



## PROCESAMIENTO DE SEÑALES OPTOACÚSTICAS MEDIANTE FRACTALES PARA EL ESTUDIO *IN-SITU* DE LA CINÉTICA DE LA FOTO-POLIMERIZACIÓN EN RESINAS DENTALES

M. Navarrete<sup>a</sup>, R. Vera-Graziano<sup>b</sup>, J. Pineda<sup>c</sup>, C. Rosales<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ingeniería, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D. F.  
[mnm@pumas.iingen.unam.mx](mailto:mnm@pumas.iingen.unam.mx)

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria, México, D. F.  
[grazlano@servidor.unam.mx](mailto:grazlano@servidor.unam.mx)

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias, UNAM.  
[talalek@yahoo.com](mailto:talalek@yahoo.com)

<sup>d</sup> Facultad de Ingeniería, UNAM.  
[crosalesr@iingen.unam.mx](mailto:crosalesr@iingen.unam.mx)

### RESUMEN

Los métodos de Análisis de la de-tendencia a las fluctuaciones, DFA (Detrended Fluctuation Analysis), y el análisis de intervalos re-escalados R/S (Rescaled range analysis) se aplican para analizar series de tiempo que se adquieren consecutivamente durante el proceso de entrecruzamiento del co-polímero Bis-GMA/TEGDMA (resina dental) durante su reacción de foto-polimerización para evaluar sus propiedades fractales. Las series de tiempo son adquiridas en tiempo real mediante optoacústica usando un láser de  $\lambda = 532$  nm, 10Hz, ancho de pulso de 21 ns. La foto-polimerización de las muestras se realiza aplicando luz centrada en  $\lambda = 479$  nm, con ancho de pulso de un segundo. El método opto-acústico consiste en aplicar un pulso láser sobre la superficie de la muestra que genera inmediatamente debajo de ella una onda acústica que avanza a través de su espesor sondeándola. Dicha señal optoacústica, OA, es detectada con un sensor piezoeléctrico (5 Mhz). El comportamiento del exponente de Hurst, H, durante el proceso de la reacción de foto-polimerización es calculado a partir de la señales OA mediante dos métodos: R/S y DFA. El algoritmo DFA es programado en Matlab y el de R/S es programado en C. Los resultados obtenidos se comparan con el grado de conversión, obtenido por FTIR bajo condiciones similares.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las resinas compuestas dentales fueron introducidas en la década de los 1960 por Bowen, él utilizó un monómero denominado Bis-GMA y un relleno de cuarzo granulado, que sustituyó a las resinas acrílicas y a los cementos de silicato como material restaurativo, brindando así una mayor estética y una mejor manipulación. Actualmente, las resinas compuestas están constituidas por: un monómero principal, un monómero diluyente, partículas de relleno, agentes de acoplamiento, iniciadores e inhibidores de la polimerización y absorbedores de radiación. Entre los monómeros principales (de alto peso molecular) se encuentra el Bis-GMA, que es un di-metacrilato aromático que se forma con adición del Bisfenol A y el glicidilmetacrilato (GMA). El monómero diluyente di-funcional comúnmente usado es el di-metacrilato de

trietilenglicol (TEGDMA). Este diluyente se utiliza para disminuir la viscosidad de la resina no polimerizada y facilita la manipulación clínica.

Durante la polimerización, ya sea térmicamente o foto-químicamente activada se presentan grandes cambios reológicos en la matriz que influyen en las propiedades finales y calidad del compuesto. La polimerización del polímero termofijo implica la transformación de la resina a un elastómero (gelación), y después en un sólido (vitrificación), como resultado de las reacciones químicas entre los grupos activos multifuncionales presentes en el sistema, los cuales desarrollan una red polimérica densificada progresivamente. El crecimiento y ramificación de las cadenas poliméricas son dados por las reacciones intramoleculares que ocurren inicialmente desde el estado líquido viscoso hasta un grado crítico de ramificación en la red insoluble que se está formando. Durante la gelificación, que ocurre entre 10 y 15% de conversión, el incremento abrupto en la viscosidad no afecta la reacción cinética, sin embargo, la transición del estado elastomérico al sólido vitrificado es afectada fuertemente por la cinética de polimerización debido a que existe una reducción en la movilidad molecular. Todo lo anteriormente descrito, que no es otra cosa que la cinética de la reacción puede ser estudiado siguiendo la conversión de los dobles enlaces mediante FTIR, sin embargo, también puede ser seguido por el análisis de las señales fotoacústica adquiridas durante la reacción y de ellas siguiendo su comportamiento fractal calculando el coeficiente H, aquí este coeficiente es evaluado con dos métodos: el R/S y el DFA.

