



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE  
CONCENTRACIONES DE GASES POR MEDIO DE  
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ÓPTICA**

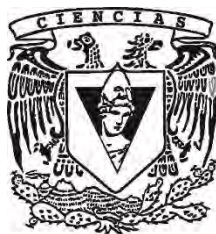
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**MANUEL CALDERÓN PADILLA**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ARGELIA PÉREZ PACHECO**

**Ciudad Universitaria, CD. MX. 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Hoja de Datos del Jurado

### 1. Datos del alumno

Calderón  
Padilla  
Manuel  
53 80 04 41  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
306341306

### 2. Datos del tutor

Dra.  
Argelia  
Pérez  
Pacheco

### 3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Enrique  
López  
Moreno

### 4. Datos del sinodal 2

Dr.  
Mayo  
Villagrán  
Muniz

### 5. Datos del sinodal 3

Dr.  
Jesús  
Flores  
Mijangos

### 6. Datos del sinodal 4

Dra.  
Rosalba  
Castañeda  
Guzmán

### 7. Datos del trabajo escrito.

Detección y Cuantificación de Concentraciones de Gases por Medio de Espectroscopía de Absorción Óptica  
95 p  
2017

## Agradecimientos

Agradezco a mis padres por el apoyo incondicional y el cariño que me han brindado. A mis abuelos, que me enseñaron que se puede ser firme y fuerte hasta el final.

De igual manera, agradezco a todas las personas que me asesoraron en la investigación y redacción de este escrito. Hago un agradecimiento especial a la Dra. Argelia Pérez, por poner a mi disposición su experiencia, sus conocimientos, y sobre todo, su paciencia. Al Dr. Jesús Flores, por sus explicaciones y sus comentarios, mismos que me ayudaron a comprender el funcionamiento del equipo y la física relacionada. También a la Dra. Marcela Grether y al Dr. Enrique López, quienes me brindaron su apoyo durante la realización de este trabajo.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM. **IN116914 Estudio y Fabricación de Chips Ópticos Para Transferencia de Información Cuántica**. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM. **IN114816 Espectroscopía Láser-Fotoacústica Para Detección de Trazas Moleculares Orgánicas en Fase Gaseosa**. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

# ÍNDICE

Hoja de Datos del Jurado .....	2
Agradecimientos .....	3
Resumen.....	5
Introducción .....	6
Capítulo I. Espectroscopia Óptica.....	7
1.1 Radiación Electromagnética .....	7
1.2. Absorción, emisión y dispersión.....	8
1.3. Tipos de espectroscopias.....	11
1.4. Ley de Lambert- Beer .....	16
1.5. Coeficientes de absorción en gases.....	17
1.6. Aplicaciones.....	19
Capítulo II. Efecto Fotoacústico .....	21
2.1 Modelo Matemático.....	22
2.2 Antecedentes.....	26
2.3. Modelo Aplicado a Gases.....	30
2.4 Instrumentación Asociada.....	31
2.5. Material Utilizado.....	33
Capítulo III. Desarrollo Experimental y Calibración del Sistema .....	41
3.1 Dispositivo Experimental.....	41
3.2 Caracterización de Medidores de Radiación (Bolómetros) .....	46
3.3. Fracción de Energía que Llega a los Bolómetros.....	51
3.4. Relación V/W.....	52
3.5. Estabilidad del Láser.....	60
Capítulo IV. Resultados y Discusión .....	66
4.1. Maximización de la Potencia del Láser .....	66
4.2. Potencia del haz a la entrada y salida de la cavidad fotoacústica.....	66
4.3 Coeficiente de Absorción del Gas.....	72
4.4 Detección PA del Gas de Alcohol Metílico y su Correlación con la Concentración de Moléculas.....	82
4.5 Conclusiones .....	86
Bibliografía .....	88

## Resumen

La detección y cuantificación de concentraciones de gases usando los procesos de absorción óptica (AO) forman parte de los esquemas de detección espectroscópicos más utilizados actualmente. Uno de los ámbitos de estudio más extendidos es el de la medida de concentraciones de sal, glucosa o hidrocarburos que contienen ciertas disoluciones acuosas, así como en el análisis de compuestos volátiles orgánicos en aliento humano, entre otros.

Conocer el funcionamiento y las características de la instrumentación a utilizar es fundamental para desarrollar una metodología adecuada que permita llevar a cabo la espectroscopía óptica.

En esta tesis, se llevó a cabo el diseño de arreglos experimentales adecuados para conocer: el funcionamiento de detectores de radiación infrarroja IR (Bolómetros y Radiómetro), funcionamiento y estabilidad del láser de CO<sub>2</sub> sintonizado en la línea 10R38 junto con la instrumentación asociada, medir radiación de entrada y salida de una cavidad fotoacústica (diseñada en el laboratorio) utilizando los bolómetros conocer cualitativamente la relación entre presión y cantidad de partículas de gas por medio de fotoacústica.

Los resultados al caracterizar la instrumentación muestran que: es posible mantener la potencia del láser de CO<sub>2</sub> relativamente estable mediante el movimiento del PZT al máximo de potencia, los bolómetros son suficientemente sensibles como para percibir la radiación que emite una persona y por lo tanto es fácil lograr su saturación; la celda fotoacústica tiene una frecuencia de resonancia entre los 600 y 700 Hz.

## Introducción

La espectroscopia óptica en el infrarrojo es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Muchas moléculas absorben eficientemente radiación infrarroja (IR), cada una tiene un espectro de absorción IR específico que puede servir para la identificación y cuantificación de su presencia en una muestra <sup>[54]</sup>

La espectroscopia óptica IR se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Si una molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida. Para las frecuencias en la región infrarroja, los movimientos relevantes son las vibraciones de los átomos en la molécula. <sup>[55]</sup>

Al entrar en interacción con la radiación infrarroja, las moléculas absorben porciones de la misma a longitudes de onda específicas. Parte de la energía de la radiación infrarroja es absorbida por el compuesto a analizar en forma proporcional a su concentración. <sup>[56]</sup>

Las aplicaciones se multiplican rápidamente para el análisis de mezclas mediante sus espectros de absorción en el infrarrojo, esto ha presentado una necesidad urgente de un estudio renovado de las leyes de absorción que se llevan a cabo para diferentes tipos de bandas de absorción de infrarrojo. <sup>[57]</sup>

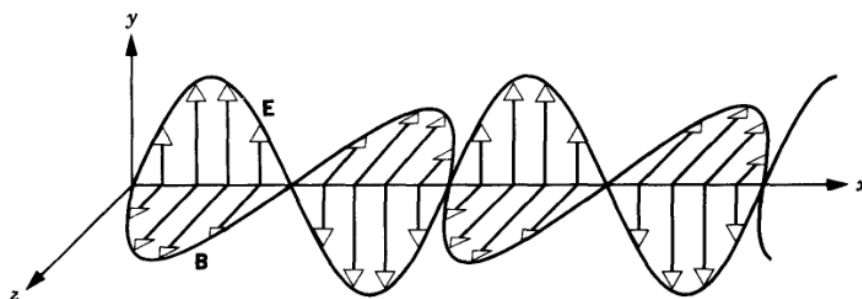
## Capítulo I. Espectroscopia Óptica

La espectroscopia óptica es una técnica que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La detección y cuantificación de concentraciones de sustancias, forman parte de los esquemas de detección espectroscópicos más utilizados actualmente.

La espectroscopia óptica es de gran utilidad ya que nos da información sobre los niveles de energía de los átomos y moléculas. Además, nos permite conocer las estructuras moleculares, frecuencias moleculares de vibración, conocer la composición de una muestra, etc. En particular la infrarroja, es útil para la detección y caracterización de una gran variedad de moléculas que resuenan en ese intervalo, permitiendo conocer su espectro para analizar cuantitativamente la presencia de éstas en un determinado medio.

### 1.1 Radiación Electromagnética

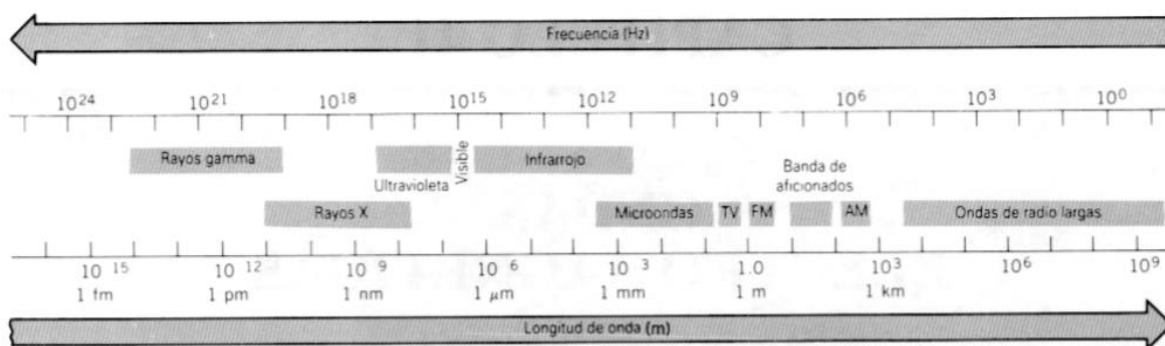
La radiación electromagnética está formada por la combinación de campos eléctricos y magnéticos, que vibran en fase y se propagan a través del espacio en forma de ondas portadoras de energía. Los campos magnético y eléctrico vibran perpendicularmente entre sí (figura 1.1) y lo hacen transversalmente a la dirección de la onda.



