, esta propiedad se incrementa cuando el material es poroso, además es química y termodinámicamente estable como implante *in vivo* y tiene afinidad biológica con el tejido óseo ^[15].

2.5 OBTENCIÓN DE LA HIDROXIAPATITA

2.5.1 Métodos sintéticos

Existen diferentes métodos establecidos para la producción de hidroxiapatita. A continuación se ofrece una descripción breve de las técnicas usadas para producir hidroxiapatita sintética porosa.

<u>Consolidación</u>: incorporación de agentes orgánicos volátiles en el polvo cerámico, los agentes se volatilizan mediante calentamiento.

<u>Gel-casting</u>: se usa polvo cerámico con una solución monomérica, se agrega algún ignitor químico y comienza la polimerización, que adquiere la forma del molde y se obtiene una estructura porosa.

Esponja polimérica: una esponja de polímero se sumerge en una lechada de material cerámico, se seca y se calienta para volatilizar la esponja y crear una réplica^[16].

2.5.2 Hidroxiapatita Natural

A. Huesos Humanos

La constitución general del hueso es la del tejido óseo. Si bien no todos los huesos son iguales en tamaño y consistencia, en promedio, su composición química es de un 25% de agua, 45% de minerales como fosfato y carbonato de calcio, y 30% de materia orgánica, principalmente colágeno y otras proteínas. Así, los componentes inorgánicos alcanzan aproximadamente 2/3 del peso óseo (y tan sólo un 35% es orgánico).

Los minerales de los huesos no son componentes inertes ni permanecen fijos sino que son constantemente intercambiados y reemplazados junto con los componentes orgánicos en un proceso que se conoce como remodelación ósea ^[17].

En la Figura 3, se observa la estructura interna de la matriz ósea conformada por las células óseas que son: los Osteocitos (células maduras), que se sitúan en cavidades o lagunas en el interior de la matriz, los Osteoblastos (células jóvenes) productoras de la parte orgánica de la matriz, y los Osteoclastos que reabsorben el tejido óseo, participando en los procesos de remodelación de los huesos ^[18].



Figura 3. Estructura interna de la matriz ósea

El tejido óseo es uno de los más resistentes y rígidos del cuerpo humano. Es el constituyente principal del esqueleto, que sirve de soporte a las partes blandas y protege órganos vitales, como los contenidos en el cráneo, el tórax y la columna vertebral. Aloja y protege la médula ósea, generadora de las células sanguíneas.

Además de cumplir estas funciones, los huesos actúan como depósitos de Calcio, Fosfato y otros iones, almacenándolos y liberándolos de forma controlada, para mantener constante su concentración en los líquidos orgánicos (líquido intersticial, sangre y linfa). El tejido Óseo es un tipo especializado de tejido conectivo formado por células y material intercelular calcificado, la Matriz ósea.

B. Dientes Humanos

La estructura básica de cada diente es esencialmente la misma, en la Figura 4 se observa la estructura su estructura interna. En el centro del diente se encuentra la cámara pulpar y la pulpa. La pulpa incluye los nervios y vasos sanguíneos que alimentan y nutren al diente. Los nervios y vasos sanguíneos penetran en el diente por el extremo de las raíces.

La pulpa está rodeada de dentina dura, la porción más grande del diente. La dentina, compuesta de millones de células muy pequeñas dispuestas en una forma tubular, es sensible a la temperatura y el tacto. La parte del diente que es visible, la corona, se extiende desde justo abajo de la línea de la encía (gingival) hasta el final del diente.

Está recubierta con esmalte, que es la parte más dura del diente y protege las estructuras situadas abajo. Carece de sensación y no cicatriza después de una lesión. La raíz, la parte del diente abajo de las encías, está recubierta con cemento, que es más duro que el hueso pero no tanto como el esmalte. Este tejido conjuntivo rígido se fija al ligamento periodontal, que sostiene al diente en su alveolo^[19].



Figura 4. Estructura interna del diente

2.6 LEYES FUNDAMENTALES DE LA PROPAGACION DEL CALOR

Siempre que exista una diferencia de temperatura en un medio o entre cuerpos, tiene lugar transferencia de calor.

La propagación del calor se realiza desde los cuerpos de temperatura más elevada a los cuerpos más fríos. Tres son los procesos de propagación del calor: conducción, convección y radiación^[20].

2.6.1 Conducción

El calor se propaga por conducción cuando hay contacto directo entre el cuerpo caliente y el frío, y cuando entre ambos existe un medio continuo que adquiere temperaturas intermedias, sin que la transmisión del calor provoque en dicho medio ningún movimiento de sustancia.

En general se observa que los buenos conductores del calor son también buenos conductores de la electricidad. Esto se debe a que la propagación del calor a través de un metal se ve favorecida por el movimiento de los electrones libres a través de la red cristalina que representa el metal.

2.6.2 Convección

La propagación del calor por convección es debida al movimiento de las partículas en un medio fluido.

Dos mecanismos están involucrados en la transferencia de calor por convección: Además de la transferencia de calor por el movimiento de difusión de las moléculas del fluido existe la posibilidad de transferencia de energía térmica por el movimiento macroscópico del fluido en contacto con la superficie caliente ^[21].

2.6.3 Radiación

La propagación por radiación térmica es inherente a cualquier sustancia a una temperatura diferente de la del cero absoluto. En este mecanismo la energía radiada es transferida por ondas electromagnéticas (fotones) que no requieren de un medio para su propagación, en contraste con la transferencia de energía por conducción y convección.



Figura 5. Procesos de propagación del calor

En la mayoría de los experimentos fototérmicos, los cambios de temperatura involucrados son pequeños y solo es necesario considerar el mecanismo de conducción [22].

2.7 ONDAS TÉRMICAS

La presencia de fuentes de calor periódicas oscilantes, es un aspecto común en todas las variantes experimentales. Por ello muchos autores han adoptado los principios de la física ondulatoria, tan útiles en explicar fenómenos tales como la propagación de ondas electromagnéticas, sonoras, etc. para describir sus resultados.

La utilización del tratamiento ondulatorio del calor data de 1820, aunque el concepto de onda térmica apareció unos 100 años después. J.B.J Fourier en su obra *La theorie analytique de la chaleour* publicada en 1822, demostró que los problemas de conducción del calor pueden ser descritos expandiendo distribuciones de temperatura en series de ondas.

El y Poisson utilizaron ecuaciones idénticas a las usadas en la actualidad para describir ondas térmicas, para estimar las propiedades térmicas de las rocas en la corteza terrestre, haciendo uso de las variaciones diarias de la temperatura ^[23].

Las ondas térmicas se generan en un sólido, líquido o gas si se presentan fuentes de calor periódicas en el tiempo. La difusión de calor desde las fuentes hacia la materia circundante produce una distribución de temperatura oscilatoria en el tiempo y en el espacio. Una característica destacada de estas ondas de calor u ondas térmicas es la fuerte atenuación de su amplitud con la distancia desde la fuente de calor ^[24].

