

Las escamas de pescado como materia prima para el desarrollo de sensores de radiación The fish scale as raw material to synthesis ionising radiation sensor

Patricia Montes de Oca Valdés^a, Claudia E. Gutiérrez Wing^b, Pedro R. González Martínez^b, Federico García Sántibañez-Sánchez^a, Gerardo Villa-Sánchez^c, Demetrio Mendoza-Anaya^{b*}

^a Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 52180, Toluca, Estado de México, México.

^b Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, C.P. 52750, Ocoyoacac, Estado de México, México.

^c Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Carr. Toluca-Atacomulco Km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín Jocotitlán C.P. 50700 Jocotitlán, Méx.

Resumen

En este trabajo se presenta una metodología económica y relativamente rápida para obtener hidroxiapatita (Hap) a partir de escamas de pescado tratadas térmicamente a 500, 700 y 900 °C. Al ser caracterizada por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, indica que la Hap está constituida por partículas micrométricas, con alto grado de cristalinidad. Asimismo, al ser irradiada con radiación gamma, la Hap proveniente de escamas de pescado presenta una respuesta termoluminiscente cuya intensidad se incrementa de manera lineal con la dosis de radiación recibida. En un análisis complementario, se observa que la sensibilidad termoluminiscente de esta Hap puede ser incrementada si es tratada a 700 y 900 °C. Esta característica puede ser utilizada con fines dosimétricos para cuantificar campos de radiación ionizante en diferentes áreas donde se utilizan las radiaciones con fines pacíficos, tales como los aplicados en el área médica, en la conservación de alimentos, esterilización de productos farmacéuticos y modificación de materiales.

Palabras Clave:

Hidroxiapatita, escamas de pescado, termoluminiscencia, radiación gamma.

Abstract

In this work, a cheap and fast methodology to obtain hydroxyapatite (Hap) from scales of fish treated at 500 °C is presented. A morphological and crystallographic characterization was performed using scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. Hap with micrometric particles with a high purity and crystallinity grade was observed. Moreover, the experimental results of the thermoluminescent (TL) characteristics induced by the gamma radiation in this synthetic hydroxyapatite showed an important signal, which could be increased when this Hap is thermally treated at 700 or 900 °C. TL response of Hap as a function of gamma absorbed dose was linear over a wide dose range. This results show that the synthetic Hap obtained from the raw fish scales may have used in gamma radiation dosimetry applications.

Keywords:

Hydroxyapatite, Thermoluminescence, Scales of fish, Gamma radiation.

1. Introducción

Las escamas de pescado constituyen una fracción importante del volumen total de los desechos que se generan por el considerable consumo de este alimento; fuentes indican que son miles de toneladas anuales las que se generan (Manikkam, 2016). A fin de aprovechar estos desechos, dándole un valor agregado y minimizando sus efectos contaminantes al ambiente (emisor de metano, que es un potente gas de efecto invernadero, contaminación de acuíferos

por lixiviación y olores desagradables), diversos grupos de investigación alrededor del mundo se han dedicado a investigar las diversas aplicaciones que pudieran darle a las escamas de pescado.

Las escamas de pescado son estructuras laminares de cierta flexibilidad que sirven de protección al pez, al tiempo que ofrece elasticidad para hacer movimientos eficientes. Las escamas están constituidas por una parte orgánica, principalmente colágeno y una parte inorgánica rica en fosfato de calcio (Saenz, 2017; Sionkowska and Kozłowska, 2014). El

*Autor para la correspondencia: demetrio.mendoza@inin.gob.mx

Correo electrónico: pathii.fis13@gmail.com, claudia.gutierrez@inin.gob.mx, pedro.gonzalez@inin.gob.mx, fegasa@uamex.mx, gerardo_visa@yahoo.com.m

colágeno es una de las proteínas más abundantes en huesos, cartílagos, tendones, piel y ligamentos en nuestro cuerpo, aportándoles cohesión, resistencia y flexibilidad. El colágeno es extraído de diferentes fuentes de origen animal para ser utilizado como complemento alimenticio y en la industria cosmetológica. En particular, el colágeno derivado de escamas de pescado podría utilizarse para curar heridas producidas por quemaduras (Raman and Gopakumar, 2018).