**Figura 1.1.** Propagación de los campos eléctrico y magnético, se observa la perpendicular entre éstos campos y su dirección de propagación. <sup>[17]</sup>



Existen diferentes tipos de radiaciones electromagnéticas pero todas tienen ciertas características en común tales como: viajar a la velocidad de la luz  $c$  ( $c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ) en el vacío, o bien, todas pueden describirse en términos de campos eléctricos y magnéticos. En lo único que difieren, es en la longitud de onda  $\lambda$  o en la frecuencia  $\nu$ .<sup>[17]</sup> A partir de la longitud de onda, podemos ilustrar su frecuencia, como se muestra en la figura 1.2.



**Figura 1.2.** Espectro electromagnético que abarca los tipos de radiación electromagnética de acuerdo a la longitud de onda y la frecuencia.

Como podemos ver de la figura 1.2, la luz visible representa una pequeña parte de todo el espectro visible, va desde los 400nm hasta unos 700nm. También, el infrarrojo, microondas, ultravioleta, son partes del espectro.

## 1.2. Absorción, emisión y dispersión.

Cuando la materia interactúa con la radiación electromagnética, se presentan los fenómenos de absorción, emisión y dispersión de radiación. Estos fenómenos, son de gran importancia puesto que las diversas técnicas de espectroscopia se basan en éstos fenómenos. A continuación, se explica a grandes rasgos cada una de ellas.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una muestra, ésta absorbe radiación, pero no toda, sólo absorbe ciertas longitudes de onda, las cuales son específicas de cada sustancia.

Para que se lleve a cabo la absorción, es necesario excitar al sistema del estado base al estado excitado. Para esto, la energía incidente  $E=h\nu$  debe ser igual a la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado del sistema, es decir:

$$E = E_{\text{excitado}} - E_{\text{base}} = h\nu \quad (1.0)$$

Por otro lado, cuando el electrón pasa del estado excitado al estado fundamental, hay emisión de radiación. Se pueden dar dos tipos de emisión de radiación: emisión estimulada o inducida y emisión espontánea.

Para que ocurra la emisión inducida, es necesario que la energía  $E=h\nu$ , tenga la misma energía que la separación entre los niveles de energía, al estimular al sistema con la energía  $E=h\nu$ , se produce una transición al nivel fundamental, produciendo un segundo fotón con la misma energía y polarización que la incidente. Por otro lado, para que ocurra la emisión espontánea, no es necesario un “estímulo”, y el fotón resultante tiene una energía igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados en el decaimiento.

En otras palabras, en un sistema de dos estados estacionarios  $m$  y  $n$  de una molécula, dicho sistema es perturbado por radiación de frecuencia  $\nu$  y correspondiente a la energía:

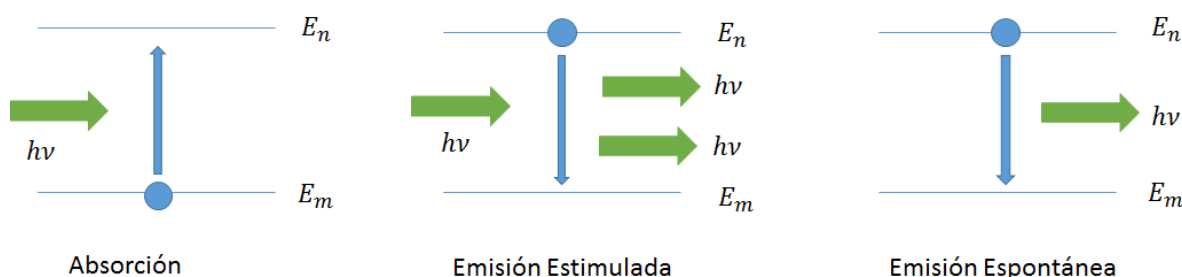
$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu, \text{ entonces, decimos que las emisiones son:}$$

Emisión espontánea: La molécula en el estado excitado emite espontáneamente un cuanto de radiación. <sup>[3]</sup>

$$E_m \rightarrow h\nu + E_m \quad (1.1)$$

Emisión inducida: se requiere de un cuanto de frecuencia  $\nu$  para inducir un cambio en el estado  $n$  al  $m$ . <sup>[3]</sup>

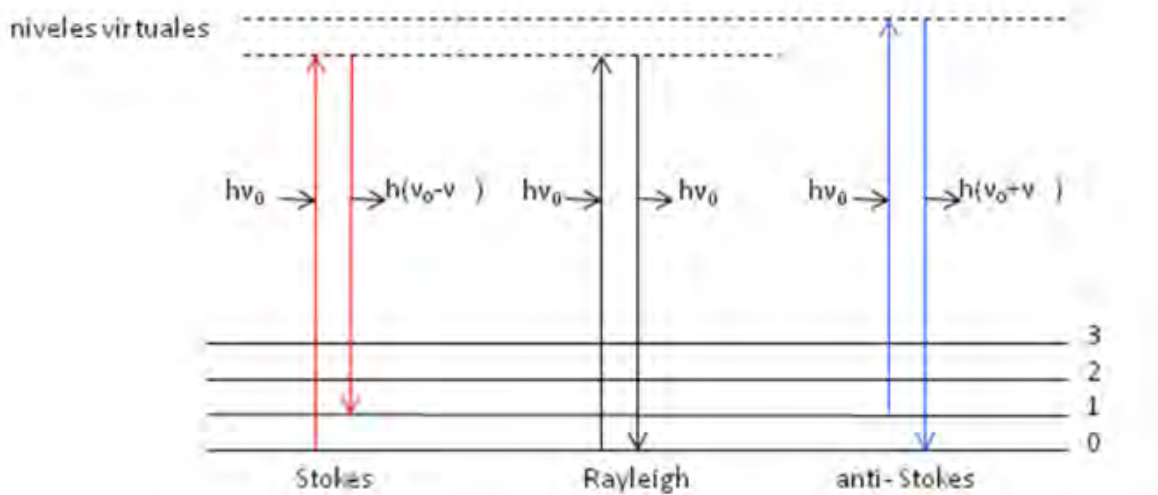
$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu \quad (1.2)$$



**Figura 1.3.** Diagrama de la transición de niveles  $m$  y  $n$ , mostrando la absorción, emisión estimulada y espontánea.

Por otro lado, el fenómeno de dispersión, ocurre cuando un fotón incidente de energía  $E=h\nu$  lleva a un electrón a un nivel superior no permitido, el cual abandona rápidamente éste nivel emitiendo un fotón, la frecuencia del fotón emitido, depende del salto energético realizado por el electrón. Pueden darse dos tipos de dispersión: elástica e inelástica. La dispersión es elástica cuando el fotón dispersado es de la misma frecuencia que el fotón incidente, puesto que en el choque, no hubo variación en el estado energético, éste tipo de dispersión, también es conocido como dispersión Rayleigh. Si la frecuencia del fotón dispersado es diferente a la frecuencia del fotón incidente, se dice que es dispersión inelástica ya que hubo transferencia de energía entre el fotón incidente y el electrón, este tipo de dispersión, es del tipo Raman, el cual se divide en Raman

Stokes (la frecuencia del fotón dispersado es menor al del incidente) y Raman anti-Stokes (el fotón dispersado tiene frecuencia mayor al fotón incidente) [9]



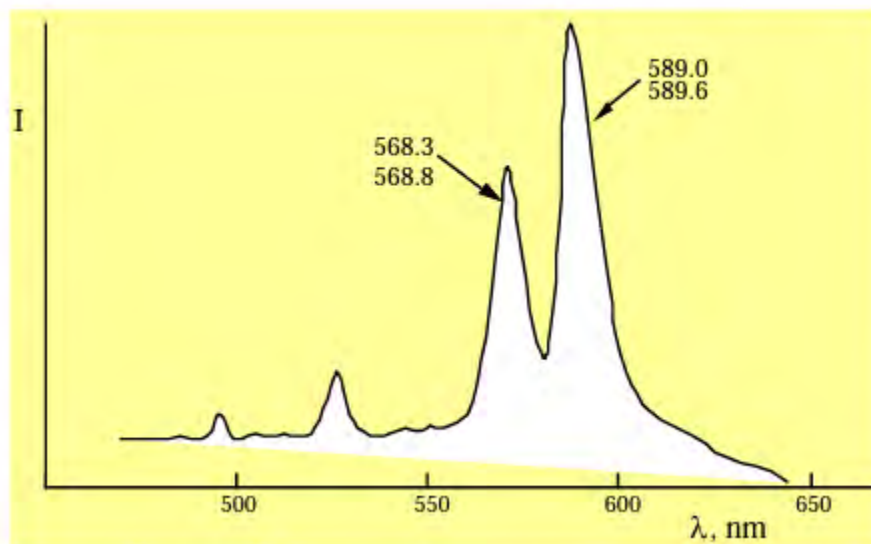
**Figura 1.4.** Diagrama de niveles de energía mostrando los tres tipos de dispersión de la radiación electromagnética.

