

Applications of Medical Physics

Research in Computing Science

Series Editorial Board

Editors-in-Chief:

Grigori Sidorov, CIC-IPN, Mexico
Gerhard X. Ritter, University of Florida, USA
Jean Serra, Ecole des Mines de Paris, France
Ulises Cortés, UPC, Barcelona, Spain

Associate Editors:

Jesús Angulo, Ecole des Mines de Paris, France
Jihad El-Sana, Ben-Gurion Univ. of the Negev, Israel
Alexander Gelbukh, CIC-IPN, Mexico
Ioannis Kakadiaris, University of Houston, USA
Petros Maragos, Nat. Tech. Univ. of Athens, Greece
Julian Padget, University of Bath, UK
Mateo Valero, UPC, Barcelona, Spain
Rafael Guzmán, Univ. of Guanajuato, Mexico
Juan Manuel Torres Moreno, U. of Avignon, France

Editorial Coordination:

Alejandra Ramos Porras

Research in Computing Science, Añupso 19, Volumen 149, No. 2, febrero de 2020, es una publicación mensual, editada por el Instituto Politécnico Nacional, a través del Centro de Investigación en Computación. Av. Juan de Dios Bátiz S/N, Esq. Av. Miguel Othon de Mendizábal, Col. Nueva Industrial Vallejo, C.P. 07738, Ciudad de México, Tel. 57 29 60 00, ext. 56571. <https://www.rcs.cic.ipn.mx>. Editor responsable: Dr. Grigori Sidorov. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título No. 04-2019-082310242100-203. ISSN: en trámite, ambos otorgados por el Instituto Politécnico Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: el Centro de Investigación en Computación, Dr. Grigori Sidorov, Av. Juan de Dios Bátiz S/N, Esq. Av. Miguel Othon de Mendizábal, Col. Nueva Industrial Vallejo, C.P. 07738. Fecha de última modificación 20 de febrero de 2020.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización del Instituto Politécnico Nacional.

Research in Computing Science, year 19, Volume 149, No. 2, February 2020, is published monthly by the Center for Computing Research of IPN.

The opinions expressed by the authors does not necessarily reflect the editor's posture.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without prior permission of Centre for Computing Research of the IPN.

Applications of Medical Physics

Francisco Miguel Vargas Luna
Teodoro Córdova Fraga
Rafael Guzmán Cabrera (eds.)



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"



Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Computación
México 2020

ISSN: in process

Copyright © Instituto Politécnico Nacional 2020
Formerly ISSNs: 1870-4069, 1665-9899.

Instituto Politécnico Nacional (IPN)
Centro de Investigación en Computación (CIC)
Av. Juan de Dios Bátiz s/n esq. M. Othón de Mendizábal
Unidad Profesional “Adolfo López Mateos”, Zacatenco
07738, México D.F., México

<http://www.rcs.cic.ipn.mx>

<http://www.ipn.mx>

<http://www.cic.ipn.mx>

The editors and the publisher of this journal have made their best effort in preparing this special issue, but make no warranty of any kind, expressed or implied, with regard to the information contained in this volume.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored on a retrieval system or transmitted, in any form or by any means, including electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without prior permission of the Instituto Politécnico Nacional, except for personal or classroom use provided that copies bear the full citation notice provided on the first page of each paper.

Indexed in LATINDEX, DBLP and Periodica

Electronic edition

Editorial

The search and incorporation of new technologies in medical processes is one of the objectives of the area of medical physics, this has a positive impact in various areas of medicine, ranging from the improvement of medical diagnoses, modeling processes and simulation of data, measurements of biological variables, as well as the organization, classification and interpretation of large volumes of diverse information or even images. This search also includes the development of medical procedures that are less invasive and with better benefits than existing procedures. Therefore, in this improvement process, knowledge of biomedical engineering, metrology, electronics, and communications, among others, are combined to provide jointly solutions to the needs that exist in the medical area. Seeking as results more reliable, faster, accessible, and efficient processes that positively affect both end users and service providers through the implementation of better prediction models for a better understanding of biological systems and allow development in turn of devices that allow us a better intervention in the medical area using these new technologies and even allow improving the teaching-learning processes for students who are in training in these areas.

This volume of the journal *Research in Computing Science (RCS)* presents a selection of works on applications of physical engineering in biomedicine. These contributions were carefully evaluated by scientific peers, all of them members of Technical Committee experts in the field of Medical Physics and Biomedical Engineering.

A special thanks to the Universidad de Guanajuato and the trade union association ASPAUG for the support obtained. We also thank the authors for their submitted contributions. We hope that the contributions in this volume will be of use to the reader interested in Medical Physics and Biomedical Engineering and their applications and related areas.

Francisco Miguel Vargas Luna
Teodoro Córdova Fraga
Rafael Guzmán Cabrera
Guest Editors

January 2020

Table of Contents

	Page
Colon and Gastric Motility Discrimination by Electrical Bioimpedance 9 <i>F.M. Vargas Luna, M.R. Huerta Franco, J.M. Balleza Ordaz, I. Delgadillo Holtfort, A. Morales Lona</i>	9
Estudio de nanopartículas de magnetita biosintetizada con aplicaciones para hipertermia..... 15 <i>Daniela Hernández González, María C. García Castañeda, Teodoro Córdova Fraga, Gloria Barbosa Sabanero</i>	15
Qualitative Analysis of Ciprofloxacin using Raman Spectroscopy and K-Means: Preliminary Results..... 23 <i>K.A. Tapia Espinoza, M.L. Fuentes Ávila, V.F. Pichardo Oropeza, J.M. Falcón González, J.C. Martínez Espinosa</i>	23
Generador portable de señales electrocardiográficas para prueba funcional en monitores de signos vitales 27 <i>G.A. Martínez Chávez</i>	27
Estudio estructural y morfológico de piedras de riñón en pacientes de la ciudad de León, Guanajuato 37 <i>Angélica Hernández Rayas, Andrea Ceja Fernández, Christian Gómez Solís, Martha A. Hernández González, Medrano Sánchez Javier, Juan Luis Pichardo Molina, Teodoro Córdova Fraga</i>	37
Expectativas, experiencia e intención de uso de los Ambientes Virtuales de Aprendizaje (AVA) de los docentes del Campus León de la Universidad de Guanajuato..... 45 <i>Maribel Arenas Flores, Fernando Cuevas de la Garza, Dorismilda Flores Márquez, Fredy Everardo Correa Romero</i>	45
Development of Photoluminescence White Cement Based Materials and Physic-Mechanical Study 61 <i>Larisa Fischer, Gisel Bustos, José Vedelago, Mauro Valente, Pedro Pérez</i>	61
Transformada de Fourier para obtener el dominio de la frecuencia en la variabilidad de la frecuencia cardíaca en mujeres 71 <i>Mauricio Sánchez Barajas</i>	71

Mechanical Resonance Spectra of Composites and their Components: Hard in Soft Materials	81
<i>Mateu Melisa, Miguel Vargas Luna, Isabel Delgadillo Holtfort</i>	
Análisis y caracterización de espectros Raman de tejido neoplásico e hiperplásico de próstata	87
<i>Karen Andrea Guerrero Enríquez, Octavio Jiménez González, Roberto Pacheco López, Javier Medrano Sánchez, Mario Murguía Perez, Angélica Hernández Rayas, Martha Alicia Hernández González</i>	
Evaluation of the response to chromium removal of zinc ferrite synthesized by different methods	95
<i>Omar A. Vázquez Mena, M. Antonio Balderas Soto, L. Salvador Valle García, M. Angel Vallejo, Christian Gómez Solís, Andrea Ceja Fernandez</i>	

Colon and Gastric Motility Discrimination by Electrical Bioimpedance

F.M. Vargas Luna¹, M.R. Huerta Franco², J.M. Balleza Ordaz¹,
I. Delgadillo Holtfort¹, A. Morales Lona¹

¹ Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias e Ingeniería,
Departamento de Ingeniería Física,
Mexico

² Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias de la Salud,
Departamento de Ciencias Aplicadas al Trabajo,
Mexico

`mvargas@fisica.ugto.mx`

Abstract. The Electrical Bioimpedance (EBI) has been used for gastric activity monitoring as an alternative to electrogastrigraphy (EGG). The signal obtained by this technique has interference from all other motility signals from the gastrointestinal region, mainly the colon. This is because the colon motility appears in a frequency range that overlaps with that for the gastric frequency range. In fact, EGG technique has the same problem, but this is usually considered negligible and many times is not considered in the discussion. The main objective of this investigation is to elucidate if it is possible to discriminate, with simultaneous measurements in the abdominal region, both mechanical activities by non-invasive electrical bioimpedance technique.

Keywords: colon, motility, bioimpedance.

1 Introduction

In recent years, the electrical bioimpedance (EBI) has been used to evaluate and monitor the gastric motility as an alternative of electrogastrigraphy (EGG). Both techniques seem to be complementary each other because EGG detects electrical activity and EBI detects conformational changes (motility). Electrical impulses not always trigger the gastric motility, but also not all the abdominal movements are produced by normal gastric functioning. In any case, both EGG and EBI have the influence of other abdominal phenomena as those coming from large intestine and colon.

The general assumption is that frequency range discrimination is enough to separate the motility features of each gastrointestinal (GI) region. In this way, gastric frequency motility is considered normal if it lays between 2 and 4 cycles per minute (cpm).

Large intestine motility is considered normal in the range from 7 to 12 cpm, that overlaps with tachygastric frequency range (considered from 4 to 9 cpm) and colon frequency range is normal between 3 and 6 cpm that overlaps with normogastric and tachygastric frequency ranges. Most of the literature is focused mainly in gastric region but colon motility is scarcely discussed and is considered negligible as the gastric signal is obtained very close to the gastric region [1]. In this vein, the colon motility, detected in the lower part of the abdominal region, should bear the same situation relative to the gastric motility interference.

EBI is based in the evaluation of the opposition to an electrical current (impedance in the case of alternate current). Any change in the internal configuration either in density, material content, conductivity of the internal fluid or material conformation yield to a change in the electrical impedance of the tissue, organ or body region. The technique is very common in clinic for PH measurement, in cardiology to evaluate cardiac output and body composition to get percentage of body fat [2], among others. Recently, some research has been performed in pulmonary ventilation [3] and gastric motility [4] using EBI.

In general, GI monitoring has used EBI in endoscopic PH measurement. Large intestine and colon have been also studied using intraluminal catheterization [5], and with a new Capsule-Based device [6]. In addition, the rectum has been studied by EBI using invasive internal devices to get information about filling and motility in an animal model [7]. In this last case, for humans, the impedance planimetry in combination with the use of an intraluminal balloon gives information about the mechanical properties of the rectum walls [8-10]. An attempt to use EBI in a non-invasive way to get information about the rectal filling was performed in 1998 using a phantom getting poor results [11]. In any case, EBI is not considered as an emerging method for intestinal motility evaluation [12]. The external, non-invasive, detection of the colon motility has been searched scarcely.

Due to this gap in the use of EBI technique to get information about the colon performance, it is necessary to evaluate the feasibility of the use of simultaneous gastric and colon EBI monitoring to discriminate colon motility.

2 Methodology

Subjects: Twenty-three subjects were recruited and evaluated during the morning (before noon) regardless the age, or fasting conditions. All the volunteers were questioned about their recent GI health or chronic diagnosed diseases related to GI system or any other condition affecting collaterally the GI function. Since this is a correlational study between two simultaneous signals of the same subject around the same body region, we did not ask for any particular condition (fasting, previous activities, habits etc.) but for being healthy mainly regarding GI health. In fact, the diversity of situations presumably would lead to a reinforcement of the conclusions about the possible colon motility discrimination.

Procedure: Eight electrodes were placed to each subject, four in the gastric region and four at the level of the colon. The gastric ones were placed two in the abdominal region, one in the midpoint between the umbilicus and the xiphoid process and the second at 5 cm toward the upper left.

The other two electrodes for the gastric measurement were placed in the back at the same level of the abdominal ones avoiding the spinal cord toward the left. The colon electrodes were placed in the horizontal plane, 5 cm below the umbilicus, at the vertical level of the gastric electrodes. All these electrodes were connected to a pair of EBI BIOPAC modulus that injects a 0.4 mA, 50 kHz alternating current. The two injection electrodes were one from those of the front and one from those of the back for each case (gastric and colon). The voltage or measurement electrodes were the other two in each case, the other from the front and the other from the back. After 5 minutes of resting, the simultaneous recording of 30 minutes at rest at 250 samples per second, was performed using the software Acknowledge 3.0.

Statistical Procedure: The raw data was decimated by a factor of 5 to work with 50 samples per second and smoothed to avoid sudden instantaneous extreme values (lasting less than 2 seconds) of the signals. After that, the data was filtered by wavelets (Daubechies Db3 waveform) from 0.008 (0.5 cpm) to 0.15 Hz (9 cpm). The frequency spectra were obtained using FFT and RSA (running spectral analysis with 3.5 min periods and 70% overlapping). The dominant frequency (DF) and the dominant power (DP) as well as the percentage of brady-, normo-, and tachy-gastric motility in either time or number of waveforms, were obtained.

Gaussian decomposition of the frequency spectra is performed to obtain the main frequency components of the motility.

Average of normal range parameters are considered for comparison: i) Dominant frequency (DF) in cpm (Taken from gaussian decomposition analysis). ii) Dominant Power (DP) in Watt/Hz. and iii) Proportions of slow waves in brady- normo- and tachy-gastric region in number of waves (Nb, Nn, Nt respectively) and time (Tb, Tn, Tt respectively).

3 Results

The main parameters considered from frequency domain are dominant frequency and power. Dominant frequency was taken as the average value of the peaks appeared in the normal range weighted by the relative area under the corresponding gaussian waveform. The dominant power was taken from the absolute height of the main peak in the normal range (see Table 1). In time domain, the proportion of bradygastry, normogastry and tachygastry activity based in number of slow waves or time spend in each activity region are also recorded (see Table 2). These proportions were obtained from the filtered slow waveforms from 1 to 9 cpm.

Several of these variables do not have normal distribution, so non-parametric Wilcoxon signed-rank test was performed to compare paired data.

Dominant frequency is the same in both gastric and colon regions regarding the normal frequency range, but dominant power in this frequency range is significantly lower in the colon region.

The normal slow waves are significantly lower in colon evaluation, however bradygastric and tachygastric events are higher in average without reaching the statistical significance.

Table 1. Frequency domain parameters: Mean dominant frequency and power obtained from the gastric and colon evaluation.

	Gastro	Colon	Wilcoxon signed-rank test: p
Dominant frequency in the normal region (cpm)	2.7 ± 0.5	2.8 ± 0.6	0.97
Dominant power in the normal region (W/Hz)	7.4E-3 ± 1.4E-2	1.9E-5 ± 3.4E-5	0.003

Table 2. Time domain parameters: Mean proportion of bradygastry, normogastry and tachygastry based in number of slow waves (Nb, Nn, Nt respectively) or time spend in each activity region (Tb, Tn, Tt respectively).

	Gastric	Colon	Wilcoxon signed-rank test: p
Nb	0.07 ± 0.05	0.09 ± 0.06	0.153
Nn	0.8 ± 0.07	0.76 ± 0.06	0.052
Nt	0.13 ± 0.07	0.15 ± 0.06	0.153
Tb	0.11 ± 0.07	0.13 ± 0.08	0.201
Tn	0.81 ± 0.07	0.77 ± 0.06	0.048
Tt	0.08 ± 0.05	0.10 ± 0.07	0.201

4 Discussion

EBI is a technique that can detect changes in the material under study. In particular, conformational changes yield in changes in the EBI. In this vein, the gastric and colon motility can be monitored by EBI. The low dominant power detected in the colon region in the normal frequency range could be due to the distance from the main source of this movement that is placed in the gastric region, although 2-4 cpm is included in the colon motility range.

The difference in subcutaneous fat is also a factor that could contribute to this difference, but the two order of magnitude in the average power could not be explained entirely by this factor. Local body fat parameters should be studied in detail in future research to quantify this factor. The decrement in normal waveforms in colon evaluation is compensated by the small increment in both brady- and tachygastric motility detected by colon region electrodes in average although not statistically significant.

These results could be interpreted as the increment in the motilities lower than 2 cpm or larger than 4 cpm in the colon region. Is worth to mention that tachygastric waveforms percentages for colon and gastric regions correlate positively (R=0.46, p=0.03). This means that the changes in this frequency region are more significant and

both sets of electrodes are sensitive of these changes. However, tachygastric contribution is lower in gastric region than in colon.

5 Conclusions

The monitoring of EBI in the gastric and colon region gives a significant difference in the normogastric parameters. The percentage of slow waves in the normal range is significantly higher in the gastric monitoring. This change is compensated by the mean changes, although without statistical significance in low and high frequency motility detected by both sets of electrodes. The tachygastric motility is detected by both sets of electrodes and correlate positively. This gives the bases of the possibility to discriminate the colon motility using EBI technique.

Ethical considerations. The volunteers signed an informed consent before the measurement session. The personal data was completely confidential, and all the procedure was aligned to the ethical regulations of the Helsinki Declaration [13]. The protocol was approved by the Ethical Committee of the University of Guanajuato Mexico (CIBIUG-P20-2018).

Acknowledgements. Authors thank University of Guanajuato for financial support (DAIP 253-2019) and all the volunteers for their collaboration.

References

1. Hall, J.E.: *Tratado de fisiología médica*, Elsevier (2015)
2. Janssen, I., Heymsfield, S.B., Baumgartner, R.N., Ross, R.: Estimation of skeletal muscle mass by bioelectrical impedance analysis. *J Appl Physiol.*, 89, pp. 465–471 (2000)
3. Balleza-Ordaz, M., Perez-Alday, E., Vargas-Luna, M., Kashina, S., Huerta-Franco, M.R., Torres-González, L.A., Riu-Costa, P.J.: Tidal volume monitoring by a set of tetrapolar impedance measurements selected from the 16-electrodes arrangement used in electrical impedance tomography (EIT) technique. *Calibration equations in a group of healthy males*, *Biomed Signal Proces.*, 27, pp. 68–76 (2016)
4. Huerta-Franco, M.R., Vargas-Luna, M., Montes-Frausto, J.B., Flores-Hernández, C., Morales-Mata, I.: Electrical bioimpedance and other techniques for gastric emptying and motility evaluation. *World J Gastrointest Pathophysiol*, 3(1), pp. 10–18 (2012)
5. Ruiz-Vargas, A., Costa, M., Wiklendt, L., Dinning, P.G., Arkwright, J.W.: The use of fiber optic sensing technology with intraluminal impedance catheter for functional gastrointestinal motility disorders. In *Australian and New Zealand Conference on Optics and Photonics (ANZCOP)* (2015)
6. Wang, G., Filip, D., Poscente, M.D., Andrews, C.N., Mintchev, M.P.: Capsule-based measurements of gastrointestinal impedance. *Living reference work entry*, *Handbook of Biochips*, pp. 1–14 (2015)
7. Rullier, E., Fioramonti, J., Woloszko, J., Bueno, L.: Electrical impedance, a sensory system for detection of rectal filling after anorectal reconstruction. *Dis Colon Rectum*, 44, pp. 184–191 (2001)
8. Dall, F.H., Jørgensen, C.S., Houe, D., Gregersen, H., Djurhuus, J.C.: Biomechanical wall properties of the human rectum. A study with impedance planimetry, 34, pp. 1581–1586 (1993)

9. Andersen, I.S., Michelsen, H.B., Krogh, K., Buntzen, S., Laurberg, S.: Impedance planimetric description of normal rectoanal motility in humans. *Dis Colon Rectum*, 50, pp. 1840–1848 (2007)
10. Krogh, K., Ryhammer, A.M., Lundby, L., Gregersen, H., Laurberg, T.S.: Comparison of methods used for measurement of rectal compliance. *Dis Colon Rectum*, 44, pp. 199–206 (2001)
11. Ratani, R.S., Yazaki, E., Maw, A., Pilot, M.A., Rogers, J., Williams, N.S.: Pelvic bioelectrical impedance measurements to detect rectal filling. *Physiol Meas*, 19, pp. 527–534 (1998)
12. Grønlund, D., Poulsen, J.L., Sandberg, T.H., Olesen, A.E., Madzak, A., Krogh, K., Frøkjær, J.B., Drewes, A.M.: Established and emerging methods for assessment of small and large intestinal motility. *Neurogastroenterol Motil*, 29(17), pp. 1–9 (2017)
13. World Medical Association Declaration of Helsinki: Ethical Principles for Medical Research Involving Human Subjects. *JAMA*, 310(20), pp. 2191–2194 (2013)

Estudio de nanopartículas de magnetita biosintetizada con aplicaciones para hipertermia

Daniela Hernández González¹, María C. García Castañeda²,
Teodoro Córdova Fraga¹, Gloria Barbosa Sabanero³

¹ Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias e Ingenierías,
México

² CONACyT-Universidad de Guanajuato,
México

³ Universidad de Guanajuato,
Departamento de Ciencias Médicas,
México

danietta_@403hotmail.com

Resumen. En el presente trabajo se evalúa la posibilidad de utilizar nanomateriales magnéticos obtenidos por química verde en la física médica, específicamente como materia prima para la hipertermia. Las nanopartículas obtenidas corresponden a magnetita (Fe_3O_4), cuya fase fue corroborada por difracción de rayos X, y han un tamaño de cristal del orden de 14,8 nm, calculado con la ecuación de Debye-Scherrer. Las pruebas de calentamiento se realizaron con un campo inducido por bobina. Las mediciones se realizaron por triplicado a diferentes frecuencias de campo: 87, 256, 357 y 568 KHz, mientras que los cambios de temperatura se registraron con una cámara térmica FLUKE Ti400 IR FUSION TECHNOLOGY, permitiendo que las nanopartículas magnéticas subieran su temperatura de 3,5 a 39,9 ° C.

Palabras clave: biosíntesis, nanopartículas magnéticas, hipertermia.

Study of Biosynthesized Magnetite Nanoparticles with Applications for Hyperthermia

Abstract. In the present work, the possibility of using magnetic nanomaterials obtained by green chemistry in the medical physics is evaluated, specifically as raw material for hyperthermia. The obtained nanoparticles correspond to magnetite (Fe_3O_4), which phase was corroborated by x-ray diffraction, and have a crystal size in the order of 14.8nm, calculated with Debye-Scherrer [1] equation. Heating tests were conducted with a coil induced field. Measurements were carried out by triplicate at different field frequencies: 87, 256, 357 y 568 KHz, while the temperature changes were registered with a FLUKE Ti400 IR

FUSION TECHNOLOGY thermal camera, allowing the magnetic nanoparticles to rise their temperature from 3.5 to 39.9°C.

Keywords: biosynthesis of magnetic nanoparticles, hyperthermia.

1. Introducción

La nanotecnología es la ciencia encargada de la síntesis, manipulación y aplicación de materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el orden mencionado (10^9 m) [2]. La principal característica de estos materiales, son sus propiedades a menudo radicalmente distintas de las que presentan en bulk [3], ocasionando un gran interés por encontrar novedosas aplicaciones en distintas áreas, siendo una de las cuales la medicina.

La aplicación de nanomateriales en la medicina se divide en tres grupos principales: prevención, diagnóstico y terapia.

Las nanopartículas utilizadas para la prevención y el diagnóstico de enfermedades se reportan con distintas morfologías y tamaños, ya que generalmente sirven como marcadores de enfermedades específicas, siendo importante el control de estos factores. Mientras que, para la terapia, lo más usual es encontrar nanopartículas capaces de actuar como sistemas liberadores de fármacos que normalmente tendrían problemas para acceder al punto exacto donde son necesitados [4], sin embargo, la aplicación de materiales magnéticos para hipertermia en tejidos biológicos como terapia en tumores es conocida desde hace más de cuatro décadas [5], tiempo durante el cual se ha trabajado exhaustivamente in vitro e in vivo probando distintos materiales en varios tipos de tumores y líneas celulares [6].

Sin embargo, lo novedoso de este trabajo reside en la obtención de las nanopartículas propuestas, ya que se consiguen mediante una biosíntesis a partir de cáscaras de mango, lo que usualmente serían desechos. El calentamiento de los materiales magnéticos se debe a que al alternar la polaridad del campo magnético al que son sometidos, existe un proceso de reorientación magnética de los mismos [7], ocasionando un movimiento mecánico tanto de los espines desapareados del material como de las partículas en sí, generando energía cinética que se transforma en calorífica.

2. Metodología

Se obtuvieron nanopartículas de magnetita por síntesis verde empleando extractos de cáscaras de *Mangifera indica* como agente reductor de una sal precursora de Fe III. Este tipo de síntesis, generalmente se realizan en una etapa mediante una técnica de coprecipitación [8] sin embargo, nosotros realizamos una combinación de dos métodos: coprecipitación y una segunda fase empleando un tratamiento solvotermal, lo cual no se ha reportado anteriormente.

Inicialmente se obtiene el extracto de las cáscaras de *Mangifera indica* por medio de una extracción simple con un sistema de reflujo y filtración a vacío. Posteriormente, en un medio básico, se mezcla dicho extracto con cloruro férrico en agitación constante durante 3 horas, proceso durante el cual se reduce el hierro (3+) a hierro (2+) en una

proporción 2:1, y finalmente, la mezcla se somete a un tratamiento hidrotermal para favorecer la fase cristalina deseada.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos x, utilizando un equipo PANalytical Modelo Empyrean. Las muestras se corrieron de 10 a 70° en la escala 2θ con un paso angular de 0.02°/s y una fuente de CuKα, con la finalidad de conocer la fase cristalina del material y calcular el tamaño de los cristales. Para las pruebas de calentamiento fue necesario el arreglo de una bobina conectada a una fuente de poder, la cual genera un campo electromagnético inducido.

Este equipo permite variar la frecuencia de este, de este modo, fue posible hacer un estudio empleando diferentes frecuencias al cambiar los bancos de capacitores de 87, 256, 357 y 568 KHz. Para las mediciones de temperatura, se colocó en un tripi una cámara térmica FLUKE Ti400 IR FUSION TECHNOLOGY para evaluar el calentamiento de las nanopartículas, realizando todas las mediciones por triplicado para su correcto uso estadístico.

Por otra parte, se desarrollaron pruebas de viabilidad celular dentro de las instalaciones del departamento de Ciencias Médicas de la Universidad de Guanajuato, evaluando la citotoxicidad de las nanopartículas mediante la disrupción membranal que presentaron [9] sobre la línea celular HEK-293T.

3. Resultados

Los materiales obtenidos se han caracterizado por diferentes técnicas, para este trabajo en particular se decidió presentar los resultados que nos permitieran conocer su estructura cristalina, la respuesta al calentamiento, y la primera etapa de las pruebas de citotoxicidad. En la Figura 1, podemos observar el difractograma de rayos X obtenido del material magnético sintetizado por rutas verdes, el cual muestra señales en $2\theta = 18.4, 29.4, 35.1, 42.5, 52.8, 55.5$ y 75.6° , correspondientes a los planos 111, 220, 311, 222, 400, 422 y 511 respectivamente, características de magnetita [8], comparados con los reportados en la base de datos JCPDS tarjeta 85 1433.

De acuerdo con lo cual, confirmamos la identidad de las nanopartículas, las cuales muestran mayormente una estructura cristalina perteneciente al grupo de espinela inversa, sin embargo, existen señales más débiles que indican la presencia de otras fases cristalinas de óxidos de hierro, lo cual se debe, a que como está ampliamente reportado en la literatura [10, 11, 12], la magnetita, presenta una estructura metaestable, y al ser expuesta a láseres de alta intensidad en pruebas como rayos X y raman o simplemente al oxígeno del aire, tiende a oxidarse fácilmente, presentando señales de distintas fases de óxidos de hierro, principalmente hematita.

Posteriormente, con la ecuación de Debye- Scherrer, se calculó el tamaño promedio del cristal del material, resultando en 14.8 nm.