La Figura 6 muestra un ejemplo del resultado de medir las variaciones de temperatura durante un día a diferentes profundidades por debajo de la superficie del suelo en un típico día invernal en Ciudad de La Habana.



Figura 6. Variación de la temperatura del suelo a diferentes profundidades.

La amplitud de la onda térmica decrece con la profundidad, y hay un atraso de fase debido a la velocidad finita de propagación de la onda (Según L E Jean-Baptiste)^[25].

Las curvas continuas demuestran que la temperatura del suelo varía aproximadamente de manera sinusoidal, como predice el modelo ondulatorio para la propagación del calor en presencia de fuentes periódicas ^[25].

Si las propiedades térmicas del suelo se consideran constantes con respecto a la profundidad e independientes de la temperatura, y se asume que la solución de la ecuación de difusión del calor es periódica, se obtiene que la amplitud de las variaciones de temperatura decrece exponencialmente con la profundidad^[25].

Este decrecimiento exponencial tiene una longitud característica conocida como longitud de difusión térmica μ , que depende de la difusividad térmica del suelo α y la frecuencia de modulación *f* de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \tag{1}$$

La medición cuyos resultados se muestran en la Figura 6, constituye un ejemplo de experimento fototérmico, siempre que se base en detectar variaciones de temperatura en una muestra, en el caso anterior el suelo, originadas por la presencia de una fuente de calor periódica. Por lo tanto, en cualquier experimento de este tipo se tiene una longitud de difusión térmica μ , caracterizada por la ecuación (1).

El hecho de que esta longitud dependa de la frecuencia de modulación es una de las características más importantes de las técnicas fototérmicas.

La frecuencia de modulación puede ser variada fácilmente en un experimento y consecuentemente la longitud $\mu^{[26]}$.

2.7.1 Desarrollo Matemático

Considérese un sólido homogéneo e isotrópico cuya superficie se calienta uniformemente por una fuente de intensidad modulada periódicamente de la forma:

$$\frac{I_0(1+\cos(\omega t))}{2}$$

donde I_0 es la intensidad, $\omega = 2\pi f$ la frecuencia angular de modulación y *t* el tiempo [27].

La distribución de temperatura en el interior del sólido con difusividad térmica α se obtiene resolviendo la ecuación de difusión del calor^[27].

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0 \quad x > 0, \ t > 0 \tag{2}$$

con la condición de frontera:

$$-k \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=0} = \operatorname{Re}\left[\frac{I_0}{2}\exp(i\omega t)\right]$$
(3)

donde α es la difusividad térmica y k es la conductividad térmica. La ecuación anterior indica que la energía térmica generada en la superficie del sólido es disipada hacia su interior mediante difusión.

La solución de interés en el caso que nos ocupa es la periódica. Separándola de la solución general, la temperatura puede escribirse como:

$$T(x,t) = \operatorname{Re}[\Theta(x)\exp(i\omega t)]$$
(4)

sustituyendo en la ecuación (2) se obtiene:

$$\frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} - q^2\Theta(x) = 0$$
(5)

donde

$$=\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} = \frac{(1+i)}{\mu}$$
(6)

y $\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$ es la longitud de difusión térmica.

q

La solución general de la ecuación (2) con la condición de frontera es:

$$\Theta(x) = \frac{I_0}{2\varepsilon\sqrt{\omega}} \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \exp\left[-i\left(\frac{x}{\mu} + \frac{\pi}{4}\right)\right]$$
(7)

La expresión anterior tiene el significado de una onda plana. Posee una dependencia espacial oscilatoria de la forma $\exp(-iqx)$, con número de onda q dado por la ecuación (6).

La ecuación (7) representa una onda térmica u de temperatura, y el producto de su primera derivada espacial y la conductividad térmica k, representa la onda de flujo de calor correspondiente:

$$k(\phi(x) = -kd\Theta(x)/dx)$$

La ecuación (5) es diferencial, entonces la superposición de sus soluciones también es solución de ella. Esta superposición representa un grupo de ondas con frecuencias angulares en el intervalo ω , $\omega + d\omega$ propagándose con velocidad de grupo:

$$v_g = \frac{1}{dq_R / d\omega} = 2\sqrt{2\alpha\omega} = 2v_f$$
(8)

donde q_R = Re (q).

Debido a que en las técnicas fototérmicas las fuentes de calor siguen la modulación periódica del haz luminoso de excitación, muchos autores han adoptado los principios de la física ondulatoria, útiles en la explicación de otros fenómenos periódicos para interpretar sus resultados experimentales ^[28].

Aunque este análisis ha demostrado ser satisfactorio, algunos autores opinan que ésta analogía no es la más adecuada debido a que los fenómenos de transporte satisfacen una ecuación en derivadas parciales de tipo parabólico, es decir con derivadas de primer orden respecto al tiempo y de segundo respecto de la coordenada espacial, mientras que la ecuación de onda es hiperbólica, es decir con derivadas parciales de segundo orden tanto respecto del tiempo como de la coordenada.

Por otro lado el análisis de los problemas de transporte de calor presentado en la generalidad de los libros de texto tradicionales, no hacen un uso sistemático del tratamiento ondulatorio, llevando a la errónea concepción de que fenómenos como la interferencia y difracción de ondas no tienen lugar en la propagación de calor.^[28]

Dicha paradoja puede ser explicada resolviendo la ecuación hiperbólica (2). Resolviendo esta ecuación algunos autores, han analizado las características principales del flujo de calor armónico resultante, interpretando la solución en términos de ondas térmicas.^[28]

De esta forma se deduce la existencia de una frecuencia de modulación crítica ω^2 que

$$\omega = \frac{u^2}{\alpha} \tag{9}$$

representa la frontera a partir de la cual la propagación del calor pierde su carácter difusivo, oscilatorio y atenuado descrito por la ecuación (7) y se convierte en un fenómeno ondulatorio no amortiguado, con ondas que se propagan a la velocidad u de acuerdo a la siguiente expresión matemática ^[28]

$$\theta(x) = \frac{I_0 u}{2k\omega} \exp\left[-i\left(\frac{x\omega}{u} + \frac{\pi}{2}\right)\right]$$
(10)

2.8 EFECTO FOTOACÚSTICO

El fenómeno en el que se basa la espectroscopía fotoacústica es precisamente el efecto fotoacústico, el cuál básicamente consiste en "escuchar la luz". Fue descubierto por Alexander Graham Bell en el año 1880.

A continuación se describirá el efecto de "escuchar la luz". Para esto, considérese el siguiente experimento, ver Figura 7. Se tiene una lámpara incandescente alimentada por corriente alterna, un estetoscopio como el que utilizan los médicos. Con el estetoscopio acoplado a los oídos se acerca lentamente el diafragma a la lámpara. Hasta escuchar un sonido semejante a un "hum". Si se interrumpe la luz incidente ese sonido se dejará de escuchar. Este efecto es el resultado de una transformación de energía^[29].