### 1.3. Tipos de espectroscopias

Existen varios tipos de espectroscopias, las cuales, dependen de los fenómenos que se producen así como del tipo de estudio que se desea realizar. A continuación se explica brevemente cada una de ellas.

#### Espectroscopia de emisión

Esta técnica de espectroscopia se basa en el estudio de la radiación emitida por los átomos en toda la región del espectro electromagnético, para llevar a cabo esto, la muestra es excitada de manera térmica o eléctrica. La radiación emitida, es característica de la zona del ultravioleta visible. La intensidad de las líneas es proporcional a la cantidad de átomos excitados ya que depende de la concentración de la muestra. Éste tipo de técnica sirve para el estudio de los átomos.

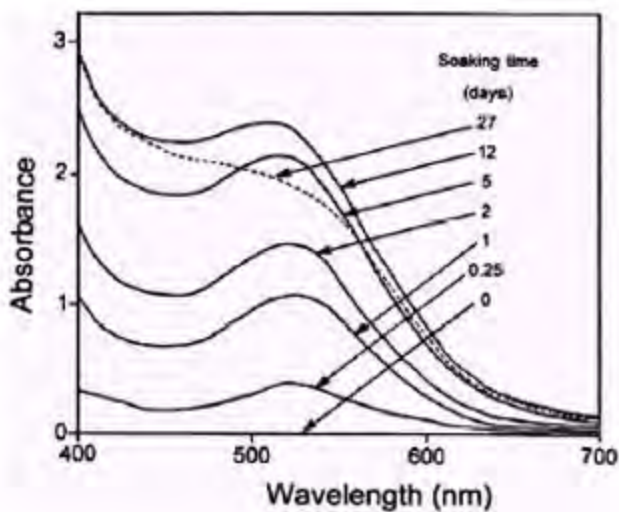


**Figura 1.5.** Espectro de emisión de llama de sodio <sup>[23]</sup>

En éste tipo de técnica, se encuentran por llama, radiación electromagnética, eléctrica, plasma y rayos x. Es una técnica versátil, pues sirve para sólidos, líquidos y gases

### **Espectroscopia de absorción**

Este tipo de espectroscopia se basa en la absorción de fotones por la materia. Un ejemplo de un espectro de absorción es la siguiente: absorbancia en función de la longitud de onda de una muestra de licor de cerveza a 23°C.



**Figura 1.6.** Espectro de absorción de luz visible del licor de cerveza a 23°C para diferentes tiempos de maceración de cerezas. <sup>[22]</sup>

Éste tipo de espectroscopia es muy útil y versátil puesto que se aplica para sólidos, líquidos y gases, además, se puede conocer la concentración de una sustancia en la muestra mezclada, así, el espectro de absorción nos dice cuál es el coeficiente de absorción de dicha sustancia, esto sirve para caracterizarla y poder determinar trazas (cantidades minúsculas de una sustancia en una mezcla que suele medirse en ppmv).

En la espectroscopia de absorción, se incluye la espectroscopia atómica, molecular, uv-visible, infrarroja, etc.

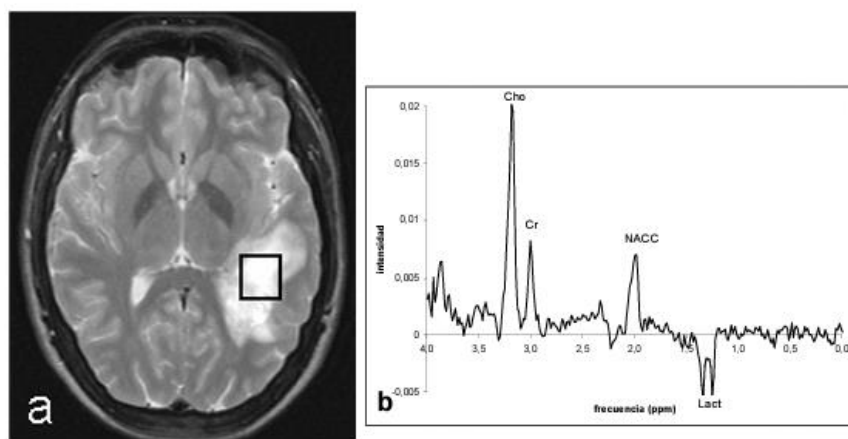
### **Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman, se basa en la dispersión inelástica de la luz. Cuando se hace incidir luz monocromática, la mayor parte de la radiación dispersada es de la misma frecuencia que la radiación incidente, pero sólo una pequeña parte presenta un cambio en la frecuencia, esta pequeña fracción es la que ofrece información molecular de la muestra. Está técnica no es invasiva, es versátil puesto que la muestra puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso. <sup>[9]</sup>

## Espectroscopia por resonancia magnética

La espectroscopia por resonancia magnética, se basa en la orientación de los espines de una muestra por medio de un campo magnético. La orientación de los espines, es de tal manera que los espines positivo (estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ ) se orientan en dirección del campo aplicado y los negativos (estado de mayor energía denominado estado de spin  $\beta$ ) en dirección contraria. La diferencia de energía entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$ , dependen de la intensidad del campo magnético aplicado. Cuando la muestra es irradiada por un impulso intenso de radiación (radio frecuencia), los espines de estado  $\alpha$  son promovidos al estado  $\beta$ . Cuando los spines de estado  $\alpha$  regresan a su estado inicial, emiten señales cuyas frecuencias dependen de la diferencia de energía entre los niveles  $\alpha$  y  $\beta$ . Éstas señales, son detectadas y se realiza una gráfica de frecuencias vs intensidad, el cual es llamado espectro de resonancia magnética. [10]

Ésta técnica, es utilizada principalmente en el área médica, permite determinar la concentración de metabolitos en regiones determinadas de los tejidos, pero es una técnica de baja sensibilidad.



**Figura 1.7.** La figura (a) muestra una lesión focal temporal izquierda de aspecto tumoral. La figura (b) es el espectro de resonancia magnética nuclear el cual, muestra un significativo aumento de la ratio Cho/Nacc que sugiere una tumoración de bajo grado. El diagnóstico definitivo fue Esclerosis Múltiple. [20]

## Espectroscopia en el Infrarrojo

La espectroscopia en el IR, recibe su nombre debido a la radiación utilizada de la región del espectro electromagnético, la cual suele dividirse en 3 zonas: infrarrojo cercano (NIR) que abarca longitudes de onda de 0.78 a 2.5 $\mu\text{m}$ , IR medio 2.5 a 50 $\mu\text{m}$  y el IR lejano 50 a 1000 $\mu\text{m}$ . Esta espectroscopia es útil para la detección y caracterización de gases, destacando la correspondencia de cada gas y su espectro (su huella dactilar), y la posibilidad de análisis cuantitativo. En el intervalo de la presión y la temperatura de los gases, las interacciones entre las moléculas son muy débiles comparadas con las que tienen lugar en los líquidos y sólidos. <sup>[7]</sup>

En la región del infrarrojo cercano, se emplean fotómetros y espectrómetros para detectar la luz al pasar por la materia. Destaca la aplicación en el análisis cuantitativo de materiales industriales y agrícolas y en procesos de control. En el infrarrojo medio, los aparatos de medición son por transformada de Fourier, fotómetros con filtros de interferencia, éstos últimos, son útiles para medir la composición de los gases y de los contaminantes atmosféricos. En el infrarrojo lejano, se utiliza la transformada de Fourier, su aplicación es cualitativa en el análisis de especies inorgánicas puras u organometálicas. <sup>[18-19]</sup>



#### 1.4. Ley de Lambert- Beer

Cuando incide radiación electromagnética en la materia, parte de ella es absorbida de manera selectiva por las moléculas, esto es debido a que la absorción se lleva a cabo sólo para un intervalo de frecuencias característico de cada tipo de material.

En la espectroscopia, la ley que describe la cantidad de radiación electromagnética absorbida por la materia, es la llamada Ley de Lamber-Beer. Esta ley, nos da información sobre la cantidad de radiación que absorbe la materia y la cantidad que transmite.

Supongamos que tenemos un material de longitud  $l$  al cual le hacemos incidir perpendicularmente luz monocromática de intensidad  $I_0$ , generalmente, parte de esa luz será absorbida por el material, por lo que la luz que emerge ( $I_F$ ) será menor que la luz incidente ( $I_0$ ). Eso significa que la intensidad de la fracción de la luz que se obtiene, en comparación con la intensidad de la luz incidente, será  $\frac{I_F}{I_0}$  y si llamamos a una constante de proporcionalidad “ $\alpha$ ” que sea característica de cada material, podemos proceder directamente de la ecuación diferencial <sup>[59]</sup>

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dX \quad (1.3)$$

Donde X es la distancia del punto de entrada del haz de luz en su camino a través de la muestra. Así, X varia de 0 a  $l$ , la fracción diferencial de luz absorbida por una muy delgada porción de espesor  $dX$  será la siguiente:

$$\int_{I_0}^{I_F} d\ln(I) = -\alpha \int_0^l dX \quad (1.4)$$

Entonces

$$\ln\left(\frac{I_F}{I_0}\right) = -\alpha l \quad (1.5)$$

Es la llamada ley de Lambert-Beer.