Por otra parte, en la Tabla 1, se muestran los resultados obtenidos del promedio de las temperaturas de las pruebas del calentamiento de las nanopartículas de magnetita, mostrando una relación con la frecuencia del campo aplicado: a mayor frecuencia menor calentamiento, lo cual corresponde con lo esperado debido a los efectos de relajación magnética, ya que si los dominios magnéticos de las nanopartículas se alinean en periodos de tiempo muy cortos (frecuencias más pequeñas) el movimiento que sufren es mayor, por lo que la temperatura se eleva más, y por el contrario, al ser

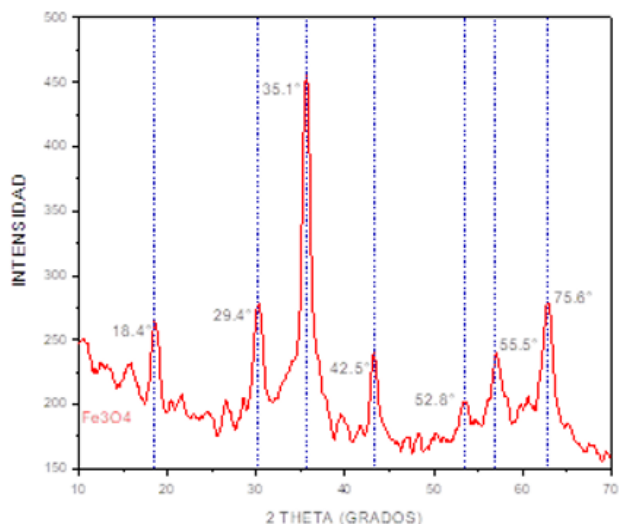


Fig. 1. Difractograma de rayos x de las nanopartículas magnéticas obtenidas por síntesis verde.

Tabla 1. Diferencia de temperaturas de las nanopartículas de magnetita al ser expuestas a distintas frecuencias de un campo magnético

Frecuencia del campo inducido [KHz]	87	256	357	568
ΔT [°C]	39.9	13	7.8	3.5

afectadas por un campo inducido de mayores frecuencias, cuenta con tiempos más largos para alinearse al campo magnético inducido, produciendo un incremento de la temperatura mucho menor.

La temperatura basal de las nanopartículas para esta prueba fue de 22.4°C en promedio. Es importante señalar que estas primeras mediciones se realizaron en un medio seco, por lo que valdría la pena llevar a cabo estas mismas mediciones en un medio acuoso que nos permita simular las condiciones intra e inter celulares en las que las nanopartículas de magnetita estarían expuestas para predecir de forma más efectiva la respuesta de las mismas en los tratamientos de hipertermia.

En el procedimiento de viabilidad celular, se reporta el número de células viables (vivas) de acuerdo con la integridad de su membrana: las células se exponen al estímulo y posteriormente se realiza una tinción con azul de tripano, ya que es indispensable para diferenciar las células muertas (con disrupción membranal).

Las Figuras 2 y 3 muestran las células embrionarias de riñón humano 293, conocidas como línea celular HEK-293T, en distintas etapas de desarrollo que se emplearon en estas pruebas. Las células embrionarias de riñón son adherentes, esto significa que para poder llevar a cabo las funciones celulares vitales necesitan estar adheridas en una superficie.

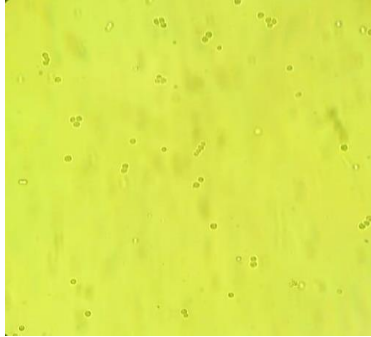


Fig. 2. Células HEK 293 antes de adherirse.



Fig. 3. Células HEK 293 adheridas.

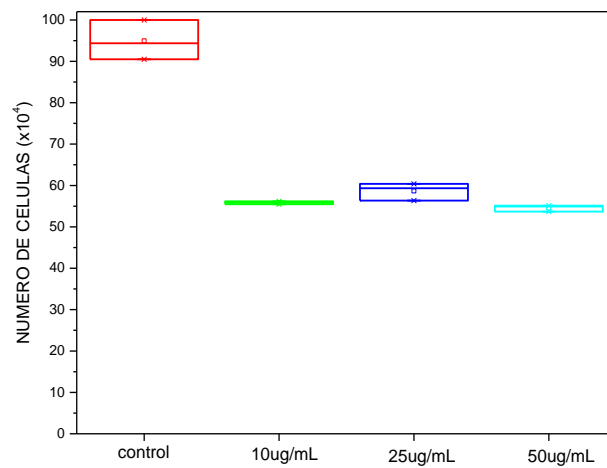


Fig. 4. Resultados de viabilidad celular de la línea HEK-291T expuestas a distintas concentraciones de NPs de magnetita.

En una primera etapa, se trabajó con su reproducción y estabilización, para continuar con las pruebas de viabilidad con el método explicado anteriormente, el cual se llevó a cabo en 3 experimentos independientes por triplicado para asegurar su validez estadística.

La Figura 2, muestra las células después de descongelarlas, de una temperatura de 80°C a 37°C, en la Figura 3, se observan las mismas células 72 horas después, en condiciones de 37°C y con un flujo de dióxido de carbono del 5% adheridas sobre la superficie, en forma de monocapa, las cuales se expusieron a las nanopartículas en concentraciones de 10, 25 y 50 mg/mL.

Los resultados se muestran en la Figura 4, donde se puede apreciar que aún para la concentración más baja (10 mg/mL), la viabilidad celular disminuye entre un 35 y 40%, indicando que la citotoxicidad de las nanopartículas obtenidas con el método aquí propuesto resulta significativa en células embrionarias de riñón.

Es importante mencionar, que no existe una diferencia significativa en la citotoxicidad que muestran las NPs de magnetita a las diferentes concentraciones estudiadas, por lo que se sugieren mayores estudios de citotoxicidad en distintas líneas celulares para determinar la viabilidad de la utilización de estos materiales en tratamientos de hipertermia.

4. Conclusiones

Las nanopartículas utilizadas son obtenidas por rutas verdes, lo que supone mayor sustentabilidad en el proceso de síntesis en caso de que se utilicen de forma rutinaria para tratamientos de hipertermia, logrando mostrar tamaños de cristal de 14.8 nm, el cual está dentro de los rangos reportados [13] para una eficiencia tamaño-calentamiento útil en tratamientos de hipertermia en sistemas biológicos.

Al utilizar una frecuencia de 568 KHz en el campo inducido al material, la temperatura de las nanopartículas de magnetita aumenta 3.5°C, resultando favorable para su aplicación en hipertermia, ya que un aumento en la temperatura de más de 42°C produce apoptosis y posteriormente necrosis celular [14], resultando contraproducente con los resultados deseados. La diferencia de temperaturas registradas con el resto de las frecuencias varía entre 7.8 hasta 39.9 °C, lo cual no es viable en aplicaciones médicas, sin embargo, podían ser aplicadas en el área de la electrónica.

Los resultados de la prueba de viabilidad celular no son concluyentes, ya que existe más de un método para determinar la citotoxicidad de acuerdo con la integridad de estructuras celulares, actividad metabólica, etc., por lo que se plantea como trabajo futuro realizar pruebas de proliferación celular.

Referencias

1. García, M.L.R.: Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de Investigación en Energía, UNAM (2007)
2. Pájaro-Castro, N., Olivero Verbel, J., Redondo Padilla, J.: Nanotecnología aplicada a la medicina. Guillermo de Okham, pp. 125–133 (2013)
3. Lechuga, L.M.: Nanomedicina: Aplicación de la nanotecnología en la salud. Grupo de Nanobiosensores y Aplicaciones Bioanalíticas (2011)

4. Cuadros Celorrio, M., Llanos Méndez, A., Villegas Portero, R.: *Nanotecnología en Medicina*. Agencia de Evaluación de Tecnologías Sanitarias de Andalucía (2009)
5. Gilchrist, R.K., David, V.C.: Selective inductive heating of lymph nodes. *Annals of Surgery*, 146(596), pp. 596–606 (1957)
6. Chan, D.K.P.B.J.D.C.F.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 122(374) (1993)
7. Monalisa-Pattanayak, P.L.: Ecofriendly green synthesis of iron nanoparticles from various plants and spices extract. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*, 3(1), pp. 68–78 (2013)
8. Hiergeist, R., Andrä, W., Buske, N., Hergt, R.: Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201, pp. 420–422 (1999)
9. Panta, P.C., Bergmann, C.P.: Raman spectroscopy of iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) *Journal of Material Sciences & Engineering*, 5(217) (2015)
10. Hassan, S.A., et al.: Interaction characteristics governing the synthesis of Magnetite nanoparticles-conjugated Poly (amido amine) Dendrimer-based Rice Straw ash. *Egyptian Journal of Chemistry*, pp. 681–697 (2015)
11. Chan, D. K. P. B. J. D.C.F.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 122(374) (1993)
12. Shrader, B.: *Infrared and raman spectroscopy*. Edit. VCH (1995)
13. Hassan, S.A., Darwish, A.S., Nour, E.A., Abed-Elsatar, Heba A. Gobara, Safaa A. Rushdy: Interaction Characteristics Governing the synthesis of Magnetite nanoparticles-conjugated poly (amino amine) dendrimer- base rice Straw ash. *Egyptian Journal of Chemistry*, 6, pp. 681–697 (2015)
14. Shaterabadi, Z., Nabyouni, G., Soleymani, M.: Optimal size for heating efficiency of superparamagnetic dextran-coated magnetite nanoparticles for application in magnetic fluid hyperthermia. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, pp. 84–87 (2018)

Qualitative Analysis of Ciprofloxacin using Raman Spectroscopy and K-Means: Preliminary Results

K.A. Tapia Espinoza, M.L. Fuentes Ávila, V.F. Pichardo Oropeza,
J.M. Falcón González, J.C. Martínez Espinosa

Instituto Politécnico Nacional,
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Guanajuato,
Mexico

jcmartineze@ipn.mx, kari-tapia2011@hotmail.com

Resumen. The threat posed by counterfeiting of pharmaceutical products is not a novelty: many authorities and organizations have long been fighting against these activities, including the WHO (World Health Organization). In this work, the K-means algorithm was used for a Raman spectral analysis of 8 different laboratories that manufactured commercial tablets with ciprofloxacin as active ingredient. A Raman DXR Thermoscientific spectroscopy system was used for the analysis of these laboratories, using a 780 nm laser source with a power of 24 mW. 75 spectra were recorded by each laboratory in a range from 100 to 3300 cm^{-1} . From the analysis, it was verified that laboratories A, C, D, E, F and H are concentrated in clusters 1 and 2. On the other hand, laboratories B and G appear in clusters 3-5 and 5-6 respectively. We concluded that the combination of Raman spectroscopy and K-means technique is a robust tool for the spectral analysis of drugs in order to identify adulterations or counterfeiting in their active principle. The future work consists in the creation of a calibration curve of the active principle in order to verify the actual concentrations in each commercial tablet.

Keywords: K-means, active ingredient, drug adulteration, Raman spectroscopy.

1 Introduction

The alteration of drugs is an important cause of morbidity and mortality worldwide. It is even more worrying since in most cases the patients do not know if they have used a counterfeit or substandard quality drug and these could originate serious side effects that induce a critical state of the patient's health [1-3]. Therefore, the generation of new algorithms for the analysis and spectral classification of drugs based on their active principle is needed.

For this, a spectral analysis was carried out through K-means and Raman spectroscopy. Raman spectroscopy is a high-resolution photonic technique that analyzes vibrations at the molecular level, which allows identifying any minimum variation in a pharmaceutical compound [4-6].

On the other hand, through K-means, a spectral processing of the Raman mappings of the drug ciprofloxacin was carried out as a pilot test of analysis. K-means represents one of the most used techniques to classify a set of vectors or matrices of uncategorized data, within K groups defined by a centroid that is previously selected in a heuristic way [7]. It is a potential tool for analysis, an evidence of this is that it has been used in different statistical analyzes in other research works such as enhancement of K-mean clustering for genomics of drugs, genetic signatures in DNA sequences, analysis in coding and non-coding regions of proteins, among others applications [8-10].

2 Materials, Methods and Procedures

Acquisition of Spectral Mappings

The spectral recording was carried out with an integrated RS system (DXR Thermo Scientific) with an excitation source of 780 nm and 24 mW of power. For each batch, 75 spectra were recorded in a range from 100 to 3000 cm⁻¹ with 15 seconds of exposure time. A total of 600 spectra were recorded and averaged for each batch obtained to their comparative analysis by K-means clustering.

Spectral Processing

In this work we classified a matrix of 600 spectra (75 spectra for each laboratory, we mean of 8 laboratories in total) obtained from the Raman spectral analysis, with ciprofloxacin as active principle. The classification of the 600 vectors was carried out using the K-Means algorithm. All Raman spectra underwent a baseline correction and smoothing by using asymmetric least squares smoothing algorithm [11]. For the development of the project, the Microsoft Excel program and the programming languages R and Python were used to obtain three different groupings of the drugs in order to establish the advantages and weaknesses represented by the three tools mentioned.

3 Results

Ciprofloxacin is an effective antibiotic against germs and especially useful to eliminate infections of the urinary tract or other locations, as well as to treat patients with sexually transmitted diseases [12]. The results show a robust and reliable grouping of drugs, which can be done in a short time if we use the programming language R or Python [13-14]. Six centroids were established, which were determined by taking 6 strategic points (extremes, percentiles, average value, etc.); once established, the method described above was applied using the K-means library and indicating the number of centroids. In Python, we applied the Anaconda distribution, which includes the "sklearn" library, which allowed us to implement the K-means method on the spectral matrix.

Table 1 shows the behavior of all spectra for each laboratory, 6 clusters and the total size of each cluster are indicated. The baseline correction was made with Raman spectra in order to eliminate background noise, and other types of noise caused by external sources.

Table 1. Spectral grouping for each laboratory (A-H). In addition, the cluster size generated (CS) is indicated.

	A	B	C	D	E	F	G	H	CS
1	33	4	33	37	18	32	3	30	190
2	25	17	25	15	40	22	5	12	161
3	8	21	12	16	4	18	31	26	136
4	9	33	5	2	13	3	2	3	70
5	0	0	0	0	0	0	34	0	34
6	0	0	0	5	0	0	0	4	9

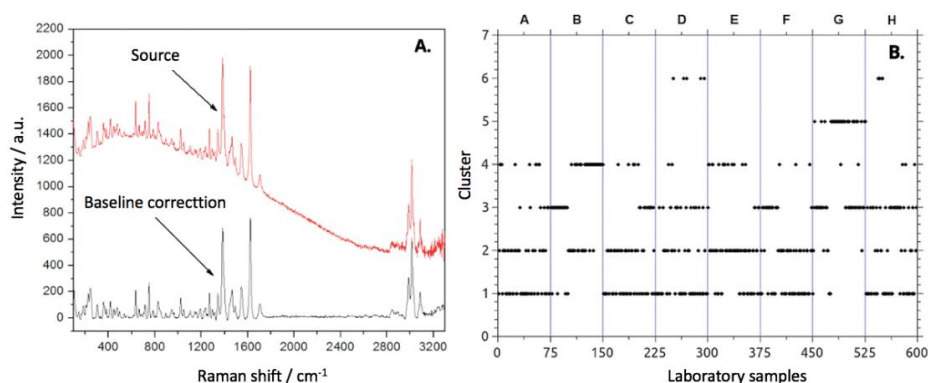


Fig. 1. Spectral processing. A. Representative figure about the spectral baseline correction. B. After to applying K-Means algorithm, each space delimited by the vertical line (dotted) represents a laboratory, which are specified from letter A to H from left to right.

In figure 1A, we can observe a representative processing for a Raman spectrum, and in which a good processing is verified through the implemented algorithm. With this smoothing and baseline correction, we were able to obtain better results when the K-Means algorithm was applied to the whole spectral block.

We observed differences between each of the samples obtained for the 8 laboratories. Laboratories A, C, D, E, F and H are concentrated in clusters 1 and 2, on the other hand, laboratories B and G are distributed in clusters 3-5 and 5-6 respectively (see figure 1B). In this way, we can observe the qualitative differences between each laboratory; this could be associated with the concentration's levels of active principle within each pharmaceutical form.

4 Conclusions

Raman spectroscopy is a photonic technique that allowed observing the biochemical changes in the samples of ciprofloxacin evaluated. This methodology can be extended to any drug of medical interest that has to be dosed to people with delicate diagnoses. Finally, Raman spectroscopy combined with the K-means algorithm generates a powerful methodology to analyze molecular compositions and identify adulterations or counterfeiting in their active ingredient for a pharmaceutical form.

This methodology allows differentiating between a group of spectra and another spectral block, it performs an integral analysis of different drugs.

Acknowledgements. This work was supported by the research and post-graduate secretary of the National Polytechnic Institute (SIP-IPN) for financial support through the SIP-20190044 and SIP-20196271 project.

References

1. World Health Organization: Substandard and falsified medical products. <http://www.who.int> (2018)
2. Food and Drug Administration: Counterfeit Medicine. <http://www.fda.gov> (2016)
3. Janvier, S., De Spiegeleer, B., Vanhee, C., Deconinck, E.: Falsification of biotechnology drugs: current dangers and/or future disasters? *J. Pharm. Biomed Anal*, 161, pp. 161–175 (2018)
4. Ruchita, S., Agrawal, Y.: Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications. *Vib. Spectrosc*, 57, pp. 163–176 (2011)
5. Richard, L.M.: Raman scattering, in *The Raman spectroscopy for chemical analysis*. Columbus, Ohio, pp. 15–30 (2000)
6. Ewen, S., Geoffrey, D.: Raman spectroscopy, in *the modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Chichester, West Sussex, pp. 71–91 (2005)
7. Jain, K.: Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters* 31(8), pp. 651–666 (2009)
8. Swathi, M.: Enhancement of k-mean clustering for genomics of drugs. *Enliven: J Genet Mol Cell Biol*, 5(1), pp. 1–6 (2018)
9. Krishna, K., Narasimba, M.: Genetics k-means algorithm. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics-Part B*, 29(3), pp. 433–439 (1999)
10. Maulik, U., Bandyopadhyay, S.: Genetic algorithm-based clustering technique. *Pattern Recognition*, 33(9), pp. 1455–1465 (2000)
11. Boelens, H.F., Eilers, P.H., Hankemeier, T.: Sign constraints improve the detection of differences between complex spectral data sets: LC-IR as an example. *Anal. Chem*, 77(24), pp. 7998–8007 (2005)
12. Suarez, A.T., Vera, V.: Uso y abuso del ciprofloxacino. *Medisan*, 13(3), pp. 384–392 (2011)
13. Ihaka, R., Gentleman, R.: A language for data analysis and graphics. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 5(3), pp. 299–314 (1996)
14. Millman, K.J., Aivazis, M.: Python for scientists and engineers. *Computing in Science and Engineering*, 13(2), pp. 9–12 (2011)

Generador portable de señales electrocardiográficas para prueba funcional en monitores de signos vitales

G.A. Martínez Chávez

Instituto Mexicano del Seguro Social,
México

`gustavo.martinezc@imss.gob.mx`

Resumen. El presente trabajo expone la experiencia en lo referente a la implementación y empleo de un circuito portable de señales Electrocardiográficas (ECG) de bajo costo para su uso en pruebas de funcionamiento en monitores de signos vitales en aquellas unidades médicas que cuentan con dicho equipamiento. Para tal fin se describe el desarrollo de un circuito generador de señales ECG, para la evaluación funcional de monitores de signos vitales; para lo cual se parte del análisis de la señal ECG; y de su integración como una señal compuesta mediante el uso de circuitos digitales secuencial consistentes en una serie de biestables, mismos que se hacen conmutar de forma sincrónica con una misma señal de reloj, para así obtener la gráfica de los parámetros (P, Q, R, S, T) de la señal ECG. Se consiguió implementar la salida de pulsos en rangos de pulsaciones porque simularon algunas cardiopatías que se usaron en las pruebas realizadas y que podrán adaptarse a cualquier monitor de señales ECG (electrocardiógrafo, monitores de signos vitales, prueba de esfuerzo, etc.). Los resultados obtenidos son valores promedio; mediante los cuales es posible determinar si el equipo está funcionando o requiere de algún tipo de ajuste específico. Para tal efecto se toma como referencia el ejercicio efectuado en monitores del Hospital General de Zona HGZ30” Iztacalco” como parte de las acciones del programa de mantenimiento preventivo que integra el análisis de datos que genera la gestión de equipo médico para la planeación de las necesidades a corto y largo plazo de la unidad.

Palabras clave: generador de señal ECG, pruebas de calibración, electro medicina.

Portable Electrocardiographic Signal Generator for Functional Test on Vital Signs Monitors

Abstract. This work presents the experience regarding the implementation and use of a low-cost portable Electrocardiographic (ECG) signal circuit for use in functional tests on vital signs monitors in those medical units that have such equipment. To this end, the development of an ECG signal generator circuit is described for the functional evaluation of vital signs monitors; for which it starts from the analysis of the ECG signal and its integration as a composite signal through the use of sequential digital circuits consisting of a series of flip-flops,

which are switched synchronously with the same clock signal, in order to obtain the graph of the parameters (P, Q, R, S, T) of the ECG signal. It was possible to implement the pulse output in pulse ranges, because they simulated some heart diseases that were used in the tests carried out and that can be adapted to any ECG signal monitor (electrocardiograph, vital signs monitors, stress test, etc.). The results obtained are average values, through which it is possible to determine if the equipment is working or requires some type of specific adjustment. For this purpose, the exercise carried out on monitors of the General Hospital of the HGZ30 "Iztacalco" Zone is taken as part of the actions of the preventive maintenance program that integrates the analysis of data generated by the management of medical equipment for planning needs short and long term of the unit.

Keywords: ECG signal generator, calibration tests, electro medicine.

1. Introducción

En la actualidad es de importancia evaluar en forma periódica la operatividad de los monitores que son equipos médicos que cumplen la función de monitorizar continuamente o de forma periódica los parámetros vitales del paciente en que se destacan las señales electrocardiográficas del paciente. Así se proporciona la confianza al personal médico que utiliza estos equipos para tratar a los pacientes y diagnosticar a tiempo alguna cardiopatía; caso contrario el equipo puede entregar malos resultados y el médico realizaría un diagnóstico y tratamiento inadecuado al paciente, motivo por el cual se requiere tener un generador de señales ECG en las unidades de atención médica.

En las últimas décadas, los dispositivos médicos, han evolucionado de una forma vertiginosa en que se incluyen nuevas funciones de adquisición, procesamiento de datos, conectividad y automatización entre otras muchas prestaciones; No obstante, para su óptimo desempeño es necesario verificar su estado funcional en que se incluyen los procesos de calibración.

Hoy en día en el mercado nacional existe una variedad de equipos relacionados con el uso de simuladores para dispositivos médicos convirtiéndolos en una herramienta esencial para los ingenieros biomédicos y/o personal técnico encargado de efectuar las tareas de mantenimiento en los centros de salud.

No obstante, dichos equipos tienen un alto costo, especialmente cuando son destinados a unidades hospitalarias y en aquellas instituciones de salud que carecen de un marco normativo que facilite su ministración, situación que nos llevó a diseñar nuestro propio generador de señales ECG, utilizando para ello los recursos tecnológicos disponibles en el mercado, así como que estos tuvieran una inversión moderada al momento de su adquisición.

Con estos antecedentes se planteó como objetivo principal el desarrollar un generador de señales ECG de muy bajo costo con un doble propósito.

- a. Como **dispositivo** que fuera un generador portable de la señal ECG que contribuya en las actividades de mantenimiento a equipo médico en los centros de atención médica.

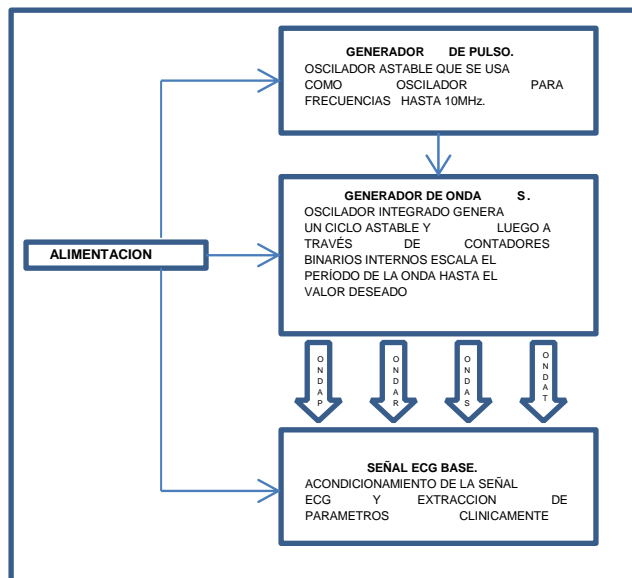


Fig. 1. Diagrama a Bloques del Generador de Señales ECG.

- b. Al igual que **material didáctico**, que permita la enseñanza de los fundamentos del electro medicina a menudo vista como la integración de la electrónica y fisiología, conocimientos aplicados a la comprensión de cómo un dispositivo medico funciona o por qué está funcionando mal.

Por ello en el presente trabajo se expone la implementación de un generador de señales ECG para la evaluación funcional de monitores, especialmente para las pruebas: amplitud de la onda seno y frecuencia cardiaca con características básicas de los simuladores comerciales, lo que permitirá poder utilizarlo en las actividades de mantenimientos y revisiones periódicas de este tipo de equipo con que cuenten las unidades médicas.

De igual manera se describen los principales elementos de diseño y desarrollo de un sistema para la generación de las señales de calibración para electrocardiografía indicadas en las normas de la Comisión Electrotécnica Internacional (*IEC*, del inglés *International Electrotechnical Commission*) mediante el uso de circuitos digitales secuencial consistentes en una serie de biestables, los cuales se hacen conmutar de forma sincrónica con una misma señal de reloj, lo que facilita contar con un equipo portable para ensayar, calibrar y ejecutar el mantenimiento y reparación de este tipo de equipamiento.

Finamente se tomó como referencia el ejercicio efectuado en monitores del Hospital General de Zona HGZ30” Iztacalco” como parte de las acciones del programa de mantenimiento preventivo que integra el análisis de datos para la gestión de equipo médico y la planeación de las necesidades a corto y largo plazo para la sustitución de equipo que llegue a requerir la unidad.

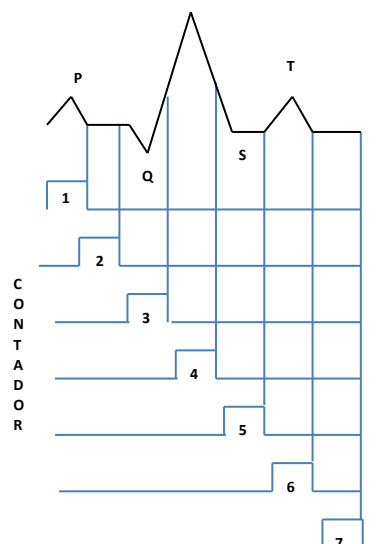


Fig. 2. Integración de pulsos del contador para obtención de las ondas P, R, T.

2. Metodología

Para el desarrollo de este dispositivo que permite generar una señal ECG básica se consideraron las siguientes etapas a partir del diseño de circuitos discretos (circuitos integrados, resistencias, condensadores, diodos), obteniéndose de esta manera la señal requerida de ECG básica, utilizando una batería portátil recargable de 9Volts para su alimentación. En la Fig.1 se presenta el diagrama a bloques del generador de señales propuesto.

a. Oscilador

En el desarrollo de esta etapa del circuito se utilizó un oscilador de cristal de cuarzo (XT) con capacidad de 4 MHz, que al ser utilizados en el diseño de osciladores presentan frecuencias muy precisas y estables, lo cual no sucede con los osciladores tipo RC. El oscilador generará los pulsos necesarios para habilitar la etapa de generación de pulsos.

b. Generador de pulso

Esta etapa trabaja una vez que es habilitado el oscilador (XT); obteniendo en la salida del circuito una señal pulsante con frecuencias aproximada de 1Hz (valor referencial) y otra salida de frecuencia de un valor aproximado de 16 Hz que sirve para acondicionar la etapa del Generador de ondas. Y de esta manera trabajar con el simulador ECG.

c. Generador de ondas

En esta etapa se utilizaron las salidas del contador decimal C.I. 4017; es habilitado por pulsos provenientes del generador de pulsos; en esta etapa se utilizó las salidas Q2

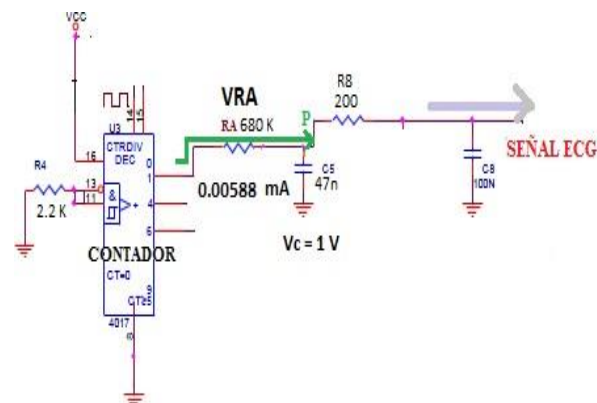


Fig. 3. Circuito generador de la onda P.