Por otro lado, el fosfato de calcio presente en las escamas de pescado puede ser utilizado para la formación de hidroxiapatita (Hap). La Hap es un compuesto constituido por fosfato de calcio, cuya fórmula química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$. Ésta es principalmente utilizada como biomaterial en la restauración del tejido óseo: huesos y dientes (Kantharia, et.al., 2014). Sin embargo, la Hap tiene más aplicaciones; por ejemplo, para sensar gases, para atrapar iones pesados, como adsorbente para la purificación de proteínas (Ivankovic, et.al., 2010; Mene, et.al., 2010; Choi and Ben-Nissan, 2016) y más recientemente como sensor de radiación ionizante (Mendoza-Anaya, et.al., 2018; Alvarez, et.al., 2014; Shafaei, et.al., 2015; Zarate-Medina, et.al., 2015). En este último caso se ha observado que la Hap presenta un comportamiento termoluminiscente (TL) al ser expuesto a radiación ionizante: rayos gamma y beta.

La termoluminiscencia es un fenómeno físico que presentan ciertos materiales semiconductores, que consiste en la emisión de luz al ser calentados por debajo de su temperatura de incandescencia, habiendo sido previamente expuestos a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes. Reportes científicos indican que la Hap obtenida a través de diferentes métodos de síntesis presenta una respuesta TL proporcional a la energía depositada por la radiación ionizante; por lo que se ha sugerido a la Hap para cuantificar campos de radiación. En este trabajo se presenta una metodología simple para obtener Hap de alto grado de cristalinidad a partir de escamas de pescado, además se analiza su respuesta TL cuando es expuesta a radiación gamma emitida por una fuente de ^{60}Co .

2. Procedimiento

2.1 Síntesis de la Hap

Se recolectó un lote de escamas de pescado (tilapia del Nilo o tilapia común - *Oreochromis niloticus*) y se sometió a un proceso de lavado con agua simple hasta eliminar cualquier material visible adherido a la superficie de éstas. Posteriormente las escamas fueron tratadas químicamente con NaOH (1N) durante 30 min, en agitación constante, para eliminar la mayor cantidad de la componente orgánica (colágeno). A continuación, se lavaron con agua destilada, en agitación durante 5 minutos, repitiendo tal proceso 5 veces. Finalmente, para la formación de la Hap, se tomaron tres fracciones de escamas de pescado y se trataron térmicamente a 500, 700 y 900 °C durante 3h, en ambiente oxigenado.

2.2 Caracterización

Se realizó la caracterización morfológica y química elemental con un microscopio electrónico de barrido (MEB) de presión controlada Jeol JSM5900LV, que tiene acoplada una sonda de

espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS). El microscopio fue operado en modo de alto y bajo vacío a 20 kV, obteniéndose imágenes con la señal de electrones secundarios y retrodispersos. Para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras tratadas térmicamente se realizó la difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Discover, en el intervalo de 10° a 80° (en 2θ), con tamaño de paso de 0.03° (en 2θ), a 40 kV y 40 mA.

2.3 Irradiación

Para conocer la respuesta termoluminiscente de la Hap, se prepararon pastillas de aproximadamente 5±0.5 mm de diámetro y 1±0.2 mm de espesor, empleando una matriz de acero inoxidable y un prensa hidráulica marca DIC. Posteriormente fueron irradiadas con rayos gamma de ^{60}Co en un Gamacell 220, con una razón de dosis de 26.902 Gy/h. La irradiación se realizó variando el tiempo de exposición cubriendo un intervalo de 10 a 200 Gy. Finalmente se obtuvo la respuesta TL de las muestras irradiadas utilizando un lector Harshaw 4000. La integración de la señal se consideró entre 30 y 330 °C con una razón de calentamiento 5 °C/s.

3. Resultados

En la figura 1 se puede apreciar la morfología de las escamas de pescado después del tratamiento químico con NaOH (1N). Se observa una superficie acanalada, cuya forma y orientación de los canales cambia de una zona a otra. El análisis químico elemental por EDS indica la presencia de Carbono (28.03±3.25 %wt), oxígeno (35.33±4.45 %wt), magnesio (0.58±0.15 %wt), fósforo (12.06±1.17 %wt), azufre (0.28±0.03 %wt) y calcio (23.49±3.26 %wt).

