

Espectro de absorción óptica de materiales sintéticos y naturales

M. Callejas Cortés, M. M. Méndez González^{1*}, A. Cruz Orea²

¹Departamento de Física, ESFM-IPN, México D.F., México

²Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, México D.F., México

*mmen07@yahoo.com.mx

Resumen — Obtuvimos espectros de absorción óptica de materiales sintéticos de fosfato de calcio y materiales naturales de origen marino, dentina y esmalte humano, hueso de bovino, cascara de gallina y su corion, mediante Espectroscopia Fotoacústica. Observamos que el rango de amplitud mínima 0.14 u. a. y amplitud máxima 0.56 u. a. del espectro de absorción de los materiales sintéticos corresponde al rango de las muestras naturales. Concluimos que podemos utilizar la Espectroscopia Fotoacústica como ensayo no destructivo en el control de calidad de materiales sintéticos y naturales.

Palabras Clave – Efecto fotoacústico, espectro de absorción óptica, espectroscopia fotoacústica, fosfato de calcio.

Abstract — We obtained the optical absorption spectra of synthetic calcium phosphate materials and natural materials of marine origin, human dentin and enamel, bovine bone, hard chicken shell and its chorion, by means of Photoacoustic Spectroscopy. We note that the minimum amplitude range 0.14 u. a. and maximum amplitude 0.56 u. a. of the absorption spectrum of synthetic materials corresponds to the range of natural samples. We conclude that Photoacoustic Spectroscopy can be used as a non-destructive testing tool in the quality control of synthetic and natural materials.

Keywords — Calcium phosphate, optical absorption spectrum, photoacoustic effect, , photoacoustic spectroscopy,.

I. INTRODUCCIÓN

La sustitución del tejido óseo constituye un problema aún no resuelto, que precisa de investigaciones sobre materiales capaces de reparar dichos defectos, así como de estimular el crecimiento del hueso huésped para alcanzar su reparación.

Los fosfatos de calcio sintéticos que estudiamos, los obtuvimos mediante la síntesis por precipitación con composición química similar al principal componente mineral del hueso humano. Los materiales de origen natural los obtuvimos mediante transformación hidrotermal.

A. Fosfato de calcio

El fosfato de calcio denominado hidroxiapatita (HA) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es el principal componente mineral del hueso y dentina humana que abarca el 43% de su peso.

Su similitud fisicoquímica y mecánica con el tejido óseo además de sus propiedades osteoconductoras, le permite proporcionar una superficie biocompatible sobre la que migra y crece tejido óseo manteniendo en su interior las características macro porosas de su origen [1, 2, 3].

B. Efecto fotoacústico

Obtuvimos los espectros de absorción óptica mediante la técnica de espectroscopia fotoacústica que se basa en el efecto fotoacústico. Este efecto fue descubierto en 1880 por A. Graham Bell, pero no fue sino hasta 1973, con los trabajos de Allan Rosencwaig y Allen Gersho que se desarrolló ampliamente el principio teórico que le dio explicación analítica [4].

Dentro de una celda cerrada que contiene aire colocamos la muestra y hacemos incidir energía luminosa de forma periódica, siendo absorbida parte de la energía y parcialmente transformada en calor como resultado del proceso de desexcitación a escala atómica y molecular.

La temperatura de la muestra varía con la misma periodicidad que lo hace la radiación incidente, induciendo cambios en los parámetros del material. 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 periódicamente, expandiéndose y contrayéndose, así se genera una onda acústica o de presión que es detectada por un micrófono colocado dentro de la celda [5].

C. Modelo de Rosencwaig y Gersho

Este modelo considera al mecanismo de difusión térmica como el principal responsable de la producción de la señal fotoacústica. En la Fig. 1 mostramos la sección transversal de la celda fotoacústica.

Rosencwaig y Gersho formularon un modelo unidimensional del flujo de calor en una celda cilíndrica como resultado de la energía luminosa absorbida [6].