Figura 7. Escuchando la luz

Primeramente se tiene energía luminosa en la lámpara incandescente que incide sobre la superficie del diafragma calentándolo tanto a ésta como al aire contenido en la cavidad interior del diafragma convirtiéndose esa energía en térmica. A su vez esta energía es convertida en energía acústica ya que es escuchado ese "hum".

El efecto fotoacústico fue descubierto por Bell de una forma distinta, mientras trabajaba en el fotófono ^[30], mostrado en la Figura 8.



Figura 8. Fotófono.

El reflejaba un haz de luz solar sobre una celda de selenio incorporada a un circuito telefónico. El haz de luz era reflejado con ayuda de un espejo colocado en el diafragma de una especie de altoparlante, y que vibraba al ser activado por la voz.

La resistencia eléctrica del selenio era modulada entonces por la luz, reproduciéndose entonces la voz transmitida hacia el recibidor telefónico. El efecto fotoacústico es la base de la técnica que lleva su nombre y forma parte de un conjunto de técnicas experimentales que se conocen como fototérmicas.^[31]

2.8.1 LAS TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS Y EL EFECTO FOTOACUSTICO

En éstas técnicas, la energía luminosa se hace incidir de forma periódica sobre el material investigado siendo parte de ella absorbida y parcialmente transformada en calor como resultado de proceso de desexcitación a escala atómica y molecular. La temperatura del material varía entonces con la misma periodicidad que lo hace la radiación incidente, induciendo cambios en los parámetros del material^[32]. En la técnica fotoacústica la muestra que se va a investigar es colocada en una celda cerrada que contiene aire u otro gas. Como resultado de la absorción de radiación modulada, el material se calienta, transmitiéndose el calor a una capa de gas adyacente a la superficie iluminada de la muestra.

Esta capa de gas se calienta entonces periódicamente, expandiéndose y contrayéndose, actuando como un pistón sobre el resto del gas contenido en la celda. Se genera así una onda acústica o de presión que puede ser detectada con un micrófono colocado también dentro de la celda. Las ondas acústicas pueden ser detectadas también utilizando sensores piezoeléctricos, es decir, dispositivos que generan una señal eléctrica como respuesta a una deformación mecánica como la que pueden causar dichas ondas.^[33]

Las técnicas fototérmicas pueden ser utilizadas para medir diferentes propiedades de materiales o para estudiar diferentes procesos físico-químicos que tienen lugar en ellos. Esto es posible ya que el proceso de generación de una señal foto térmica consta de tres pasos fundamentales que a su vez dependen de un grupo particular de estas propiedades ^[34].

- 1. Absorción de la radiación luminosa. Este proceso depende de las propiedades ópticas de la muestra, por ejemplo el coeficiente de absorción óptico que determina cuánta energía puede ser absorbida para la luz de determinado color.
- 2. Transformación de la energía luminosa en calor. Este mecanismo depende de aquellos mediante los cuales los átomos y moléculas que componen el material investigado realizan dicha transformación y por lo tanto de las propiedades que los caracterizan. La eficiencia de conversión, es decir, la razón o cociente entre la energía total y absorbida y la porción de ella transformada en calor, es una de estas propiedades.

3. Difusión del calor generado a través de la muestra, este proceso depende de propiedades como la conductividad térmica, la capacidad calorífica y el calor específico, la difusividad térmica y la efusividad térmica.

Existen otros mecanismos que pueden contribuir también a la generación de esta onda acústica. La teoría más aceptada en la actualidad para explicar el efecto FA fue enunciada en 1976 por A Gersho y A Rosencwaig.

Este último desarrolló la espectroscopía fotoacústica la cual puede ser aplicada al estudio de materiales opacos o transparentes, sustancias sólidas, líquidas o gaseosas y además a aquellas que se encuentren en forma de polvos o geles ^[34].

2.8.2 MODELO DE ROSENCWAIG Y GERSHO

A. Difusión Térmica

En este modelo teórico se considera al mecanismo de difusión térmico como el principal responsable de la producción de la señal fotoacústica ^[35].

Cualquier tipo de luz absorbida por un sólido es convertida en parte o enteramente en calor dentro del sólido. Rosencwaig y Gersho formularon un modelo unidimensional del flujo de calor en una celda como resultado de la energía luminosa absorbida el cual se muestra en la Figura 9.





B. Consideraciones

La celda tiene un diámetro D y longitud L. Supóngase que la longitud L es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal acústica y el micrófono (no mostrado en la figura) detectará la presión promedio producida en la celda.^[35]

Considérese que la muestra tiene forma de disco con un diámetro D y grosor l. La muestra es montada de modo que su superficie frontal es expuesta al gas, en este caso aire, dentro de la celda y su superficie posterior contra un conductor térmico pobre de grosor l_b . La longitud l_g de la columna de gas en la celda está dada por $l_g=L-l-l_b$. Además supóngase que el gas y los materiales de soporte no absorben la luz.

Supóngase una fuente de luz monocromática sinusoidalmente cortada con longitud de onda λ que incide sobre el sólido con intensidad $I = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t)$, donde I_0 es el flujo incidente de luz monocromática.

Sea β el coeficiente de absorción óptico de la muestra sólida (en cm⁻¹) para la longitud de onda λ .

La densidad de calor producida a cualquier punto x debido a la luz absorbida en este punto en el sólido esta dada por:

$$\frac{1}{2}\beta I_0 \exp(\beta x)(1+\cos\omega t) \tag{11}$$

donde *x* toma valores negativos puesto que el sólido se extiende desde x=0 hasta x=-l con la luz incidiendo en x=0. En la Figura 9, se observa que la columna de aire se extiende desde x=0 hasta $x=l_g$ y el soporte desde x=-l hasta $x=-(l+l_b)$.

La ecuación de difusión térmica en el sólido, tomando en consideración la distribución de la fuente de calor se puede escribir:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(i\omega t)]$$
(12)
(12)
para $-l \le x \le 0$ con $A = \beta I_0 \eta / 2\kappa_s$

Donde Φ es la temperatura y η es la eficiencia a la cual la luz absorbida de longitud de onda λ es convertida en calor por procesos de desexcitación.

Para el soporte y el gas las ecuaciones de difusión son las siguientes:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \qquad \text{para} \quad -l - l_b \le x \le -l \tag{13}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \qquad \text{para} \qquad 0 \le x \le l_g \tag{14}$$

La parte real de la solución compleja $\Phi(x,t)$ de las ecuaciones (12) a (14) es la solución de interés físico y representa la temperatura en la celda relativa a la temperatura ambiente como función de la posición y tiempo. Luego el campo de temperatura actual en la celda está dado por:

$$T(x,t) = \operatorname{Re}[\phi(x,t)] + \Phi$$

donde Re denota la parte real y Φ es la temperatura ambiente.