## 2. TÉCNICAS USADA PARA LA EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FRACTALES

Como se sugiere en la referencia [1] al menos dos técnicas diferentes son necesarias para valorar las dimensiones fractales de las series de tiempo. Aquí, el método de conteo de cajas (DFA), el análisis R/S análisis AD y son programados para encontrar dichas propiedades en las señales fotoacústicas.

### *Método R/S*

El análisis *R/S* referido como análisis de intervalos re-escalados, fue originalmente desarrollado por Hurst [2]. Se basa en un desarrollo estadístico y proporciona una aproximación para el análisis y caracterización de series de tiempo ruidosas las cuales no presentan periodicidad, pero retienen términos de correlación de largo alcance [3-5].

Dada una serie de tiempo  $\{x(1), x(2), \dots, x(t)\}$  de un fenómeno natural registrado en el tiempo en un intervalo de tiempo  $\tau$ , se calcula la entrada promedio sobre el periodo  $t$ ,

$$\langle x \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \sum_{t=1}^{\tau} x(t) \quad (1)$$

Se calcula  $X(t)$  como la salida acumulada salida de la entrada  $x(t)$  desde la media  $X$ ,

$$x(t, \tau) = \sum_{u=1}^t \{x(u) - \langle x \rangle_{\tau}\} \quad (2)$$

El valor de  $R$  se define como la diferencia entre la máxima y la mínima de la entrada acumulada  $X$ ,

$$R(\tau) = \max X(t, \tau) - \min X(t, \tau), \text{ donde } 1 \leq t \leq \tau \quad (3)$$

Usando la desviación estándar:

$$S = \left[ \frac{1}{\tau} \sum_{t=1}^{\tau} (x(t) - \langle x \rangle_{\tau})^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Hurst encontró que el intervalo re-escalado observado,  $R/S$  es muy bien descrito para un número grande de fenómenos naturales por la relación empírica siguiente:

$$\frac{R}{S} = (c\tau)^H, \quad (5)$$

donde H es el exponente de Hurst. La Eq. (5) se re-escribe como sigue:  $\log_{10}(R/S) = H \log_{10}(\tau) + \log_{10} c$  trazando  $\log_{10}(R/S)$  vs  $\log_{10}(\tau)$  uno puede obtener, en la región de escala, una línea recta cuya pendiente es el exponente de H. De la Eq. (6) nosotros podemos ver que para un movimiento Browniano fraccional

estadísticamente independiente  $H = 0.5$ . Un exponente de Hurst de entre  $0.5 < H < 1.0$  corresponde a un perfil cuya curva muestra un comportamiento persistente, mientras que para  $0 < H < 0.5$  presenta un comportamiento antipersistente.

#### **Método DFA**

Este tipo de análisis se describe muy bien en [6]. Brevemente, dada una serie de tiempo  $\{x(1), x(2), \dots, x(l)\}$ , permitamos integrar la serie de tiempo  $\{x(i)\}$ ;

$$y(j) = \sum_{i=1}^j [x(i) - \langle x \rangle] \quad (7)$$

Se divide la secuencia entera en intervalos iguales, y se define la tendencia local de cada intervalo para ser la ordenada de una regresión lineal para las  $y(j)$ , en el intervalo. Luego se define el valor de la detendencia, denotada por  $y_l(j)$ , como la diferencia entre la original  $y(n)$  y la tendencia local en un intervalo de longitud  $l$ . Se calcula la varianza alrededor de la detendencia para cada intervalo, así como el promedio de estas varianzas sobre todo el intervalo de talla  $l$ , denotado por  $F_d(l)$ . Trazando el  $\log_{10}(F_d(l))$  vs  $\log_{10}(l)$ , y se obtiene una línea recta cuya pendiente es el exponente  $\alpha$ . En muchos casos  $\alpha$  es muy cercano a  $H$  [6].

### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### ***Materiales y muestras***

Los monómeros empleados en este estudio son Bis-GMA y TEGDMA y fueron adquiridos en Polysciencis, Inc. A. Las muestras de la resina compuesta está constituida por una mezcla equimolar de Bis-GMA/TEGDMA con una relación en peso de 70/30 % respectivamente, a la cual se le adiciona 0.2% de camforquinona (CQ) y 0.3% de n, n-dimetil-p-toluidina (DMPT) como activadores. Para seguir la evolución de la foto-polimerización, se prepararon cinco muestras dentro de contenedores vidrio con base rectangular 2x22 mm y una altura de 15 mm, en donde se introduce la resina por gravedad, obteniéndose así un volumen controlado de la misma. La luz usada para la fotopolimerización es aplicada con una lámpara dental.

#### ***Sistema de medición***

En la figura 1 se muestra en diagrama el arreglo experimental que se emplea para la adquisición de las señales optoacústicas, OA, durante la foto-polimerización de la resina dental. Una muestra de la resina es iluminada por su parte superior con una lámpara dental UV (Delux, 75 W,  $\lambda=468-480\text{nm}$ ), la cual es manualmente controlada para aplicar pulsos de luz sobre la muestra de un segundo.

Las ondas ultrasónicas son generadas sobre la superficie anterior del contenedor protegida con papel aluminio aplicando pulsos láser (Nd:YAG de Continuum, 10Hz,  $\lambda=532\text{nm}$ ,  $\tau = 12\text{ns}$ ,  $E = 2 \text{ mJ/mm}^2$ ). Un sensor piezoeléctrico es adherido con grasa de silicona en la parte posterior de la muestra. La salida de voltaje del sensor es adquirida y registrada con un osciloscopio de 500 MHz (Tektronik TDS 540). Las variaciones de intensidad que presenta el láser pulsado se registran con un sensor piroeléctrico (RjP-735 de Laser Precision Corp). Se emplea la señal de un fotodiodo rápido para disparar el osciloscopio y acoplar el tiempo de arribo con la señal de disparo. El haz pulsado se expande y se colima con un par de lentes, se enfoca sobre la muestra con un diámetro de 8 mm. Se promedian alrededor de 500 pulsos por cada señal para reducir el ruido aleatorio en la medición.

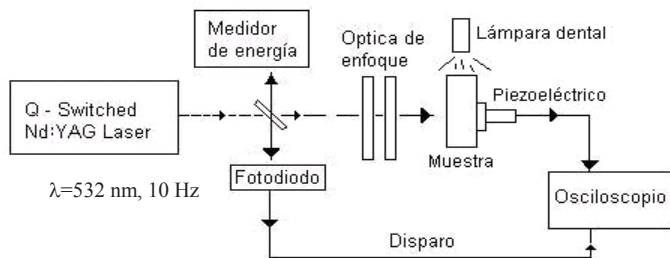


Fig. 1. Arreglo experimental para la obtención de series de tiempo por fotoacústica durante el proceso de fotopolimerización.

El procedimiento de medición es el siguiente: a) la mezcla previamente preparada del copolímero es vaciada por gravedad en el contenedor, el sensor se fija en la parte posterior y se coloca para que el pulso láser incida en la parte anterior en la misma dirección, b) se aplica la luz para la fotopolimerización durante *un segundo*, c) luego, inmediatamente se aplican los pulsos láser y se registran las señales. Lo anterior se repite hasta alcanzar la vitrificación del polímero. Todo el procedimiento es registrado en función del tiempo.