(P), Q10 (T), Q5 (R) visualizada en la fig.2 para representar a las ondas, P, T y R. Las cuales al ser transpuestas van formando una señal electrocardiográfica (figura 2). Cada onda generada trabaja con una frecuencia en común implementados en la etapa del generador de pulsos, pero al ser pulsos de un contador, se selecciona solo 3 salidas lo que genera un desfase entre cada onda y la sumatoria de estas posibilita la formación de una onda PRT.

ONDA P: Está formada por la salida pulsante del contador que se representa al número 1 (ver figura 2), pero la señal de salida es una onda cuadrada (onda cuadrática con amplitud en alto de 5V y corriente de 0.00588 mili amperios aprox.) y se requiere una onda tipo rampa para simular la señal, por eso hacemos uso de la función integradora conformada por una resistencia y condensador (resistencia RA y el condensador C5).

El valor requerido para la resistencia RA (680 K Ω valor comercial) fue calculado de manera que el voltaje de carga (carga máxima) y descarga por medio de la resistencia de manera exponencial en el condensador C5 (C5= 47 nanos faradios aprox.) sea de 0V a 1V (en la figura 3 está representado por la línea de color verde). El voltaje de la onda cuadrada es 5V en 1 lógico, se requiere 1V (Vc) en voltaje de carga en el condensador por lo que en forma teórica $VRA = 4 V$ (se visualiza en la figura 3).

- a. ONDA T: La onda es formada por la señal cuadrante emitida desde la salida del contador y representa al número 6 (ver figura 2); se escoge este número con el propósito de tener un desfase en referencia a las demás ondas; pero la onda que se requiere es un tipo rampa y se genera con un circuito integrador formado por una resistencia con un condensador (la resistencia RB y condensador C5 del mismo valor al de la onda P). Al efectuarse la carga y descarga del condensador C5 es limitado por el voltaje en VRB que genera la simulación de una onda T cuya amplitud es mayor que la onda P como se visualiza en la figura 2 (pero no supera a la onda R); esta relación efectúa que el valor dispuesto para la resistencia RB deba ser de menor valor que la resistencia RA (se toma como valor, RB=510 K Ω valor comercial ,pero puede variar según la experimentación), así genera menor voltaje en VRB y el condensador C5 recibe una carga mayor a la carga en la onda P).

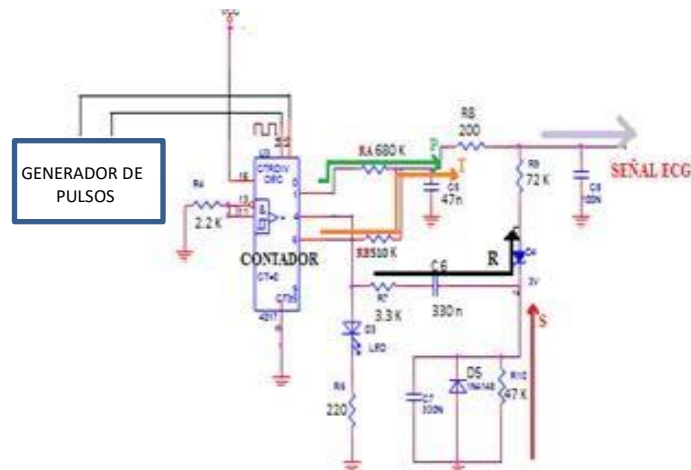


Fig. 4. Circuito para la obtención de la señal ECG básica.

- b. ONDA R: Es generada por las ondas cuadradas de Q10 (contador 4017) que representa al número 4 (ver figura 2) y se encuentra desfasada con las demás ondas (P, Q, T). El pulso generado por el contador 4017 tiene una amplitud de 5 V, pero es limitado por la resistencia R7 (valor teórico 3.3. K Ω) para la carga y descarga del condensador C6; la onda R generada en este caso será insertada por el circuito diferenciador formado entre la resistencia R10 y condensador C6 que también adjunta una caída de voltaje (-0.7 V) que simula a la onda S. En la onda R la amplitud pico es mayor que las demás ondas, por consecuente R7 (3.3K Ω) es menor que los anteriores resistores, para lograr una menor caída de tensión y esto simule una onda pico con mayor amplitud (no mayor a 3.8 V) en relación a las demás ondas (en la figura 4 está representado por la línea de color negro). La onda R se encuentra limitada por el diodo D4 que solo deja pasar un voltaje máximo de 3.8 V y es sumada a las ondas P y R, por medio del sumador formado por las resistencias R8 y R9 (se aplica la sumatoria de corriente).
- c. ONDA S: La onda S se obtiene de la caída de voltaje negativo, tiene un valor pico inverso (amplitud). Para tener la onda S se trabajó con un circuito que genere la carga negativa como son el diodo D5 inverso que limita la tensión en 0.7 Volts, y al encontrarse inverso nos genera una caída de tensión de - 0.7 Volts produciendo el valor pico para la que simula la onda S (en la figura 4 está representado por la línea de color rojo). Esta onda es insertada por el diferenciador formado entre el condensador C6 y la resistencia R10, esto a su vez acopla la señal con la onda R.
- d. ONDA Q: Es generada en la etapa de descarga de la onda P causada por el condensador C6 (ver la gráfica 4).

En la Fig.4 podemos observar una señal ECG, como resultado de la simulación del circuito básico en el programa Multisim Student Edition, en que se observa cómo se va generando por etapas desde las señales pulsantes del contador 4017; estas al sumarse



Fig. 5. Resultado en la simulación del circuito con el programa Multisim ver.13 obteniendo la representación de la señal ECG.

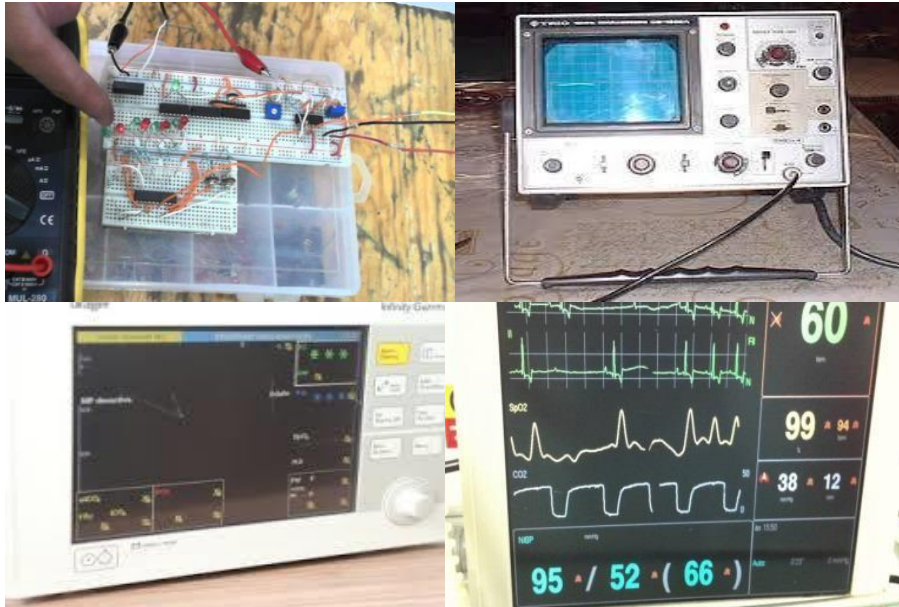


Fig. 6. Armado del generador de señales ECG y comprobación funcional entre diversos monitores, para ello se ingresa una frecuencia seleccionada que puede ser 30, 60, 120, 240 PPM. en el simulador y tiene que ser visualizado el mismo valor en el monitor ECG.

entre sí generan un pico en cada pulso de la onda PQ, que se unen con la onda T para formar una señal PQT y a la vez con ayuda de un capacitor reducimos el ruido generado para tener como resultado una señal ECG.

3. Resultados

Al término del armado del prototipo, se efectuaron pruebas de funcionamiento en 22 monitores de signos vitales con que cuenta el Hospital HGZ30 “Iztacalco”, para así

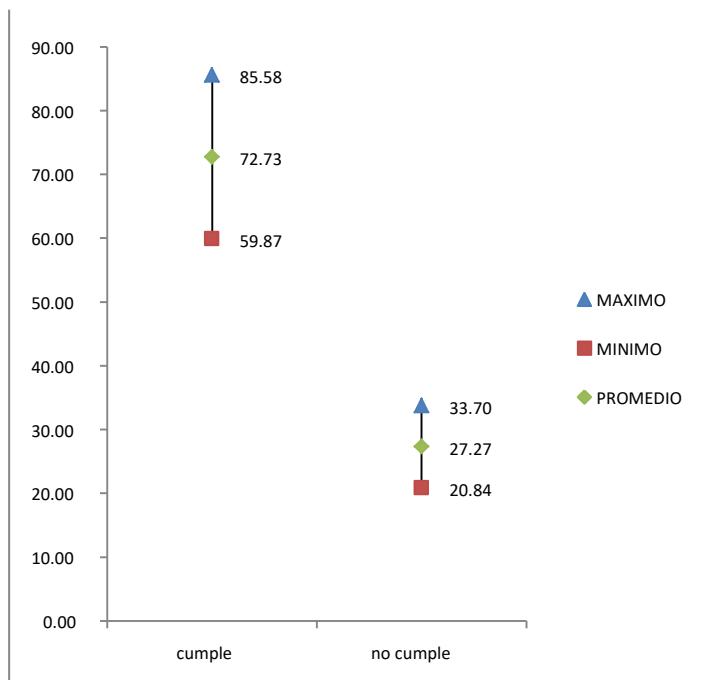


Fig.7. Armado del generador de señales ECG y comprobación funcional entre diversos monitores, para ello se ingresa una frecuencia seleccionada que puede ser 30, 60, 120, 240 PPM. en el simulador y tiene que ser visualizado el mismo valor en el monitor ECG.

comprobar la funcionabilidad del generador de señales ECG, para lo cual se estableció el siguiente procedimiento para las pruebas de los monitores:

Se ingresa una frecuencia seleccionada (30, 60, 120, 240 PPM) en el simulador y tiene que ser visualizado el mismo valor en el monitor ECG.

El valor de amplitud recomendada para efectuar la prueba de la señal ECG fue de 1 mVolt para que no se distorsione al momento de presentarse en la pantalla del monitor, obteniéndose la siguiente evidencia técnica:

Del análisis de los resultados se obtuvo que el $72.73 \pm 12.86\%$ de los equipos cumplen con su funcionamiento mientras que $27.27 \pm 6.43\%$ no es recomendable su uso, siendo indispensable su inspección por parte de personal especializado, ya que con el empleo del generador de señales ECG únicamente es posible el obtener una señal que de manera práctica nos permite realizar pruebas referente al estado de operación de las diferentes etapas que componen al monitor, es decir el cable paciente, el módulo de procesamiento de señal, la sensibilidad del monitor, impresora, etc. Si el monitor no pasa la prueba con el simulador este es un criterio de exclusión para que el equipo no deba ser utilizado en el paciente, obteniéndose el siguiente gráfico.

De igual manera se logra prevenir la discontinuidad en el uso del equipo, mediante el fortalecimiento del procedimiento de inspección, medición de parámetros y valores, cambio de insumos, materiales, partes y repuestos que son necesarios e intervienen en el funcionamiento del equipo.

4. Discusión

El prototipo expuesto representa el desempeño de un simulador básico que puede ser utilizados como un método didáctico para la formación médica, al igual que puede ser de utilidad para la realización de pruebas y calibraciones en equipo electro médico.

En dicho sistema se conjunta la necesidad de contar con una herramienta propia que fue diseñada y construida con una inversión mínima en comparación con las soluciones comerciales disponibles en el mercado.

Ya que se cuenta con un circuito capaz de ser funcional tanto en un departamento de ingeniería biomédica o servicio de conservación de un hospital, como también se obtiene una herramienta para la educación del estudiante en ingeniería biomédica como de medicina, ya que resulta fácil el comprender lo que en las aulas se exponen desde una perspectiva meramente didáctica.

Con este primer prototipo se logró consolidar un generador de señales ECG de bajo costo, funcional y portátil, ya que el usuario puede elegir la señal que quiere ver en el monitor, lo que posibilita en gran medida su perfeccionamiento al poder integrar diversas componentes tecnológicos como puede ser el uso de Microcontroladores y/o DSP con los que es posible el emular patrones de señales cardiacas de mayor complejidad como es el caso de fibrilación y la taquicardia ventricular que son dos situaciones con que se prueban los desfibriladores.

En el caso del hospital HGZ30 "Iztacalco" la institución cuenta con unos 39 equipos que permiten la monitorización de ECG, el empleo de este generador facilito el establecimiento de criterios de inclusión para que la periodicidad con que se ejecute el mantenimiento preventivo a dichos equipos sea al menos cada 6 meses en promedio, como parte del plan anual de mantenimiento para equipos biomédicos del hospital, resaltando de esta manera la importancia de ejecutar las tareas del mantenimiento preventivo para conservar y prolongar la vida útil de los equipos al igual que se garantiza su pronta disponibilidad en caso de emergencias o urgencia.

5. Conclusiones

Con la experiencia obtenida en el desarrollo del presente proyecto se pone de manifiesto la iniciativa en el desarrollo de herramientas tecnológicas para ambientes hospitalarios, que de manera implícita busca proporcionar un beneficio para la población derechohabiente, ya que es posible el poder dotar a las unidades operativas de equipo de instrumentación biomédica, que coadyuve con el cumplimiento de los planes y programas de mantenimiento establecidos en las unidades de atención médica, al igual que se fomenta el desarrollo del ingeniero biomédico dentro de las unidades de servicios de salud.

Referencias

1. Gao, D., Madden, M., Chambers, D., Lyons, G.: Bayesian - ANN classifier for ECG arrhythmia diagnostic system: A comparison study from neural networks. In: Proceedings IEEE International Joint Conference, 4, pp. 238–2388 (2005)

G.A. Martínez Chávez

2. Ghongade, R., Ghatol, A.: A robust and reliable ECG pattern classification using QRS morphological features and ANN. In: TENCON'08, IEEE Region 10 Conference Issue, pp. 1–6 (2008)
3. Turker, I., Serkan, K., Moncef, G.: Automated patientspecific classification of premature ventricular contractions. Engineering in Medicine and Biology Society 30th Annual International Conference of the IEEE, pp. 5474–5477 (2008)
4. Renesas: <https://www.renesas.com/us/en/www/doc/datasheet/cd4017bms22bms.pdf>. (2017)
5. Ti: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/cd4521b.pdf>
6. Ado, M., Chang, C.-C.K., Gravano, L., Paepcke, A.: The stanford digital library metadata architecture. *Int. J. Digit. Libr.*, 1, pp. 108–121 (1997)

Estudio estructural y morfológico de piedras de riñón en pacientes de la ciudad de León, Guanajuato

Angélica Hernández Rayas¹, Andrea Ceja Fernández¹, Christian Gómez Solís¹,
Martha A. Hernández González², Medrano Sánchez Javier²,
Juan Luis Pichardo Molina³, Teodoro Córdova Fraga¹

¹ Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias e Ingenierías,
México

² UMAE Specialty Hospital # 1,
México

³ Optics Research Center,
México

theo@fisica.ugto.mx

Resumen. Actualmente, los cálculos renales es uno de los trastornos más comunes en los seres humanos, se presenta en un 10% de la población mexicana. Los riñones son responsables de la eliminación de sustancias insolubles, que pueden ser alteradas por diferentes factores biológicos, así como variables sociodemográficas, los cuales generan un crecimiento de cristales, los cuales posteriormente se convierten en cálculos renales. En el presente trabajo, se estudió la estructura cristalina y morfología de los cálculos renales presentes en pacientes, las piedras fueron proporcionados por el Hospital Especial de la UMAE 1 Bajío, León, Gto. Los cálculos renales fueron analizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), así como por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). De acuerdo con los resultados se determinó que las condiciones médicas del paciente son un factor importante en la formación de los cristales y dichos factores influyen directamente en la estructura cristalina y la morfología de la piedra. Asimismo, se determinó que las piedras presentan diferentes fases cristalinas del oxalato de calcio, así como una morfología en forma de foliolos y partículas redondas.

Palabras clave: DRX, FTIR, piedras de riñón, CaOx.

Structural and Morphological Study of Kidney Stones in Patients from the City of León, Guanajuato

Abstract. Currently, kidney stones is one of the most common disorders in humans, it occurs in 10% of the Mexican population. The kidneys are responsible for the elimination of insoluble substances, which can be altered by different

biological factors, as well as sociodemographic variables, which generate a growth of crystals, which later become kidney stones. In the present work, the crystalline structure and morphology of kidney stones present in patients were studied; the stones were provided by the Special Hospital of the UMAE 1 Bajío, León, Gto. Renal stones were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), as well as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). According to the results, it was determined that the patient's medical conditions are an important factor in the formation of the crystals and these factors directly influence the crystalline structure and the morphology of the stone. Likewise, it was determined that the stones present different crystalline phases of calcium oxalate, as well as a morphology in the form of leaflets and round particles.

Keywords: DRX, FTIR, kidney stones, CaOx.

1. Introducción

La patología litiasis renal (RL), también conocida como nefrolitiasis, es una enfermedad que se manifiesta por la presencia de piedras (cálculos) en el interior de los riñones o en las vías urinarias. Es un problema que puede desarrollarse en cualquier individuo que se ha incrementado en México en las últimas décadas, el cambio climático favorece a su crecimiento, por lo que en algunos grupos poblacionales son más propensos desarrollar esta enfermedad, identificando algunos factores como son la edad, el género, localización geográfica y la exposición a altas temperaturas. [1] La orina contiene sustancias como: calcio, oxalato, fosfato, carbonato, cistina y ácido úrico, que, en grandes cantidades pueden cristalizarse y formar cálculos renales [2]. La litiasis renal se desarrolla presentando modificaciones en las composiciones químicas y etiologías, que por diferentes factores influyen en los grupos de cálculos renales y logran alcanzar un nivel de distribución y crecimiento, en el cual es posible la cristalización [3]. Los cálculos renales pueden variar en tamaño y dependiendo del tamaño es la permanencia en el riñón, la cual puede presentar un desencadenamiento de infecciones urinarias e insuficiencia renal principalmente, nefro calcinosis y otras nefropatías [4]. Los cálculos renales suelen ser de calcio, y con menor frecuencia de magnesio, de ácido úrico o de cistina, en dependencia de las enfermedades o causas a los que se asocian [5]. En varios trabajos se reporta que el proceso de biomineralización patológica que se genera de la mezcla de dos o más componentes en el Sistema urinario generan los cálculos renales [6].

En la enfermedad de cálculos renales, el déficit de cristalización inhibitoria juega un papel importante junto con los niveles sobresaturados de diferentes sales, promotores e inhibidores de la cristalización.

El proceso de cristalización de componentes de la orina sobresaturadas y el establecimiento de concreciones sólidas puede ser modificado por la actividad de promotores e inhibidores y por algunos factores morfoanatómicos, dietéticos y ambientales [7]. Actualmente para realizar el análisis de los cálculos renales existen diversas técnicas físicas, químicas e instrumentos para la identificación, composición y su clasificación, que funge como complemento para el diagnóstico, así como medidas preventivas efectivas en el control médico, adecuado con tratamiento oportuno y disminuya la necesidad de someter al paciente a repetidos procedimientos quirúrgicos

[8]. De las técnicas más comúnmente utilizadas son: la Difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FDX), microscopia electrónica de barrido (SEM), la espectroscopia infrarroja (FITR) y Espectroscopia Raman [9].

En algunos estudios se han reportado que algunos elementos principales y traza en el inicio de la cristalización de los cálculos, incluso como núcleo o nido para la formación del cálculo o simplemente como un contaminante de la estructura del cálculo [10]. Por lo tanto, en este trabajo es primordial el realizar el análisis estructural y morfológico de muestras de cálculos renales y resumir los aspectos importantes con cada técnica para tener una clasificación de los cálculos renales y su correlación clínica con el paciente, y así aportar información que permita establecer una clasificación del cálculo para uso clínico y de diagnóstico.

2. Métodos y materiales

Las piedras de riñón se obtuvieron de pacientes hospitalizados en la Unidad Médica de Alta Especialidad (UMAE) del IMSS #1 del Hospital Especializado del Bajío, León, Gto entre el 04 de marzo y el 04 de julio de 2019. Las piedras de riñón se obtuvieron mediante nefrolitotomía percutánea (NLPC). Las muestras de cálculos renales secados a temperatura ambiente 31 °, se molieron en un mortero de ágata para obtener un polvo fino. El período entre la recolección y el análisis mediante las técnicas de Difracción de rayos (DRX), Fluorescencia de Rayos X (XDF), la espectroscopia infrarroja (FITR) y Espectroscopia Raman se utilizan para clasificar tipos de piedras de riñón.

2.1. Caracterización

La estructura cristalina de las piedras se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo D2 PHASER de la marca Bruker. Las piedras fueron trituradas en mortero de ágata con un tamaño máximo de 325µm y se colocaron en porta muestra en un rango de 2θ de 10 a 90 °. Para el análisis de Fluorescencia de rayos se utilizó un espectrómetro Épsilon 3XLE de la marca Panalytica para determinar la composición elemental de las piedras de riñón y sus cambios con los diferentes pacientes. La preparación de las muestras fue en polvo, previamente molidas, y se depositan en un porta muestras para el análisis XRF. Los análisis de espectroscopia FTIR fue realizada utilizando el espectrómetro Cary 670 FTIR de la marca Agilent, se realizó un análisis en el rango de frecuencia 400 -4000 cm^{-1} . Asimismo, se realizó el estudio de espectroscopía Raman en un equipo Raman DXR2 Thermo Scientific con un rango espectral de 200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} , y fuente de excitación láser de diodo de 785 nm con potencia del láser es de 20 mW, un lente objetivo de microscopio de 20x. SEM se realizó en un JEOL JSM 649LV con un voltaje de aceleración máximo de 200 kV y una resolución de red de 0,19.

3. Resultados

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX de las piedras de los 3 pacientes, se puede observar la presencia de oxalato de calcio como la fase predominante en cada

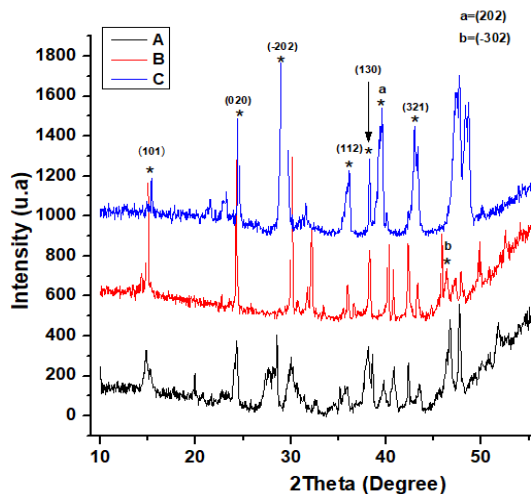


Fig. 1: Espectros de Difracción de rayos X de 3 pacientes representativos de cálculos de oxalato en piedras de riñón.

una de las piedras de los diferentes pacientes en los ángulos (101), (020), (-202), (112), (130), (202), (321) y (303) planos de cristal oxalato de calcio con referencia al número de tarjeta 21-0838 y 20-0231.

En el plano (101) contienen moléculas de agua en baja concentración, lo que podría indicar la deshidratación del Piedra. Los espectros presentan un comportamiento similar y la presencia de otros picos, los cuales indican que el crecimiento de cristales en otros planos preferenciales y la reducción de los picos característicos del oxalato en cada paciente es diferente a pesar de que pertenecen a la misma región, así como la alimentación y algunos factores anatómicos o metabólicos pueden favorecer la formación de piedras de riñón.

El espectro de FTIR de los cristales de oxalato de calcio se muestra en la Figura 2 presentan picos de absorción en 3477–3047 cm^{-1} se deben a las absorciones simétricas y asimétricas del estiramiento O-H, en 20 cm^{-1} y 1320 cm^{-1} pueden deberse a la vibración de C=O y C-O. La banda de absorción a 885 cm^{-1} se debe al modo de estiramiento C – C. Las bandas de 662 y 781 cm^{-1} se deben a la flexión O-H fuera del plano y al modo de flexión C-H respectivamente y la banda de 517 cm^{-1} surge debido a la flexión en el plano de O-C-O. La formación discreta de las dos bandas en 780 y 517 cm^{-1} es importante para distinguir COM. El grupo PO4 generalmente tiene un rango de absorción de 1000- 1100 cm^{-1} . [22][15]

En comparación con la tres piedras de los pacientes (A, B, C) en Figura 4 presenta picos de absorción en la banda ancha a 3000 cm^{-1} se debe a la presencia del grupo O-H y posiblemente a la deshidratación del Oxalato de calcio, en la banda de 1670 y 1348 cm^{-1} se muestra la presencia de vibraciones de estiramiento de C=O y C-O. Las bandas de carbonato a 850, 1414 cm^{-1} son características de este tipo de fosfato, y podría tener una reestructura a apatita, al sustituir los iones de CO_3^{2-} pueden sustituir a los iones PO_4^{3-} . Por otra parte, se analizaron las imágenes del equipo SEM con el que se determina la morfología y la estructura cristalina de los nano cristales urinarios de los diferentes pacientes.

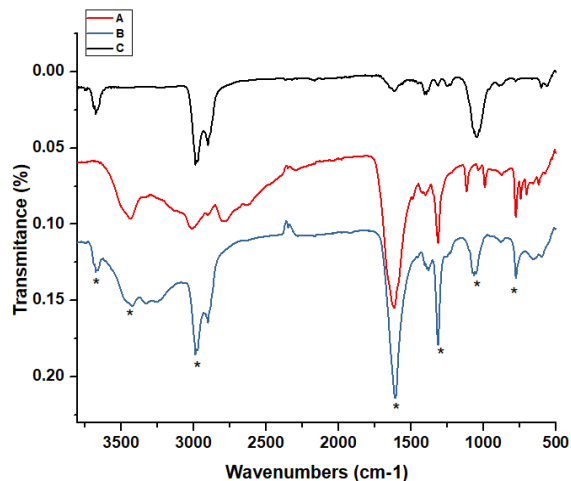


Fig. 2: Espectro FTIR pertenecientes a piedras de riñón de pacientes.

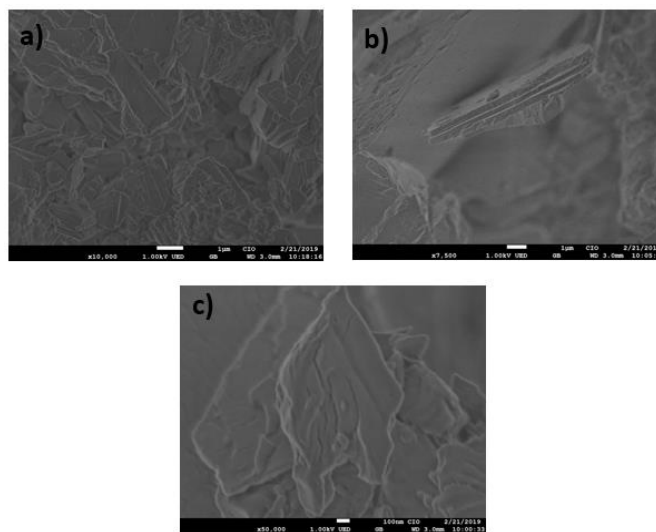


Fig. 3. Imágenes SEM a) Paciente A, b) Paciente B y c) Paciente C.

En la Figura 3, presenta la morfología hexagonal y bpirámide, por lo que el crecimiento de las fases de oxalato de calcio y la orientación preferencial concuerdan a las intensidades en los espectros de DXR en cada paciente. La Figura 3a, se presenta la morfología irregular y aglomeraciones de estructuras piramidales, así como diferentes ordenamientos y el crecimiento en otros planos y decremento en los planos característicos del oxalato, en comparación con la Figura 3b, correspondiente al Paciente B, se muestra un crecimiento del cristal más uniforme hexagonal en forma escalonada, presentando las fases del oxalato de calcio. En la Figura 3c del Paciente C,

la estructura presenta la formación de escalone debido a la disolución son algunos de los defectos superficiales.