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, la ecuación de difusión térmica en el sólido, tomando en consideración la fuente de calor, está definida por (1) [7].

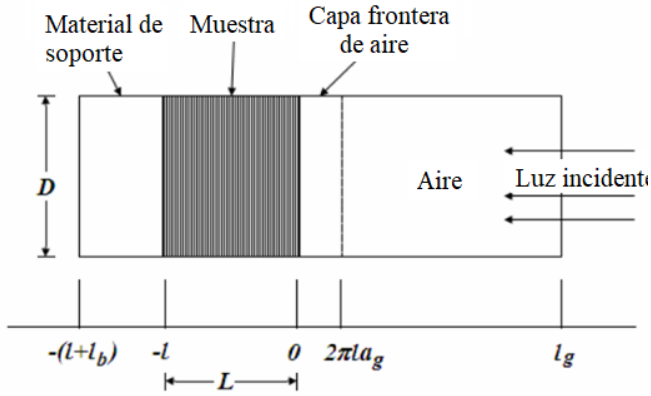


Fig. 1. Sección transversal de la celda fotoacústica cilíndrica

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(i\omega t)] \quad (1)$$

Donde ϕ es la temperatura y η es la eficiencia de la luz absorbida de longitud λ que es convertida en calor por procesos de desexcitación, para $-l \leq x \leq 0$.

Para el soporte y el gas tenemos la ecuación de difusión sin considerar la fuente de calor en el respectivo dominio y con la constante de difusión apropiada para cada medio.

Las ecuaciones están sujetas a la condición de la temperatura y flujo de calor continuo en las fronteras: $x = 0$ y $x = -l$. La solución de interés físico es la parte real de las ecuaciones que proponemos, así, el campo de temperatura actual en la celda está dado por (2).

$$T(x, t) = \text{Re}[\phi(x, t)] + \Phi \quad (2)$$

La solución general para $\phi(x, t)$ en la celda la describimos por (3).

$$\begin{aligned} \phi(x, t) &= \frac{1}{l_b} (x + l + l_b) W_0 W \exp[\sigma_b(x + l) + j\omega t] \\ &\quad \text{para } -l - l_b \leq x \leq -l \\ \phi(x, t) &= e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) \\ &\quad + [U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)] \exp(j\omega t) \\ &\quad \text{para } -l \leq x \leq 0 \\ \phi(x, t) &= \left(1 - \frac{x}{l_g}\right) \theta_0 + \theta \exp[-\sigma_g x + j\omega t] \\ &\quad \text{para } 0 \leq x \leq l_g \end{aligned} \quad (3)$$

Donde W, U, V, E y θ son constantes complejas, e_1, e_2, d, W_0 y θ_0 son constantes reales, y $\sigma_i = (1 + j)\alpha_i$ con $\alpha_i = \sqrt{\omega/(2\alpha_i)}$. Las cantidades d y E están dadas por (4).

$$d = -\frac{A}{\beta^2}, \quad E = \frac{A}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad (4)$$

Aplicando las condiciones de frontera obtenemos las componentes dc de la solución dadas por (5).

$$\theta_0 = e_1 + d \quad (5)$$

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

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

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

Determinamos los coeficientes e_1, e_2, W_0 y θ_0 de (5). Y aplicamos las condiciones de frontera a la componente sinusoidal de la solución dada y obtuvimos (6).

$$\theta = U + V - E$$

$$W = U e^{-\sigma_s l} + V e^{\sigma_s l} - E e^{-\beta l} \quad (6)$$

$$-\kappa_g \sigma_g \theta = \kappa_s \sigma_s U - \kappa_s \sigma_s V - \kappa_s \beta E$$

$$\kappa_b \sigma_b W = U e^{-\sigma_s l} - \kappa_s \sigma_s V e^{-\sigma_s l} - \kappa_s \beta E e^{-\beta l}$$

De (6) junto con la expresión para E en (4) determinamos los coeficientes para U, V, W y θ . Con los resultados que obtuvimos, pudimos evaluar la distribución de temperatura para la ecuación de difusión en el gas [8].