En la figura 2 se presentan las micrografías correspondientes a las muestras tratadas a 500, 700 y 900 °C. Se puede observar que a 500 °C (Fig.2a) la muestra está conformada por partículas con tendencia esférica con tamaño de diámetro promedio de 0.19±0.02 μm. Para un tratamiento a 700 °C (Fig.2b) se observa un crecimiento del diámetro promedio de partículas, el cual es de 0.37±0.02 μm, es decir, hubo un aumento de tamaño del ≈100 %, debido a la nucleación promovida por el incremento de energía térmica en el sistema. Con un tratamiento a 900 °C se observan partículas con un diámetro promedio de 0.58±0.05 μm.

El análisis químico elemental por EDS indica que los elementos principales son carbono, oxígeno, calcio y fósforo, como se observa en la Tabla 1. Sin embargo, se aprecia que la concentración de carbono disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento de 11.43 %wt (500 °C) a 4 %wt (900 °C), en tanto que la concentración de oxígeno aumenta, mientras que el calcio disminuye. Se debe mencionar que la proporción de por ciento en peso Ca/P obtenida para estas muestras es de 2.66, 1.91 y 2.01, para los tratamientos a 500, 700 y 900 °C, respectivamente.

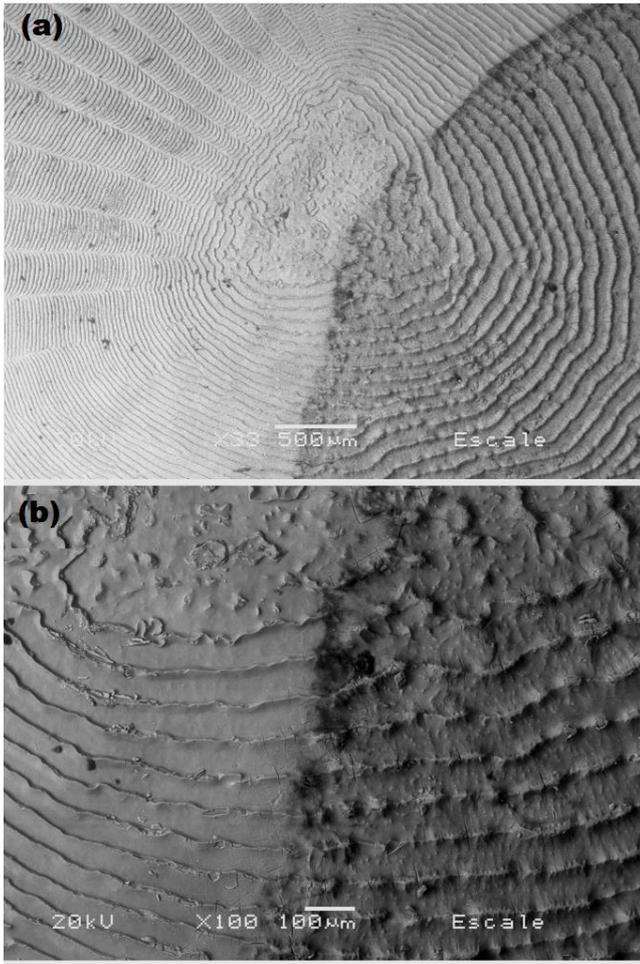


Figura 1. Imágenes de MEB de (a) escama de pescado después del tratamiento con NaOH. (b) Detalles de una zona específica de la escama, en la que se aprecia una superficie acanalada.

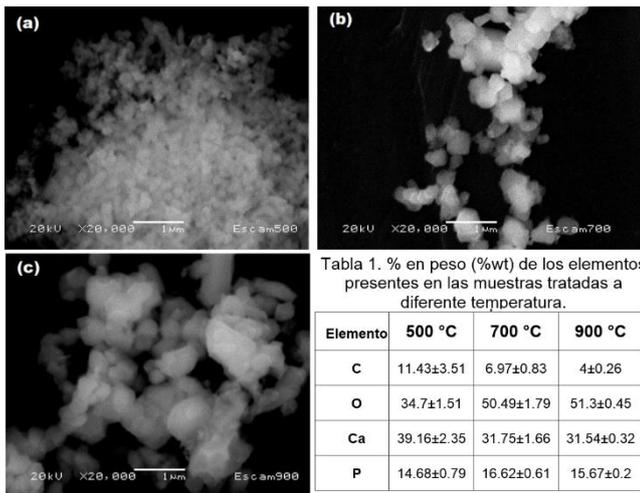


Figura 2. Imágenes de MEB en las que se aprecia la morfología después de los tratamientos térmicos de las escamas de pescado, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C. La Tabla 1 indica el % en peso para cada muestra.