De acuerdo a los resultados de fluorescencia de rayos X se muestran los principales elementos de la capa superficial de las muestras de orina del paciente (A) con Cl (41,34%), K (31,053%), Ca (12,24%), P (5,48%), S (5,16%) y Si (1,92%), están presentes en altas cantidades, mientras que se encontraron bajas concentraciones de Ti (0,99%), en el paciente (B) con Cl (13,9 %), K (7,34%), Ca (26,87%), P (33,33%), Si (12,061%) y bajas concentraciones de Al (6,23%) y no presentan elementos de S y Ti.

En el paciente (C) tiene altas cantidades de Ti (58,68 %), Ba (7,34%), K (5,01%), Cl (7,32%), P (6,61%), S (5,25%), Si (2,50%) y bajas concentraciones de Al (0,926%) y no presentan elementos de Ca.

Por el contrario, los principales elementos encontrados en muestras en polvo en el paciente (A) con Ca (94,28%), P (4,75%), Si (0,33%) y Al (0,21%), están presentes en altas cantidades, mientras que se encontraron bajas concentraciones de Ti (0,14%) y Mg (0,15 %) que no se presentan en las muestras líquidas de orina, mientras que en el paciente (B) Ca (82,52 %), P (9,82%) y Si (0,49 %), y bajas concentraciones de Al (0,18%) y Ti (0,67%). Para el paciente (C) Ca (91,09 %), P (3,096%) y Si (0,735%), y bajas concentraciones de Al (0,129%) y Ti (0,125 %), por lo que en los pacientes B y C no presentan elementos de Mg en comparación con el paciente A.

4. Discusión

Los espectros FTIR (Figura 2) y DRX (Figura 1) de cristalitas presentan las intensidades en los planos de difracción más fuertes del fosfato de Calcio (CaP) respectivamente, pues el crecimiento de cada cristal depende del medio por lo que presentan nuevos planos y fases presentes que comparado con el análisis XFR muestra la presencia de los elementos Cl, Ca y P que son los componentes principales de los nanocristalinos en pacientes con piedras de riñón, y en bajas concentraciones de Mg, Al y Ti lo cual puede atribuirse a la diferencia entre la formación de la estructura de cristalitas y, por otro lado, a los contenidos de Ca y P.

Con las imágenes de SEM se realizó la correlación de la formación estructural cristalina de cada paciente es diferente debido a los elementos que contiene para la morfología de estos.

5. Conclusiones

Que los factores ambientales y genéticos de los diferentes pacientes favorecen al crecimiento de los cristales de oxalato de calcio, ya que estos factores pueden ser determinantes debido a la alimentación que reciben. Asimismo, se puede observar que las piedras presentan características similares en el crecimiento de los cristales, pero con morfologías diferentes, además, presentan el mismo tipo de elementos en cada una de ellas.

Agradecimientos. Juan Luis Pichardo Molina agradece el apoyo del Centro de Investigaciones en Óptica. Los autores también aprecian el trabajo técnico de C Albor

del Centro de Investigaciones en Óptica en León, México, para el análisis SEM y DRX. Los autores agradecen a la UMAE Hospital Especializado # 1 Centro Médico Nacional del Bajío por las muestras proporcionadas, también a la Universidad de Guanajuato por el apoyo parcial con el proyecto DAIP-2019/59023.

References

1. Cuidateplus: Litiasis Renal: Síntomas, Tratamientos, Causas e Información. <https://cuidateplus.marca.com/enfermedades/urologicas/litiasis-renal.html> (2019)
2. Meteored: Clima en León. El tiempo a 14 días Meteored. https://www.meteored.mx/clima_Leon-America+Norte-Mexico-Guanajuato--1-22384.html (2019)
3. Boix-Gras, C., López-Torres, J., Álvarez-Dumont, L., Vázquez-Céspedes, M.C., Romero-Herreros, E., Jiménez-López, M.D., López-Carrasco, J. L.: Litiasis Renal. *Rev. Clínica Med. Fam.*, 2(1), pp. 32–38 (2007)
4. Vega, M., Vito, M.: Cálculos renales o nefrolitiasis. *Rev. Actual. Clínica*, 11, pp. 539–543 (2011)
5. Frochot, V., Daudon, M.: Clinical value of crystalluria and quantitative morphoconstitutional analysis of urinary calculi. *Int. J. Surg.*, 36, pp. 624–632 (2016)
6. Daudon, M., Bazin, D.C.: Application of physical methods to kidney stones and Randall's plaque characterization. *Urolithiasis*, London: Springer London, pp. 683–707 (2012)
7. Moe, O.W.: Kidney stones: pathophysiology and medical management. *Lancet*, 367(9507), pp. 333–344 (2006)
8. Freixedas, F.G., Visus, A.C., Bauza, A.C., Ferragut, L.G., Isern, J.G.M.: Estudio de la composición y posibles causas de la formación de cálculos renales. *Rev. la Soc. Esp. Quim. Clin.*, 17(1), pp. 19–24 (1998)
9. Vila, K.P.B.R.: Estructura de los cálculos renales. *Metodología de estudio*. 22, pp. 19–22 (1996)
10. Mandel, I., Mandel, N.: Structure and compositional analysis of kidney stones. In: *Urinary Stone Disease*, Totowa, NJ: Humana Press, pp. 69–81 (2007)
11. Zapata-González, J.A., Robles-Scott, M.A., Camacho-Castro, J.B., García, S.M., Reyna-Bulnes, A., Maltos-Gutierrez, R.: Nefrolitotomía percutánea con técnica miniperc en posición supina: experiencia inicial. *Rev. Mex. Urol.*, 75(1), pp. 20–24 (2015)
12. Fernández-García, A., et al.: *Archivos españoles de urología*, 62(4), Editorial Garsi (2009)
13. Kanchana, G., Sundaramoorthi, P., Jeyanthi, G.P.: Bio-chemical analysis and FTIR-spectral studies of artificially removed renal stone mineral constituents. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* (2009)
14. Loubser, M., Verry, S.: Combining XRF and XRD analyses and sample preparation to solve mineralogical problems. *South African J. Geol.*, 111(2–3), pp. 229–238 (2008)
15. Muhammed Shameem, K. M. et al.: Laser-induced breakdown spectroscopy-Raman: An effective complementary approach to analyze renal-calculi. *J. Biophotonics*, vol. 11, no. 6, p. e201700271, (2018).
16. Krafft, C., Popp, J.: The many facets of Raman spectroscopy for biomedical analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 407, no. 3, pp. 699–717, Jan. (2015)
17. Ember, K. J. I. et al.: Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review. *NPJ Regen. Med.*, vol. 2, p. 12 (2017)
18. Cui, X., Zhao, Z., Zhang, G., Chen, S., Zhao, Y., Lu, J.: Analysis and classification of kidney stones based on Raman spectroscopy. *Biomed. Opt. Express*, vol. 9, no. 9, pp. 4175–4183 (2018)
19. Alberto, F., Ponce, L.: *Universidad de Chile. An. la Univ. Chile*, no. 97–98 (1955)

Expectativas, experiencia e intención de uso de los Ambientes Virtuales de Aprendizaje (AVA) de los docentes del Campus León de la Universidad de Guanajuato

Maribel Arenas Flores¹, Fernando Cuevas de la Garza²,
Dorismilda Flores Márquez², Fredy Everardo Correa Romero³

¹ Universidad de Guanajuato Campus León,
México

² Universidad de la Salle Bajío León Guanajuato,
México

³ Universidad de Guanajuato, Campus León,
México

maribelaf@ugto.mx, cuecaz@prodigy.net.mx,
dfloresm@delasalle.edu.mx,
correafr@gmail.com

Resumen. La Universidad de Guanajuato en su nuevo modelo educativo apertura a innovar en los paradigmas de aprendizaje haciendo uso de las tecnologías de información como los llamados Ambientes Virtuales de Aprendizaje (AVA) es aquí donde se manifiesta poco interés en la utilización y aceptación por parte del docente. Para identificar las causas del comportamiento se realizó un estudio de caso con docentes del Campus León del área de la salud, desde un enfoque metodológico cualitativo con análisis comprensivo-interpretativo sustentado en la Teoría Fundamentada, para la obtención de datos se realizó una entrevista semiestructura para profundizar en sus expectativas y experiencias en las condiciones facilitadoras para el uso de los AVA, se complementó con datos cuantitativos donde se midió la Intención de uso en el estudio de varios factores psicosociales y tecnológicos, se aplicó un cuestionario tomando los elementos de la Teoría Unificada de Aceptación y Uso de Tecnología (UTAUT).

Palabras clave: expectativa, experiencia, intención de uso, ambientes virtuales de aprendizaje y docentes.

Expectations, Experience and Intention to Use of the Virtual Learning Environments of the Teachers of the León Campus of the Guanajuato University

Abstract. Guanajuato University in its new educational model openness to innovate in the learning paradigms making use of information technologies such

as the so-called Virtual Learning Environments (VLE) is here where little interest is shown in the use and acceptance by the teacher. To identify the causes of the behavior, a case study was carried out with teachers from the León Campus in the health area, from a qualitative methodological approach with a comprehensive-interpretive analysis based on the Grounded Theory, to obtain data. A semi-structured interview was carried out to deepen their expectations and experiences in the facilitating conditions for the use of AVAs, it was complemented with quantitative data where the intention to use was measured in the study of various psychosocial and technological factors, it was applied a questionnaire taking the elements of the Unified Theory of Acceptance and Use of Technology (UTAUT).

Keywords: expectation, experience, intent to use, virtual learning environments, teachers.

1. Introducción

La Universidad de Guanajuato (UG) al detectar grandes dificultades en el área de educación continua y presencial, se enfrenta al reto educativo de asumir las Tecnologías de la Información y de la Comunicación (TIC) dentro de las estrategias pedagógicas y didácticas para actualizar, innovar y fortalecer tanto el modelo educativo como el currículo[1], por ello de cara a la búsqueda de una educación de calidad que responda con pertinencia las nuevas demandas globales y siguiendo las políticas nacionales que se enfocan en la apropiación de las TIC como un factor incidente en la competitividad y desarrollo de nuestro país, ha asumido esta tarea dentro del proceso de autoevaluación institucional.

2. Objetivos

Analizar las expectativas, experiencia e intención de uso de los Ambientes Virtuales de Aprendizaje de los docentes de la División de Ciencias de la Salud del Campus León de la Universidad de Guanajuato, para encontrar los elementos psicosociales que nos llevan a entender el uso en su práctica docente.**Justificación**

El Plan Sectorial de Educación 2013-2018 establece: “acciones y políticas para crear nuevos modelos de educación abierta y a distancia donde las Universidades implementen estrategias para diversificar el aprendizaje, ampliar la cobertura y lograr que el conocimiento sea más flexible y pertinente” [2].

En la UG al igual que en diversas universidades públicas y privadas, el proceso de innovación educativa mediante el desarrollo y el uso de los ambientes virtuales de aprendizaje será un apoyo a la modalidad presencial en el mediano plazo y sentarán las bases de la apertura de la modalidad a Distancia.

Para lograrlo se debe fomentar que los profesores acepten y utilicen las plataformas de aprendizaje, por lo que es importante identificar las creencias y los factores que impidan el logro de estos objetivos.



Fig. 1. Metodología de la investigación utilizada [5].

Por lo anterior la UG dentro del Plan de Desarrollo Institucional (PLADI): “relativo al porcentaje de matrícula de educación a distancia, señala que para el año 2020 deberá contar con el 10% de su matrícula en programas educativos de nivel superior en modalidades no escolarizadas” [3].

3. Descripción del método

Como propósito de la investigación fue buscar la voz de cada uno de los actores involucrados en el proceso de enseñanza y aprendizaje el docente, desde una perspectiva fenomenológica, llevando a cabo una reflexión crítica en torno a las significaciones construidas socialmente en relación con el uso de los Ambientes Virtuales de Aprendizaje (AVA), tomando como base sus expectativas y experiencias como predisposiciones que un sujeto tiene para actuar.

Siguiendo este propósito la investigación se realizó desde un enfoque de paradigma cualitativo para contar con elementos que nos permitieron interpretar la realidad subjetiva, luego del estudio cualitativo se realizó un breve estudio con algunos elementos cuantitativos que sirvió como apoyo, para estudiar la “intencionalidad” en el uso de los AVA [4].

Tabla 1. Características de la muestra cualitativa.

Componente	Característica
Promedio de duración de la entrevista:	40 minutos
Número de entrevistados	15 docentes
Número de entrevistados por género	10 mujeres y 5 hombre
Promedio de edad	44 años
Nivel de estudio de los participantes	10 con doctorado y 5 con maestría
Tipo de plaza	11 docentes de Tiempo completo 40 horas y 4 docentes por asignatura.
Número de entrevistados por clasificación de uso de las plataformas y capacitación.	5 docente que “La conocen y la usan”
	5 docentes que “La conocen y no la usan”
	5 docentes que “No la conocen y no la usan”

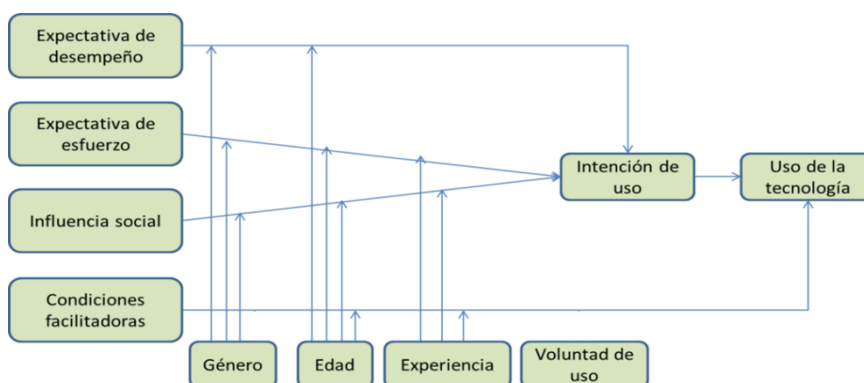


Fig. 2. Modelo UTAUT.

3.1. Instrumento cualitativo: datos de la entrevista y características de los entrevistados

3.1.1. Técnicas

. En el enfoque cualitativo se utilizó como técnica de recolección de datos la entrevista semi-estructurada donde el entrevistador mantiene la conversación enfocada sobre un tema en particular, y le proporciona al informante el espacio y la libertad suficiente para definir el contenido de la discusión” (Bernard, 1998: 204-207) [7].

3.1.2. Muestra

Se seleccionaron a quince profesores de acuerdo con su capacitación y uso en las plataformas a los que se les aplicó una entrevista con un muestreo de caso-tipo, donde se eligieron a tres profesores de cada programa educativo (Enfermería y Obstetricia, Médico Cirujano, Nutrición, Psicología y Terapia Física y Rehabilitación).

Después de obtener la información de la entrevista se realizó la transcripción y codificación para su análisis con el software Atlas-Ti Ver. 7.5.4. En la tabla 1, se muestra las características de los participantes.

3.2. Instrumento Cuantitativo: Modelo de la Teoría Unificada de Aceptación y Uso de Tecnología (UTAUT)

3.2.1. Técnicas

En el análisis de los datos de apoyo cuantitativo se utilizó como técnica de recolección de datos la encuesta.

3.2.2. Muestra

En el análisis cuantitativo se consideró el tamaño del universo de 102 profesores, heterogeneidad del 50%, margen de error del 5%, nivel de confianza del 95%, dando como resultado un tamaño de muestra de 81 profesores.

En la creación del instrumento se usó el LimeSurvey (aplicación de encuestas en línea) y en el análisis de datos cuantitativos se usó el software de SPSS ver. 24 y el SmartPLS para el análisis de trayectoria.

En la Fig. 2, se muestra el modelo UTAUT [6] que se utilizó en el análisis cuantitativo para medir la intencionalidad de uso de los AVA.

4. Resultados

4.1. Resultados cualitativos

En los resultados cualitativos que se muestran en este apartado se abocan a comprender, describir y profundizar en torno a las expectativas y experiencias que los profesores, como principales sujetos implicados de manera directa en el proceso de enseñanza-aprendizaje, tienen de los Ambientes Virtuales de Aprendizaje como recursos de apoyo a la formación.

4.1.1. Categorías teóricas

En la Fig. 3, está representado por un componente central que son los Elementos que influyen en el docente sobre el uso o no uso de la plataforma; en ellas se desprende once categorías propuestas para analizar la expectativas y experiencias. Una de estas categorías que es la de las Condiciones facilitadoras que ofrece la Universidad de Guanajuato (UG) para la implementación de las plataformas está integrada por cuatro elementos a evaluar que son: Políticas o Normativas Universitarias, Condiciones del personal de apoyo, Condiciones de la infraestructura y Condiciones de capacitación.

4.1.2. Categorías asociadas a conocimientos, experiencia y expectativas

Se encontró que la falta de capacitación y de apoyo de personal técnico disminuyen el uso de las plataformas, algunos maestros que actualmente usan la plataforma como apoyo en clase lo hicieron por decisión propia, por necesidad o por haber trabajado en

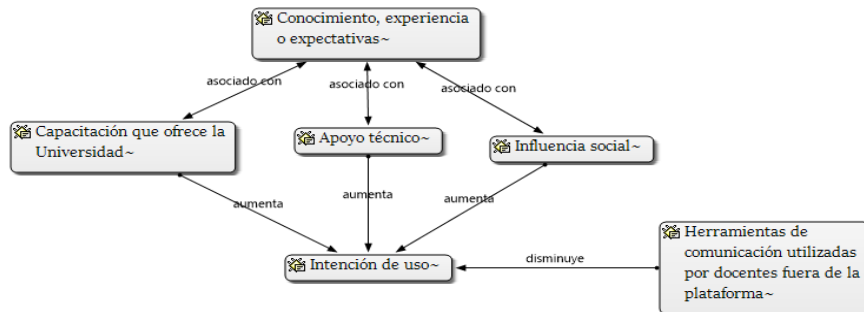


Fig. 3. Conocimientos, expectativas y creencias de los profesores.

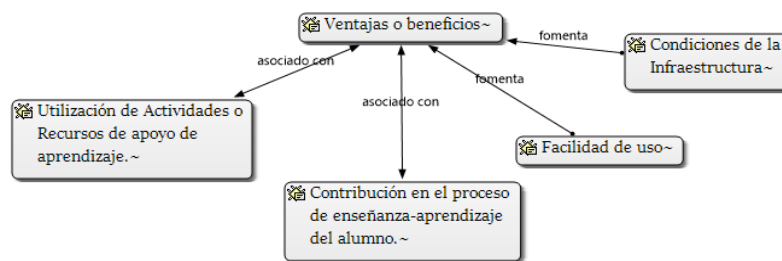


Fig. 4. Categorías asociadas a ventajas o beneficios de los docentes.

otra institución donde les exigían su uso; la influencia de sus compañeros los motiva al uso de las plataformas pese a la carga de trabajo. Sin embargo, el uso de redes sociales como herramienta de comunicación influyen de manera negativa en la intención de uso en la plataforma porque consideran que dichas redes sociales son más sencillas y permiten una mejor comunicación con los estudiantes, ver Fig. 4.

4.1.3. Categorías asociadas a ventajas o beneficios

Los maestros señalan que las actividades o recursos de apoyo que ofrece la plataforma contribuye de manera positiva al fortalecimiento en el proceso de enseñanza-aprendizaje del alumno. También indican que otros elementos importantes son la facilidad en el uso de la plataforma y que cuentan con una buena infraestructura que les propicia el uso adecuado de la plataforma, ver Fig. 5.

4.1.4. Categorías asociadas a desventajas, problemas u obstáculos

Por lo anterior, la carga de trabajo que tienen los maestros debido a las actividades sustantivas que deben cubrir en la Universidad, les deja poco tiempo para emprender en la innovación de sus clases, pese a que saben que es una herramienta útil de apoyo.

También mencionan que es insuficiente la capacitación que la Universidad les ofrece y que en ocasiones se empata con otros proyectos o cursos que los profesores deben tomar, lo cual impide que asistan también a los talleres para el aprendizaje del manejo de la plataforma.

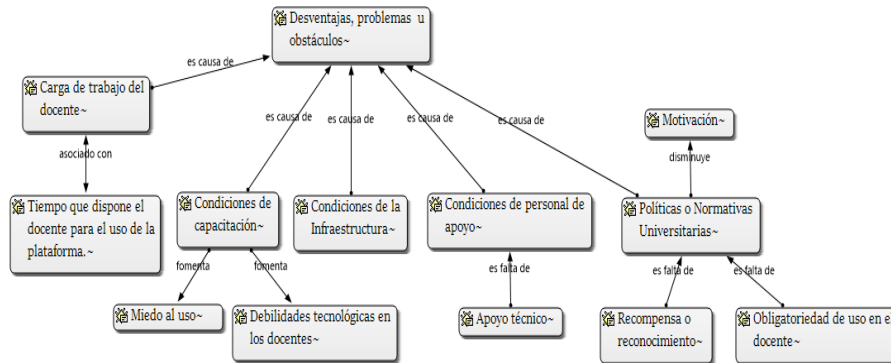


Fig. 5. Categorías asociadas a desventajas, problemas u obstáculos.

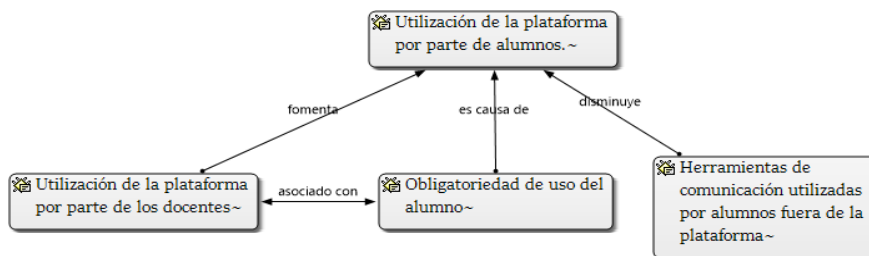


Fig. 6. Utilización de la plataforma por parte de los alumnos.

Los profesores señalan que les falta apoyo por parte del personal de soporte para resolver dudas sobre el manejo de la plataforma; esto se suma a su percepción de baja habilidad en el manejo de las herramientas tecnológicas.

Además, algunos señalan que la universidad no los obliga a usar las plataformas y que tampoco existe la entrega de algún reconocimiento o constancia por el trabajo invertido por lo que les causa poca motivación, ver Fig. 6.

4.1.5. Categorías asociadas a la utilización de la plataforma por parte de alumnos

En la medida que los maestros hacen uso de la plataforma como apoyo en clase se obliga a los alumnos a utilizarla ya que deben revisar los apuntes, subir sus tareas, realizar exámenes porque de ello depende su calificación. Es un dato interesante para el estudio, el hecho de que los profesores mencionan que en la actualidad la herramienta de comunicación que prefieren los alumnos son las redes sociales y por esa razón disminuye en el uso de la plataforma, ver Fig. 7.

4.1.6. Utilización de actividades o recursos de apoyo de aprendizaje en la plataforma

Los profesores que utilizan la plataforma conocen los recursos o las actividades que pueden utilizar, la mayoría hace uso de la evaluación en línea, foros de discusión,

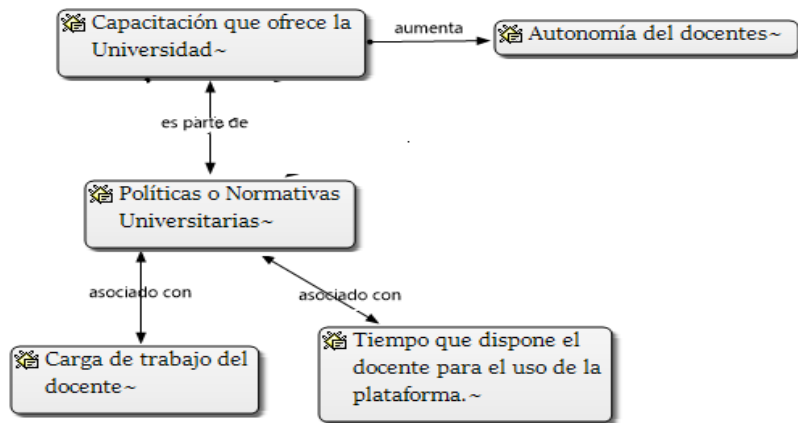


Fig. 7. Capacitación que ofrece la Universidad.

publicación de archivos de lectura, videos, calendarización de tareas. Los profesores manifiestan que tratan de agregar varios recursos dentro de sus cursos para lograr que el alumno tenga elementos de apoyo necesarios que favorezcan el aprendizaje e incluir actividades que permita evaluar los contenidos para lograr aprendizajes significativos.

4.1.7. Contribución en el proceso de enseñanza-aprendizaje del alumno

Los docentes mencionan la importancia de partir de un buen diseño y desarrollo del material de estudio que apoyen el logro de las competencias en los alumnos, desarrollando actividades de reflexión y síntesis. Esto implica pedirles a los alumnos ciertas actividades que les ayude a reflexionar y apropiarse del conocimiento; como los mapas mentales que les permiten desarrollar la capacidad de análisis y síntesis o actividades como foros de discusión donde las opiniones plasmadas de sus compañeros les permiten conocer distintos puntos de vista y así enriquecen sus propias ideas lo que les ayuda a ampliar el pensamiento y las habilidades narrativas.

4.1.8. Categorías asociadas a la capacitación que ofrece la universidad

Los maestros opinan que las personas que planean los cursos de capacitación para docentes deben asegurarse de que la comunicación sea efectiva y distribuida a tiempo, tratar de programarlos en periodo intersemestral y extender la capacitación hacia los campos clínicos para los maestros de medicina. El tema de la falta de obligatoriedad para tomar cursos de capacitación determina la falta de interés en la asistencia y esto contribuye que algunos maestros sigan desconociendo la utilidad de los recursos de la plataforma y es algo que debe ser ajustado en las políticas y normas universitarias. Algunos maestros comentan que, si han recibido capacitación, pero se necesita por su parte tomar la decisión para empezar a usar las plataformas, ver Fig. 8.

4.1.9. Facilidad de uso de las plataformas

En los diversos testimonios de los maestros destacan la facilidad en el aprendizaje de la plataforma, siempre y cuando existan tres factores importantes: la decisión para

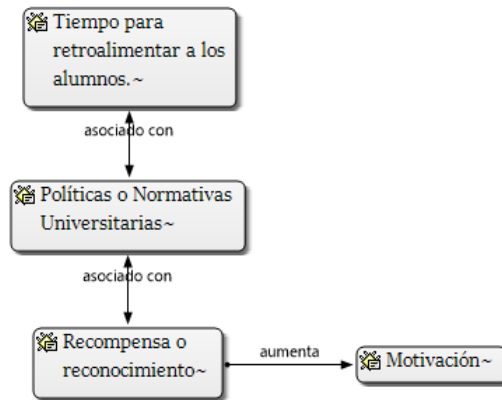


Fig. 8. Categorías asociadas al tiempo para retroalimentar a los alumnos en la plataforma.

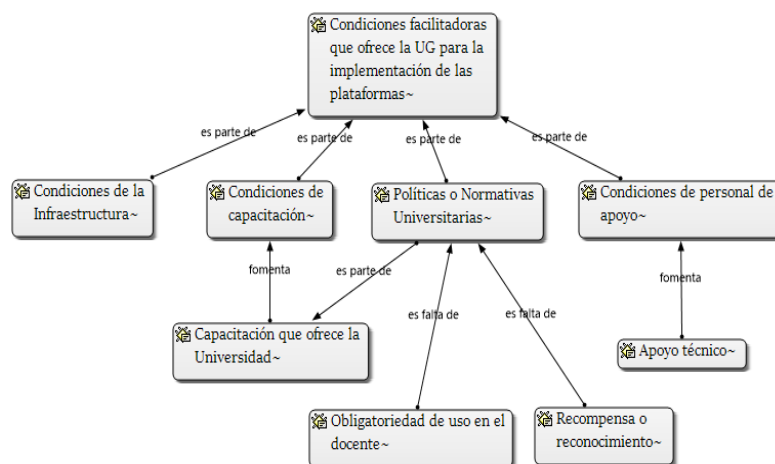


Fig. 9. Condiciones Facilitadoras de la Universidad de Guanajuato.

empezar a usarla, el tiempo que le dedican a practicar y la brecha digital de la edad, ya que para los maestros jóvenes es relativamente fácil su uso, mientras que para que ya tienen edad avanzada les causa un poco de dificultad.

4.1.10. Categorías asociadas al tiempo para retroalimentar a los alumnos en la plataforma

Los maestros que la usan y los que no la usan señalan que la retroalimentación a los alumnos es un trabajo de labor docente que tienen que hacer, pero los maestros que la usan comentan que en la plataforma es mucho más sencillo; aunque al principio se invierte tiempo para diseñar los cursos después se reduce el tiempo en la revisión y retroalimentación de los alumnos, ver Fig. 9.