La solución explícita para θ está dada por (7).

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b-1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right). \quad (7)$$

$$\text{Donde } b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s}$$

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

$$r = (1 - i) \frac{\beta}{2\alpha_s} \text{ y } \sigma_s = (1 + i)\alpha_s.$$

II. METODOLOGÍA

A. Preparación de muestras

Sintetizamos el fosfato de calcio mediante precipitación y adición por goteo de la solución de ácido fosfórico, sobre la suspensión de hidróxido de calcio. Mantuvimos la temperatura a 40°C y agitamos constantemente durante todo el proceso. Las muestras obtenidas las preparamos en forma de polvo con una relación Ca/P de 1.67 correspondiente a la hidroxiapatita estequiométrica, mediante un mortero de ágata y tamizadas hasta obtener un diámetro de partícula de 74 μm .

B. Clasificación de las muestras

Obtuvimos las muestras sintéticas CaP80, CaP800 y CaPJJPV en el laboratorio de síntesis de biomateriales de la ESFM. Secamos la muestra CaP80 a 80°C en una mufla convencional. Sometimos la muestra CAP800 a tratamiento térmico de 800°C durante 2 horas. La muestra CaPJJPV no tuvo ningún tratamiento térmico. Las muestras CaPAldrich y CaPBioT son muestras sintéticas comerciales. Las muestras naturales de origen marino CaCo, CaGa, CaCon, CaCar, CaCor y CaCirc. las obtuvimos a partir de capsulas de calcio de coral para ingesta humana.

Obtuvimos las muestras CaDen, CaEsm, CaCort, CaPmic a partir de la dentina y esmalte humanos, hueso cortical de bovino y de una capsula de fosfato de calcio microcristalino distribuido comercialmente en México.

Las muestras CCa-1 y CCa-2 las obtuvimos del cascarn duro de huevo de gallina y de su corión.

C. Obtención del espectro de absorción óptica

Obtuvimos los espectros de absorción mediante una lámpara de Xe, dispersor de la luz y detector de luz como mostramos en la Fig 2.

Colocamos las muestras en la celda fotoacústica compuesta por una ventana de cuarzo y un micrófono, ver Fig. 3.

Registramos la longitud de onda incidente sobre la muestra y la amplitud generada debida al haz incidente.

Mediante el software Origin Pro8, obtuvimos el espectro de absorción para cada muestra.

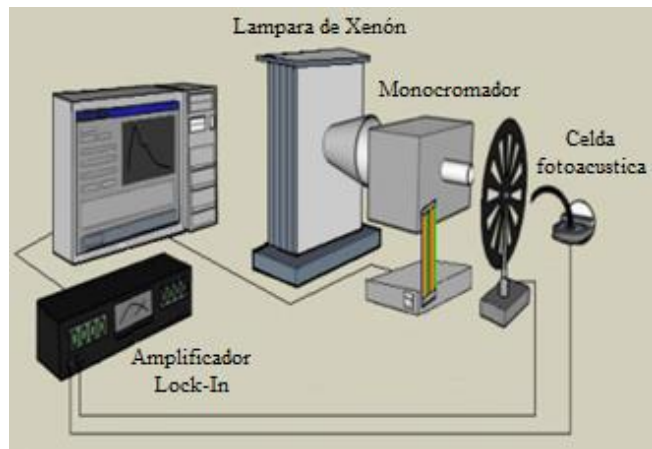


Fig. 2. Representación esquemática de técnica fotoacústica.