Para completar la solución de las ecuaciones (12) a (14) las condiciones de frontera apropiadas se obtienen del requerimiento de la temperatura y flujo de calor continuo en las fronteras: x=0 y x=-l. Nótese que se asumió que las dimensiones de la celda son suficientemente pequeñas para ignorar el flujo de calor convectivo en el gas a condiciones regulares.

C. Soluciones de las ecuaciones de difusión de calor en cada medio

La solución general para $\phi(x,t)$ en la celda se puede escribir de la siguiente forma:^[36]

$$\phi(x,t) = \frac{1}{l_b} (x+l+l_b) W_0 + W \exp[\sigma_b(x+l) + j\omega t] \quad \text{para} \quad -l-l_b \le x \le -l$$

$$\phi(x,t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)] \exp(j\omega t)$$

$$para \quad -l \le x \le 0$$

$$\phi(x,t) = \left(1 - \frac{x}{l_g}\right)\theta_0 + \theta \exp\left(-\sigma_g x + j\omega t\right) \qquad \text{para } 0 \le x \le l_g \tag{15}$$

donde W, U, V, E y heta son constantes complejas valuadas, e_1, e_2, d, W_0 y $heta_0$ son

constantes reales valuadas, y $\sigma_i = (1+j)a_i \quad \text{con } a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{\frac{1}{2}}$.

En particular θ y W representan las amplitudes complejas de las temperaturas periódicas en la frontera de la muestra de gas (*x*=0) y en la frontera de la muestra de soporte (*x*=-*l*).

Las cantidades *E* y *D*, determinadas por la ecuación (12) están dadas por:

$$d = -\frac{A}{\beta^2} \tag{16a}$$

$$E = \frac{A}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2)}$$
(16b)

Las condiciones de temperatura y continuidad de flujo en la superficie de las muestras están dadas explícitamente por:

$$\phi_s(0,t) = \phi_s(0,t) \tag{17a}$$

$$\phi_g(-l,t) = \phi_s(-l,t) \tag{17b}$$

$$\kappa_{g} \frac{\partial \phi_{g}}{\partial x}(0,t) = \kappa_{s} \frac{\partial \phi_{s}}{\partial x}(0,t)$$
(17c)

$$\kappa_{b} \frac{\partial \phi_{b}}{\partial x} (-l,t) = \kappa_{s} \frac{\partial \phi_{s}}{\partial x} (-l,t)$$
(17d)

donde los subíndices *s*, *b* y *g* identifican la solución de la ecuaciones (15) para la temperatura en el sólido, soporte y gas respectivamente. Estas constantes se aplican separadamente a la componente dc y la componente sinusoidal de la solución. De las ecuaciones (16) se obtienen para la componente dc la solución:

$$\theta_0 = e_1 + d \tag{18a}$$

$$W_0 = e_1 - e_2 l + d \exp(-\beta l)$$
 (18b)

$$-\left(\frac{\kappa_g}{l_g}\right)\theta_0 = \kappa_s e_2 + \kappa_s \beta d \tag{18c}$$

$$\left(\frac{\kappa_b}{l_b}\right) W = \kappa_s e_2 + \kappa_s \beta d \exp(-\beta l)$$
(18d)

Las ecuaciones (17) determinan los coeficientes e_1 , e_2 , W_0 y θ_0 para la componente independiente del tiempo dc. Aplicando las ecuaciones (6) a la componente sinusoidal se tiene:

$$\theta = U + V - E \tag{19a}$$

$$W = U \exp(-\sigma_s l) + V \exp(\sigma_s l) - E \exp(-\beta l)$$
(19b)

$$-\kappa_{g}\sigma_{g}\theta = \kappa_{s}\sigma_{s}U - \kappa_{s}\sigma_{s}V - \kappa_{s}\beta E$$
(19c)

$$\kappa_b \sigma_b W = U \exp(-\sigma_s l) - \kappa_s \sigma_s V \exp(\sigma_s l) - \kappa_s \beta E \exp(-\beta l)$$
(19d)

Estas ecuaciones junto con la expresión para *E* en la ecuación (16b) determinan los coeficientes para *U*, *V*, *W* y θ . De aquí que las ecuaciones (17) y (18) permiten evaluar la distribución de temperatura ecuación (14).

La solución explicita para θ , la amplitud compleja de la temperatura periódica en la frontera sólido-gas (x = 0) esta dada por:

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l)} \right)$$
(20)

donde:

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \tag{21}$$

$$g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \tag{22}$$

$$r = (1-i)\frac{\beta}{2a_s} \tag{23}$$

 $\sigma_s = (1+i)a_s$

D. Producción de la señal acústica

El proceso periódico de difusión produce una variación de la temperatura en el gas dado por la componente sinusoidal (AC) de la solución, ecuación (15):

$$\phi_{ac}(x,t) = \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t)$$
(24)

El promedio de la temperatura dentro de la frontera como función del tiempo se puede determinar evaluando:

$$\overline{\phi}(t) = \left(\frac{1}{2\pi\mu_g}\right)^{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx$$
(25)

donde μ_{a} es la longitud de difusión térmica. De la ecuación (24) se tiene:

$$\overline{\phi}(t) \cong \left(\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\right) \theta \exp\left[i\left(\omega t - \frac{1}{4}\pi\right)\right]$$
(26)

usando la aproximación $\exp(-2\pi) << 1$.^[37]

E. El desplazamiento en el pistón acústico

Debido al calentamiento periódico de la capa frontera el gas se expande y contrae periódicamente, entonces se puede considerar que actúa como un pistón en el resto de la columna de gas, produciendo una señal acústica de presión que viaja a través de toda la columna.

El desplazamiento de este pistón de gas debido al calentamiento periódico se puede estimar simplemente usando la ley del gas ideal:

$$\delta x(t) = 2\pi \mu_g \frac{\overline{\phi}(t)}{T_0} = \frac{\theta \mu_g}{\sqrt{2}T_0} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{1}{4}\pi\right)\right]$$
(27)

Donde se consideró el promedio de la temperatura de la capa frontera de gas igual a la temperatura dc en la superficie del sólido.^[37]

F. Variación de presión en la celda fotoacústica

Si se asume que el resto del gas responde a la acción de este pistón adiabáticamente, entonces la presión acústica en la celda debida al desplazamiento de este pistón de gas se deriva de la ley adiabática de gas.

$$PV^{\gamma} = \text{constante}$$
 (28)

donde *P* es la presión, *V* es el volumen del gas en la celda, y γ es el cociente de los calores específicos. Luego el incremento de presión es:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \qquad \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_s} \delta x(t)$$
⁽²⁹⁾

donde P_0 y V_0 son la presión y volumen ambiente respectivamente, y $-\delta V$ es el incremento de volumen.