Table 2. Información general de la Muestra de Profesores.

Variable	Valores	Frecuencia	Porcentaje
Género	Masculino	34	42.0
	Femenino	47	58.0
Edad	Menos de 30 años	1	1.2
	De 30 a 39 años	25	30.9
	De 40 a 49 años	29	35.8
	De 50 a 59 años	21	25.9
	De 60 a más años	5	6.2
	Menos de 1 año	11	13.6
	1 a 2 años	7	8.6
Antigüedad en la Universidad de Guanajuato	3 a 5 años	19	23.5
	6 a 10 años	12	14.8
	11 a 20 años	19	23.5
	Más de 20 años	13	16.0
Nivel de Estudios	Licenciatura	7	8.6
	Especialidad	5	6.2
	Maestría	37	45.7
	Doctorado	32	39.5
	Enfermería y Obstetricia	17	21.0
Licenciatura en la que principalmente imparte materias	Médico Cirujano	21	25.9
	Nutrición	9	11.1
	Psicología	24	29.6
	Terapia Física y Rehabilitación	10	12.3
¿Actualmente usas la Plataforma Virtual de Aprendizaje como apoyo a tus clases presenciales?	Sí	30	37.0
	No	51	63.0
¿Ha recibido capacitación para el manejo de la Plataforma Virtual de Aprendizaje?	Sí	33	40.7
	No	48	59.3

4.1.11. Influencia social para el uso de las plataformas

La mayoría de los maestros que utilizan la plataforma como apoyo a clase las empezaron a usar por recomendación de otro compañero. Aquellos que aún no la usan manifiestan intenciones de comenzar a utilizarla a partir de los beneficios que escuchan como el ahorro del tiempo en la elaboración de los exámenes en línea.

4.1.12. Condiciones facilitadoras que ofrece la Universidad para la implementación de las plataformas

En cuanto a la infraestructura la mayoría de los maestros comentan que es adecuada, aunque mencionan que en ocasiones falla la señal de internet quedando fuera de línea la plataforma. En cuanto a los centros de cómputo señalan que son insuficientes los equipos, que algunos maestros tienen equipos obsoletos y esto dificulta que puedan utilizar las plataformas.

En la capacitación comentan que es inadecuada ya que cuando se ofertan los cursos no hay buena difusión, muchas veces ellos buscan los cursos en línea. Sugieren que la capacitación se extienda en los campos clínicos donde hay clases de especialidades.

En las políticas y normativas algunos señalan que la universidad debería de obligar a los maestros a utilizar las plataformas e inclusive que se incluya en las normativas, aunque otros comentan que no los pueden obligar por la libertad de cátedra; esta libertad está estipulada en la Ley Orgánica de la Universidad de Guanajuato donde señala su autonomía.

Otros comentarios señalan que por las diferencias de edades y el distinto nivel tecnológico no los pueden obligar a usarlas, pero si pueden trabajar en la motivación de los profesores para que las empiecen a usar.

Por lo tanto, la mayoría de los docentes desconocen si se cuenta con un personal de apoyo para dudas en el manejo de la plataforma, mencionan que hay personal de apoyo técnico, pero desconocen si ellos los puedan apoyar y que debería de haber un personal de apoyo que los asesore para que le sea más fácil su implementación de cursos a través de la plataforma, ver Fig. 10.

4.2. Resultados cuantitativos

Como apoyo en el análisis de los datos cualitativo se realizó esta otra etapa donde se aplicó una encuesta en línea a los profesores del Campus León de la Universidad de Guanajuato. En la siguiente tabla se proporciona una descripción general del grupo de profesores del Campus León en términos de información demográfica, como género, edad, nivel de estudios, Licenciatura en la que imparten clase, uso actual de la plataforma y capacitación sobre el uso.

4.2.1. Consistencia interna del instrumento

La confiabilidad de consistencia interna es un tipo de confiabilidad de uso frecuente en el dominio. Se refiere al grado en que las respuestas son consistentes entre los ítems (variables) dentro de una escala de medición única. En este estudio, los coeficientes de Cronbach, que se calculan en función de las correlaciones medias entre los ítems, se utilizaron para medir la consistencia interna. Según lo declarado por Straub, "las altas correlaciones entre medidas alternativas o las alfas de Cronbach grandes suelen ser signos de que las medidas son confiables" [8].

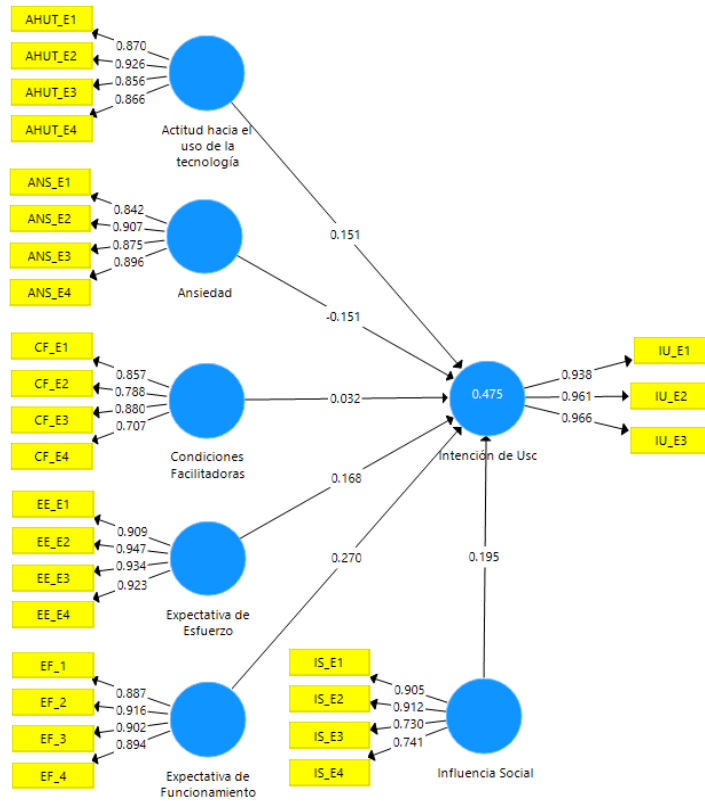


Fig. 10. Análisis de trayectoria.

Table 3. Resultados de confiabilidad alfa de Cronbach.

Constructo	Ítems	Alpha de Cronbach	Nivel de Confiabilidad
Actitud hacia el uso de la tecnología (AHUT)	4	0.903	Excelente
Ansiedad (AN)	4	0.906	Excelente
Condiciones facilitadoras (CF)	4	0.827	Alto
Expectativa del esfuerzo (EE)	4	0.946	Excelente
Expectativa de funcionamiento (EF)	4	0.922	Excelente
Influencia social (IS)	4	0.842	Alto
Intención de uso (IU)	3	0.903	Excelente

Table 4. Resumen de análisis de trayectoria.

		R ² =47.5%
	Constructo	Coefficiente de Trayectoria
Intención de Uso (IU)	Actitud hacia el Uso de la Tecnología (AHUT)	0.151
	Ansiedad (ANS)	-0.151
	Condiciones Facilitadoras (CF)	0.032
	Expectativa de Esfuerzo (EE)	0.168
	Expectativa de Funcionamiento (EF)	0.270
	Influencia Social (IS)	0.195

Table 5. Análisis bootstrapping

	Muestra original (O)	Media de la muestra (M)	Desviación estándar	Valor t	P Valores
Actitud hacia el uso de la tecnología (AHUT) → Intención de Uso	0.151	0.144	0.16	0.943	0.346
Ansiedad (ANS) → Intención de Uso	-0.151	-0.163	0.145	1.042	0.298
Condiciones Facilitadoras (CF) → Intención de Uso	0.032	0.048	0.126	0.254	0.800
Expectativa de Esfuerzo (EE) → Intención de Uso	0.168	0.154	0.159	1.059	0.290
Expectativa de Funcionamiento (EF) → Intención de Uso	0.27	0.269	0.147	1.831	0.068
Influencia Social (IS) → Intención de Uso	0.195	0.198	0.092	2.124	0.034

4.2.2. Análisis de trayectoria

En esta investigación se utilizó el análisis de trayectoria para descubrir el efecto de cada variable independiente a la variable dependiente, es decir, con el diagrama que se elabora empleando la regresión podemos mostrar cómo las variables parecen afectarse entre sí. Se utilizó para la elaboración la herramienta SmartPLS 3.2.8, ver Fig. 11.

Con base en el cálculo anterior, los datos obtenidos son los siguientes:

Basados en la tabla 4, el R² de 0.475 indica que el 47.5% de la variación en la variable dependiente (IU) se puede explicar por medio de todas las variables independientes (AHUT, ANS, CF, EF, EE e IS). Por el contrario, el 52.5% restante de la variación se puede explicar por otros factores que no se tuvieron en cuenta en este estudio cuantitativo.

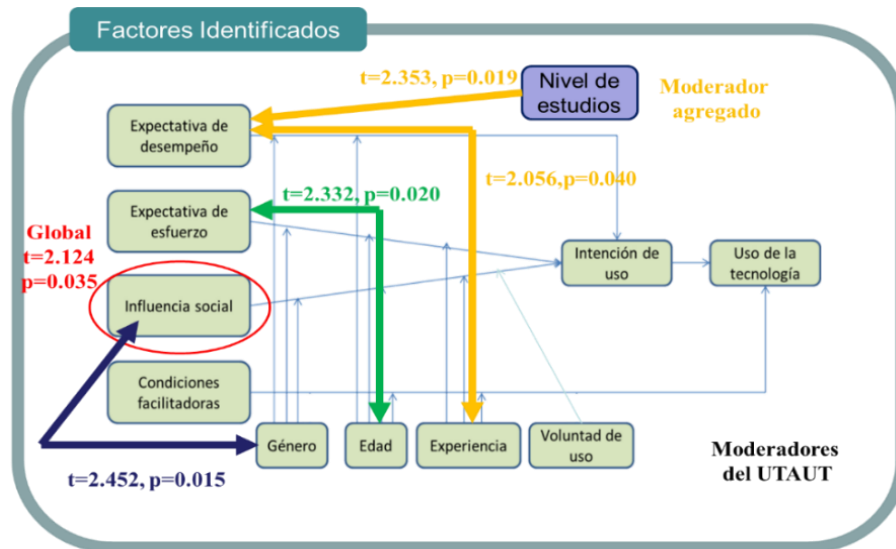


Fig. 11. Resultados de análisis de moderadores UTAUT.

Los resultados de la tabla 5 demuestran que la Actitud hacia el uso de la tecnología (AHUT), la ansiedad (ANS), las condiciones facilitadoras (CF), la expectativa de esfuerzo (EE) y la expectativa de funcionamiento (EF) para esta muestra no tienen relación con la intención de uso dado que sus estadísticos t del coeficiente de trayectoria y sus niveles P de valor de significancia, no tienen un peso significativo. Sin embargo, la IS sí está relacionada con la intención de uso con un valor $t=2.124$ y una $p=0.034$. En seguida se muestra gráficamente los resultados de los factores identificados en el análisis de todos los Moderadores UTAUT.

Haciendo un análisis de bootstrapping con las variables del modelo UTAUT se encontró que el género interactúa con la intención de uso, ya que observamos variaciones tanto en los coeficientes de la trayectoria como en los estadísticos t de estos y se identifica que el constructo que influye la intención de uso en hombres es la influencia social (IS) con un $t=2.452$ y una $p=0.015$.

También se encontró que la edad en los profesores que tienen menos de 40 años no hay constructos que afecten su intención de uso de las plataformas virtuales de aprendizaje. Pero observamos que el constructo que influye sobre la intención de uso en los profesores de 40 años o más es la expectativa de esfuerzo (EE) con una $t=2.332$ y una $p=0.020$.

Además, los profesores que tienen al menos maestría no se ven influenciados por ningún constructo, pero los maestros con que tienen nivel de estudios de doctorado el factor que influye sobre su intención de uso son las expectativas de funcionamiento (EF) con una $t=2.353$ y una $p=0.019$.

Finalmente se identificó que los profesores que tienen experiencia en el manejo de las plataformas se ven influenciados por el constructo de expectativa de funcionamiento (EF) con una $t=2.056$ y una $p=0.04$.

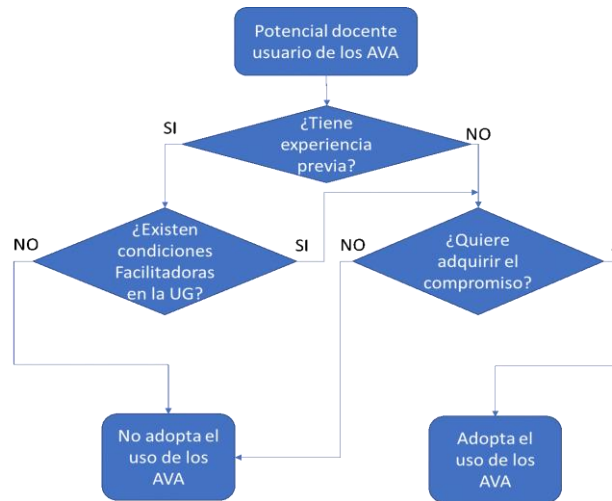


Fig. 12. Diagrama de decisión por los docentes en el uso de los AVA.

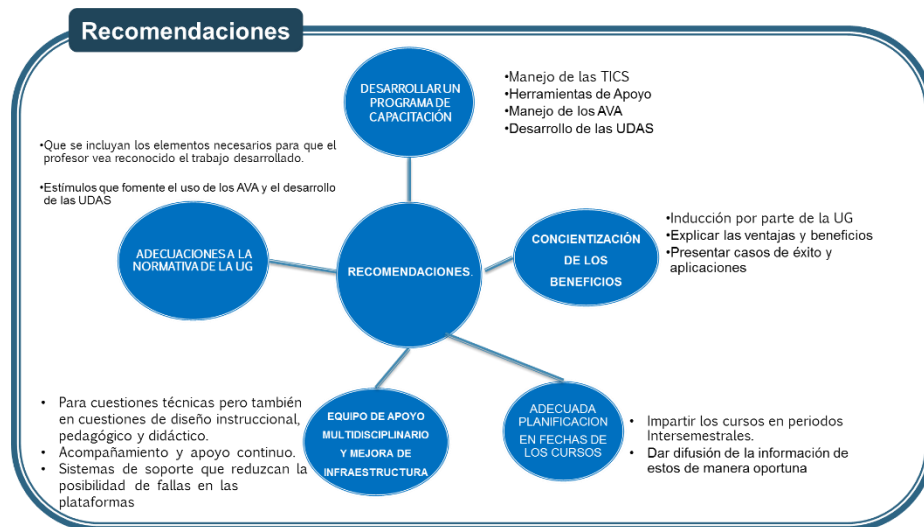


Fig. 13. Recomendaciones generales como resultados de la Investigación.

5. Conclusiones y recomendaciones

Con base en los resultados obtenidos tanto en el análisis cualitativo como en el cuantitativo vemos que la intención de uso en baja, sin embargo, identificamos en cada elemento el porqué de ese nivel de intención en los profesores. Por lo tanto, si se desea aumentar en la Universidad esta intención de uso se identifica el siguiente diagrama de

decisión que siguen los docentes para la adopción de los AVA, ver Fig. 13. Las principales recomendaciones se describen en la Fig. 14.

Referencias

1. UNESCO: Las Tecnologías de Información y Comunicación (TIC) en la Educación. Organización de las Naciones Unidas para la Ciencia y la Cultura (2012)
2. Diario Oficial de la Federación: P. S. Educación publicado en el Diario Oficial de la Federación (2013-2018) (2018)
3. Gobierno de Guanajuato: U. d. PLADI-2010-2020. Guanajuato (2010)
4. Chiu, C.M., Hsu, M.H., Sun, S.Y., Lin, T.C., Sun, P.C.: Usability, quality, value and e-learning continuance decisions. *Computers and Education*, 45, pp. 399–416 (2005)
5. Hernández-Sampieri, R., Fernández, C., Baptista, P.: *Metodología de Investigación*. MacGraw-Hill (2010)
6. Venkatesh, V., Thong, J.Y.L., Xu, X.: Consumer acceptance and use of information technology: extending the unified theory of acceptance and use of technology. *MIS Quarterly*, 36(1), pp. 157–178 (2012)
7. Sierra, F.: *Función y sentido de la entrevista cualitativa en investigación social*. Galindo (1998)
8. Straub, D.W.: Validating instruments in MIS research. *MIS Quarterly*, 13(2), pp. 147–166 (1989)

Development of Photoluminescence White Cement Based Materials and Physic-Mechanical Study

Christian Gómez Solís¹, M. Vallejo¹, M. Sosa¹,
J. Jesús Bernal Alvarado¹, T. Fraga¹, G. Fajardo²,
L.M. Torres-Martínez²

¹ Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias e Ingenierías,
Mexico

²Universidad Autónoma de Nuevo León,
Facultad de Ingeniería Civil,
Mexico

lienquidremo@hotmail.com

Abstract. In this paper, they were fabricated cement-based mortars with photoluminescent properties, using a white cement Portland within SrAl₂O₄: Eu, Dy as additive, furthermore the study of mechanical properties was carried out. The photoluminescent mortar was characterized by XRD, SEM, DTA and PL spectroscopy. The XRD analysis results showed the presence of portlandite, tetracalcium aluminate hydrate, calcite and silice phases. Moreover, from the DTA analysis it was found that the Ca(OH)₂ reacts with the additive in a hydration reactions. Additionally, the compressive strength for samples M1 and M5 it is reduced by 8.5 and 14.9% respectively, after 28 day of curing.

Keywords: photoluminescent properties, white cement, SrAl₂O₄: Eu, Dy.

1 Introduction

Today the concrete industry innovation is increasing according to the needs of humanity, although it has been considered a conservative and bit innovative industry. However, several studies have been conducted focused on modifying certain characteristics that may affect concrete properties; the developments in the building materials have shown that the application of nanotechnology can improve the properties of traditional construction materials [1, 2].

The concrete is the main material of the construction industry, is one of the most versatile and useful, also where the most important technological advances are developed.

Different types of cement are manufactured with different physical, chemical properties which mainly affect the mechanical properties, which depend on the type of structure and which are to be used [3]. But, concrete has some undesirable

characteristics such as, poor visual appearance. Ordinary Portland Cement is the material that gives the concrete dark gray which can be seen as a bit flashy aesthetic and monotone color.

Therefore, it is considered that the use of white cement manufacturing concrete structures makes them more appealing and beautiful, presenting very similar to gray cement mechanical properties [4].

Moreover, white cement can be distinguished from ordinary Portland cement that has low content of iron and manganese oxide, maintain special care during manufacturing and particularly grinding process performed carefully for maintain a white color. White cement is mainly used for architectural concrete facades, for the manufacture of precast concrete and mortars cast-in-place.

White Portland cement is mainly used in the manufacture of prefabricated walls, cladding panels, terrazzo surfaces, stucco, cement paint, tile grout and decorative concrete, using additives to a certain color, however the presence of these additives that are mostly metal oxides cause changes in fresh mortar and segregation of oxides which generates spots on the materials surface [5].

Therefore, innovation to improve the properties and presentation of concrete is of great importance, mainly using photoluminescent mineral additives, which may be mixed with white cement to form concrete photoluminescent that can be used in architectural facades, roads and strips airport security, etc. Some of these mineral additives with photoluminescent properties are alkaline earth aluminates MAI_2O_4 ($M = Ca, Sr, Ba$), which are doped with rare earths such as Eu^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , these materials shown high luminescence, long life time, also that emit in the visible spectrum [6,7].

These aluminates have important industrial applications, for example, use in fluorescent mercury lamps and screens of some electronic devices [6]. The aluminate-based phosphors have better properties than conventional phosphors such as sulfides, such as good chemical stability, non-radioactive, some have a longer residence time of the emission of light [8-10].

Furthermore, aluminates have applications in concrete structures, such as strontium aluminate has been used as cementing material because of its nature and its hydraulic performance, but some are more difficult to use as the aluminate barium because of their solubility water. Using this type of aluminates can improve resistance to thermal shock, resistance to environmental pollutants [11].

Furthermore, the use of aluminates favors concrete properties, improved penetration resistance chloride, possibly due to the formation of a layer of material formed by reaction with aluminate cement hydration products. And greater resistance too early and increasing the amount of aluminate can reduce the amount of heat of hydration released [12].

This paper focuses development of portland cement-based material with photoluminescent properties, using as an additive strontium aluminate doped with europium and dysprosium. Furthermore, the effect of strontium aluminate in physicochemical and mechanical properties of this composite material was studied.

2 Experiments

2.1 Synthesis of Strontium Aluminate doped Dy, Eu

In a flask quartz reactor (500 mL), stoichiometric composition of aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), strontium nitrate ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), dysprosium nitrate ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$) and europium nitrate ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) were dissolved 0.15 mol of acetyl acetone together with 0.26 mol of ethanol. The mixture was stirred and refluxed until temperature reached 70°C .

Then, 1 mL of nitric acid was added and the flask immediately placed onto hot plate at 180°C . The powder was introduced into a muffle furnace and maintained at 500°C . The resulting material fine powder obtained was called photoluminescence additive (PA).

2.2 Mortar Sample Preparation Using PA

A commercial white Portland cement compound [13] and standard silica sand [16] were used for the fabrication of the mixtures. The composition of mortar mixes was in according to ASTM C 109 [14], using a ratio of cement: sand 1: 2.75 and a w/c of 0.485. The PA additive was used instead of 0, 1 and 5% (by mass of cement). A total of three mortars mixes were prepared including a control mixture according to the Table 1. In order to evaluate the effect of the use of the additive on fresh properties, it was given the fluidity according to ASTM C 230 [17] and ASTM C 109 [14].

To determine setting time's pastas (ASTM C 191) [18] they were prepared achieving normal consistency (ASTM C 187) [19] first. With the proportions indicated above, they were manufactured mortar cubes (50 x 50 x 50 mm) in according to ASTM C 109 [14]. The compressive strength of the cubes was determined in triplicate at 7 and 28 days of standard curing.

2.3 Physic, Chemical and Mechanical Characterization

2.3.1 Structural, Morphological and Optical Properties

The photoluminescence of mortars obtained was characterized by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Morphology was determined by Scanning Electron Microscope (SEM) from a JEOL 6490 LV; prior to the analysis, the powder was stuck to carbon tape attached to an aluminum sample holder and then placed into the SEM chamber.

The room temperature photoluminescence (PL) spectra of mortar were carried out at Cary Eclipse Fluorescence spectrophotometer (Agilent Technologies) with an excitation wavelength of 370 nm.

The differential thermal analysis and thermogravimetric (DTA/TGA) analysis was measurement using a SDTQ600, TA Instruments apparatus at a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under air flow.

Table 1. Chemical composition of White Portland cement.

Component	Weight (%)
Na ₂ O	0.359
Al ₂ O ₃	3.212
MgO	0.907
SiO ₂	15.621
SO ₃	3.903
K ₂ O	0.254
CaO	75.425
V ₂ O ₅	0.017
TiO ₂	0.086
MnO	0.019
Fe ₂ O ₃	0.196
Total	99.999

2.4 Mechanical Properties

2.4.1 Fresh Mortar Testing

Flow tests were developed on mortars and normal consistency and setting times on pastes. All tests were conducted respectively in accordance with ASTM C 230 [17], ASTM C 187 [19] and ASTM C 191 [18].

2.4.1 Hardened Mortar Testing

The compressive strength was evaluated in standard cubes specimens (50 mm x 50 mm x 50 mm), based on ASTM C 109 [14] at 7 and 28 days of curing.

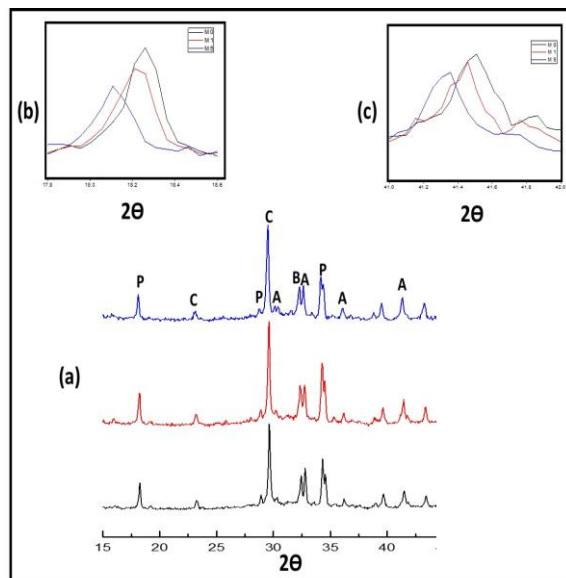


Fig. 1. XRD diffractograms for M0, M1 and M5 samples. P= portlandite, A= tetracalcium aluminate hydrate, C= calcite, S= Silice.

3. Results and Discussion

3.1 Structural and Morphological Characterization of Samples

In Fig. 1, we show the XRD patterns obtained from the M0, M1 and M5 samples. The major materials hydrated products detected by XRD was portlandite, calcite, tetracalcium aluminate hydrate and silice materials.

For M0 sample peaks calcite ($2\theta=29.4^\circ$), portlandite ($2\theta=18^\circ$) and tetracalcium aluminate hydrate ($2\theta=21.6^\circ$) was identified. On the other hand, in the sample M1 can be identified the same peaks as shown in M0, however an increase in the peak ($2\theta = 21.6^\circ$) which corresponds to tetracalcium aluminate is hydrated.

This could be attributed to the limestone reacts more easily with the additive PA, which does not allow reacting aluminates present in the cement reactions easily. The M5 sample exhibits the greatest amount of hydrated tetracalcium aluminate, this is because the amount of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu, Dy}$ is higher and reacts with a larger amount of limestone, probably reducing the formation of the hydration products and phase CSH.

The microstructural studies performed by SEM-EDX on the M0, M1, M5, samples, are shown in the Fig. 2.

The formation of some products, which were derived from the interaction between the hydrated cement, limestone and additives PA are evidenced. Micrographies of the M0 sample Figure 2(a) shown the calcium hydroxide and particle shaped probably formed for the reaction between de PA and cement matrix. The EDX analysis of this sample showed the Ca, Si, and Al in major quantities. A similar microstructure was

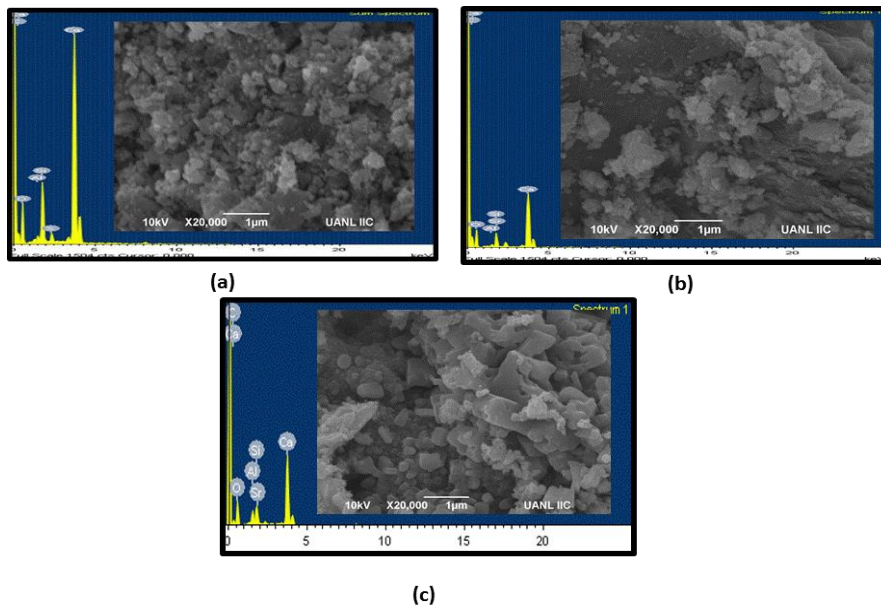


Fig. 2. Morphology of the hydration products of (a) M0, (b) M1 and (c) M5.

observed in M1 sample with 1 % of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ Figure 2(b), irregular shape hydration products was produced after de 28 days, and small amount of large prismatic crystal are formed, due to the reaction between $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ and hydrates cements.

In EDX analysis, the presence of Sr is observed, confirming that the strontium aluminate is present in cementations matrix, which was used as an additive to generate photoluminescent concrete. In Figure 2 (c) can be see the presence of a mayor amount of large prismatic crystal, due to the mayor concentration of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, that can be react with a limestone and hydrates cements products, which can be corroborated with EDX analysis, where a greater amount of strontium was observed.