En la figura 3 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas a 500, 700 y 900 °C. En los tres casos se puede observar que las muestras presentan un patrón de

difracción similar, sin embargo a mayor temperatura de tratamiento, la intensidad de los picos es más evidente, debido a la coalescencia o crecimiento de las partículas. Haciendo una búsqueda en la base datos de cristalografía, se encuentran dos fases cristalinas que coinciden con los patrones experimentales; uno corresponde a la tarjeta PDF 01-089-4405 [Ca₅(PO₄)₃(OH)] asociado con la fase monoclinica de la Hap, y la otra asociada con la tarjeta PDF 00-064-0738 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] que corresponde a la fase hexagonal de la Hap; en la figura 3 se han insertado la patrones de difracción asociados con estas dos fases, en las que se puede apreciar la coincidencia en la posición de los picos. Es decir, a partir de escamas de pescado se han obtenido las fases monoclinica y hexagonal de la Hap. Es de notarse, que a diferencia de las rutas químicas donde se pueden generar fases cristalinas adicionales a la Hap, además de residuos asociados con los precursores químicos, en este caso sólo se identifica la presencia de Hap. Dado que no se identificó alguna fase asociada con el carbono, se asume que este elemento esta en forma de carbón en las muestras, como producto de la calcinación de residuos orgánicos.

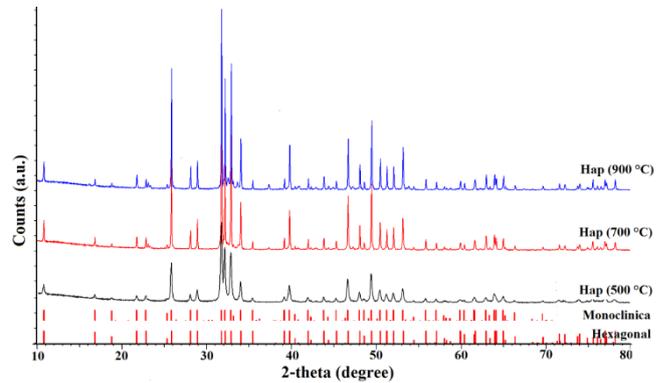


Figura 3. Difractograma de rayos X de la Hap tratada a 500, 700 y 900 °C. Se observa también los patrones de difracción de las fases monoclinica y hexagonal de la Hap.

Como se mencionó líneas arriba, las muestras de Hap fueron irradiadas, tomándose la señal termoluminiscente inducida por la radiación gamma. En la figura 4a se muestra la señal termoluminiscente inducida por la irradiación en la hidroxiapatita sintetizada a 500 °C, observándose que la intensidad se incrementa con la dosis recibida, por lo menos en el intervalo de estudio que va de 10 a 200 Gy. Las curvas TL generadas presentan un comportamiento creciente a partir de 100 °C y un máximo localizado en alrededor de 170 °C y un decremento alcanzando un mínimo en 220 °C, para continuar con un incremento continuo hasta el final de la lectura.

De acuerdo con los datos obtenidos de la respuesta TL de las muestras de Hap tratada a 500 °C ante el campo de radiación gamma es posible determinar que la sensibilidad del material es mayor en comparación con resultados publicados en artículos cuya síntesis del material se realiza por diferentes métodos distintos al presentado en el presente trabajo.