De la ecuación (27) se tiene:

$$\delta P(t) = Q \exp\left[i\left(\omega t - \frac{1}{4}\pi\right)\right]$$
(30)

donde

$$Q = \frac{\gamma p_0 \theta}{\sqrt{2l_s a_s T_0}} \tag{31}$$

Luego combinando las ecuaciones (20) y (31) se obtiene:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2\kappa_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma^2)}} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l)} \right)$$

donde *b*, *g*, *r* y σ_s son de la forma previamente definida ^[37].

2.9 Espectroscopía

El primer antecedente de esta técnica se dio en el siglo XVII cuando Newton descubrió que la luz blanca al pasar por un prisma de vidrio se descompone en luz con los colores del arco iris. La secuencia va del violeta, al azul, al verde, amarillo, anaranjado y rojo. La combinación de luz de estos colores da como resultado luz blanca. La luz proveniente del Sol está compuesta de luz de todos estos colores, aunque con predominio de la luz amarilla (el color de luz que nuestros ojos detectan con mayor eficiencia).^[38]

En 1814 Joseph Fraunhofer notó que el espectro solar está lleno de un gran número de rayas oscuras, como si faltaran algunos colores. Por otro lado se sabía que la luz de algunos tipos de llamas produce líneas brillantes.

En particular lámparas de vapor de sodio producen un tipo de luz amarillo cuyo espectro está formado no por una sucesión de colores, sino por dos líneas delgadas que se encuentran en la región del espectro correspondiente al color amarillo.

Fraunhofer notó que las líneas oscuras del espectro del Sol coinciden con las líneas brillantes de los espectros de algunos tipos de lámparas, como las de sodio por ejemplo. Fraunhofer murió poco después, a los 39 años de edad. Sin embargo su descubrimiento no pasó desapercibido y muchos científicos ya se encontraban trabajando en la misma dirección.

En 1860 Bunsen y Kirchhoff habían mostrado que distintas substancias producen distintas líneas en el espectro. Bunsen identificó dos nuevos elementos químicos, el cesio y el rubidio, a partir de observar sus espectros característicos.^[38]

En espectroscopía se emplean dos descripciones bastante diferentes de un haz luminoso. Estos dos puntos de vista de la naturaleza de un haz luminoso parten de las primitivas, y entonces opuestas, teorías ondulatoria y corpuscular sobre la naturaleza de la luz^[39].

A. Naturaleza Ondulatoria de la Radiación

El punto de vista de la naturaleza ondulatoria de la radiación se adopta corrientemente, por ejemplo, cuando se consideran fenómenos tales como la dispersión de la luz blanca, es decir, ordinaria, en sus componentes de color como resultado del paso a través de un prisma.

En esta descripción de la radiación las ondas están formadas por campos eléctricos y magnéticos que se mueven en la dirección del haz de radiación de forma similar a la de las ondas que se mueven a lo largo de la superficie del agua.

Cuando se describe la luz en función de estas ondas el efecto de un prisma sobre el haz luminoso se dice que es el de dispersar la luz original según las longitudes de onda de los campos eléctricos y magnéticos que constituyen el haz.

El paso a través del prisma desvía los componentes de corta longitud de onda del haz luminoso mucho más que los componentes de longitud de onda mayor. Por tanto, puede asignarse una escala de longitudes de onda, así como una escala de color.

La interpretación de la naturaleza ondulatoria de la radiación, describe no obstante la radiación como constituida por campos eléctricos y magnéticos que se desplazan en la dirección del haz con una velocidad de unos 3E10cm/seg.

Las ondas que constituyen la radiación pueden tener diferentes longitudes de onda y la radiación puede dispersarse según su longitud de onda.

Como complemento para describir la radiación en función de la longitud de las ondas que la constituyen se puede también, como para cualquier movimiento ondulatorio, caracterizar el movimiento de estas ondas por una frecuencia.^[39]

B. Naturaleza Cuántica de la Radiación

A veces es más conveniente describir de otra forma la naturaleza de un haz de radiación. Un cierto número de situaciones experimentales sugiere la idea de que la radiación consta de un flujo de paquetes de energía, llamados fotones o cuantos, que se trasladan en la dirección del haz a la velocidad de la luz.

Las dos formas diferentes de considerar la naturaleza de la luz, aunque aparentemente antagónicas, están de hecho íntimamente relacionadas. Esto fue comprobado primero como resultado de las investigaciones de Max Planck a finales de siglo. Finalmente fue reconocido que ambos puntos de vista eran correctos y que diferían debido a que describían diferentes facetas del comportamiento de la radiación.

La relación básica que permite pasar de una aproximación a otra, procedimiento con frecuencia necesario en espectroscopia es: E = hv donde *h* es la constante de Planck *E* es la energía de un cuanto y *v* la frecuencia del movimiento ondulatorio.

La relación de Planck permite que un haz de radiación monocromática, es decir, un haz con una longitud de onda o frecuencia dada, sea considerado como un flujo de cuantos de determinada energía. Un haz con longitud de onda o frecuencia diferente corresponderá a un flujo de cuantos con energía distinta. La relación de Planck permite pasar cuantitativamente del concepto de radiación como onda al de flujo o corriente de cuantos.^[39]

Un espectroscopio es un instrumento que permite la obtención con gran detalle de espectros visibles. Se hace uso de una estrecha rendija y una lente convirtiendo la luz procedente de cualquier fuente en un haz de rayos paralelos. La luz debe entrar y salir desde el prisma con ángulos semejantes para conseguir una dispersión máxima, ver Figura 10.^[40]



Figura 10. Esquema del espectroscopio.

Capítulo 3

PREPARACION DE MUESTRAS

3.1 SINTESIS DEL FOSFATO DE CALCIO

El fosfato de calcio se sintetizó en forma de polvo con una relación calcio/fósforo, Ca/P de 1.67 correspondiente a la hidroxiapatita estequiométrica.

La hidroxiapatita se obtuvo mediante la siguiente reacción química (precipitación):

 $10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$ Ca/P =1.67

La reacción se llevó a cabo utilizando los siguientes reactivos:

Hidróxido de calcio $(Ca(OH)_2)$ con 97.3% de pureza, 0.3% HCl, 0.03% cloruros. 0.05% sulfuros, 0.003% Pb, 0.02% Fe, 0.5% Mg y 1.7% CaCo₃ como impurezas, marca Sigma-Aldrich.

Ácido fosfórico (H_3PO_4) con 85% de pureza y 0.0003% cloruros, 0.0005% nitratos, 0.003% sulfatos, 0.001% CH₃COOH, 0.20% álcalis, 0.0001% As, 0.003% Fe y 0.001% Pb como impurezas, marca Sigma-Aldrich.

3.1.1. Preparación de Soluciones

La síntesis de la hidroxiapatita se llevó a cabo mediante la adición por goteo de la solución de ácido fosfórico, sobre la suspensión de hidróxido de calcio, manteniendo la temperatura a 40°C y agitación constante durante todo el proceso.

Posteriormente, la solución se dejó reposar durante una semana con el objeto de asegurar que la reacción fuera completa y se obtuviera el precipitado. De esta reacción se obtuvo un precipitado de color blanco y de apariencia gelatinosa.