Hace años, antes de la invención y el amplio uso de las calculadoras, los científicos usaban tablas de logaritmos a la base 10, es decir log, para hacer la multiplicación y la división. Así, la ley de Beer-Lambert se expresa en términos de la función log en lugar de términos de ln. <sup>[59]</sup>

En consecuencia, la forma común de la Ley Beer-Lambert es

$$\log\left(\frac{I_F}{I_0}\right) = -(0.4243)\alpha l \quad (1.6)$$

En donde (0.4243) es el factor de conversión para ir de Ln a log. <sup>[59]</sup>.

### 1.5. Coeficientes de absorción en gases

La espectroscopia de absorción en gases también hace uso de la Ley de Lambert-Beer, la cual, matemáticamente también se puede escribir de la siguiente manera:

$$I_F = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (1.7)$$

En dónde  $\alpha = (N_i - N_f)B_{if}g(\nu_{if})$  es el coeficiente de absorción de la muestra. Donde  $N_i$  representa la población del estado  $i$ ,  $N_f$  representa la población del estado  $f$ ,  $B_{if}$  es el coeficiente de Einstein para cuantificar la probabilidad de que ocurra la transición del estado  $i$  al  $f$  y  $g(\nu_{if})$  es el perfil de la distribución de energía de la radiación incidente.

A baja  $\alpha l$ , la ecuación anterior se hace lineal con  $\alpha$ , como sigue:

$$\frac{\Delta I}{I_0} \approx \alpha l \quad (1.8)$$

Donde  $\Delta I = I_0 - I_F$  y  $\frac{\Delta I}{I_0}$  es la absorbancia.

Las medidas del nivel de la luz absorbida en la muestra son en realidad proporcional a la densidad de moléculas ( $n$ ) que hay en la muestra. Para convertir a las unidades más típicas de ppm en volumen o % de volumen a diferentes temperaturas  $T$  y a las presiones  $P$ , los ajustes deben hacerse utilizando la ecuación del gas ideal  $PV = NK_B T$ , en donde  $V$  es el volumen de la celda cerrada,  $K_B$  es la constante de Boltzman y  $N$  es el número de moléculas en la celda.

Entonces, a partir de  $\alpha$  y utilizando la ecuación de los gases ideales, podemos escribir lo siguiente:

$$\alpha = (N_i - N_f) B_{if} g(\nu_{if}) \quad (1.9)$$

Pero  $N_f = 0$

Entonces  $\alpha = N_i B_{if} g(\nu_{if})$

Donde  $\sigma = B_{if} g(\nu_{if})$  es la sección eficaz de absorción en  $m^2$ , entonces:

$$\alpha = N_i \sigma \quad (1.10)$$

La sección eficaz de absorción  $\sigma$  es una sección representativa de la absorción cuyas unidades están dadas en longitud al cuadrado por entidad molecular

Ahora, usando la ecuación de los gases ideales tenemos que:

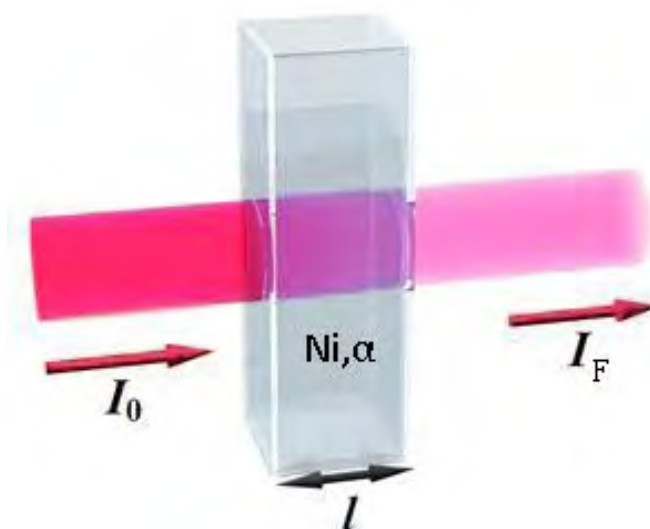
$$N_i = N/V = P/K_B T \quad (1.11)$$

Por lo tanto

$$\alpha = N_i \sigma = \frac{P}{k_B T} \sigma \quad (1.12)$$

Finalmente

$$\alpha = \frac{P}{k_B T} \sigma \quad (1.13)$$



**Figura 1.8.** Representación esquemática de la Ley de Lambert-Beer.

## 1.6. Aplicaciones

La espectroscopia es un análisis que se ha convertido en un método analítico de elección en una gama muy amplia de aplicaciones biológicas. Algunas de las aplicaciones de esta técnica incluyen desde la determinación de la estructura molecular de la piel congelada de un hombre de 5200 años de antigüedad al análisis y la autenticación de los alimentos como el aceite de oliva y sake japonés [12-13]. Una de las aplicaciones más importantes ha sido en la investigación farmacéutica y biomédica, donde se ha aplicado en tareas que van desde la vida útil de evaluación y caracterización de drogas hasta la contribución del análisis detallado celular [14, 16].

De particular interés ha sido la aplicación de la espectroscopia Raman en la medicina. La técnica da la capacidad de proporcionar imágenes detalladas de las células ha permitido el análisis comparativo entre numerosos tejidos sanos y enfermos. Tal potencial analítico ha sido especialmente adecuada en el diagnóstico de numerosos tipos de cáncer, incluyendo: intestino, estómago, laringe, cerebro, mama, boca, piel, y otros. <sup>[12, 16]</sup>

No sólo en el ámbito de la Biología y la Medicina, sino también se aplica en la industria Petroquímica permitiendo la caracterización e identificación de materiales, ofreciendo información sobre la estructura y composición, así como cuantificación del número de moléculas en una sustancia; análisis de productos farmacéuticos, análisis de contaminantes, industria del reciclaje; identificación de trazas, etc.

También, el uso de la espectroscopia en gases ha sido de gran utilidad, un ejemplo de ello es en el estudio de la contaminación atmosférica. El control de los niveles de sustancias tóxicas ha impulsado el desarrollo de técnicas para análisis cuantitativo automático. Para este caso, es necesario usar celdas grandes (1-20m) y una bomba para que la muestra del aire circule por el aparato. El uso común que se dan son las medidas de SO<sub>2</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, etc. Algunas aplicaciones típicas son el control de formaldehído en fábricas de plásticos y resinas, anestésicos en quirófanos o de monóxido de carbono en aparcamientos. <sup>[21]</sup>

## Capítulo II. Efecto Fotoacústico

El fenómeno de generación de sonido después de iluminar un material con radiación modulada o pulsada es llamado efecto fotoacústico. La espectroscopia fotoacústica es una forma de espectroscopia de absorción óptica donde se estudian propiedades de la materia a partir de la aplicación del efecto fotoacústico (EFA).<sup>[40]</sup>

La detección de una onda acústica producida por radiación modulada o pulsada incidente en una muestra puede hacerse de manera directa o indirecta. En la detección directa, la onda se produce y se detecta en la muestra, la cual se pone en contacto directo con el micrófono sin una interfaz; y en la indirecta las ondas sonoras son generadas y detectadas en un gas adyacente a la muestra.<sup>[42]</sup>

El EFA en gases puede ser dividido en tres etapas: 1) liberación de calor de la muestra debido a la excitación óptica y subsecuentemente decaimiento no-radiativo, 2) generación de ondas acústicas y térmicas en la muestra; y 3) detección de la señal acústica en el contenedor donde es confinado el gas, también llamada celda fotoacústica (PA), por medio de un transductor o micrófono.<sup>[40]</sup>

El EFA se produce en un material por el proceso de absorción. Cuando un fotón incidente es absorbido por una molécula, los niveles energéticos (rotacional, vibracional) son excitados. Así las moléculas pasan a un estado de mayor energía, después de un periodo de tiempo, las moléculas regresan a su estado base perdiendo energía mediante los procesos radiativos, como la emisión estimulada y la emisión espontánea y no radiativos como transferencia de energía hacia otros grados de libertad en el movimiento de las moléculas.<sup>[40]</sup>

En un gas, la energía de excitación aparece como energía cinética de las moléculas del gas, mientras que en los sólidos aparece como energía vibracional de la red cristalina de los iones del átomo. En la desexcitación pueden ocurrir varios fenómenos, algunos de los cuales, son reacciones químicas, dentro de los fenómenos no radiativos, es decir, que no emiten luz, se encuentra la generación de calor. Por ejemplo, si incrementamos localmente el número de moléculas y la termalización del retroceso de energía, genera una presión local y un aumento de temperatura. [41]

## 2.1 Modelo Matemático.

La generación de calor en las muestras gaseosas excitadas por un haz láser modulado puede ser descrito usando el cambio de las poblaciones en los distintos niveles energéticos de la molécula. Para el caso en el cual la absorción del gas contiene una densidad molecular  $n$  y es modelado por un sistema de dos niveles formado por el estado fundamental de vibración con densidad  $(n-n')$  y el estado excitado con densidad  $n'$ . La densidad  $n'$  es calculada por la ecuación siguiente:

$$\frac{dn'}{dt} = (n - n')\sigma\phi - n'\sigma\phi - \frac{n'}{\tau} \quad (2.0)$$