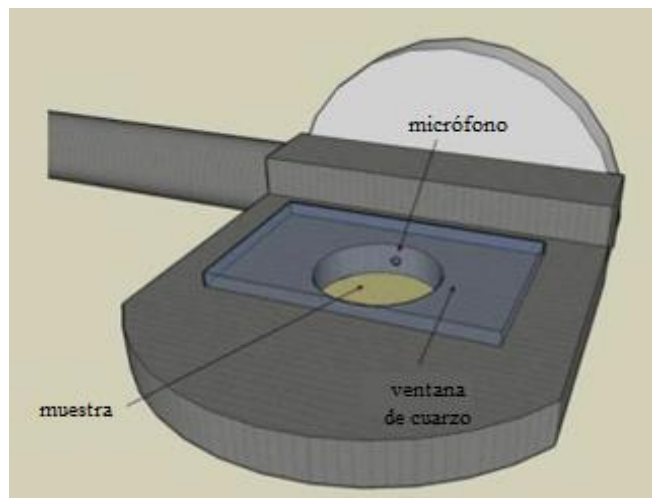


Fig. 3. Celda fotoacústica con ventana de cuarzo para asegurarnos que la intensidad de luz recibida por la muestra es la misma para todas las longitudes de onda.

Normalizamos los espectros obtenidos con las mediciones de espectroscopia acústica del grafito, debido a que este material absorbe en todas las longitudes de onda.

III. RESULTADOS

A. Muestras sintéticas

Presentamos en la Fig. 4, los espectros de absorción óptica obtenidos en las muestras sintéticas CaP80, CaP800, CaPJJPV, CaPAldrich y CaBiot.

B. Muestras naturales

En la Fig. 5, mostramos los espectros de absorción óptica de las muestras naturales de origen marino CaCo, CaGa, CaCon, CaCar, CaCor, CaAp y CaCirc

Los espectros de absorción óptica de las muestras CaDen, CaEsm, CaCort, CaPmic. los mostramos en la Fig. 6

En la Fig. 7 presentamos los espectros de absorción óptica de las muestras CCa-1 y CCa-2.

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

IV. DISCUSIÓN

Las muestras sintéticas que obtuvimos en el laboratorio presentaron espectros de absorción óptica similares a los de las muestras naturales provenientes de dentina, esmalte y hueso de bovino entre 324 nm y 331 nm.

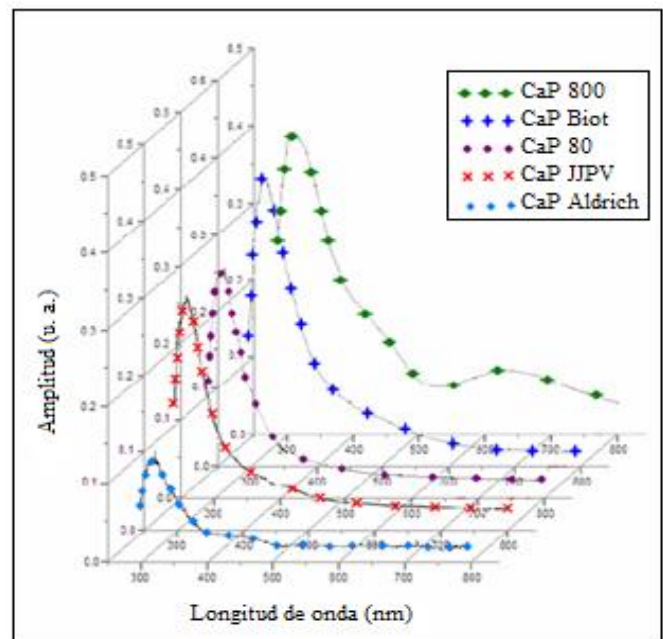


Fig. 4. Espectro de absorción óptica de las muestras sintéticas: CaP80, CaP800, CaPJJPV, CaPAldrich y CaBiot.