3.1.2 Obtención de Hidroxiapatita en polvo

La muestra debe ser semejante a la que va a ser sometida a un implante o ensayo biológico. De esta manera debe tenerse especial cuidado en la etapa de preparación de las mismas evitando alteraciones de la superficie mediante depósito o adsorción de elementos, generación de huellas de corte, etc. Si la muestra es envasada para transporte o almacenamiento previo al análisis superficial, debe analizarse la posibilidad de contaminación superficial^[41].

Las muestras fueron preparadas en forma de polvo, por molienda manual mediante un mortero de ágata. Los polvos fueron tamizados hasta obtener un diámetro de partícula de 74 μm .



CARACTERIZACIÓN

4.1 OBTENCION DE ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA

El espectro de absorción óptica determina la pérdida de energía electromagnética después de iluminar la muestra que se está estudiando.

4.4. EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental utilizado para la obtención de los espectros de absorción ópticos consta de una fuente de luz u otra radiación electromagnética, un dispersor para separar la luz en sus diferentes longitudes de onda y un detector que capta la presencia de luz después de la dispersión. La Figura 11, muestra el montaje experimental del equipo utilizado.



La fuente de luz utilizada para nuestra mediciones fue una Lámpara de Xe marca Oriel modelo 66071 a una de potencia de 700 watts.

Este tipo de lámpara se utiliza para tener luz blanca de la cual se obtienen las longitudes de onda correspondientes al espectro visible (300nm a 800nm).

Se utilizo un Monocromador marca Oriel modelo 77325, para separar las longitudes de onda del espectro visible desde 300 nm hasta 800 nm. Este fue conectado a un controlador de motor de pasos el que a su vez se conectó a una computadora.

El Chopper o Cortador óptico Marca EG&G modelo 197 usado, es un disco con forma de engrane que gira a una frecuencia, de 17 Hz. Su función es cortar el haz de luz monocromático o dispersado que recibe y mandarlo a través de una fibra óptica hacia la celda fotoacústica.

Se utilizó un Amplificador Lock-in marca EG&G modelo 5210, con el fin de recolectar las señales en presencia de ruido de fondo, o alternativamente, puede proveer mediciones de alta resolución de señales relativamente claras sobre varios órdenes de magnitud y frecuencia.

Los datos provenientes del monocromador y del amplificador, fueron almacenados y graficados en una computadora mediante el software hecho en LAB VIEW, diseñado para este fin.

4.1.2 CELDA FOTOACÚSTICA

La celda fotoacústica utilizada está compuesta por un soporte, una ventana de cuarzo y un micrófono. Como se muestra en la Figura 12.

Para evitar la entrada de aire al interior de la celda, se utiliza una ventana de cuarzo. El soporte v la ventana de cuarzo, se aíslan mediante grasa de vacío. El soporte y la ventana están hechos de cuarzo debido а SUS propiedades ópticas, ya que en las mediciones que se realizaron se trabajaron con longitudes de onda cercanas al ultravioleta y al utilizar otro material, por ejemplo vidrio, éste absorbe parte de esas longitudes de onda causando alteraciones en la medición.



Figura 12. Vista general de la celda fotoacústica

Utilizando cuarzo se asegura que no haya absorción de ninguna de las longitudes con las que se trabaja y la intensidad del haz de luz que recibe la muestra es la misma para todas las longitudes de onda.



Figura 13. Sección transversal de la celda fotoacústica.

La celda también está compuesta por un micrófono electreto, que envía la señal

que recibe a un amplificador

Lock-In.

Espectro de Absorción Óptica

En la Figura 13, se observa un corte transversal de la celda. El gas utilizado fue el aire.

Todas las muestras que se midieron fueron preparadas en forma de polvo. Al colocar la muestra en la celda se tuvo la precaución de no tapar el conducto que conecta la cavidad donde se encuentra la muestra con el micrófono.

En la Figura 14, se observa la celda fotoacústica utilizada.



Figura 14. Celda Fotoacústica.

4.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA

Para las muestras estudiadas se obtuvieron el espectro de absorción registrando la longitud de onda incidente sobre la muestra y la amplitud generada debida al haz incidente. Mediante la utilización del software Origin Pro8 se obtuvieron los espectros de los datos experimentales obtenidos.

Como la lámpara de Xe que se utilizó no tiene la misma intensidad en todas las longitudes de ondas, se utilizaron dos filtros, uno para las mediciones de 300 *nm* a 540 *nm* y el otro de 540 *nm* a 800 *nm* con el fin de que la muestra reciba la misma intensidad. Por otro lado, se realizó una medición de espectroscopia fotoacústica del grafito para normalizar todos los espectros obtenidos, ya que éste absorbe en todas las longitudes de onda.

En la Figura 15, se muestra el espectro de absorción óptica del grafito y el espectro de emisión de la lámpara de Xenón, que se utilizó para normalizar todos los datos experimentales obtenidos.



Figura15. Espectro de absorción óptica del grafito.

CLASIFICACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras estudiadas fueron clasificadas de acuerdo a su método de obtención. Sintéticas son las muestras obtenidas en el laboratorio. Naturales, son las muestras obtenidas de diferentes organismos vivos (marinos, vertebrados y avícolas). La Tabla 1, muestra la nomenclatura de las muestras estudiadas.

Muestras Sinteticas	Muestras Naturales				
Ointelleus	Marinas	Vertebrados	Avicolas		
CaP80 CaP800 CaP-Aldrich CaP-BioT CaP-JJPV	CaCol CaCoCha CaGaMa CaCo CaCor CaPorcir CaPorcu	CaCort CaPmic CaEsm CaDen	CCa-1 CCa-2		

Tabla 1	. Nomenclatura	de la	s muestras
---------	----------------	-------	------------

Muestras Sintéticas

Las muestras sintéticas (CaP80, CaP800, CaP-JJPV) fueron obtenidas en el laboratorio de síntesis de biomateriales de la ESFM. La muestra CaP JJPV es un fosfato de calcio precipitado obtenido en el laboratorio. La muestra CaP80 es el fosfato de calcio precipitado secado a 80°C en una mufla convencional. La muestra CAP800 es el fosfato de calcio de calcio CAP80 con tratamiento térmico de 800°C durante 2 horas. Las muestras sintéticas comerciales CaPAldrich y CaPBioT son muestras de fosfatos de calcio (CaPAldrich) que se comercializa en México de marca BIOT y la muestra de fosfato de calcio (CaP Biot) es importada de marca BIOT.

Los espectros de absorción óptica de las muestras sintéticas se muestran en la Figura 16.



Figura 16. Espectros de absorción óptica de las muestras sintéticas.