3.2 DTA Analysis

Figure 3 presents the DTA of samples taken from M0, M1 and M5 mortars, the thermograms of M0 showed an endothermic peak near 125 °C, which can be attributed to the partial dehydration of hydrated products formed.

An endothermic peak of calcium hydroxide can be seen between 450-550 °C. As the strontium aluminate content increased there was a reduction in this $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peak probably due to the hydration reactions and dilution effect.

The DTA curve shown that in sample M1 and M5 the calcium hydroxide was consumed during the reaction with a strontium aluminate, because there were a small peaks attributed to dehydroxylation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($T= 500-600$ °C). The decomposition of calcite showed an endothermic peak in the range 700-900 °C, which was more prominent in white Portland cement due to the content of limestone filler.

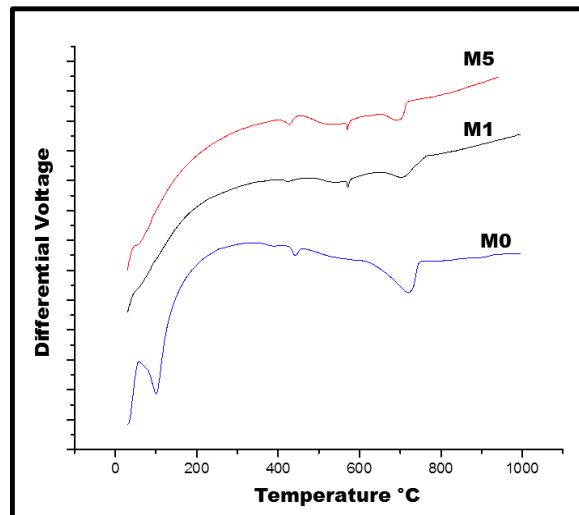


Fig. 3. DTA thermograms for concrete photoluminescence.

3.3 Emission Spectra of Mortar Photoluminescence

The emission (excited at 365 nm) spectra at room temperature of mortar photoluminescence using $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$, prepared by a solvo-combustion method are shown in Figure 4. It is observed that the emission is a symmetrical band at (470-516nm), which is attributed to typical $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} .

It is well known that in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor, Eu^{2+} ions are the luminescent centers, the photo-excited luminescence is considered to be due to the transition from 5d level to 4f level of Eu^{2+} , and holes in the traps are responsible for the long afterglow. Mortar containing 5% of aluminate shows a greater emission in the visible range.

3.4 Mechanical Properties

3.4.1 Fresh Tests

The result of flow rate and setting times of the three different mortars is showed in the Table 2. This shows the effect to maintain the W/C ratio set, considering ASTM C 109 of 0.485. Obtaining the reference mortar exceeds the upper limit of the range determined by the standard by 2.5%. While, for M1, M5, with 1 and 5% additive mortar flow values are within the standard ASTM 115 and ASTM 106 respectively, which provides to mortar a workability and can be used without any problem.

Moreover, the effect of additive in the samples M1 and M5 on the setting time was studied in the mortars. When compared with M0 reference mortar (without PA), the results show that the initial setting time of 12 and 22 minutes to M1 and M5 delay, respectively. While final setting time 40 and 49 minutes setting, these times are within the ASTM C 150 in a range from 45 to 375 minutes. The additive $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$

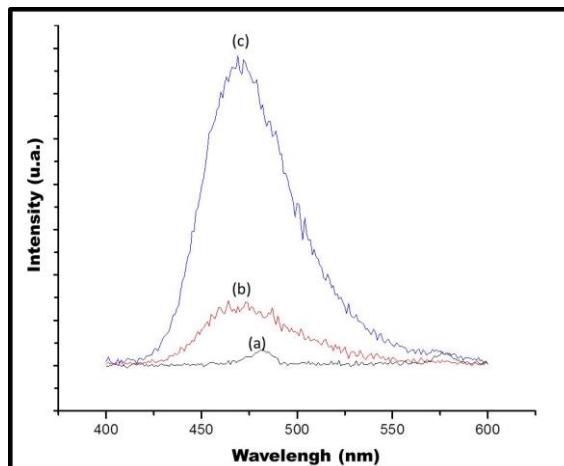


Fig. 4. Emission spectrum of the concrete photoluminescence, exited at 365 nm, (a) Mo, (b) M1 and (c) M5.

Table 2. Mix Proportion of mortars.

Sample	Cement (g)	Sand quartz(g)	Water (g)	PA (%)
M0	500	1375	242	0
M1	495	1375	242	1
M5	475	1375	242	5

changes the reaction kinetics of Portland white cement, initially accelerates and then slows, possibly interaction wetting SrAl₂O₄: Eu, Dy and hydrates cements. The results are within the limits of the norm for a typical mix mortar.

3.4.2 Tests in The Hardened State

Figure 5 shows the compressive strength results of the mixtures. The use of SrAl₂O₄: Eu, Dy additive caused a decrease of compressive strength of about 5.5% and 16.6 % para M1 and M5 after 7 day and of about 8.5 % and 14.9% after 28 day.

This effect on the decreased resistance may be due to two causes. First, by adding the additive SrAl₂O₄: Eu, Dy replacing an amount of cement in the mix reduces the amount of clinker, reducing the amount of hydration products.

Furthermore, as shown in Fig. 1, the additive reacts with the hydration products of cement, avoiding the reaction of tetracalcium aluminate hydrate decreasing the amount of CSH formed. However, the reduction in resistance is not significant which indicates that concrete can be prepared with photoluminescent properties to 5% of additive.

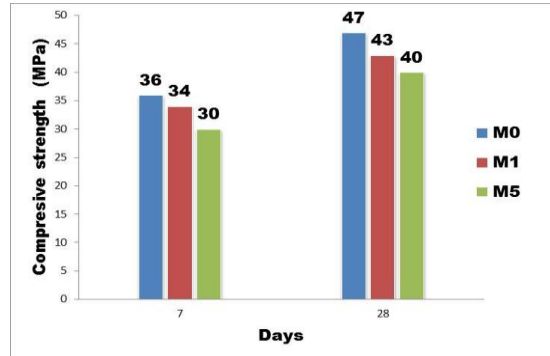


Fig. 5. Compressive strength results.

The set of results indicate that this composite material could be used in the case of a plaster or as precast concrete retaining walls for highways, borders, airports, and other applications taking advantage of light emission in dark areas or little natural or artificial lighting. The resulting product may be considered as Hi-Tec by the advantages and properties added to conventionally cement based materials.

4. Conclusion

The experimental study was conducted on the effect of additive SrAl_2O_4 : Eu, Dy in white mortar cement-based, for a particular photoluminescent mortar which can be used in architectural structures or roadways. The material SrAl_2O_4 : Eu, Dy can be used as additive for the manufacture of mortars phosphorescent. On the other hand, the optimum amount of additive is 5% where the best light emission observed and properties are not affected and they are within the standard for the manufacture of mortars.

The compressive strength for samples M1 and M5 it is reduced by 8.5 and 14.9% respectively, after 28 day of cured. It is necessary to continue investigation using different aluminates as additives.

References

1. Bygballe, L.E., Ingemansson, M.: The logic of innovation in construction. *Industrial Marketing Management*, 43, pp. 512–524 (2014)
2. Hanus, M.J., Harris, A.T.: Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 58, pp. 1056–1102 (2013)
3. Kirchheim, A.P., Rheinheimer, V., Molin, D.C.C.D.; Comparative study of white and ordinary concretes with respect of carbonation and water absorption. *Construction and Building materials*, 84, pp. 320–330 (2015)
4. Jang, H., Kang, H., So, S.: Color expression characteristics and physical properties of colored mortar using ground granulated blasts furnace slag and white Portland cement. *Journal of Civil Engineering*, 18, pp. 1125–1132 (2014)

5. Hamad, B.S.: Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 2, pp. 161–167 (1995)
6. Yu, X., Zhou, C., He, X., Peng, Z., Yang, S.: The influence of some processing conditions on luminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺ nanoparticles produced by combustion method. *Materials Letters*, 58, pp. 1087–1091 (2004)
7. Tang, T., Lee, C., Yen, F.: The photoluminescence of SrAl₂O₄: Sm phosphors. *Ceramics International*, 32, pp. 665–671 (2006)
8. Son, N., Vien, L.T. T., Bao, L.V.K., Trac, N.N.: Synthesis of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphorescence nanosized powder by combustion methods and its optical properties. *Journal of Physics: Conference*, 187, 012017 (2009)
9. Abanti, N., Kutty, T.R.N.: *J. Alloys Comp.* 354, 221 (2003)
10. Peng, M., Pei, Z., Hong, G., Su, Q.: *Chem. Phys. Lett.*, 371(1) (2003)
11. Chatterjee, A.K.: Re-examining the prospects of aluminous cements based on alkali-earth and rare-earth oxides. *Cement and Concrete Research*, 39, pp. 981–988 (2009)
12. Han, J., Wang, K., Shi, J., Wang, Y.: Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties. *Construction and Building Materials*, 64, pp. 342–349 (2014)
13. ASTM C150 –15: Standard Specification for Portland cement (2015)
14. ASTM C109-13: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens) (2013)
15. NMX-C-414-ONNCCE-2014: Building industry-hydraulic cement-specifications and testing methods (2014)
16. ASTM C778 – 13: Standard Specification for Standard Sand (2013)
17. ASTM C230 – 14: Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement (2014)
18. ASTM C191 – 13: Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle (2013)
19. ASTM C187 – 11: Standard Test Method for Amount of Water Required for Normal Consistency of Hydraulic Cement Paste (2011)

Transformada de Fourier para obtener el dominio de la frecuencia en la variabilidad de la frecuencia cardíaca en mujeres

Mauricio Sánchez Barajas

Instituto Mexicano del Seguro Social,
Hospital General de Zona C/MF No. 21,
México

t1axmaus@hotmail.com

Resumen. Determinar la transformada de Fourier como método para obtener variabilidad de la frecuencia cardíaca mediante el dominio de frecuencia en mujeres durante la menopausia. **Métodos:** Es un estudio analítico, comparativo, donde se estudiaron 100 mujeres divididas en 2 grupos (perimenopáusicas y postmenopáusicas): los datos generales antropométricos fueron registrados, así como la variabilidad de la frecuencia cardíaca por 4 h, esto a través del reloj Polar RS 400, posteriormente, los registros obtenidos del reloj fueron descargados en la PC entonces se aplicó la transformada de Fourier. **Resultados:** Mediante la transformada de Fourier, no se observó diferencia significativa en el grupo de mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas: LF, HF y el cociente LF/HF ($p=0.83, 0.79$ y 0.52 respectivamente). **Conclusión:** La transformada de Fourier es una herramienta de análisis para obtener dominios de frecuencia, solo como una manera diferente de representarla, debido a la facilidad de registro y procesamiento de los datos.

Palabras claves: perimenopausia, postmenopausia, dominios de frecuencia, mujeres.

Fourier Transform for Obtaining the Frequency Domain on Heart Rate Variability in Women

Abstract. To determine the Fourier transform as a method to obtain heart rate variability through the frequency domain in women during menopause. **Methods:** It is an analytical, comparative study, where 100 women divided into 2 groups (perimenopausal and postmenopausal) were studied: the anthropometric general data were recorded, as well as the variability of the heart rate for 4 h, this by using the Polar RS watch 400, subsequently, the records obtained from the clock were downloaded to the PC, then the Fourier transform was done. **Results:** By using the Fourier transform, no significant difference was observed in the group of perimenopausal and postmenopausal women: LF, HF and the LF / HF ratio ($p = 0.83, 0.79$ and 0.52 respectively). **Conclusion:** The Fourier transform is an analysis tool to obtain frequency domains, only as a different way of representing it, due to the ease of data registration and processing.

Keywords: perimenopause, postmenopausal, frequency domains, women.

1. Introducción

La descomposición de una señal en sus componentes de frecuencia tiene su origen en los trabajos realizados por Newton, posteriormente Fourier desarrollo una señal para imágenes periódicas de tiempo continuo en la forma de una sumatoria de sinusoides o exponenciales complejas de frecuencias que se encontraban armónicamente relacionadas. La transformada de Fourier (FFT) propone una señal continua y periódica que puede ser representada como la suma una serie de ondas sinusoidales adecuadamente elegidas, que permite representar cualquier serie temporal periódica e irregular como una suma de sinusoides regulares, de distintas frecuencias, amplitudes y fases relativas [1].

La FFT se fundamenta en tres puntos: a) permitir tratar señales de dominio de tiempo mediante el ordenamiento del dominio de frecuencia b) las señales periódicas en el dominio de tiempo se transforman en sumatorias o series de Fourier de señales sinusoidales de distintas frecuencias y c) las señales no periódicas en el tiempo se transforman en conjunto de señales cuyas frecuencias cubren un espectro importante [2].

Fundamentalmente trata de descomponer o separar una función de sinusoides de distinta frecuencia, cuya suma restablece la señal original y extrae el contenido de frecuencia de la señal analizando como ciertas frecuencias contribuyen a la señal [1].

La variabilidad de la frecuencia cardíaca (VFC) es un método de análisis no invasivo de las fluctuaciones de la frecuencia cardíaca de los intervalos RR entre latido y latido, mide la actividad del sistema nervioso autónomo (SNA) [3].

El balance entre el simpático y parasimpático del sistema nervioso central es esencial en el mantenimiento homeostasis. Es usada como índice de salud por su integración del sistema nervioso simpático (SNS) y el sistema nervioso parasimpático (SNP) [4].

En el espacio de las frecuencias, la VFC es evaluada del análisis espectral, donde los intervalos RR son estimados por análisis espectral, por lo que da información de cómo la potencia de la señal es distribuida como señal de frecuencia [5]

Los dos caminos utilizados para el análisis espectral de RR de la serie de tiempo son la FFT y el modelo autoregresivo. La alta frecuencia refleja la modulación de la respiración del ritmo sinusal y han sido usadas como el índice del tono vagal [5]. El análisis espectral de la VFC es comparativamente simple, por ser un método que proporciona los cambios presentados en el ritmo cardíaco en sus dominios de tiempo y frecuencia [6].

Es importante señalar que, el reloj polar, es un dispositivo inalámbrico validado en estudios previos [7], para obtener la VFC en sus dominios de tiempo y frecuencia. La utilidad de la Variabilidad de la frecuencia cardíaca se enfoca a establecer los parámetros fisiológicos, enfermedades o respuesta a entrenamientos entre otras cosas y en mujeres durante la menopausia como es el caso de nuestro trabajo que presentamos. La VFC permite estudiar en forma no invasiva la actividad autónoma del SNC, en la etapa de la menopausia, donde la mujer está expuesta a riesgo cardiovascular, por lo que una disminución de la VFC predice eventos cardíacos y por lo tanto un aumento es un signo de estabilidad y es el campo de la física a través de la FFT que se puede obtener

el dominio de frecuencia de la VFC como una forma de obtener rápida y sencilla el dominio de frecuencia es a través de la FFT y una tener una interpretación segura.

Por lo que determinar el dominio de frecuencia de la VFC en este grupo de mujeres y su relación con la FFT aportaría información relevante sobre su estado en este grupo de mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas, sabiendo que la gran mayoría de las mujeres pasaran por esta etapa crítica.

El reloj polar es un dispositivo que tiene la función de medición de la frecuencia cardíaca y la variabilidad de la frecuencia cardíaca para obtener el dominio de tiempo y frecuencia. Este trabajo contribuiría a una alternativa en donde se obtenga solo la frecuencia cardíaca y sea a través de la FFT una forma de obtener la VFC en mujeres durante la perimenopausia y postmenopausia. Por lo que el objetivo de este trabajo fue determinar la Transformada de Fourier como método para obtener los dominios de frecuencia de la Variabilidad de la Frecuencia Cardíaca obtenida por el reloj polar en mujeres en etapas de la menopausia.

2. Material y métodos

Se trata de un estudio analítico, comparativo, en donde el sujeto de estudio fueron 100 mujeres divididas en 2 grupos (perimenopáusicas y postmenopáusicas), en base a la clasificación *The stages of reproductive aging workshop* (STRAWs) [8], recogiendo datos generales antropométricos y metabolitos, se registró la variabilidad de la frecuencia cardíaca por 4 h a través del reloj Polar RS 400 [9], posteriormente se descargaron los datos obtenidos del reloj en la computadora y a través de la plataforma de Matlab, se obtuvo la transformada de Fourier, se transformó una señal representada en el dominio de tiempo al dominio de frecuencia.

Se invitó a pacientes a participar en el estudio y que reunieran los criterios de inclusión, previa autorización de Comité Local en Investigación en Salud para la realización del estudio, el cual está de acuerdo con el tratado de Helsinki para estudio en humanos, a ellas se les solicitó la firma de la carta de consentimiento informado. Se citaron a las pacientes a las 8 h para la toma de datos generales, toma de muestra de sangre y colocación del reloj polar RS400, posteriormente a las cuatro horas, se citó a las pacientes para la entrega del reloj, se descargó la información y se obtuvo la VFC en los dominios de tiempo. De cada registro se obtuvieron 300 registros.

El reloj polar es un dispositivo proporciona la medición exacta de la variabilidad de la frecuencia cardíaca (además de contar dependiendo el modelo de funciones avanzadas de entrenamiento y seguimiento de actividad) tiene la función de grabación de los intervalos RR entre los latidos sucesivos del corazón.

Para la medición de la variabilidad de la frecuencia cardíaca se siguió las recomendaciones de la Sociedad Europea de Cardiología y de la Sociedad Americana de Electrofisiología [10], los periodos han sido validados de 5 minutos a 24 horas. Los dominios de frecuencia fueron determinados y etiquetados como HF (para alta frecuencia) 0.04 - 0.15 Hz, LF (en baja frecuencia) 0.15 – 0.40 Hz y el índice HF/LF 1.5 % al 2 % es considerado como indicador del desbalance simpático parasimpático. La medición con el reloj Polar RS400 (polar electro inc. Finlandia polar) [11-12], fue durante cuatro horas, las pacientes no deberían haber fumado, ingerido alcohol, un día

antes del estudio o en el momento del estudio, o estar tomando algún medicamento antiarrítmico o cursar con algún proceso infeccioso.

Durante las horas de estudio podrían estar haciendo sus labores normales cotidianas. El uso de este instrumento ha sido validado en estudios previos [7, 9]. Posteriormente se descargó la información obtenida en el reloj a través de vía Bluetooth en la computadora, para ser un análisis apropiado de la VFC, es necesario tener una información de al menos 250 latidos [13].

Matlab es un software matemático que ofrece un entorno de desarrollo con un lenguaje propio. Entre sus capacidades: están la manipulación de tablas de datos, la representación de datos y funciones, la implementación de algoritmos y la comunicación con programas y otros dispositivos hardware [14].

Puede utilizarse para realizar cálculos sencillos de manera directa, o bien programar tareas complejas para realizar otros cálculos de manera automatizada [11].

Para el análisis estadístico de los datos se utilizó el programa estadístico Matlab. Los datos continuos se reportaron como media y desviación estándar según correspondan. La normalidad se evaluó mediante la prueba de Kolmogorov-Smirnov.

Nosotros utilizamos la t de Student para la diferencia de ambos grupos de mujeres en el estado menopáusico (perimenopausia y postmenopausia) tomando en cuentas las variables de edad, escolaridad, amenorrea, número de gestas, índice de masa corporal y tensión arterial sistólica y diastólica.

Se utilizó el programa de MATLAB para obtener la TTF y conseguir el dominio frecuencia de la VFC. También para la VFC en sus dominios de frecuencia LF, HF, LF/HF se obtuvieron media y desviación estándar y las diferencias fueron evaluadas con la t de Student. Un valor de $p < 0.05$ fue considerado estadísticamente significativo.

3. Resultados

Estudio realizado en 100 mujeres divididas en dos grupos, en donde las características generales de las mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas son mostradas en la tabla 1.

Se observa diferencia significativa en la edad y en los años de amenorrea (0.00 y 0.00) respectivamente.

IMC (índice de masa corporal), kg (kilogramo), m² (metro al cuadrado), mmHg (milímetros de mercurio), mg (miligramos), dl (decilitros), HDL (lipoproteínas de alta densidad). * $p < 0.05$ significativa.

El resto de los parámetros antropométricos (número de gestas, tensión arterial sistólica y diastólica) no se observa diferencia significativa entre los grupos de mujeres.

Al revisar los resultados de los metabolitos obtenidos glucosa, colesterol total, triglicéridos y lipoproteínas de alta densidad (HDL – C) no se encontró diferencia significativa entre los grupos de mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas.

Tabla 1. Comparación de las características de los grupos de mujeres perimenopáusicas y post menopáusicas.

	Peri $M \pm DE$	Post $M \pm DE$	t	p
Edad (años)	48.3 \pm 3.1	52.5 \pm 3.0	-7.11	0.00 *
Amenorrea	0.4 \pm 0.2	4.7 \pm 2.2	-10.50	0.00 *
Paras	4.2 \pm 2.2	3.9 \pm 2.5	-0.65	0.53
IMC (kg/m ²)	29.2 \pm 6.4	28.9 \pm 3.2	-0.22	0.82
TAS (mmHg)	109.6 \pm 9.9	108.5 \pm 7.8	-0.56	0.57
TAD (mmHg)	69.8 \pm 8.2	69.8 \pm 8.2	-0.40	0.68
Glucosa (mg/dl)	89.7 \pm 10.0	91.5 \pm 7.9	-0.95	0.34
Colesterol total (mg/dl)	188.1 \pm 35.3	196.1 \pm 31.6	-1.18	0.23
Triglicéridos (mg/dl)	151.1 \pm 53.9	162.2 \pm 68.4	-0.9	0.36
HDL- C (mg/dl)	60.9 \pm 8.1	60.6 \pm 8.2	0.13	0.89

Tabla 2. Comparación del dominio de frecuencia de la variabilidad de la frecuencia cardiaca entre mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas.

	peri	post	t	p
<i>LH</i>	0.15 \pm 0.08	0.14 \pm 0.08	0.21	0.83
<i>HF</i>	0.36 \pm 0.16	0.35 \pm 0.17	0.28	0.79
<i>LF/HF</i>	0.41 \pm 0.13	0.43 \pm 0.16	-0.64	0.52

En la tabla 2 se comparan los valores obtenidos de los dominios de frecuencia (HF, LF y el índice LF/HF) de la variabilidad de la frecuencia cardiaca en los grupos de mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas. Los resultados obtenidos muestran que no existe diferencia significativa entre ambos grupos, LH $p=0.83$, HF $p=0.79$ y LF/HF $p=0.52$ respectivamente. Mas no se distingue si un grupo es de mujeres perimenopáusicas o postmenopáusicas.

4. Discusión

Previo a la menopausia, el riesgo cardiovascular es muy inferior a la del hombre, después de ella, el riesgo aumenta relacionada a la deficiencia de estrógenos que se asocia a mayor prevalencia de riesgo cardiovascular en mujeres [15].

El incremento de la actividad simpática implica una reducción de la VFC, en tanto que un aumento de actividad parasimpática refleja un incremento de la VFC [16].

La edad de la menopausia en la población mexicana es de alrededor de los 50 años, lo que coincide con nuestro estudio realizado [17], en cuanto al número de gestas en las perimenopáusicas tiene una media de 4.2 comparadas con las postmenopáusicas 3.9 no hay diferencia en cuanto al grupo de edad.

El hipoestrogenismo, el aumento del apetito y el estrés se presentan conforme la mujer avanza a la postmenopausia esto produce sobrepeso y obesidad [18], datos que no coinciden con los resultados obtenidos en nuestro estudio ya que en los dos grupos del estado menopáusico predominó el sobrepeso. La menopausia se ha asociado a la ganancia de peso e incremento de la adiposidad abdominal posiblemente por el tamaño de la muestra.

En cuanto a la presión arterial no hubo diferencias en los grupos de edad, ni incremento en cuanto a los valores, estudios realizados en los que el déficit de estrógenos posterior a la etapa de la menopausia produce insulinoresistencia juegan un papel crucial en la fisiopatología de la hipertensión arterial al inducir citoquinas proinflamatorias y aumentar el estrés oxidativo y el hiperinsulinismo se acompaña de estímulo simpático [19], situación importante al analizar la VFC, considerada el desbalance simpático – parasimpático, actividad transcendental en esta etapa de la mujer.

En relación con los metabolitos tenemos que la glucosa se encontró dentro de los parámetros normales entre ambos grupos de mujeres, se ha comentado que el proceso de transición durante la pre y postmenopausia se asocia al aumento de la grasa central abdominal, alteración del perfil lipídico y resistencia a la insulina [20], esta transición incrementa el riesgo cardiovascular en la menopausia.

En la etapa de la menopausia dejan de funcionar los ovarios y disminuye la producción de hormonas esteroideas, una serie de cambios incrementan la posibilidad de presentar dislipidemias, en nuestro trabajo no se observó diferencia significativa entre los grupos peri y postmenopausia en el perfil lipídico (colesterol total, triglicéridos y HDL-C). Sin embargo, se nota un ligero aumento de los triglicéridos en el grupo de mujeres postmenopáusicas, existe una relación entre la obesidad abdominal y la dislipidemia en mujeres postmenopáusicas [21].

Encontramos que no existe diferencia significativa en los dominios de frecuencia de la VFC entre mujeres perimenopáusicas y postmenopáusicas en nuestro estudio, que son considerados como factores de riesgo cardiovascular por la relación con el control nervioso [22], los resultados obtenidos coinciden con un estudio previo [9].

La obtención de VFC a través de la FFT en el estado menopáusico en las mujeres en nuestro estudio coincide con otros autores [23], la frecuencia obtenida a partir de la FFT se representa como LF, HF y LF/HF y se han caracterizado por estar relacionadas a tres componentes: predominio de la actividad simpática, de la actividad parasimpática y un efecto de modulación global cardíaca lo que produce un componente intrínseco cardíaco. Un aumento en la mortalidad de la población con enfermedad cardiovascular se ha relacionado con la disminución de los dominios de frecuencia (LF, HF y LF/HF) de la VFC [22].

Implementando la rutina del algoritmo usado en plataforma Matlab se tiene la FFT y con ello los dominios de frecuencia de la VFC, en la práctica la FFT es un método que posee ciertas restricciones operativas [24], especialmente en el número de registros obtenidos, nosotros obtuvimos 300, de los 250 mínimos que se solicitan [13], ya que la

FFT es una técnica sencilla en la obtención de las características de las frecuencias a través de histogramas.

Estudios recientes [25] donde calcularon el dominio de frecuencia de la VFC, coinciden con nuestro trabajo donde los análisis espectrales o espectro de frecuencias fueron obtenidos por la FFT [26] a través de Matlab, pero hay muy pocos estudios que han utilizado el reloj polar para la obtención de la VFC, como es un estudio previo elaborado por nosotros [9].

Siguiendo los criterios para su obtención por la Task Force [10] de los dominios de frecuencia (LF, HF y LF/HF), no se observaron diferencias en nuestro trabajo entre los grupos de mujeres peri y postmenopáusicas. La LF (baja frecuencia) tendrá actividad simpática y parasimpática, HF (alta frecuencia) tendrá actividad parasimpática y la razón LF/HF se entenderá como el equilibrio simpático-vagal, recordando que si predomina la influencia simpática puede causar trastornos de salud, en caso la VFC se encontrará disminuida, mientras que una VFC alta parece ser un indicador de buena salud, de menor morbilidad y mortalidad [27].

Es decir que si el valor de la razón LF/HF es elevado es un indicador de riesgo ya que, si HF es pequeño y el índice de la razón LF/HF mayor, nos indica un predominio del SNS sobre el SNP [10].

En nuestro trabajo presentado los valores obtenidos de dominios de frecuencia LF (peri=0.15 y post=0.14) respectivamente, se encuentran dentro del rango normales LF 0.04-0.15 Hz, HF (peri=0.36 y post=0.35) respectivamente HF 0.15-0.40 Hz, lo que entenderá que este grupo de mujeres tendrán actividad simpática o parasimpática, por otro el ratio LF/HF (peri=0.41 y post=0.43) esta disminuido, lo que se podría considerar que nuestros grupos predomino la actividad parasimpática, teniendo en cuenta el valor normal de este que es de 1.5-2% [1-10]. Valores sobre este rango indicaran mayor predominio simpático y valores por debajo reflejaran un mayor predominio parasimpático.

Hasta donde se sabe es uno de los pocos trabajos donde se obtiene la frecuencia cardiaca de mujeres peri y post y a través de la FFT se obtienen dominios de frecuencia de la VFC parámetro importante de la actividad del SNA, de una manera sencilla y practica en el área médica y no solo en la física.