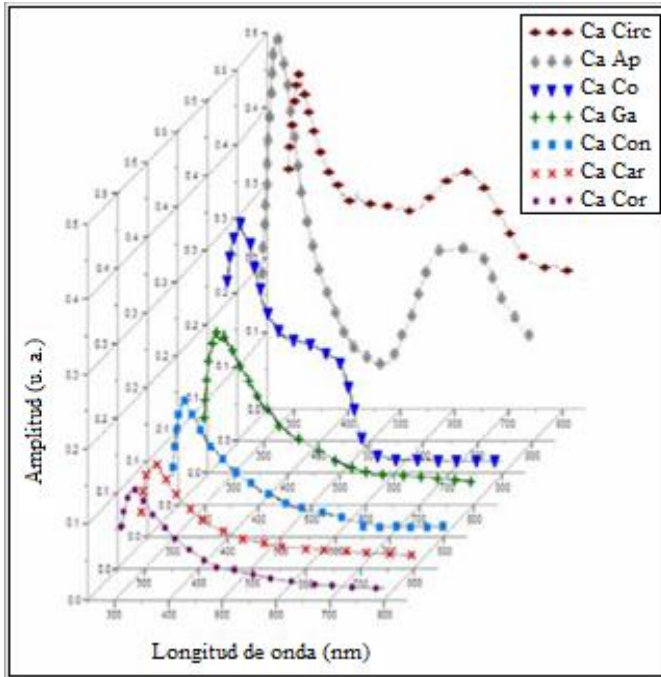


Fig. 5. Espectro de absorción óptica de las muestras CaCo, CaGa, CaCon, CaCar, CaCor, CaAp y CaCirc de origen marino.

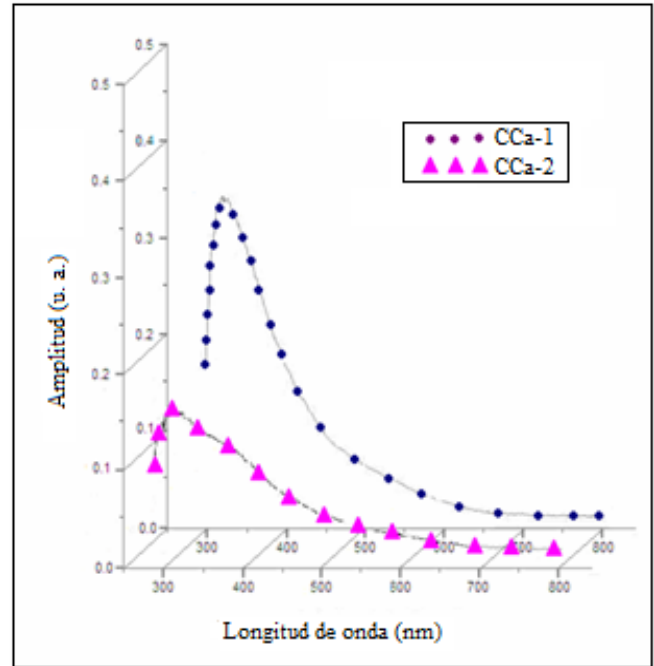


Fig. 7. Espectro de absorción óptica de las muestras CCa-1 y CCa-2, obtenidas de cascarn duro de huevo de gallina y de su corión.