Muestras Marinas

Las muestras marinas (CaCo, CaGama, CaCoCha, CaCol, CaCor CaPorcir CaPorcu), fueron obtenidas de los caparazones de algunos moluscos (ostras y caracoles) y de corales marinos. La muestra CaCo, se obtuvo de una cápsula de calcio de coral para ingesta humana. La muestra CaGama se obtuvo del caparazón de molusco. La muestra CaCoCha se obtuvo del caparazón de una ostra. La muestra CaCol, se obtuvo del caparazón de coral blanco. La muestra CaPorcir se obtuvo de coral liofilizado conformado circularmente y la muestra CaPorcu se extrajo de coral liofilizado en forma cuadrada.

En la Figura 17, se observan algunos materiales naturales de los que se obtuvieron las muestras.



Figura 17. a) Caparazón de ostra, b) Caparazón de caracol y c) Coral

En la Figura 18, se presentan los espectros de absorción óptica de las muestras marinas.



Figura 18. Espectro de absorción óptica de las muestras marinas.

Muestras de vertebrados

Las muestras de vertebrados (CaDen, CaEsm, CaCort, CaPmic), se obtuvieron de dientes humanos y de hueso de bovino. La muestra CaDen se obtuvo de la dentina humana. La muestra CaEsm se extrajo del esmalte dental humano. La muestra CaCort se obtuvo del hueso cortical de bovino y la muestra CaPmic se obtuvo de una capsula de fosfato de calcio microcristalino distribuido comercialmente en México.

En la Figura 19 se muestran los materiales naturales de los que se obtuvieron las muestras.



Figura 19. a) Dientes humanos y b) Hueso de bovino.

En la Figura 20, se observan los espectros de absorción óptica de las muestras de vertebrados.



Figura 20. Espectros de absorción óptica de las muestras de vertebrados.

Muestras Avícolas

Las muestras Avícolas, fueron obtenidas del cascaron de huevo de gallina. La muestra CCa-1 se obtuvo del cascaron duro y la muestra CCa-2 se obtuvo de la película flexible denominada "Corion".



La Figura 21, muestra la estructura interna del huevo de gallina.

Figura 21. Estructura interna del huevo de gallina.

La Figura 22 muestra los espectros de absorción óptica de las muestras avícolas.



Figura 22 .Espectros de absorción óptica de las muestras avícolas.

Capítulo 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 ABSORCIÓN ÓPTICA

En general se observa que tanto las muestras sintéticas como las naturales, presentan un pico de absorción aproximadamente en una longitud de onda de 330nm. En la Tabla 2, se muestra la posición del primer pico de absorción en cada muestra y la posición del segundo pico de las muestras que lo presentan, así como también la amplitud máxima y mínima de la señal.

Muestra	Posición de los picos de Absorción [nm]		Amplitud [U.A.]		
	1er. Pico	2do. Pico	Mínima	Máxima	
CaP80 CaP800 Cap-Aldrich CaP-BioT CaP-JJPV	321 328 325 322 322 320	- 634 - -	0.023 0.042 0.006 0.017 0.024	0.146 0.404 0.146 0.395 0.305	
CaCol CaCoCha CaGama CaCo CaCor CaPorcir CaPorcu	323 321 340 323 332 322 302	- - 501 - 613 792	0.026 0.078 0.058 0.023 0.016 0.222 0.147	0.157 0.187 0.271 0.342 0.098 0.489 1.860	
CaCort CaPmic CaEsm CaDen	324 324 331 326	- - 620	0.043 0.014 0.154 0.103	0.326 0.147 0.561 0.497	
CCa-1 CCa-2	325 322	388	0.014 0.021	0.355 0.162	

Tabla 2. Posición de los picos de Absorción y Amplitud

5.1.1 Muestras Sintéticas

Todas las muestras sintéticas (CaP80, CaP800, CaPAldrich, CaPBioT, CaP-JJPV) presentan su primer pico de absorción entre 320 y 328 nm y únicamente la muestra CaP800 presenta otro pico de absorción en 634 nm.

5.1.2 Muestras Marinas

El calcio de Coral (CaCo), presenta el primer pico de absorción en 323 nm. La posición del primer pico de absorción en el caparazón de molusco (CaGama), se encuentra en 340 nm El caparazón de ostra (CaCoCha), presenta el primer pico de absorción en 321nm. En el caracol (CaCol) la posición del primer pico de absorción se encuentra en 323nm y en el coral (CaCor) se presenta el primer pico de absorción en 332 nm.

El calcio de coral (CaCo), presenta un segundo pico de absorción ubicado en 501 nm. Esta muestra proviene de una cápsula comercial, que sus fabricantes aseguran está compuesta únicamente de coral natural y es adecuada para el consumo humano.

Comparando el espectro de absorción del calcio de coral y el espectro de absorción del coral natural se observa que el calcio de coral comercial bastante más luz que el coral natural, además que el calcio de coral comercial presenta un pico en 501 nm que no se presenta en el coral natural. Este resultado sugiere que la cápsula de coral comercial contiene algún otro componente químico que no contiene el coral natural.

El calcio de coral liofilizado en forma circular (CaPorcir), presenta el primer pico de absorción en 322 nm y presenta otro pico en 613 nm. El calcio de coral liofilizado en forma cuadrada (CaPorcu), presenta el primer pico de absorción en 302nm y otro pico en 792 nm.

5.1.3 Muestras de Vertebrados

El espectro de absorción óptica de la dentina humana, (CaDen) presenta el primer pico de absorción en 326 nm. El esmalte dental humano (CaEsm) presenta el primer pico de absorción en 331 nm. La dentina presenta un segundo pico de absorción localizado 620 nm, mientras que en el esmalte dental no se localiza ningún otro pico de absorción.

En hueso cortical de bovino (CaCort) presenta un primer pico de absorción óptica ubicado en 324 nm. El fosfato de calcio microcristalino comercial (CaPmic), presenta el primer pico de absorción localizado en 324 nm. Tanto el hueso de bovino como el fosfato de calcio microcristalino no presentan ningún otro pico de absorción.

Es importante que los materiales sintéticos de uso biomédico presenten las mismas propiedades que los materiales naturales del cuerpo humano. Como las propiedades ópticas son las que nos ocupan en el presente estudio, las muestras sintéticas obtenidas en el laboratorio presentan espectros de absorción óptica similares a la de la dentina, al esmalte y al hueso de bovino entre 324 nm y 331 nm.

Por otro lado, la amplitud máxima del espectro de absorción de las muestras dentales y de hueso de bovino se encuentra entre 0.14 u.a. y 0.56 u.a. El valor mínimo de la amplitud del espectro de absorción óptica se encuentra entre 0.04u.a. y 0.15 u.a.

5.1.4 Muestras Avícolas

El cascaron duro de huevo (CCa-1) tiene un pico de absorción en 325 nm y la película flexible "corion", (CCa-2) presenta el primer pico de absorción en 322nm. Por lo que se concluye que el cascarón duro absorbe mas luz que la película flexible. Después de los 559nm el corion absorbe ligeramente más luz que el cascarón. Además el corion muestra un segundo pico en 388 nm.