En donde  $\sigma$  es la sección transversal de absorción y  $\phi$  es el flujo de fotones. El inverso del tiempo  $\tau^{-1}$  es expresado por la suma del tiempo recíproco constante de la relajación radiativa y no radiativa:

$$\tau^{-1} = \tau_k^{-1} + \tau_r^{-1} \quad (2.1)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (2.0), representa la absorción de fotones con una energía  $h\nu = (E_1 - E_0)$ . El segundo término representa la emisión estimulada de fotones; mientras que el tercero, representa la emisión espontánea de fotones y la relajación tanto radiativa como no radiativa. En consecuencia, la emisión espontánea de los niveles vibracionales son largos

comparados con el tiempo necesario para la desactivación de colisión. Para absorciones débiles, la tasa de excitación  $\sigma\phi$  es pequeña, así que la densidad de estados excitados es considerablemente pequeña con respecto de la densidad total de moléculas ( $n' \ll n$ ). De esta forma, la emisión estimulada puede despreciarse y la ecuación (2.0) se reduce a <sup>[45]</sup>:

$$\frac{dn'}{dt} = n\sigma\phi - \frac{n'}{\tau} \quad (2.2)$$

Para una modulación armónica de radiación incidente, el flujo de fotones es expresado como:

$$\phi = \phi_0(1 + e^{i\omega t}) \quad (2.3)$$

Donde  $\omega=2\pi f$  es la modulación de frecuencia angular. Por lo que la ecuación nos da:

$$\frac{dn'}{dt} = n\sigma\phi_0(1 - e^{i\omega t}) - \frac{n'}{\tau} \quad (2.4)$$

Cuya solución es:

$$n' = \frac{n\sigma\phi_0}{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (2.5)$$

Donde  $\varphi = \arctan(\omega\tau)$  representa el desfase entre el número de densidad  $n'$  del estado excitado y el flujo de fotones  $\phi$ . <sup>[45]</sup>

La producción de calor H se relaciona con  $n'$  por:

$$H = n' \frac{hc\Delta\tilde{\nu}}{\tau_k} \quad (2.6)$$



En donde  $hc\Delta\tilde{\nu}$  es el promedio de energía térmica liberado debido a la desexcitación no radiativa del estado excitado. Si el proceso de desexcitación resulta en el decaimiento al estado base, como se supone en el sistema de dos niveles, con  $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{laser}$ . Tomando en cuenta que  $\tau_k \cong \tau$ , la producción de calor se expresa como:

$$H = \dot{n} \left( \frac{hc\Delta\tilde{\nu}_{laser}}{\tau} \right) = H_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (2.7)$$

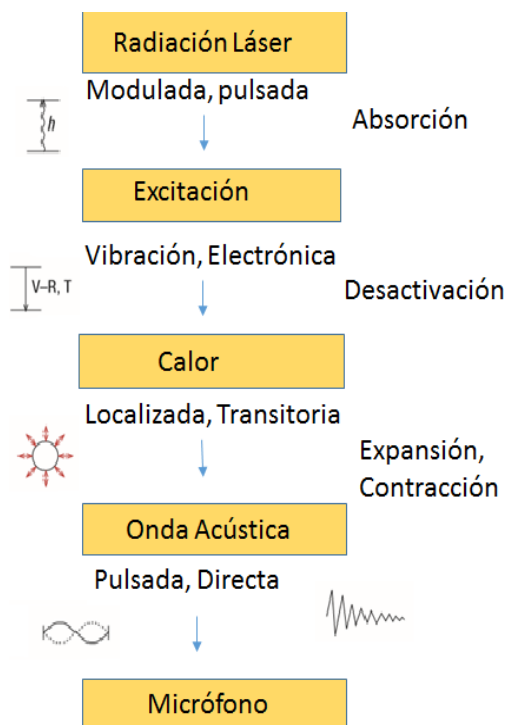
Con:

$$H_0 = \frac{n\sigma I_0}{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} \quad (2.8)$$

En donde  $I_0 = \phi_0 hc\Delta\tilde{\nu}_{laser}$  es la intensidad de luz incidente. Para frecuencias moduladas débiles,  $\omega \ll 10^6$ ,  $\omega\tau \ll 1$  la producción de calor se simplifica y obtenemos:

$$H = H_0 e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

Y  $H_0 = n\sigma I_0 = \alpha I_0$  donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de la muestra de gas. <sup>[45]</sup>



**Figura 2.1.** Esquema de la interacción de la radiación con la materia. <sup>[40]</sup>

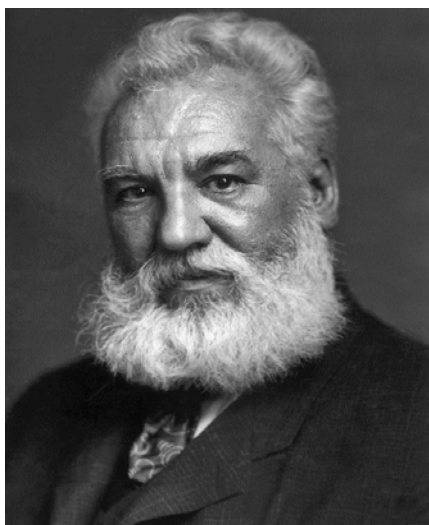
Por otro lado, la señal PA depende, entre otras cosas, de la geometría de la celda fotoacústica. La celda PA puede ser considerada como un sistema acústico lineal, el cual responde a una manera característica de un proceso de fotoexcitación. <sup>[42]</sup>

La generación PA directa en los gases es por radiación modulada o pulsada de un láser que incide sobre una muestra en la celda PA, y las ondas sonoras con una frecuencia acústica definida por la frecuencia modulada del láser puede ser detectada por micrófonos. <sup>[42]</sup>

En la generación fotoacústica indirecta, el calor es generado por iluminación modulada dentro de una muestra sólida o líquida y es transportada a la interface, las ondas acústicas son generadas y detectadas en la fase gaseosa adyacente a la muestra. <sup>[42]</sup>

## 2.2 Antecedentes.

Alexander Graham Bell (1847-1922) fue quien descubrió accidentalmente el EFA en 1880. En principio, Bell buscaba transmitir la voz a grandes distancias utilizando la luz solar como medio, sin embargo, en la medida que hizo sus experimentos, pudo describir que una señal acústica puede producirse iluminando con radiación modulada periódicamente una muestra colocada en una celda cerrada. [26]



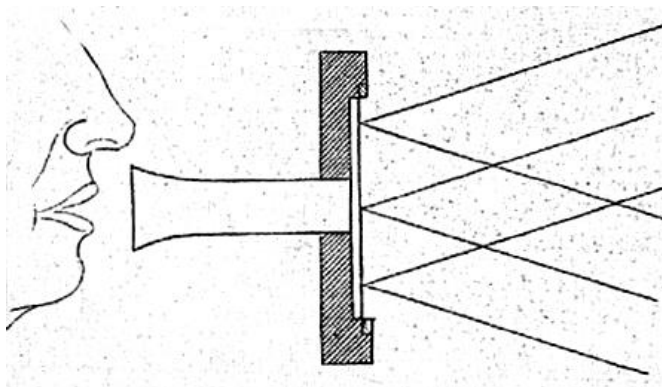
**Figura 2.2.** Alexander Graham Bell. [33]

Debido a la versatilidad del selenio a su cambio de resistencia en la luz y oscuridad y basándose en las investigaciones previas sobre cómo reducir la resistencia de ese material, a Bell se le ocurrió que podría ser utilizado con ventaja en el teléfono (debido a su extrema sensibilidad a las influencias eléctricas). El teléfono sólo podía responder al efecto producido en el selenio al momento del cambio de la luz hacia la oscuridad, o viceversa. Con el fin de producir una sucesión de cambios en la conductividad del selenio, propuso pasar una luz brillante a través de uno de los orificios en una pantalla perforada que consistió en un disco circular o rueda con agujeros cerca de la circunferencia. Tras la rápida rotación del disco un haz de luz intermitente caería sobre el

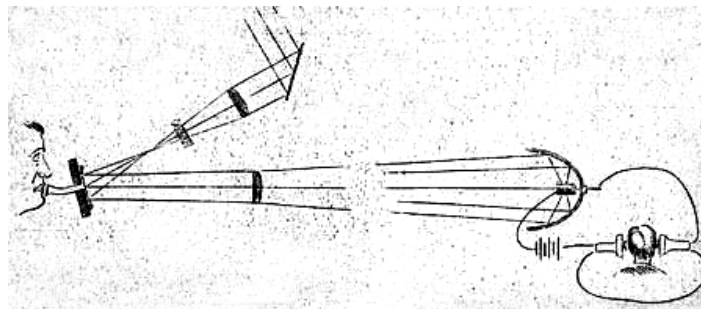
selenio y a partir del teléfono un tono musical debería ser producido, el tono dependería de la rapidez de la rotación del disco.