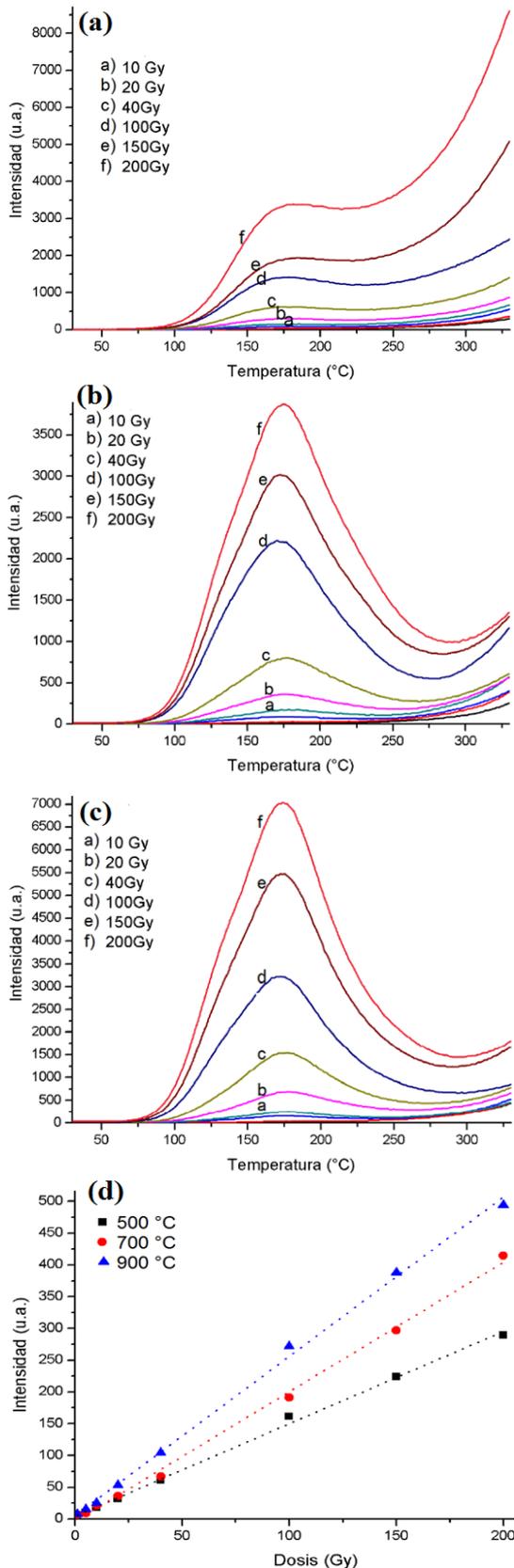


Figura 4. Respuesta TL inducida por la radiación gamma en la Hap tratada a, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C. (d) Respuesta TL en función de la dosis.

Por ejemplo, la Hap sintetizada a partir del método hidrotermal e irradiada con radiación gamma con dosis de 1 Gy a 100 Gy presenta dos máximos localizados en 130 y 193 °C

(Mendoza-Anaya, et.al., 2018), sin embargo con menos intensidad, respecto de lo aquí reportado. Por otro lado, Shafaei y colaboradores (2015) reportaron que la Hap sintetizada vía hidrólisis y tratada térmicamente a 500 °C muestra curvas TL con dos máximos localizados en 165 y 310 °C, siendo el primero el de mayor intensidad; cabe recordar que en este trabajo, el pico máximo estuvo localizado en 170 °C. En tanto que Zarinfar y colaboradores (2015) reportaron que la Hap tratada a 500 °C, después de ser obtenida por el método de hidrólisis, utilizando precursores químicos, presenta una curva TL inducida por la radiación, con un máximo localizado en 200 °C y cuando le agrega Gd como impureza, este máximo se desplaza a 190 °C.

En la Fig.4b se presenta la curva TL de la Hap tratada a 700 °C, después de irradiarse a diferentes dosis. En esta se puede observar que el máximo localizado en 170 °C se incrementa en un 10% en intensidad, respecto de la Hap tratada a 500 °C. Asimismo, el incremento observado a partir de 220 °C, ahora prácticamente ha desaparecido. En tanto que en la Fig.4c se presentan las curvas TL inducidas por la radiación gamma en la Hap tratada a 900 °C; se puede observar que aunque la forma de las curvas es similar a las correspondientes de la muestra tratada a 700 °C, la intensidad de la señal se ha incrementado casi al doble (más del 90%). Finalmente en la Fig.4d se presenta de manera gráfica la Intensidad TL en función de la dosis (Gy), en la que se observa que independientemente de la temperatura de tratamiento, todas presentan una relación lineal. Sin embargo, la razón de crecimiento es mayor para la muestra tratada a 900 °C, indicando una mayor sensibilidad termoluminiscente para este material.