5. Conclusiones

La importancia de la FFT no se limita a una sola rama de la ciencia ya que sus aplicaciones son múltiples, en el área de la medicina, durante la etapa menopáusica es una herramienta sencilla para a obtener dominios de frecuencia de la VFC, solo como una manera diferente de representarla, debido a la facilidad de registro y procesamiento de los datos.

Aunque los dominios de frecuencia de la VFC no se obtuvieron diferencia en los diferentes grupos, podemos decir en el grupo de mujeres peri y postmenopáusicas predomina la actividad simpática o parasimpática y verificar si se encuentra en riesgo cardiovascular.

Limitancia: de nuestro estudio es tamaño de la muestra (n=100) que no permite posiblemente ver más diferencias entre los grupos, queda pendiente poder realizar

estudios en donde se calcule la VFC para poder distinguir en qué etapa de la menopausia, se encuentran las mujeres estudiadas.

Agradecimientos. Los autores agradecen a las autoridades del HGZC/MF No. 21 León Sur del Instituto Mexicano del Seguro Social, por permitimos la realización de este estudio, así como a la Universidad de Guanajuato por el apoyo parcial a través de proyecto DAIP/2019/59023

Referencias

1. García Manso, J.M.: Aplicación de la variabilidad de la frecuencia al control del entrenamiento deportivo: análisis en modo de frecuencia. *Arch Med Deporte*, 30(1), pp. 43–51 (2013)
2. Guevara-Perez, M., Hernandez-Gonzalez, M.: EEGMAGICA: programa para analizar señales electrocardiográficas. *Revista Mexicana de Ingeniería BioMedica*, 30(1), pp. 41–53 (2009)
3. De Rezende-Babosa, M., Vanderlei, L.C., Neves, L.M., Takahashi, C., Torquato, P.R., Fortaleza, A.C., Freitas-Junior, I.F., Sorpreso, I.C.E., Abreu, L.C., Perez-Riera, A.R.: Impact of functional training on geometric indices and fractal correlation property of heart rate variability in postmenopausal women. *Ann Noninvasive Electrocardiol*, 23(1), pp. 1–9 (2018)
4. Fatissou, J., Oswald, V., Lalonde, F.: Influence diagram of physiological environmental factor affecting heart rate variability: an extended literature review. *Heart International*, 11(1), e32–e40 (2016)
5. Nano, M.M.A., Fonseca, P., Vullings, R., Aarts, R.M.: Measure of cardiovascular autonomic activity insomnia disorder: A systematic review. *PLoS One*, pp. 1–31 (2017)
6. Vlced, M., Radikova, Z., Penesova, A., Kvetnansky, R., Imrich, R.: Heart rate variability and catecholamines during hypoglycemia and orthostasis. *Autonomic Neuroscience: Basic and Clinical*, 143, pp. 53–57 (2008)
7. Vanderlei, L.C., Silva, R.A., Pastre, C.M., Azevedo, F.M., Godoy, M.F.: Comparison of the Polar S80i monitor and the ECG for the analysis of Heart rate variability in the time and frequency domains. *Braz J Med Biol Res*, 41(10), pp. 854–859 (2008)
8. Berek, J.S.: *Berek y novak's gynecology*. 15 th ed. Philadelphia (Pennsylvania): Lippincott William and Wilkins Publishers, pp. 1233–1248 (2012)
9. Sanchez-Barajas, M., Figueroa-Vega, N., Ibarra-Reynoso, L., Moreno-Frias, C., Malacarea, J.M.: Influence of heart rate variability and Psychosocial factor on carotid stiffness elasticity and impedance at menopause. *Arch Med Res*, 46(2), pp. 118–126 (2015)
10. Heart rate variability: Standards of measurement, physiological interpretation and clinical use. Task force of the European Society of Cardiology and the North American Society of Pacing and Electrophysiology. *Eur Heart J*, 17(3), pp. 354–381 (1996)
11. Gamelin, F.X., Berthoin, S., Baquet, G.: Validity of the polar S810 heart rate monitor to measure RR intervals at rest. *Med Sci Sport Excer*, 38(5), pp. 887–893 (2006)
12. Gamelin, F.X., Baquet, G., Berthoin, S., Bosquet, L.: Validity of the polar S810 to measure RR intervals in children. *Int J Sports Med*, 29(2), pp. 134–138 (2008)
13. Novak, V., Saul, J.P., Eckberg, D.L.: Task Force report on heart rate variability. *Circulation*, 96(3), pp. 1050–1057 (1997)
14. Parakakis, P., Koffly, M., Tylor, M., Guerra, P., Vila, J.: KARDIA: a Matlab software for the analysis of cardiac interbeat intervals. *Comput Methods Prog Biomed*, 98(1), pp. 83–89 (2010)
15. Arteaga-Urzúa, E.: Menopause and cardiovascular risk. *Rev Med Chile*, 144, pp. 1375–1376 (2016)

16. Cancino, J.: Variabilidad del ritmo cardiaco: ¿Por qué el caos puede ser saludable? *Revista de Ciencia del Ejercicio y la Salud*, 9(1), pp. 22–32 (2011)
17. Potter, B., Schrager, S., Dalby, J., Torell, E., Hampton, A.: Menopause. *Prim Care*, 45(4), pp. 625–641 (2018)
18. Fernández-Hernández, S., Del Moral-Laguna, E.A., Linares-Perez, M.L., Jimenez-Zamarripa, C.A., Castillo-Hernández, M.C., Calzada-Mendoza, C.C.: La influencia de la edad de inicio de la menopausia en sobrepeso, obesidad y dislipidemia. *El residente*, 6(3), pp. 154–159 (2011)
19. Navarro-Despaigne, D.A.: Menopause and hypertension: from biology to clinical practice. *Rev Cub Med.*, 54(3), pp. 239–251 (2015)
20. Rojas, S., Lopera, J., Cardona, J., Vargas, N.: Hormaza M. Síndrome metabólico en la menopausia, conceptos clave. *Rev Chil Obstec Ginecol.*, 79(2), pp. 121–126 (2014)
21. Pang, X., Yu, L., Zhou, H., Lei, T., Chen, G., Qin, L.: Relationship between abdominal obesity and dyslipidemia in postmenopausal women in a community of Suzhou City in 2014. *Wei Sheng Yan Jiu*, 46(5), pp. 729–748 (2017)
22. Neufeld, I.W., Kiselev, A.R., Karavaev, S., Prokhorov, M.D., Gridnev, V.I., Ponomarenko, V.I., Bezruchko, B.P.: Autonomic control of cardiovascular system in pre-and postmenopausal women: a cross-section study. *J Turk Ger Gynecol Assoc.*, 16(1), pp. 11–20 (2015)
23. Greer, W.: Preprocessing histograms of age at menopause using the fast Fourier transform. *Maturitas*, 44(4), pp. 267–77 (2003)
24. Bertram, S.: Frequency analysis using the discrete Fourier transform. *IEEE Trans Audio Electroacoustics*, AU-18:495-500 (1970)
25. Heeren, M.V., De Sousa, L.E., Mostarda, C., Moreira, E., Machert, H., Rigatto, K.V., Wich, R.B., Irigoyen, M.C., De Angelis, K.: Exercise improves cardiovascular control in a model of dislipidemia and menopause. *Maturitas*, 62(2), pp. 200–204 (2009)
26. Soares, P.P., Da Nobrega, A.C., Ushizima, M.R., Irigoyen, M.C.: Cholinergic stimulation with piridostigmine increases heart rate variability and baroreflex sensitivity in rats. *Auton Neurosci*, 30(1-2), pp. 24–31 (2004)
27. Rodas, G., Pedret, C., Ramos, J., Capdevilla, L.: Heart rate variability: Definition, measurement and clinical relation aspects. *ADM*, 25(123), pp. 41–47 (2008)

Mechanical Resonance Spectra of Composites and their Components: Hard in Soft Materials

Mateu Melisa, Miguel Vargas Luna, Isabel Delgadillo Holtfort

University of Guanajuato,
División de Ciencias e Ingenierías, Departamento de Ingeniería Física,
Mexico

mateuvm2014@licifug.ugto.mx,
mvargas, idelgadilloh@fisica.ugto.mx

Abstract. The resonant ultrasound spectroscopy (RUS) is a non-destructive characterization or assessment technique based upon the measurement of the mechanical resonant spectra of the samples [1]. In this work, RUS measurements have been performed upon composite samples consisting of a hard material embedded in a softer medium, as well as upon their separate components. The hard components used have been galvanized steel rods of 1 mm diameter and lengths of 15 and 27 mm. The softer medium was a seedless green grape of 29 mm length and 18 mm width. The two composite samples considered have been obtained by insertion into the grape of one rod at a time. The measured spectra have been compared and the feasibility of recognition of the spectra of the separate components from the composite spectrum is discussed.

Keywords: resonant ultrasound spectroscopy, composites, spectra recognition.

1 Introduction

Resonant Ultrasound Spectroscopy (RUS) is a means of determining material properties of an elastic object by exciting the resonant frequencies (normal modes) of the object. The spectrum of modes of an elastic object contains much information about the object, both microscopic and macroscopic. The information that can be derived from such a spectrum includes information about the object's geometry and density. In principle, all this information can be acquired from a single, accurate measurement of an object's resonant spectrum, in a non-invasive and non-destructive way [2].

Aim of this work is to study the possibility of extending these useful features of RUS to embedded objects. For this reason, RUS measurements have been performed upon composite samples consisting of a hard material embedded in a softer medium, as well as upon their separate components. Correlation analysis provides some insight into the features.

The feasibility of recognition of the spectra of the separate components from the composite spectrum is discussed. This can be useful to observe an object inside another without being invasive and obtain their individual characterizations without separating

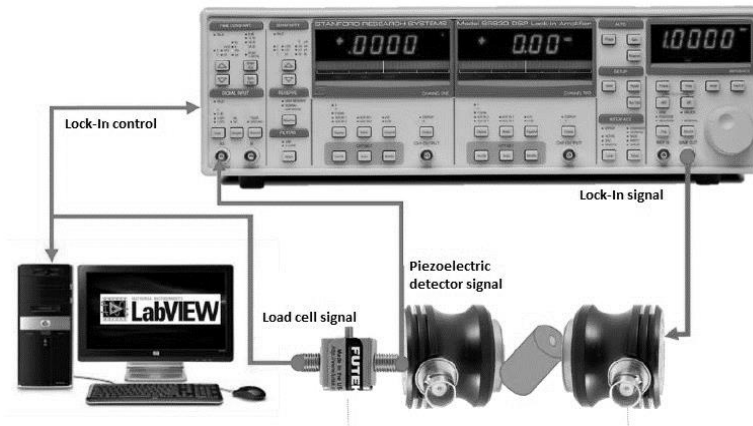


Fig. 1. Frequency-Domain RUS system.

them. With this information in future studies, the object and its state could be recognized only by having its spectra.

2 Methodology

2.1 Measurement Arrangements

The setup for the used frequency-domain RUS system is shown in figure 1. It consists of two piezoelectric shear wave transducers Panametrics V150, a load cell Futek LRM200, a Stanford S830 Lock-In Amplifier (LIA), and a computer to perform the acquisition. The LIA is used both to excite by sinusoidal frequency scan the sample through one of the piezoelectric transducers and to measure the sample's response through the other piezoelectric device. As for the load cell Futek LRM200, it is directly attached to the piezoelectric detector to guarantee measurements repeatability and gauging.

The samples are loosely mounted between both transducers. The initial frequency used is 20 kHz and the final are 60 kHz, this with a sinusoidal excitation signal of 5 V. Then the sample's response, amplitude, and phase are recorded by a LabView program. With this information and using Matlab, the correlation coefficient is calculated.

Matlab gives a correlation coefficient matrix (1):

$$R = \begin{pmatrix} \rho(A, A) & \rho(A, B) \\ \rho(B, A) & \rho(B, B) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \rho(A, B) \\ \rho(B, A) & 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

This matrix is given by the definition of the correlation coefficient of two random variables, which measures its linear dependence. If each variable has N scalar observations, then the Pearson correlation coefficient is defined as (2):

$$\rho(A, B) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{A_i - \mu_A}{\sigma_A} \right) \left(\frac{B_i - \mu_B}{\sigma_B} \right), \quad (2)$$

Table 1. Correlation of 27mm soft, 29mm hard and combined.

Total frequency response (20 kHz to 60 kHz)		Central frequency response (30 kHz to 50 kHz)	
Components	Soft 29 mm / Hard 27 mm	Components	Soft 29 mm / Hard 27 mm
Hard 27 mm	R = -0.1303 p = 0.3237	Hard 27 mm	R = -0.3725 p = 0.0005
Soft 29 mm	R = 0.6538 p = 0.0900	Soft 29 mm	R = 0.5832 p = 0.0000

where μ_A and σ_A are the mean and standard deviation of A, respectively, and μ_B and σ_B are the mean and standard deviation of B[3].

2.2 Samples

The samples are two galvanized steel rods of 1 mm diameter and lengths of 15 and 27 mm, these are the hard components. The other sample is a seedless green grape of 29 mm length and 18 mm width, which is the softer medium use to embed the harder one.

3 Results and Discussion

The total frequency response, from 20 kHz to 60 kHz, of the 27 mm hard and 29 mm soft components are shown in Fig. 2. It can be observed that the soft 29 and the combined are similar in the magnitude of their amplitudes, this means that there are more similarities between them than the combined with the hard 27. Even in the shape of the curve. In a specific range from 30 kHz to 50 kHz, the central frequencies (see Fig. 3), this similarities between the spectra can be noticed even more. This shows that there are characteristics of the soft and hard component in the combined, but also in this combination, there is a variation in the amount of individual component dependent on the sample size. The correlations coefficients of these measurements are shown in table 1 and are a quantitative way to show the above.

2.1 Printing Area

The printing area is 122 mm × 193 mm. The text should be justified to occupy the full line width, so that the right margin is not ragged, with words hyphenated as appropriate. Please fill pages so that the length of the text is no less than 180 mm.

This shows that no correlation is found when the total response is evaluated but in the central region, where the resonance modes are more alike, the correlation exists between the samples.

In this case, the result indicates that the soft material has the biggest correlation with the combined one. This is related to how the sample is constituted where the hard material is embedded in the soft material, giving combined spectra more similar to the soft spectra.

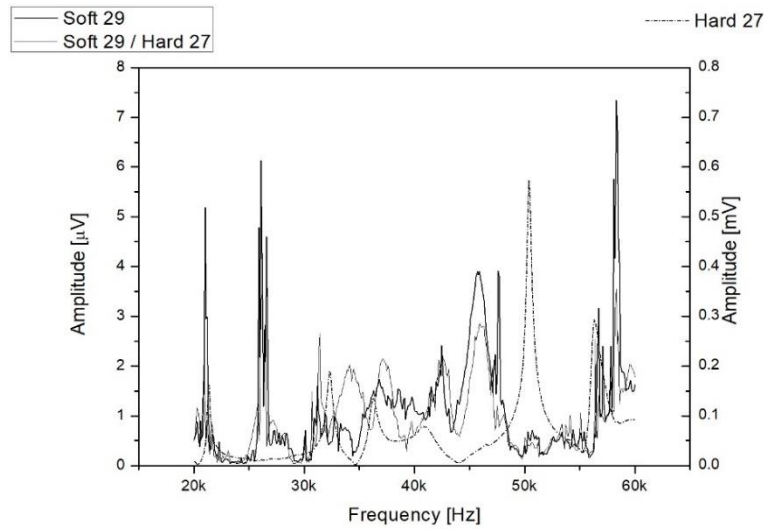


Fig. 2. The total frequency response of 27 mm soft and 29 mm hard.

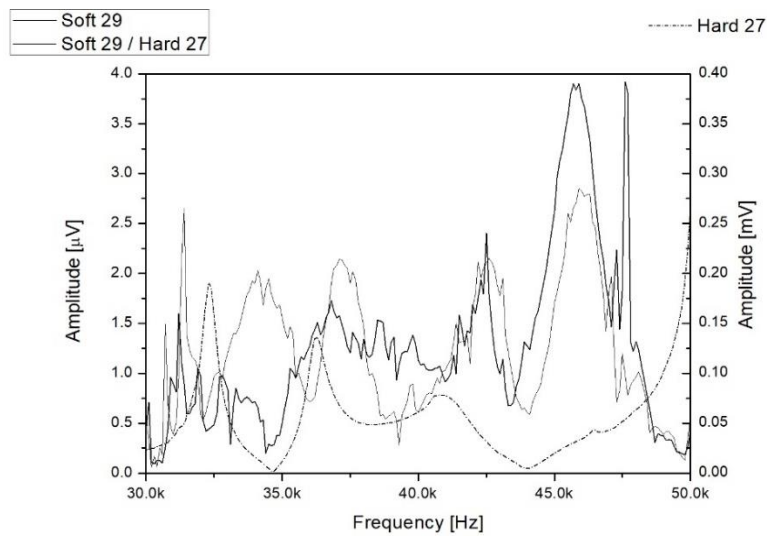


Fig. 3. The central frequency response of 27 mm soft and 29 mm hard.

In the 15 mm hard and 29 mm soft the total frequency response, from 20 kHz to 60 kHz (see Fig. 4) the spectra of soft 29 mm and combined are very similar in shape and amplitude, but if this comparison is made to the combined one with hard 15 mm it may seem like they don't have similarities.

If the final range is observed, from 40 kHz to 60 kHz (see Fig. 5), a similarity between the three spectra is shown, there are some peaks from soft 29 and the combined that coincide in frequency. It is important to clarify that the same range of the previous

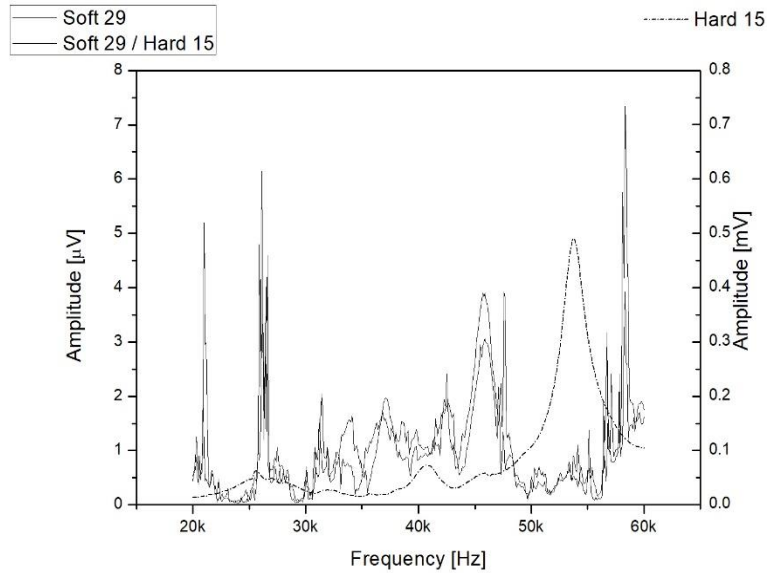


Fig. 4. The total frequency response of 15 mm soft and 27 mm hard.

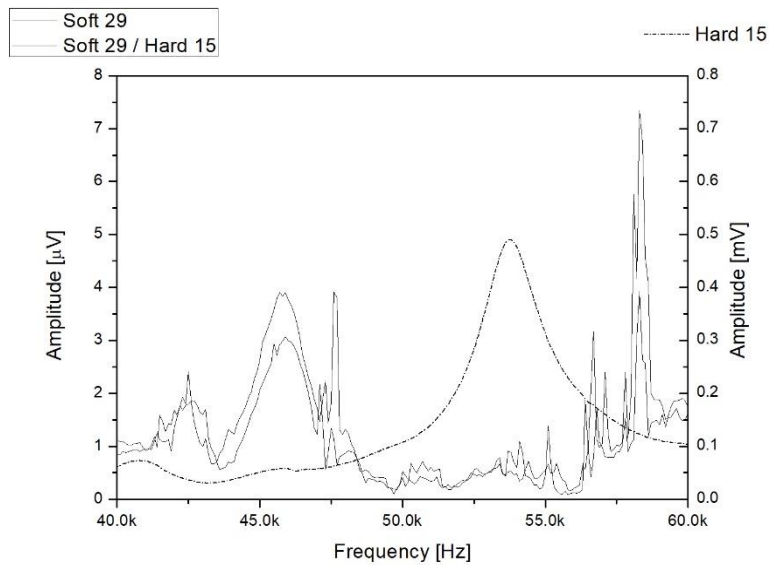


Fig. 5. The final frequency response of hard 15 mm and soft 29 mm.

case (central range from 30 kHz to 50 kHz) is not taken for this correlation because given the dimensions of the hard object the modes are shifted to the right.

There is no correlation between the samples in the total frequency response for 15 mm hard, soft 29 mm and combined one. When the range is taken from 40 kHz to 60 kHz the correlation is favorable; is greater for the soft component because there is even a smaller number of components, compared to the previous case.

Table 2. Correlation of 15mm hard, 29mm soft and combined.

Total frequency response (20 kHz to 60 kHz)		Central frequency response (40 kHz to 60 kHz)	
Components	Soft 29 mm / Hard 15 mm	Components	Soft 29 mm / Hard 15 mm
Hard 15 mm	R = -0.1524 p = 0.0278	Hard 15 mm	R = -0.4119 p = 0.0000
Soft 29 mm	R = 0.7334 p = 0.0022	Soft 29 mm	R = 0.8103 p = 0.0000

4 Conclusion

There is a significant correlation between the combined with individuals' samples, this means that the spectra have parts of both components spectra and it can be observed in qualitative and quantitative ways. Also, this correlation changes for component that it presents: with the small hard sample embedded the correlation between the combined and soft sample is better than with the big hard sample. Moreover, in the other case of having the big hard sample embedded, the correlation between the combined and hard sample is better than with the small hard sample.

References

1. Schwarz, R.B., Vuorinen, J.F.: Journal of Alloys and Compounds. 310(1), pp. 243 (2000)
2. Kenneth-Fig, M.: Resonant Ultrasound Spectroscopy in Complex Sample Geometry (2005)
3. Correlation Coefficient: <https://la.mathworks.com/help/matlab/ref/corrcoef.html?lang=en> (2006)

Análisis y caracterización de espectros Raman de tejido neoplásico e hiperplásico de próstata

Karen Andrea Guerrero Enríquez¹, Octavio Jiménez González¹,
Roberto Pacheco López², Javier Medrano Sánchez², Mario Murguía Pérez²,
Angélica Hernández Rayas¹, Martha Alicia Hernández González²

¹ Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias e Ingenierías,
México

² Unidad Médica de Alta Especialidad,
Hospital de Especialidades No.1. CMN del Bajío IMSS,
México

Resumen. Desde finales del siglo XX, la espectroscopía Raman se ha utilizado para abordar distintos temas biomédicos, ya que es una técnica espectroscópica vibratoria que proporciona información sobre la estructura y composición química de células y tejidos. Este tejido es iluminado con un láser, en donde una fracción de los fotones es dispersada inelásticamente debido al enlace intramolecular presente. Los fotones que interactúan con los diferentes enlaces bioquímicos de los tejidos experimentan un estado vibracional específico, los cuales dan como resultado el espectro Raman. Proponer un protocolo de medición para evaluación de cáncer de próstata. Para realizar este trabajo se utilizaron muestras de tejido de próstata fijadas en cubos de parafina, estos se encontraban previamente clasificados en tejido neoplásico (tejido con cáncer) e hiperplásico (tejido sin cáncer) Los cubos de parafina fueron cortados en un grosor de 10 micras, y posteriormente desparafinados. A continuación, las muestras fueron llevadas al espectrómetro Raman para la obtención de los espectros. Se obtuvo un barrido espectral por cada muestra. Los espectros mostraron diferencias significativas en los picos 1320 cm⁻¹, 1452 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹, los cuales representan cambios en la guanina de ADN, deformación del colágeno y absorción de la proteína amida I respectivamente. Esta información concuerda con lo reportado en trabajos similares, además de que en los tejidos neoplásicos generalmente se observa un aumento en la expresión del ADN, causando un incremento en la concentración proteica.

Palabras clave: espectroscopía Raman, cáncer de próstata, diagnóstico.

Analysis and Characterization of Raman Spectra of Neoplastic and Hyperplastic Prostate Tissue

Abstract. Since the end of the 20th century, Raman spectroscopy has been used to address different biomedical issues, since it is a vibratory spectroscopic technique that provides information on the structure and chemical composition

of cells and tissues. This tissue is illuminated with a laser, where a fraction of the photons is scattered inelastically due to the intramolecular bond present. The photons that interact with the different biochemical bonds in the tissues experience a specific vibrational state, which results in the Raman spectrum. Objective to propose a measurement protocol for the evaluation of prostate cancer procedure to carry out this work prostate tissue samples were used fixed in paraffin cubes, these were previously classified into neoplastic tissue (tissue with cancer) and hyperplastic (tissue without cancer). The paraffin cubes were cut to a thickness of 10 microns, and subsequently dewaxed. The samples were then taken to the Raman spectrometer to obtain the spectra. Results, a spectral scan was obtained for each sample. The spectra showed significant differences in the peaks 1320 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} , which represent changes in DNA guanine, collagen deformation and absorption of protein amide I respectively. This information is in agreement with that reported in similar works, in addition to the fact that in neoplastic tissues the increase in DNA expression is generally observed, causing an increase in protein concentration.

Keywords: Raman spectroscopy, prostate cancer, diagnosis.

1. Introducción

En la actualidad millones de personas mueren al año debido a los diferentes tipos de cáncer. La capacidad de detectar enfermedades de manera rápida y precoz, así como la intervención temprana de los tratamientos adecuados tiene múltiples bse reduce significativamente la morbilidad y mortalidad en la población. El cáncer de próstata es un tumor maligno que se desarrolla en la glándula prostática. En comparación con otros tipos de cáncer, el de próstata suele evolucionar de manera lenta y es extremadamente frecuente, aunque no se conoce la causa exacta de su desarrollo. Este tipo de cáncer es la causa más frecuente de mortalidad por tumores malignos con un 16 % de incidencia en México. A nivel mundial ocupa el cuarto lugar en todas las enfermedades cancerígenas y es el segundo más común entre hombres. Aproximadamente 1 de cada 7 hombres será diagnosticado con cáncer de próstata en el transcurso de su vida. Se estima que 6 de cada 10 casos se diagnostican en hombres de 65 años o más [1].

A partir de la última década, la espectroscopía Raman se comenzó a utilizar para abordar distintos temas biomédicos, caracterizando múltiples tipos de enfermedades y ha demostrado ser capaz de discriminar entre tejidos benignos y cancerosos de diferentes órganos, como el cáncer de piel, seno, tiroides, entre otros [2-4].

Para el cáncer de próstata existen pocos estudios utilizando espectroscopía Raman, los cuales se han realizado en líneas celulares [5,6] y un estudio reciente en dónde se analizaron muestras de tejido fresco ex vivo [7]. Sin embargo, la prueba por excelencia para la detección de tumores malignos es la biopsia, seguida de un análisis histopatológico. En esta técnica el tejido extraído se tiñe con hematoxilina y eosina, posteriormente es visualizada bajo un microscopio de luz convencional. El análisis depende principalmente del reconocimiento subjetivo de la morfología tisular, por lo que existen dificultades significativas para poder obtener un diagnóstico preciso ya que depende la experiencia del operador [8].

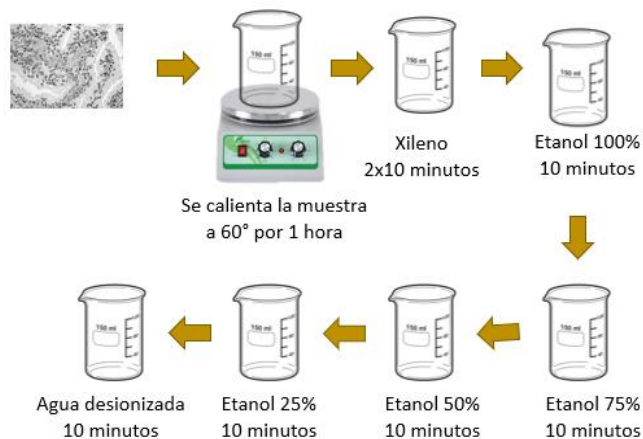


Fig. 1. Método utilizado para realizar la desparafinación y rehidratación de las muestras.