#### 4. RESULTADO Y DISCUSIÓN

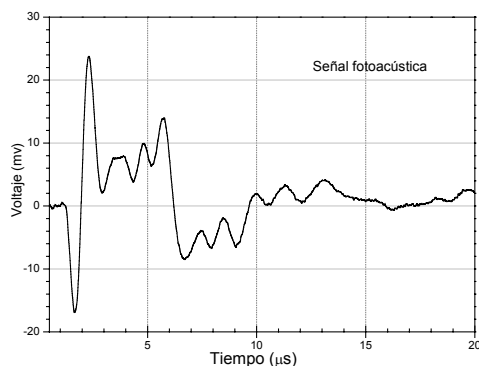


Fig. 1. Señal fotoacústica.

Fig. 1. se despliega la forma de onda de las señales fotoacústica en el dominio del tiempo durante la fotopolimerización, adquirida a una velocidad de muestreo de 2ns.

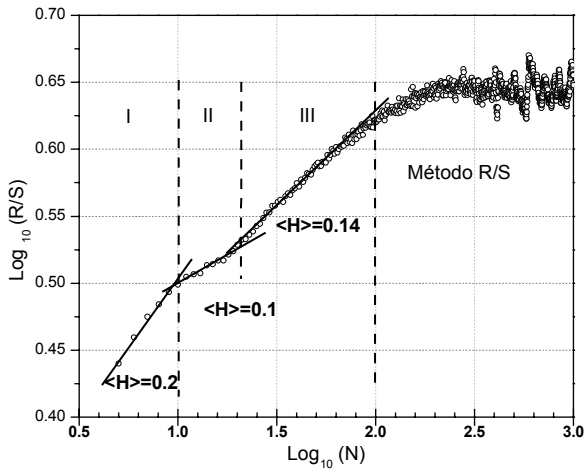
Se adquirieron 55 señales OA durante todo el proceso de polimerización, desde la resina líquida hasta el polímero sólido. Cada señal fué etiquetada en función del tiempo de reacción y tienen una longitud de 15000 puntos cada una.

Así se tiene un conjunto de series de tiempo  $\{x_i(t)\}$ ;  $i = 0=1$  hasta  $N=55$ , cada una con  $n= 15000$ .

A cada señal se le aplica el método **R/S** y **DFA**

#### **Método R/S**

En la Fig. 2 se despliega el coeficiente de H calculado con el método **R/S** de una serie de tiempo fotoacústica.



A cada serie de tiempo se le aplico el método R/S con el algoritmo programado en C. Los resultados obtenidos para una sola serie de tiempo se despliegan en la figura 2. Aquí, se grafica  $\text{Log}_{10}(N)$  vs  $\text{Log}_{10}(R/S)$ , donde  $N$  es el número de puntos por caja. Se distinguen tres intervalos (I, II y III) cada uno con una pendiente diferente, lo que significa que tenemos un comportamiento multifractal en la series de tiempo fotoacústicas. Tomando en conjunto las 55 señales que se obtuvieron durante todo el proceso de fotopolimerización, calculamos el valor de  $H$  de cada uno de los intervalos y obtuvimos respectivamente  $H_I=0.52$ ,  $H_{II}=0.41$  y  $H_{III}=0.18$ . Los valores de bajos de  $H$  significan que este proceso es típicamente antipersistente.

### Método DFA

En la Fig. 3 se despliega el coeficiente  $\langle \alpha \rangle$  calculado con el método DFA a una serie de tiempo fotoacústica programado en Matlab. En la gráfica se observan varios cambios de pendiente y oscilaciones. Sabemos que las oscilaciones son artefactos que se deben al algoritmo. Los cambios de pendiente nos dicen que la señal exhibe múltiples escalamientos; es decir es de naturaleza multifractal, como habíamos encontrado ya con el método R/S. Usando métodos de análisis fractal las reacciones de entrecruzamiento se dividen en dos tipos: homogénea y no homogénea [7]; la primera se caracteriza por un valor constante de coeficiente  $\langle \alpha \rangle$ , y el proceso de reacción no homogénea presenta un crecimiento rápido de  $\langle \alpha \rangle$ , como se muestra el análisis de las 55 señales con este método en la figura 4. El grado de conversión de los dobles enlaces,  $\eta$ , se monitorea por espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared), con este método se adquieren los espectros IR de la resina durante la foto-polimerización a iguales condiciones de experimentación que las empleadas por fotoacústica. Siguiendo el comportamiento de los valores de  $\eta$  se conoce la morfogénesis que ha sufrido la resina durante su foto-polimerización, ver Fig. 4.