A partir de la comparación de resultados reportados por otros autores, se puede afirmar que la ruta de síntesis de la Hap a partir de escamas de pescado permite obtener un material de pureza química y propiedades termoluminiscentes interesantes que pueden ser aprovechadas para cuantificar campos de radiación ionizante.

4. Conclusiones

El método de síntesis de Hap a partir de escamas de pescado presentado en este trabajo, evidencia un proceso económico y simple, en el que se utiliza un material considerado de desecho, dándole un valor agregado. Dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico, el tamaño de partícula y el grado cristalinidad de la Hap se va modificando, de tal manera que conforme aumenta la temperatura de tratamiento (de 500 a 900 °C), la sensibilidad termoluminiscente del material también se incrementa, haciéndose más sensible a la radiación gamma. Esta característica puede ser utilizada con fines dosimétricos para cuantificar campos de radiación ionizante en diferentes áreas donde se utilizan las radiaciones con fines pacíficos, tales como los aplicados en el área médica, en la conservación de alimentos, esterilización de productos farmacéuticos, modificación de materiales, etc.

La Hap obtenida en este trabajo también puede tener aplicaciones en cromatografía para la separación de algunos tipos de proteínas y ácidos nucleicos, en catálisis y como sensor de gases.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de Microscopia electrónica y difracción de rayos X del ININ y al proyecto de Infraestructura 251767 de Conacyt.

Referencias

- Alvarez R., T. Rivera, J. Guzman, M.C. Piña-Barba, J. Azorin, 2014, Thermoluminescent characteristics of synthetic hydroxyapatite (SHAp). *Appl. Radiat. Isot.* 83, 192–195.
- Choi, A H. and Besim Ben-Nissan, 2016, Applications of Hydroxyapatite Nanocoatings and Nanocomposite Coatings in Dentistry. *JSM Dent Surg* 1(1): 1002.
- Ivankovic, H., Sebastijan Orlic, Dajana Kranzelic and Emilija Tkalec, 2010, Highly porous hydroxyapatite ceramics for engineering applications. *Advances in Science and Technology Vol. 63, 408-413.*
- Kantharia N., S. Naik, S. Apte, M. Kheur, S. Kheur, B. Kale, 2014, *J. Dent. Res. Sci. Dev.* 1(1), 15–19.
- Manikkam, V., Mathai, M.L., Street, W.A., Donkor, O.N. and Vasiljevic, T., 2016, Biofunctional and physicochemical properties of fish scales collagen-derived protein powders. *International Food Research Journal* 23(4), 1614-1622.
- Mendoza-Anaya, D., E. Flores-Díaz, G. Mondragón-Galicia, M.E. Fernández-García, E. Salinas-Rodríguez, T.V.K. Karthik, V. Rodríguez-Lugo, 2018, The role of Eu on the thermoluminescence induced by gamma radiation in nano hydroxyapatite. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9147-4>.
- Mene, R.U., M.P. Mahabole, R.C. Aiyer and R.S. Khairnar, 2010, Hydroxyapatite Nanoceramic Thick Film: An Efficient CO₂ Gas Sensor. *The Open Applied Physics Journal* 3, 10-16.
- Raman, Maya and K Gopakumar, 2018, Fish Collagen and its Applications in Food and Pharmaceutical Industry: A Review, *EC Nutrition* 13.12, 752-767.
- Saenz Serrano, Nancy, 2017, Obtención de material colagenoso de escamas de pescado y su esterilización con radiación gamma. Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias, UAEM.
- Sionkowska, Alina and Justyna Kozłowska, 2014, Fish scales as a biocomposite of collagen and calcium salts. *Key Engineering Materials* Vol. 587, 185-190.
- Shafaei M., Ziaie F., Sardari D., Larijani M.M., 2015, Study on carbonated hydroxyapatite as a thermoluminescence dosimeter, *Kerntechnik*, 10.3139/124.110484.
- Zarate-Medina, J., K.J. Sandoval-Cedeño, A. Barrera-Villatoro, L.-R.A. J., T. Rivera_Montalvo, 2015, Thermal effect on thermoluminescence response of hydroxyapatite, *Appl. Radiat. Isot.* 100, 50–54. doi:10.1016/J.APRADISO.2014.12.004.
- Zarinfar, A., M. Shafaei, F. Ziaie, 2015, Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP:Gd), *Procedia Materials Science* 11, 293 – 298.