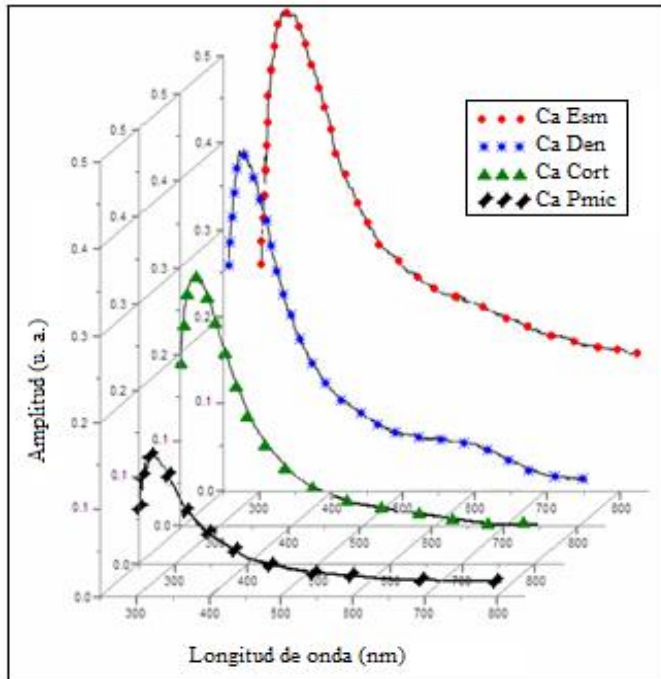


Fig. 6. Espectro de absorción óptica de las muestras naturales CaDen, CaEsm, CaCort, CaPmic obtenidas de la dentina y esmalte humanos, hueso cortical de bovino v de una capsula de fosfato de calcio microcristalino

Para los materiales sintéticos encontramos la amplitud mínima entre 0.006 u. a. y 0.042 u. a. y la máxima amplitud entre 0.146 u. a. y 0.404 u. a.

TABLA I.
POSICIÓN DE LOS PICOS DE ABSORCIÓN Y AMPLITUD

Muestra	Posición de los picos de Absorción [nm]		Amplitud [u. a.]	
	1er Pico	2do. Pico	Mínima	Máxima
CaP80	321	-	0.023	0.146
CaP800	328	634	0.042	0.404
CaPALdrich	325	-	0.006	0.146
CaPBioT	322	-	0.017	0.395
CaPJJPV	320	-	0.024	0.305
CaAp	323	-	0.026	0.157
CaCon	321	-	0.078	0.187
CaGa	340	-	0.058	0.271
CaCo	323	501	0.023	0.342
CaCor	332	-	0.016	0.098
CaCir	322	613	0.222	0.489
CaCar	302	792	0.147	1.860
CaCort	324	-	0.043	0.326
CaPmic	324	-	0.014	0.147
CaEsm	331	-	0.154	0.561
CaDen	326	620	0.103	0.497
CCa-1	325	-	0.014	0.355
CCa-2	322	388	0.021	0.162

Localizamos la amplitud mínima del espectro de absorción óptica de las muestras naturales de dentina, esmalte y hueso de bovino entre 0.04 u.a. y 0.15 u. a. y determinamos la amplitud máxima del espectro de absorción de las muestras naturales entre 0.14 u. a. y 0.56 u. a.

IV. CONCLUSIONES

Obtuvimos a partir de la técnica de Espectroscopia Fotoacústica los espectros de absorción óptica con los que localizamos los picos de absorción y sus valores de amplitud mínima y máxima de las muestras de fosfato de calcio sintético y naturales.

Determinamos que los materiales sintéticos se comportaron ópticamente similar a los materiales naturales, mediante la comparación de los respectivos espectros de absorción. Concluimos adicionalmente que podemos usar la técnica de espectroscopia fotoacústica como herramienta no destructiva en el control de calidad de los materiales sintéticos

REFERENCIAS

- [1] Hardouin P. ; Les biomatériaux de l'appareil locomoteur. Rev. Hum Mal Ostéoartic, 59, 12, 829-833 (1992).
- [2] Abraham G.A, Cuadrado T.R., Métodos de Caracterización de Biomateriales, Biomateriales Editorial: Faenza Editrice Iberica, 173-178, (2004).
- [3] Andrew H, Crenshaw Jr. Técnicas y vías de abordaje quirúrgicas, Ed. Campbell Cirugía Ortopédica. 1, Madrid: Harcourt Brace, SA, 43-47 (1998).
- [4] Peña R. G., Aplicación de la técnica fotoacústica en la caracterización térmica en sólidos Tesis de maestría ESFM-IPN, 9, (2000).
- [5] 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).
- [6] Rosencwaig A., Gersho A., Theory of the photoacoustic effect with solids, Journal of Applied Physics, 47, 1, 65-67, (1976).
- [7] 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).
- [8] Rosencwaig A., Gersho A., Theory of the photoacoustic effect with solids, Journal of Applied Physics, 47, 1, 697, (1976).