Se dio cuenta que todos los efectos sonoros obtenidos a partir de las variaciones de la electricidad también podían ser producidos por las variaciones de la luz, que actúan sobre el selenio. El efecto no sólo podría producirse en la distancia extrema en la que el selenio normalmente respondería a la acción de un cuerpo luminoso, pero que esta distancia podría incrementarse indefinidamente por el uso de un haz de luz paralelo. [46]

El experimento que usó Bell consiste en reflejar luz solar sobre una celda de selenio incorporada a un circuito telefónico. El haz era reflejado con ayuda de un espejo colocado en el diafragma de una especie de altoparlante, y que vibraba al ser activado por la voz. La resistencia eléctrica del selenio era modulada por la luz, reproduciéndose la voz transmitida hacia el receptor telefónico. [26]



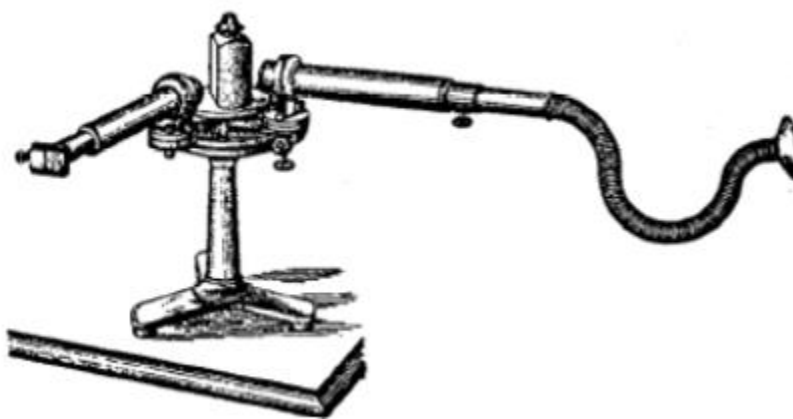
**Figura 2.3.** Diagrama que explica una forma de afectar la luz. [46]



**Figura 2.4.** Diagrama que expone la dirección del haz incidente. [46]

En la figura 2.4 el haz incidente es recibido en una estación distante sobre un reflector parabólico, en el foco hay una celda de selenio sensible conectado en un circuito local con una batería y teléfono. [46]

En sus experimentos con el fotófono (Figura 2.5), Bell descubrió que los sólidos emiten sonido cuando son iluminados por luz modulada, lo cual, lo conseguía haciéndolo con un disco rotatorio con agujeros. Bell llegó a descubrir que la intensidad del sonido emitido depende de la longitud de onda de la luz incidente y por lo tanto, el efecto debía ser atribuido a un proceso de absorción óptica [26]



**Figura 2.5.** Fotófono construido por A. G. Bell según un dibujo de la época. [37]

Rosernzweig mostró en 1971 que el efecto no depende del estado de la superficie del sólido, sino, de su volumen. Por otro lado, las variaciones de presión no están relacionadas con eventuales dilataciones o concentraciones del sólido sino por el efecto del calor encerrado en la cavidad. [27]

Aunque el efecto fotoacústico en los sólidos tuvo un gran interés de algunos investigadores, permaneció como una curiosidad científica por casi medio siglo, pero gracias en gran medida al desarrollo del micrófono que sustituía al tubo de escucha en el montaje experimental de Bell y a la aparición de fuentes luminosas intensas como el láser, así como el desarrollo de sensibles sistemas de detección y procesamiento de datos, comenzaron a desarrollarse las primeras aplicaciones prácticas. [37]

Hoy en día, la fotoacústica se ha extendido abarcando otras disciplinas, se ha aplicado con éxito a varios problemas en la física, química, biología, medicina, ingeniería, etc. [26]

### 2.3. Modelo Aplicado a Gases.

La siguiente ecuación describe el comportamiento fenomenológico del efecto fotoacústico con la cual podemos determinar la concentración de trazas en el contenedor:

$$V = \alpha C P_l S_M \quad (2.11)$$

Donde  $V$  [V] es la señal fotoacústica;  $\alpha$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] es el coeficiente de absorción del gas a una longitud de onda dada;  $C$  [ $\text{Pa cm W}^{-1}$ ] es la constante de la celda;  $P_l$  [W] es la potencia del láser antes del chopper y  $S_M$  [ $\text{V Pa}^{-1}$ ] la capacidad de respuesta del micrófono. <sup>[30]</sup>

La influencia de la naturaleza del gas de la celda, a medida que aumenta la capacidad calorífica del gas, a volumen constante, disminuye la amplitud de la señal. <sup>[25]</sup>

Como vimos anteriormente, la fotoacústica es una técnica que puede ser aplicada a diferentes materiales independiente de su estado, además, es no destructiva.

En particular, la espectroscopia fotoacústica (EPA) en gases tiene muchas aplicaciones que van desde las médicas, detección de fugas, monitoreo de los gases ambientales, análisis de una mezcla de gases, entre otras cosas.

En el área médica se utiliza la fotoacústica como técnica no invasiva, por ejemplo, en la determinación de acumulación de ácido aminolevulinico (ALA) en órganos sanos (el ALA es utilizada para tratamiento de cáncer). <sup>[28]</sup>

Por otro lado, se utilizan sistemas fotoacústicos para la medición de concentraciones de gases relacionados con procesos biológicos, particularmente con la maduración de frutas. En éste caso, las frutas generan principalmente etileno, etanol,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . <sup>[29]</sup>

Otra de las aplicaciones es la detección de trazas de ciertos compuestos volátiles orgánicos (VOC'S por sus siglas en inglés) en el aliento humano los cuales están relacionados con enfermedades como cáncer pulmonar, diabetes, función hepática alterada, etc. [30]

## 2.4 Instrumentación Asociada.

Para la generación del efecto fotoacústico es indispensable contar con 3 elementos básicos: una fuente de excitación, un detector y la muestra a analizar.

### Fuentes de excitación.

Las fuentes de excitación pueden ser moduladas o pulsadas. En la excitación modulada se utilizan, las lámparas, diodos, o láseres continuos, modulados por medio de un disco que interrumpe mecánicamente el haz (chopper mecánico) [42]. En la excitación pulsada se suelen utilizar láseres pulsados cuyo ancho de pulso puede variar de nanosegundos hasta femtosegundos.

### Contenedor de la muestra.

Como se mencionó anteriormente, el tipo de muestra que se desea estudiar no depende de su estado, lo importante para analizarla aparte de la fuente de excitación, es el contenedor o celda fotoacústica resonador. El resonador depende de la geometría y de su tamaño, para muestras gaseosas se suele utilizar geometrías esféricas o cilíndricas. En particular las frecuencias para una geometría cilíndrica se pueden determinar mediante la siguiente ecuación. [40]

$$f_{n,m,n_z} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{\chi_{m,n}}{R}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L}\right)^2} \quad (2.12)$$



En donde  $c$ ,  $R$  y  $L$  son la velocidad del sonido en el gas en la cavidad, el radio y la longitud del cilindro respectivamente. Los índices  $m$ ,  $n$  y  $n_z$  pueden tomar los valores 0, 1 y 2, etc. La cantidad  $\chi_{m,n}$  es el enésimo cero de la derivada de orden  $m$  de la función de Bessel dividido por  $\pi$ . [41]

El tipo de resonador o cavidad fotoacústica puede ser abierta o cerrada. En la cerrada (figura 2.7), la muestra se analiza en la parte interna de la cámara, mientras que en la abierta, la muestra se encuentra fuera del campo acústico del transductor de la cámara (figura 2.6). [26]

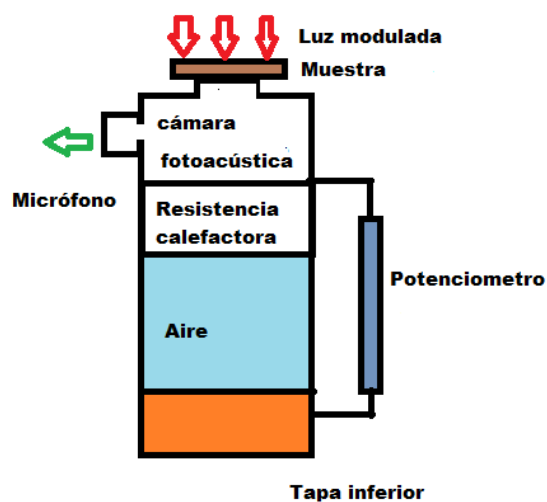


Figura 2.6. Esquema de una celda fotoacústica abierta. [23]

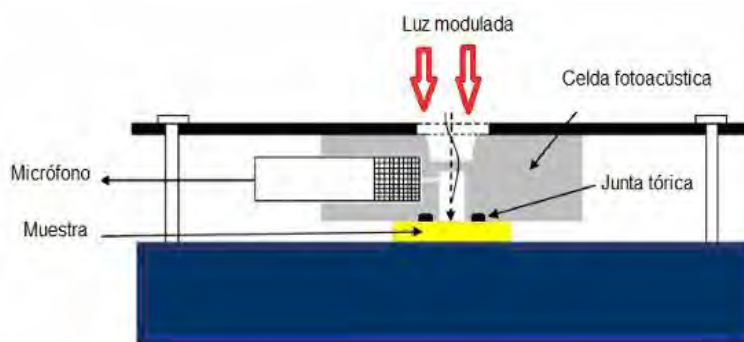


Figura 2.7. Esquema de una celda fotoacústica cerrada. [23]