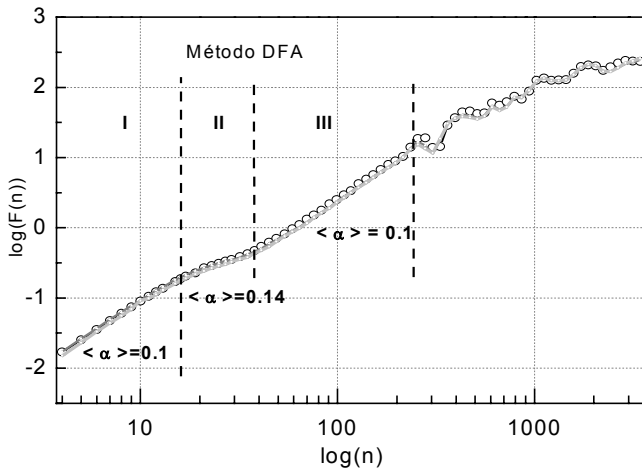


Fig. 3. Comportamiento de  $\log_{10}(n)$  vs  $\log_{10} F(n)$ . Donde  $n$  es el tamaño de la ventana.

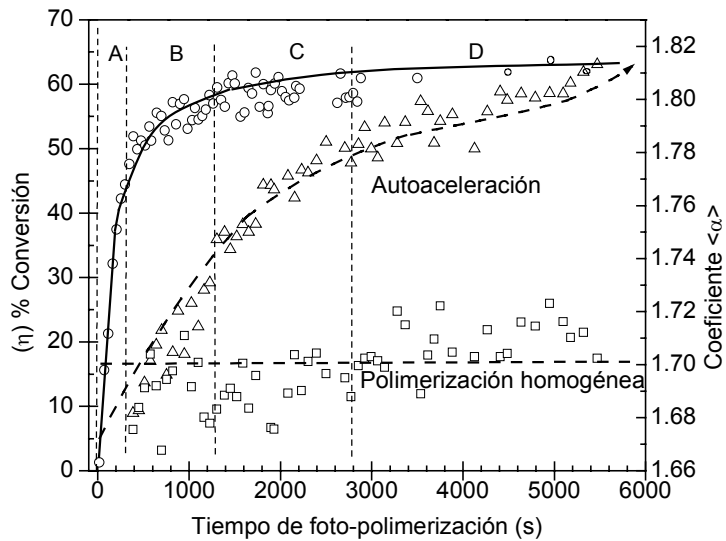


Fig. 4. Variación del porcentaje de conversión de dobles enlaces y el parámetro  $\langle \alpha \rangle$ , calculada por el método DFA.

## BIBLIOGRAFÍA

1. E. P. Papadakis, Physical Acoustics: Principles and Methods IV B. Academic Press, New York , 1968.
2. Hurst, H. E. Long-term storage capacity of reservoirs. Trans. Am. Soc. Civ. Eng. 1951, **116**, 770-808
3. Maldebro, B. Wallis, J. R., Computer experiments with fractional gaussian noises: part I. Averages and variances. Water Resources Research, 1969, **5**, 228-241.
4. Maldebro, B. Wallis, J. R., Computer experiments with fractional gaussian noises: part II. Rescaled range and spectra. Water Resources Research, 1969, **5**, 242-259.
5. Maldebro, B. Wallis, J. R., Robustness of the rescaled range R/S in the measurement of noncyclic on run statistical dependence. Water Resources Research, 1969, **5**, 967-988.
6. Kun Hu, Plamen CH. Ivanov, Zhi Chen, P. Carpena, E. Stanley, Effect of trends on Detrended Fluctuation Analysis, Physical review E, 2001, **64**, e011114-7
7. G. V. Kozlov, G. E. Zaokov, *Fractal and Local order in Polymeric Materials* (Nova Science Publishers, 2001), Chapter 45, pp 37-42.

\*Agradecimientos: PAPITT, UNAM.