Capítulo 6

CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES

- Se obtuvieron los Espectros de Absorción Óptico de fosfato de calcio sintético y fosfato y carbonatos naturales, mediante la aplicación de la técnica de Espectroscopia Foto acústica
- Se obtuvieron los rangos en los que se localizan los picos de absorción y sus valores de amplitud mínima y máxima.
- Mediante los espectros de absorción óptica se determinaron los materiales sintéticos que tienen un comportamiento óptica similar a los materiales naturales.
- La técnica de Espectroscopia Fotoacústica, puede ser utilizada como una herramienta no destructiva en el control de calidad de los materiales sintéticos, ya que mediante la comparación de los respectivos espectros de absorción se puede determinar las diferencias en composición entre los materiales sintéticos y los materiales naturales.

6.2 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

1. Se recomienda realizar un estudio más amplio incluyendo otras longitudes de onda, en especial u.v. con el fin de determinar el comportamiento óptico de los materiales sintéticos y de los materiales naturales.

La obtención de los espectros de absorción óptica dentro del rango de la longitud de onda de la luz ultravioleta, para los materiales sintéticos y naturales nos permitirá conocer los efectos ópticos que esta radiación produce en el cuerpo humano, que constantemente esta expuesto a la radiación ultravioleta del sol.

6.3 PERSPECTIVAS

- Complementar los estudios del espectro de absorción óptico con mediciones a muestras de tejido humano. Esto con el fin de tener mayor información sobre el comportamiento óptico de los materiales que constituyen el cuerpo humano y así poder tener una visión más amplia para comparar sus propiedades ópticas con las de los biomateriales sintéticos.
- 2. Considerar también la obtención de espectros de absorción óptica de materiales naturales provenientes de otros seres vivos, con el fin de tener opciones naturales al momento de elegir candidatos dentro de los biomateriales que se utilizarán en el cuerpo humano.

BIBLIOGRAFIA

- 1. Hardouin P.; *Les biomatériaux de l' appareil locomoteur*. Rev. Hum Mal Ostéoartic, **59**, <u>12</u>, 829-833 (1992).
- 2. Abraham G.A, Cuadrado T.R., *Métodos de Caracterización de Biomateriales*, Biomateriales Editorial: Faenza Editrice Iberica, 173 (2004).
- 3. Abraham G.A, Cuadrado T.R., *Métodos de Caracterización de Biomateriales*, Biomateriales Editorial: Faenza Editrice Iberica, 178 (2004).
- 4. Andrew H, Crenshaw Jr. *Técnicas y vías de abordaje quirúrgicas*, Ed. Campbell Cirugía Ortopédica. **1**, Madrid: Harcourt Brace, SA, 43-47 (1998).
- Pardo Z. G., Calvo G. J.L., Ortega V., Álvarez S.N.; *Xenoinjerto óseo de origen porcino: estudio experimental en conejos,* IX Congreso Virtual Hispanoamericano de Anatomía Patológica y II Congreso de Preparaciones Virtuales por internet., 11 (2007).
- 6. Ignácio H, Mazzer N, Barbieri CH, Chierici G. Uso da poliuretana derivada do óleo de mamona para prencher defeitos ósseos diafisário segmentares do rádio. Estudo experimental em coelhos. Rev. Bras Ortop,**32**,815,(1997).
- 7. Synthes; Chronos Inject. Sustituto óseo sintético. Inyectable, osteoconductivo y reabsorbible,2, (2007).
- 8. Shackelford J.F., *Introduction to Materials Science for Engineers*, fifth edition Prentice, **438**, 252, (2000).
- Blardoni F., González R., Maestre H., Aplicaciones de hidroxiapatita HAP-200 como sustitutos de injertos óseos en ortopedia, Memorias V Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería, 1-3, (2003).
- 10. Shackelford J.F., *Introduction to Materials Science por Engineers*, fifth edition Prentice, **438**, 253, (2000).
- 11. Archila Ch. M.A., Leiva E.C.A., Pineda O.K.M., Montes R.M.A., *Cátedra: Embriología e histología animal Universidad de El Salvador,* 5. (2005).
- 12. Shackelford J.F., *Introduction to Materials Science por Engineers*, fifth edition Prentice, **438**, 254, (2000).
- Vallet-Regí M., *Biocerámicas, Anales de Química*. International Edition. Sup.1.
 93.1, S6-S14, (1997).
- 14. Rodríguez L.M., Vallet-Regí M., Chemistry of Materials. **12 (8)**, 2465, (2000).

- 15. Amor V. A., *Los materiales y su biocompatibilidad: Hidroxiapatita,* Rev. Materiales Avanzados, **4**, 43-45, (2005).
- 16. Amor V. A., *Los materiales y su biocompatibilidad: Hidroxiapatita,* Rev. Materiales Avanzados, **4**, 46-47, (2005).
- 17. Hueso, <u>http://es.wikipedia.org/wiki/Hueso</u>, 1-6 (2006).
- 18. Rodas O., *Hueso compacto y hueso esponjoso*, Cátedra Universidad San Carlos de Guatemala,1,(2007).
- 19. Clínica Mayo, Dientes y boca, desarrollo de los dientes, Tips dentales, Guía de autocuidado, 1,(2007).
- 20. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 22 (2005).
- 21. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 23 (2005).
- 22. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 24 (2005).
- 23. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 19 (2005).
- 24. Peña R. G., Aplicación de la técnica fotoacústica en la caracterización térmica en sólidos Tesis de maestría ESFM-IPN, 9, (2000).
- 25. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 20 (2005).
- 26. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 21 (2005).
- 27. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 38 (2005).

- 28. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 42 (2005).
- 29. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 3-4 (2005).
- 30. Held, G, Fiber-Optic and Satellite Communications, *Understanding Data Communications*, 6° edición, Ed. New Riders Publishing 1, (2008).
- Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 6 (2005).
- 32. Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 11 (2005).
- Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 12 (2005).
- Marín E., Sensores basados en las técnicas fototérmicas Fundamentos y aplicaciones, Escuela Iberoamericana de Sensores, EIBAS 05, Universidad de La Habana, 20 de Junio-15 de Julio 2005, 12-13,16 (2005).
- 35. Rosencwaig A., Gersho A., *Theory of the photoacustic effect with solids*, Journal of Applied Physics, **47**, <u>1</u>, 65-67, (1976).
- 36. Carrasco L.E., Carramiñana A.A.; La Espectroscopia, Diario Síntesis, pp1 (1998),
- 37. Barrow G.M., Herráez M.A. Radiación y energías de las moléculas, *Estructura de las moléculas* ed. Reverté, 8-13, (1967).
- 38. Mauldin J.H., Luz, Láser y Óptica, Mc Graw Hill, 8, (1991).
- 39. Abraham G.A, Cuadrado T.R., *Métodos de Caracterización de Biomateriales*, Biomateriales Editorial: Faenza Editrice Iberica, 180, (2004).