## Detectores

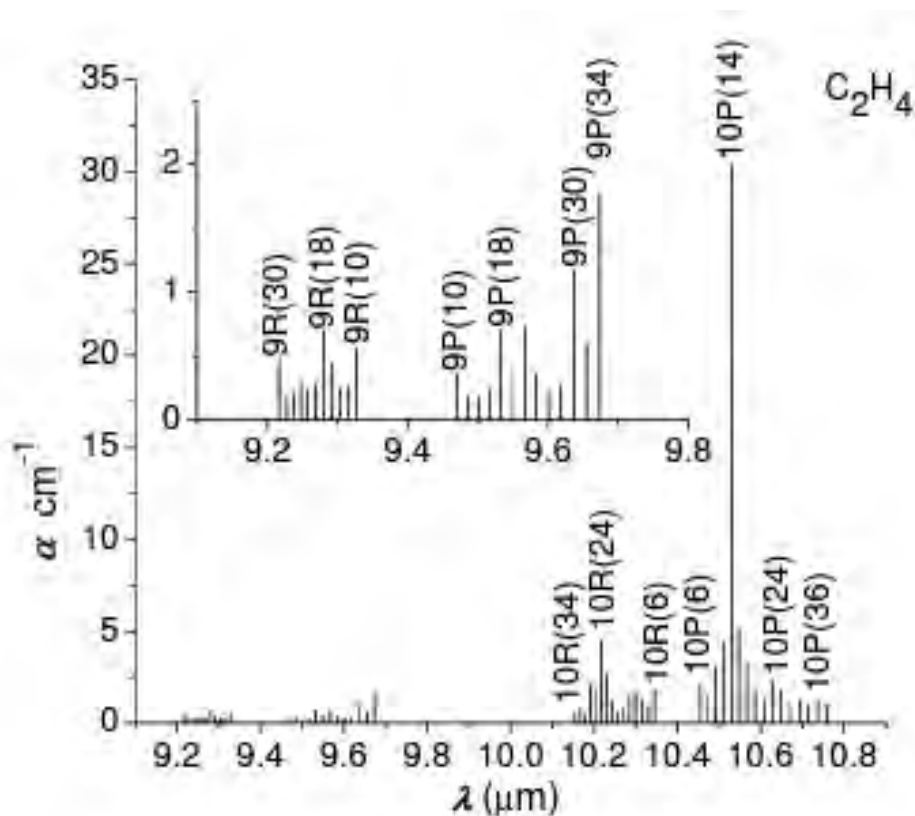
Las ondas sonoras generadas directa o indirectamente en la fase gaseosa se detectan normalmente mediante micrófonos de condensador o eléctricos. Debido a los altos desajustes de impedancia acústica, a menos de  $10^{-4}$  de la energía acústica se transfiere desde una muestra sólida a la fase de gas adyacente. En excitación pulsada de la materia condensada, la aplicación de los micrófonos se ve obstaculizada debido a su ancho de banda restringido. Por lo tanto, los transductores piezoeléctricos se emplean en muchos casos para la detección de impulsos ultrasónicos en muestras líquidas y sólidas. Los cristales de cuarzo, cerámicas piezoeléctricas tales como titanato zirconato de plomo (PZT), metaniobato de plomo, y niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ), así como películas de polímeros piezoeléctricos pueden ser aplicados a la detección de impulsos de choque inducidos por láser.<sup>[46]</sup>

### 2.5. Material Utilizado.

A continuación, se describen los 3 elementos utilizados en éste trabajo para obtener el EFA en el gas de alcohol metílico, resonante en el IRM (infrarrojo medio)

#### Fuente de Luz: Láser de $\text{CO}_2$

La técnica fotoacústica basada en láseres de  $\text{CO}_2$  es muy utilizada para la detección de trazas gaseosas, ya que muchas moléculas poliatómicas presentan bandas de absorción en el intervalo de longitudes de onda en el IRM, las cuales son donde los láseres emiten. El láser de  $\text{CO}_2$  permite analizar mezclas multicomponentes.<sup>[29]</sup>



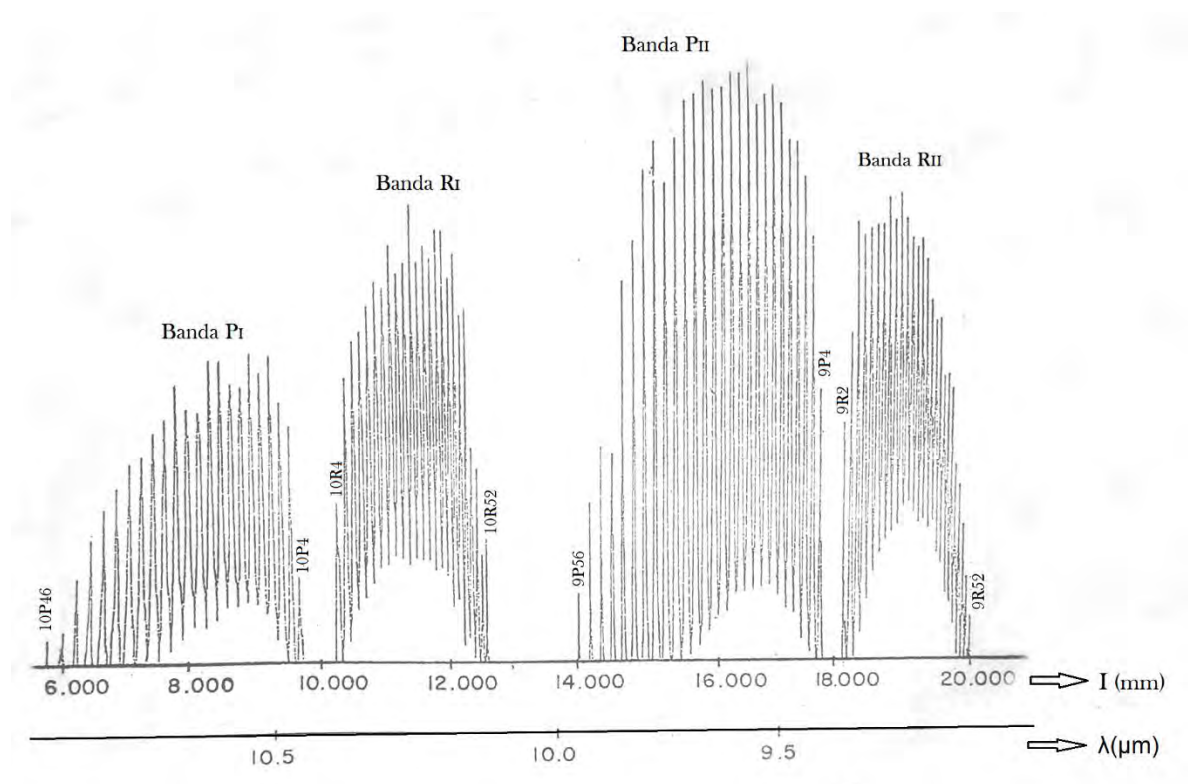
**Figura 2.8** Coeficiente de absorción de etileno contra longitud de onda con un láser de CO<sub>2</sub>. El recuadro muestra una vista ampliada para las mediciones en la banda 9μm

El láser utilizado es un láser sintonizable en el intervalo de los 9.0 a 11μm aproximadamente. Está constituido por un sistema óptico, un sistema mecánico, un sistema de flujo de gases, un sistema de enfriamiento y un sistema eléctrico. [39]

A una presión constante de 3.72 KPa, 28 Torr; un voltaje de 13 KV y una corriente de 55mA, las líneas de emisión corresponden a la banda regular. Las líneas correspondientes a las bandas secuenciales presentan una ganancia menor.

En la rama P de la banda 10.4μm se ha observado todas las líneas entre la 10P4 y la 10P46. En la rama R se han observado las líneas entre 10R4 y la 10R52. Las longitudes de onda de estas líneas son 10.4406μm, 10.8847μm y 10.0667μm respectivamente. En la banda de 9.4μm se observaron desde la línea 9P4 a la 9P56 para la rama P; para la rama R se observaron de la 9R2 a

la 9R52. Las longitudes de onda para estas líneas son  $9.4289\mu\text{m}$ ,  $9.9006\mu\text{m}$ ,  $9.3805\mu\text{m}$  y  $9.1269\mu\text{m}$  respectivamente. Con un barrido más fino se han podido apreciar otras líneas como 10P40 y la 10P50 con potencias menores a  $0.1\text{W}$ . [39]



**Figura 2.9** Espectro del láser de  $\text{CO}_2$

La diferencia entre los modos de oscilación longitudinales del láser es del orden de  $100\text{MHz}$ , mientras que para 2 modos transversales es de  $50\text{MHz}$ . El uso del iris permite lograr que el láser opere en un solo modo transversal.

La rejilla de difracción, que tiene  $135\text{ líneas/mm}$ , puede resolver líneas con una separación mínima de  $21\text{ GHz}$ , mientras que el ancho Doppler es de apenas  $30\text{ MHz}$ , suponiendo una temperatura de operación de  $400\text{K}$ . Considerando una presión de  $3.7\text{KPa}$  ( $28\text{Torr}$ ), el ensanchamiento por presión es de  $126\text{ MHz}$ , mientras que para  $0.4\text{ KPa}$  ( $3\text{ Torr}$ ), es de  $13\text{ MHz}$ .