El potencial que ha demostrado la espectroscopía Raman para distinguir entre el tejido normal y maligno es una excelente opción, por este motivo se deben seguir desarrollando técnicas y modelos estadísticos que sean capaces de usarse como herramienta complementaria para el diagnóstico de tumores malignos.

El objetivo de la presente investigación fue determinar si el análisis espectroscópico de RAMAN en laminillas de pacientes en quienes se realizó prostatectomía radical puede diferenciar entre el tejido prostático benigno (hiperplasia) y maligno (cáncer) de próstata.

2. Materiales y métodos

Obtención y tratamiento de las muestras

La evaluación se llevó a cabo en 18 bloques de parafina proporcionados por la Unidad Médica de Alta Especialidad T1 del Bajío en el IMSS, León Guanajuato-, en pacientes en quienes se realizó prostatectomía radical. Dichos bloques fueron previamente analizados por un anatomopatólogo experto, que desconocía el objetivo de la investigación para evitar el sesgo de revisión, el cual clasificó los bloques en dos grupos: G1, bloques con tejido hiperplásico (tejido sin cáncer) y G2, bloques con tejido neoplásico (tejido con cáncer). Finalmente, un segundo anatomopatólogo corroboró la clasificación, de manera cegada e independiente. Se estudiaron 11 tejidos neoplásicos y 7 tejidos hiperplásicos.

Los cubos de parafina fueron cortados en varias secciones con un grosor de 10 micras, utilizando un microtomo LEICA CM1850. Posteriormente, se calentaron las muestras a una temperatura de 60 °C por una hora. Transcurrido este tiempo, las muestras fueron inmediatamente puestas en un vaso de precipitado con xilol y se dejaron sumergidas por 10 minutos.

Después se vació el xilol utilizado en un contenedor de residuos y se cambió por xilol nuevo, dejando sumergidas las muestras 10 minutos nuevamente. A continuación,

Tabla 1. Criterios de inclusión, no inclusión y exclusión de las muestras.

Criterios	Inclusión	No inclusión	Exclusión
Muestras de pacientes sometidos a prostatectomía radical	✓		
Muestras de pacientes con diagnóstico histopatológico de cáncer	✓		
Muestras de pacientes con score de Gleason mayor o igual a 6	✓		
Muestras con estripe tumoral distinta a adenocarcinomas de próstata		✓	
Muestras pertenecientes a pacientes de quienes no se contenía con los antecedentes clínicos		✓	
Muestras de pacientes cuya estripe tumoral creó desacuerdo durante el análisis del segundo anatomopatólogo respecto al diagnóstico inicial del producto de prostatectomía radical.			✓

fueron puestas en un nuevo vaso de precipitados y se sumergieron en alcohol por 10 minutos, se retiró el alcohol y se sumergieron en concentraciones de alcohol y agua desionizada del 75 %, 50 % y 25 % por 10 minutos para cada concentración. Finalmente, se sumergieron las muestras en agua desionizada por 10 minutos (Fig. 1). Al terminar este tratamiento, el tejido desparafinado fue llevado inmediatamente al espectroscopio Raman para la obtención de las muestras.

Obtención y análisis de los espectros

Se utilizó un equipo de espectroscopia Raman Thermo Scientific DXR con una fuente de excitación láser de 780 nm. La calibración del equipo utilizando el Software OMNIC, con la herramienta de ajuste proporcionada en el equipo, el cual realiza la Calibración de longitud de onda, la calibración de frecuencia de luz y la calibración de intensidad. Posteriormente, se realizó un mapeo de 10 barridos para cada muestra.

Las lecturas fueron obtenidas utilizando el software Thermo Scientific™ OMNIC™ Series. La información generada en cada uno de los barridos fue evaluada utilizando la técnica del análisis de componentes principales (PCA), con la finalidad de verificar las similitudes entre los diferentes grupos de espectros (tejido neoplásico e hiperplásico) y el análisis de curvas ROC con la finalidad de evaluar la capacidad discriminativa del método de los sujetos sanos de los enfermos. Los datos fueron procesados usando los softwares comerciales R® y Origin 8.5.

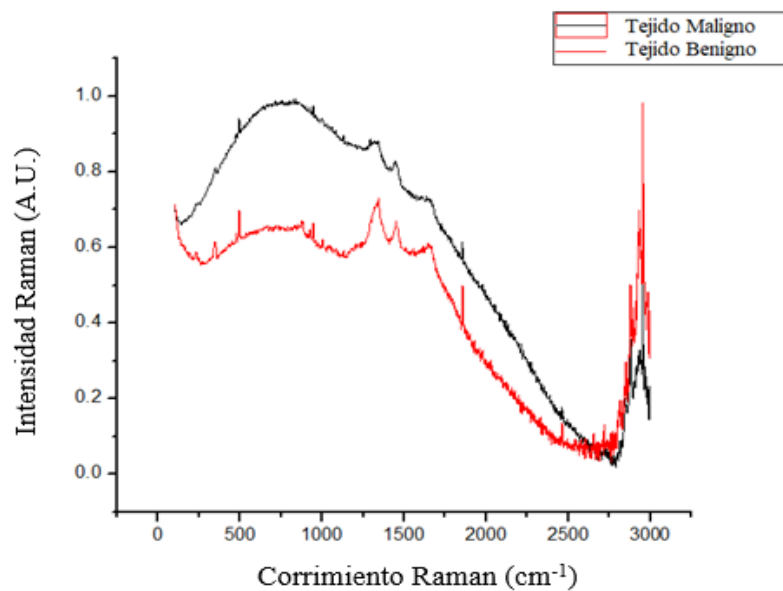


Fig. 2. Comparación de los espectros obtenidos de tejido neoplásico (maligno) y tejido hiperplásico (benigno) de próstata.

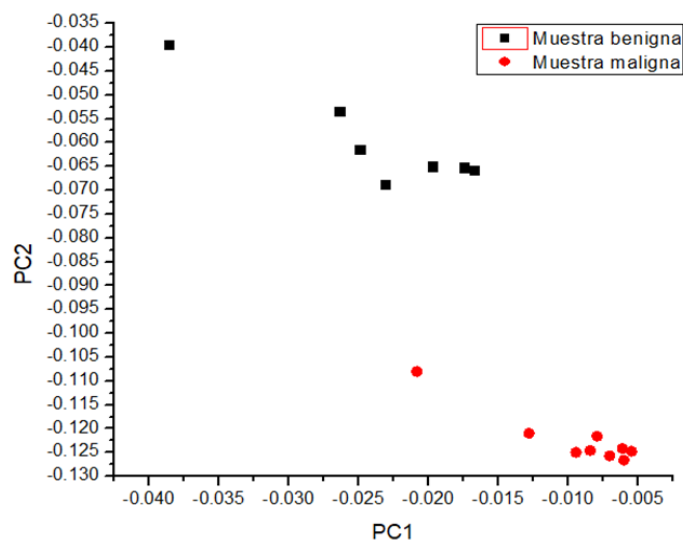


Fig. 3. Análisis de PCA con dos componentes principales.

Tabla 2. Análisis ROC.

Altura	Sensibilidad	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)	Especificidad	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)
0.532	0.736	0.352	0.848	0.243	0.010	0.536
0.685	0.736	0.352	0.848	0.529	0.160	0.749
0.728	0.736	0.352	0.848	0.671	0.251	0.840
0.750	0.736	0.352	0.848	0.814	0.352	0.921
0.765	0.5645	0.281	0.786	0.814	0.352	0.921

Tabla 3. Análisis estadístico de los espectros Raman en los enlaces de las moléculas señaladas de acuerdo con los picos.

Pico (cm ⁻¹)	Vibración asociada	Valor promedio: Cáncer de próstata	Valor promedio: Hiperplasia de próstata	Estadístico Wilcoxon	Valor p
1320	G (DNA/ARN) deformación	0.735 ± 0.078	0.681 ± 0.043	53.5	0.048
1452	CH ₂ CH ₃ (colágeno)	0.605 ± 0.076	0.554 ± 0.061	52	0.016
1650	Absorción grupo amino proteico (C = C)	0.665 ± 0.076	0.586 ± 0.061	53	0.045

3. Discusión y resultados

Se seleccionaron muestras de pacientes sometidos a prostatectomía radical de acuerdo con los siguientes criterios (Tabla 1).

Para cada una de las 18 muestra se realizaron 10 barridos espectrales, lo que nos da un total de 180 espectros. Al comparar los espectros Raman de los tejidos neoplásicos e hiperplásicos (Fig. 2), se observaron diferencias para los picos de enlaces moleculares asociados a la presencia de proteínas y ácidos nucleicos.

La clasificación de tejido basada en modelos estadísticos se utilizó para distinguir el tejido prostático neoplásico del tejido hiperplásico con una sensibilidad del 74 %, una especificidad del 84 % y una curva ROC con un área bajo la curva (AUC) de 0.75 (Tabla 2.). Para el análisis del tejido prostático se analizaron los picos correspondientes a las moléculas de colágeno y presencia de ADN/ARN. El análisis realizado en estos picos demostró una diferencia significativa ($P < 0.048$) en tres de las regiones estudiadas (Tabla 3), correspondientes a los picos 1320 cm⁻¹, 1452 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹. ESe utilizó el PCA como un tercer análisis de diferenciación.

Esta técnica es utilizada como una técnica de reducción de dimensionalidad para un conjunto de datos mediante la extracción de los valores y los vectores en el rango de

400 cm^{-1} – 1700 cm^{-1} . Tomando dos componentes principales (Fig. 3), el PCA compara el grupo de tejido neoplásico con el grupo control (tejido hiperplásico), donde se observa la separación de ambos grupos.

4. Conclusiones

Un factor inherente al cáncer de próstata es que su patrón histopatológico puede presentarse en forma de focos o adyacente a tejido prostático sano, con prostatitis, atrofia o hiperplasia prostática, hecho que puede disminuir en este estudio la eficiencia de la espectroscopía Raman para detectar cáncer de próstata debido a que el análisis espectroscópico se realizó en regiones distintas de las muestras sin utilizar marcas o guías anatomopatológicas para dirigir el láser específicamente a zonas con cáncer o sin esta patología.

El objetivo principal del trabajo fue evaluar la capacidad de discriminar entre el tejido neoplásico e hiperplásico. La discriminación de las muestras se realizó de diferentes maneras una vez obtenidos los datos de los espectros Raman. Como primer estudio de diferenciación, la prueba no paramétrica Wilcoxon fue capaz de diferenciar los dos grupos de estudio a partir de regiones específicas del espectro. Una vez confirmadas las diferencias se utilizó el análisis de PCA, seguido del análisis de curvas ROC.

Aunque, este último análisis no muestra una alta sensibilidad ni especificidad el método tiene un buen comportamiento como primera aproximación. Como trabajo a futuro, se realizarán las mediciones de más muestras de tejidos neoplásicos e hiperplásicos, así como de tejidos extraprostáticos para analizar la eficiencia de la espectroscopía Raman en la determinación de bordes quirúrgicos positivos para cáncer.

Agradecimientos. Los Autores agradecen al Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS) Unidad Médica de Alta Especialidad T1 del Bajío, León, Guanajuato por la recolección de las muestras, así como a la DAIP/2019/59023.

Referencias

1. Ferlay, J., Ervik, M., Lam, F., Colombet, M., Mery, L., Piñeros, M., Znaor, A., Soerjomataram, I., Bray, F.: Global cancer observatory: cancer today. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer (2019)
2. Krafft, C., Sergo, V.: Biomedical applications of Raman and infrared spectroscopy to diagnose tissues. *Spectroscopy*, 20, pp. 195–218 (2006)
3. Jarvis, R.M., Goodacre, R.: Discrimination of bacteria using Surface-enhanced Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 76, pp. 40–47 (2004)
4. Ellis D.I., Goodacre, R.: Metabolic fingerprinting in disease diagnosis: biomedical applications of infrared and Raman spectroscopy (2006)
5. Crow, P., Barrass, B., Kendall, C., Hart-Prieto, M., Wright, M., Persad, R., Stone, N.: The use of Raman spectroscopy to differentiate between different prostatic adenocarcinoma cell lines. *Br J Cancer*, 92, pp. 2166–2170 (2005)
6. Lei Wang, Dalin He, Jin Zeng, Zhenfeng Guan, Qiang Dang, Xinyang Wang, Jun Wang, Liqing Huang, Peilong Cao, Guanjuan Zhang, JerTong Hsieh, Jinhai Fan: Raman

Karen Andrea Guerrero Enríquez, Octavio Jiménez González, Roberto Pacheco López, et al.

- spectroscopy, a potential tool in diagnosis and prognosis of castration-resistant prostate cancer. *J Biomed Opt.*, 18, 087001 (2013)
7. Aubertin, K., Quoc, V., Jermyn M., Baksic, P.: Mesoscopic characterization of prostate cancer using Raman spectroscopy: potential for diagnostics and therapeutics. *BJU International*, 2, pp. 326–336 (2018)
 8. Stone, N., Kendall, C., Shepherd, N., Crow, P., Barr, H.: Near-infrared Raman spectroscopy for the classification of epithelial pre-cancers and cancers. *J Raman Spectrosc*, 33(7), pp. 564–573 (2002)

Evaluation of the response to chromium removal of zinc ferrite synthesized by different methods

Omar A. Vázquez Mena, M. Antonio Balderas Soto, L. Salvador Valle García,
M. Angel Vallejo, Christian Gómez Solís, Andrea Ceja Fernandez

Universidad de Guanajuato,
División de Ciencias e Ingenierías,
México

a.ceja@ugto.mx

Abstract. In this project, it was synthesized zinc ferrite by different methods to compare the synthesis effect in chromium adsorption. The material was characterized by using infrared (IR) spectroscopy and Raman spectroscopy found a spinel-type zinc ferrite, their response for chromium removal was analyzed using UV-Vis spectroscopy.

Keywords: solvothermal, solid-state, polyester-combustion, combustion, microwave.

1 Introduction

Chromium compounds are widely used in many areas of industry such as chrome plating, electronic, metallurgical, wood processing, leather tanning, textile dyeing, steel manufacturing, pigments synthesis, minery and even in nuclear power plants [1-8]. This element exist in many oxidation states, the most common are hexavalent and trivalent, Cr(VI) and Cr(III) respectively, being Cr(VI) more toxic than trivalent one, due to the health risks for living organisms, as a carcinogenic and mutagenic component. Because of this, the United States Environmental Protection Agency (USEPA), the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) and the World Health Organization (WHO) limit the Cr(VI) concentration between 50 ppb and 100 ppb for drinking water [1-3].

Actually, exists several methods to removal chromium from wastewaters, the most commonly used is adsorption which is consider to be simple and economical. In recent works, different materials had been used, such as TiO₂ either alone or functionalized [1, 3], carbon compounds [8, 9], metallic nanoparticles [5] and spinel-type ferrites with magnetic properties [2, 4, 7, 8] for removal chromium via adsorption method. Furthermore, it has been proven that the best removal is under acidic conditions (pH under 3) [2, 4-6, 8, 9] for all the materials that have been used.

Hang et al. [7] studied the response of zinc ferrite and a composite of zinc ferrite with iron oxide for chromium removal and observed promising results. Hu et al. [2]

made a comparison between different spinel-type ferrites and found that the best for chromium removal was manganese ferrite under a pH of 2.

In this work it was synthesized zinc ferrite by five different methods who gave it different properties, this to evaluate the change in its response to chromium removal by adsorption under sunlight for an appropriate time exposure.

2 Experimental Procedure

The zinc ferrite was prepared by five different methods explain below. For solid state 2.4 g of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and 0.5 g of ZnO were weighted, both compounds were milled in an agate mortar and it was added 3 ml of acetone and still milled, after that the powder was put in a melting pot inside a oven (Mulfa Terlab, México) for 2 hrs at 400°C with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. After 2 hours at 400°C , the melting pot was let to cool down and the powder milled again. Next the sample was heated up to 800°C for 2 hours without heating rate, after the 2 hours it was let to cool down, milled and put into the oven at 1000°C for 12 hours.

The reaction under solvothermal method was carried out with 4.07g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1.50 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.05 g of polyethylene glycol (PEG). The nitrates were dissolved in 50 ml of tridistilled water and the PEG was dissolved in 40 ml also of tridistilled water. Afterwards the nitrates and the PEG were mixed and shaken by ultrasonic bath, after that it were added NaOH to achieve a pH near to 11. Next the solution was poured into a teflon container and this container was put in the stainless-steel reactor, the reactor was put into an oven for 24 hours at 175°C . The solution inside the reactor was filtered in vacuum and rising with tridistilled water until get a pH near 8. The powder on the paper was placed in a oven at 80°C for 4 hours.

For polyester-combustion method, the same precursors and the same proportion as in solvothermal were used. Meanwhile, in a crystallizer were put 20 ml of distilled water and 20 ml of ethanol and after it started to heating up. When the solution was around 50°C it was added citric acid and next the nitrates, it continued heating up and around 70°C it was added 3 ml of PEG. It continued heating up and before it reached 90°C , 5 ml of ammonium hydroxide were added. After that, the crystallizer was let to cool down at room temperature in order to form a gel and next it was put into an oven at 400°C , once the combustion occurred it was milled and then it was calcined at 700°C for 14 hours.

The combustion method is too similar with polyester combustion one, it were weighted 4.08 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.02 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2.42 g of urea and 0.83 g of boric acid. All the precursors were dissolved in 20 ml of tridistilled water, the solution in a beaker was put into an oven and heating up at 620°C to make the combustion. After that, the sample was milled for 5 minutes and the powder was collected.

The solution that was used in solvothermal method also it was used for microwave, that solution was put into a container and placed in a microwave machine (1200 W). The procedure consisted on heating up 30 seconds, after that, let to cool down and again heating up for 60 seconds, this was repeated increasing the heating time by 30 seconds until get a heating time of 120 seconds.

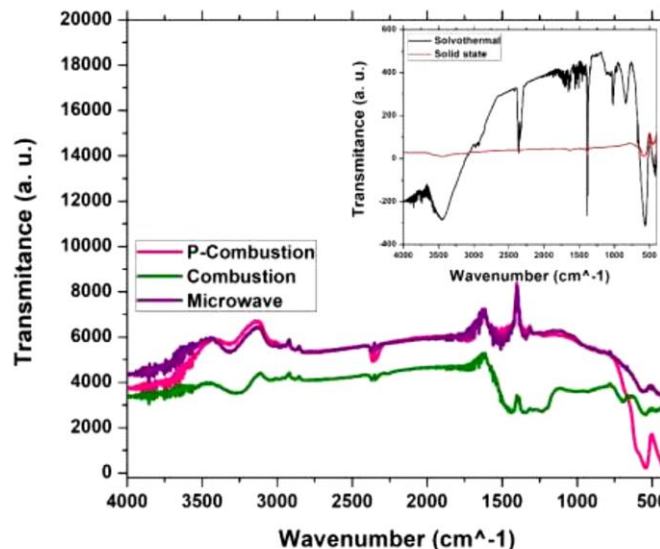


Fig. 1. IR spectra from zinc ferrite synthesized by five different methods such as solid state, solvothermal, polyester combustion, combustion and microwave.

The solution was filtered in vacuum with distilled water until getting a pH near 8. The sample in the paper was placed into an oven at 110°C for 4 hours and then the powder was collected.

For Raman spectroscopy a Witec Alfa 300-A was used with a laser beam of 630 nm and a 20x objective. The IR spectroscopy was realized in a Thermo Scientific Nicolet iS5. For the UV- Vis characterization, 20 mg/L potassium dichromate solution was prepared measuring its absorbance in a CARY 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer, after that 100 mL of the solution was added to approximately 0.05 g of zinc ferrite of each different route of synthesis. Afterwards the bottles were exposed to sunlight under constant agitation. Finally, the solutions were filtered by a cellulose filter (0.44 μm) and UV-Vis measured at different times (15 minutes, 1 hour, 2 hours, 3 hours and 4 hours).

3 Results

Figure 1 shows the IR spectra from each zinc ferrite synthesized by different methods, it could be observed that the vibrational and rotational modes in the octahedral groups depend on the position of the cation in their structure. The characteristic bands of spinel-type structure shown two regions over the infrared spectra. The bands between 800-600 cm^{-1} result for the tetrahedral position of zinc, the high frequency bands ν_1 (549-555 cm^{-1}) and ν_2 (422-383 cm^{-1}) are attributed to the vibration of Fe^{3+} ions in both tetrahedral and octahedral positions, respectively [10]. The vibration bands over 600-400 cm^{-1} were in our case, zinc ferrite spinel type were highly observed at around

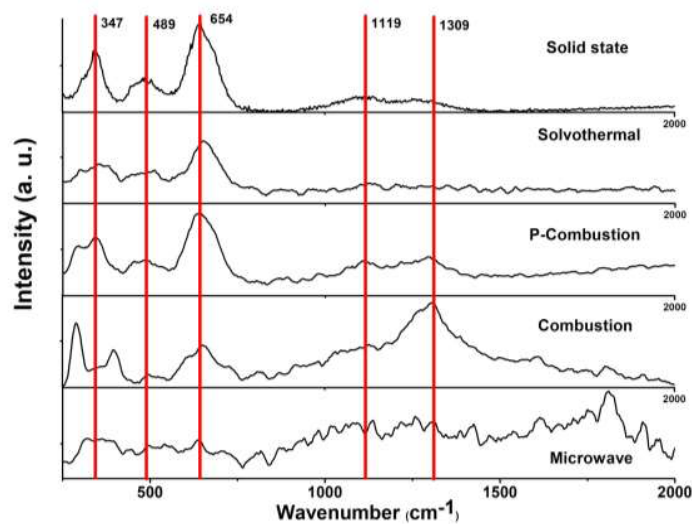


Fig. 2. Raman spectra from zinc ferrite synthesized by five different methods such as solid state, solvothermal, polyester combustion, combustion and microwave.

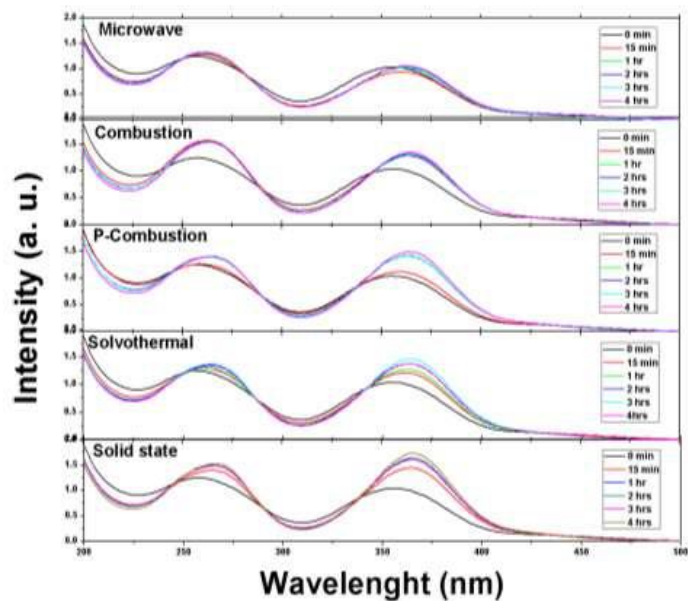


Fig. 3. Absorbance spectra of potassium dichromate treated with zinc ferrite synthesized by five different methods such as solid state, solvothermal, polyester combustion, combustion and microwave.

541 cm^{-1} determined the elongation of Fe-O which correspond to octahedral coordination [11, 12].

In Figure 2, it can be observed the Raman spectra of ZnFe₂O₄ synthesized by the five ways presented above, and according the previous published data [13]. As it was reported, the space group of the cubic spinel zinc ferrite is O_h⁷ (Fd3m) with eight formula units per unit cell.

There are five first-order Raman active modes according to the group theory ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) [14], and these modes were observed in the range of 200–800 cm⁻¹ ($F_{2g(1)}$ in 221, E_g in 246, $F_{2g(2)}$ in 355, $F_{2g(3)}$ in 451 and A_{1g} in 647)[10]. In figure 2, the Raman spectra show a band at above 600 cm⁻¹ that corresponds to the motion of oxygen in tetrahedral AO₄ group besides presents other low frequency bands (347 cm⁻¹ and 489 cm⁻¹) which correspond to the octahedral BO₆ site [15]. The bands obtained at ~1119 cm⁻¹ and ~1309 cm⁻¹ could not be assigned to a particular mode.

In Figure 3, there are displayed the potassium dichromate solutions at a pH around 6 was used in order to compare the different routes of synthesis of zinc ferrite and observed the effect in chromium VI removal. The present species, according to this pH, gave an intense yellow color to the solution. The pH is a parameter, which it could appreciate in oxide-reduction equilibrium from chromium because the medium affects the ionization level and the main zones for species while the reaction is made.

The surface of the zinc ferrite has a positive charge with this pH and the species of chromium has a negative charge, so it was expected the adsorption of chromium. By the way, the forces of attraction and repulsion between the medium and the ferrite is going to be affected by the pH due to it will be affected the equilibrium of the reaction.

Observing this figure 3, it shown a displacement of the band due to the generation of ionic species, with a constant increase after three hours. This is because the reaction reach a maximum adsorption between the chromium species and the surface of the ferrite.

4 Conclusions

The IR and Raman spectra suggest that spinel-type zinc ferrite was synthesized by different methods, and presented in major proportion at solid state, solvothermal and polyester combustion. The solution rapidly reached the maximum chromium adsorption affected by the PH solution, it suggests a change in PH solution could represent a better adsorption, and according to the previous data at low pH the oxide-reduction equilibrium is promoted and derives to a better chromium adsorption.

Acknowledgments. We thank Universidad de Guanajuato and División de Ciencias e Ingenierías for allow us to use their spectroscopies (IR, Raman and UV-Vis) and their laboratories in order to we could synthesized and characterized the zinc ferrite.

References

1. Chen, F., Yu, W., Qie, Y., Zhao, L., Zhang, H., Guo, L.H.: Enhanced photocatalytic removal of hexavalent chromium through localized electrons in polydopamine-modified TiO₂ under visible irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 373, pp. 58–67 (2019)

2. Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G.: Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*, 56(3), pp. 249–256 (2007)
3. Mohamed, A., Nasser, W.S., Osman, T.A., Toprak, M.S., Muhammed, M., Uheida, A.: Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using surface modified composite nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, pp. 682–691 (2017)
4. Shekari, H., Sayadi, M.H., Rezaei, M.R., Allahresani, A.: Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. *Surfaces and Interfaces*, 8, pp. 199–205 (2017)
5. Xiao, Z., Zhang, H., Xu, Y., Yuan, M.: Ultra-efficient removal of chromium from aqueous medium by biogenic iron based nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 174, pp. 466–473 (2017)
6. Zaitseva, N., Zaitsev, V., Walcarius, A.: Chromium(VI) removal via reduction sorption on bi-functional silica adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 454–461 (2013)
7. Hang, C.L., Yang, L.X., Sun, Ch.M., Liang, Y.: Nonstoichiometric Zn ferrite and ZnFe₂O₄/Fe₂O₃ composite spheres: preparation, magnetic properties, and chromium removal. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92(3), pp. 496–501 (2018)
8. Jaafar, J., et al., Shahrin, S., Lau, W.J., Goh, P.S., Jaafar, J., Ismail, A.F.: Adsorptive removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from water solution using graphene oxide-manganese ferrite (GMF) nanomaterials. *International Journal of Engineering*, 31(8), pp. 1341–1346 (2018)
9. Sereshti, H., Vasheghani-Farahani, M., Baghdadi, M.: Trace determination of chromium(VI) in environmental water samples using innovative thermally reduced graphene (TRG) modified SiO₂ adsorbent for solid phase extraction and UV–vis spectrophotometry. *Talanta*, 146, pp. 662–669 (2016)
10. Singh, J.P., Srivastava, R.C., Agrawal, H.M.: Optical behaviour of zinc ferrite nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, 1276(1), pp. 137–143 (2010)
11. Aquino, E., Prieto, F., Galán, C.A., González, C.A., Barrado E., Medina, J.: Síntesis y Caracterización de Ferritas de Cd, Pb y Mn vía Hidroquímica DYNA. 78, pp. 78–86 (2011)
12. Naseri, M.G., Saion, E.B., Hashim, M., Halim, A., Hossein, S., Ahangard, A.: Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *Solid State Communications*, 151(14), pp. 1031–1035 (2011)
13. Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Rubim, J.C.: Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of MIIFe₂O₄ (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31(3), pp. 185–191 (2000)
14. Singh, J.P., Srivastava, R.C., Agrawal, H.M., Kumar, R.: Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite: effect of crystallite size and fluence of irradiation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(7), pp. 1510–1517 (2011)

Electronic edition
Available online: <http://www.rcs.cic.ipn.mx>