Cuando el láser fue puesto en operación (1991), la potencia máxima que se podía obtener, dependía de la longitud de onda con la que se deseaba trabajar la cual podía variar desde mW para las líneas más débiles hasta 20W para las más intensas. La potencia máxima para cada línea de emisión es una función de la presión y de la corriente que circule por el láser. [39]

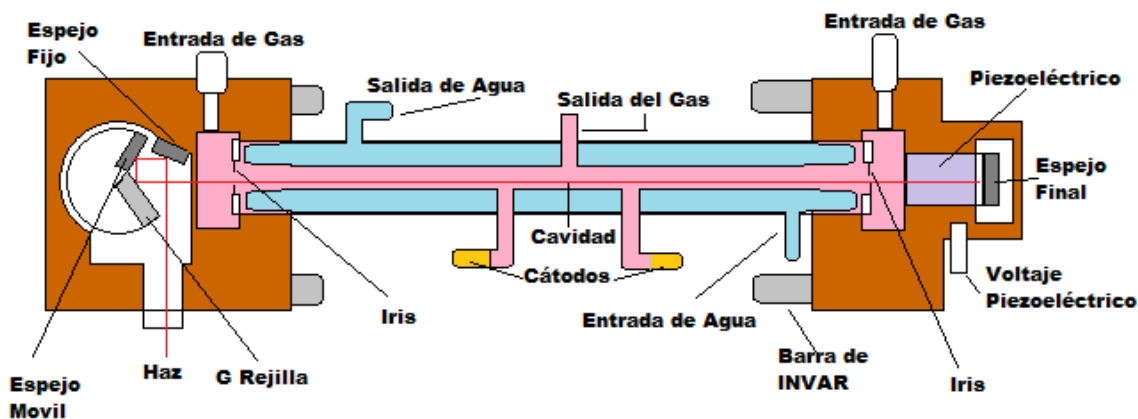


Figura 2.10. Esquema del Láser de  $\text{CO}_2$

### Contenedor: Cavity Resonante.

La cavidad resonante utilizada es de geometría cilíndrica y está fabricada con acero inoxidable para evitar corrosiones en las paredes interiores y exteriores de la celda y en la salida del gas. En la celda, el rayo láser entra y sale a través de ventanas de selenuro de zinc ( $\text{ZnSe}$ ) las cuales están dispuestas perpendicularmente con el eje axial del cilindro. Cuenta con dos volúmenes que amortiguan las señales acústicas generadas por la absorción de energía cerca de las ventanas y por el medio ambiente. También, cuenta con 4 filtros acústicos. Tiene dos tubos para que el gas salga que dan a los volúmenes amortiguadores, así como una entrada para el gas dispuesta en forma perpendicular a la conexión con el micrófono en el centro de la celda. La longitud del resonador

es de 160 mm con un radio de 4mm. El diámetro del cilindro principal es de 152.4 mm y una longitud de 320mm. [35]

Las ventajas de usar esta celda fotoacústica es una mayor resolución para la detección de metabolitos, cuenta con un factor de calidad Q de 13 y su resolución mínima de detección de partículas es  $C_{min} = 18.9 \text{ pptV}$ . [35]

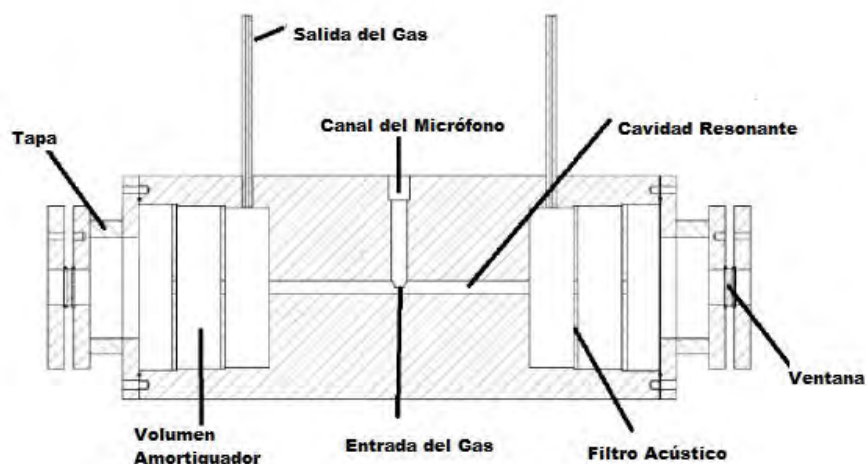


Figura 2.11. Esquema de la celda fotoacústica.

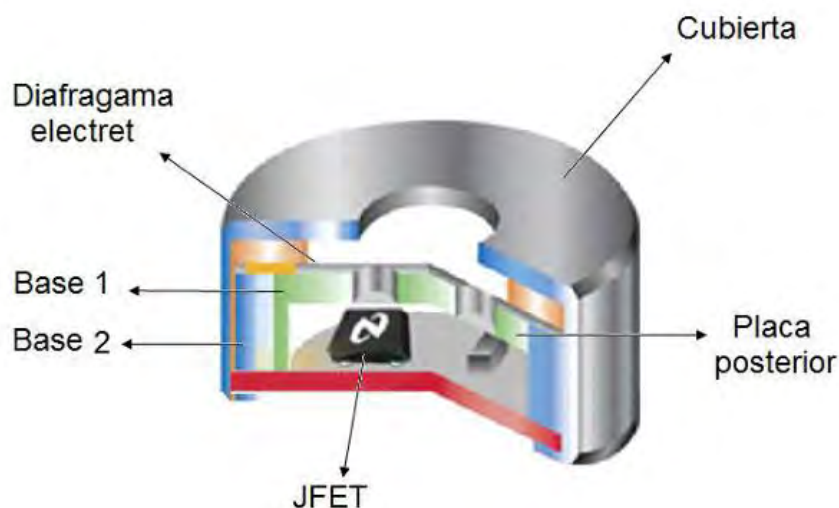
#### Detector Utilizado: Micrófono de Electrete.

Un micrófono de electrete es un tipo de micrófono condensador, el cual elimina la necesidad de una fuente de alimentación de polarización mediante el uso de un material permanentemente cargado. [48]

El diseño típico de un micrófono de electrete consiste en un diafragma de electrete metalizado de más o menos  $12 \mu\text{m}$  de Propileno de Etileno Fluorado (PEF), el cual es un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno, y está depositado en un electrodo metálico de 50-100nm de grosor. [48]

Tiene una placa posterior metálica separada del diafragma por un espacio de aire aproximadamente de 45  $\mu\text{m}$ . La capa metálica y la placa posterior están unidas por una resistencia  $R$  la entrada de la onda acústica es por un agujero circular de 3mm de diámetro, la cámara de aire delantera adyacente a la cara metalizada del diafragma tiene un diámetro de 7mm y es aproximadamente de 1mm de largo. Como consecuencia del calentamiento periódico del gas debido a la incidencia del haz láser, la presión en la cámara delantera oscila en la frecuencia de modulación de la luz incidente, causando un movimiento en el diafragma el cual genera un voltaje  $V$  a través de la resistencia  $R$ . [48]

El voltaje es posteriormente alimentado por un preamplificador JFET construido en la capsula del micrófono el cual provee ciertas cualidades como lo es la de actuar como un convertidor análogo-digital, también funciona como un filtro pasa altas, tiene autopolarización del componente activo donde la puerta JFET es un diodo polarizado inversamente, tiene la posibilidad de polarizarse externamente. [48]

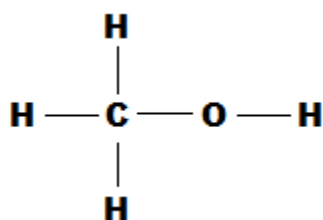


**Figura 2.12.** Esquema de un micrófono de electrete. [48]

El micrófono utilizado es un micrófono de electrete (Panasonic Electret Condenser Microphone Cartidge). Consiste en una membrana, un electrodo de alta tensión de electrete interno de metal y un transistor de efecto de campo (FET). Las características eléctricas del micrófono son: Especificación eléctrica de alta eficiencia, el principio de funcionamiento del tipo de presión, de baja impedancia ( $2.2k\Omega$ ), monodireccional, y un alto grado de fiabilidad en choque adverso, la vibración y pruebas ambientales. Aplicaciones: teléfono y dispositivos contestadores telefónicos, grabadoras, intercomunicadores, módems de computadora, micrófonos completados para la grabación, análisis y supervisión, audífonos, juguetes controlados por sensores sónicos, entre otras.

### **Muestra Analizada: Alcohol Metílico**

El alcohol metílico  $CH_3OH$  también conocido como metanol, es un líquido incoloro de olor fuerte ligeramente dulce cuyo umbral de olor va de 100 a 1500 ppm. <sup>[31]</sup>



**Figura 2.13** Molécula del alcohol metílico. <sup>[31]</sup>

El metanol es un ingrediente común en muchos solventes, removedores de pinturas, soluciones de limpieza, colorantes, resinas, adhesivos, productos de impermeabilización, cristales inastillables, productos fotográficos y otros materiales. <sup>[43]</sup>

Esta sustancia es tóxica, se puede absorber por vía oral, piel, mucosas intactas y por vía pulmonar, perfunde rápidamente todos los órganos, especialmente aquellos ricos en agua como cerebro, humor acuoso y riñón. <sup>[43]</sup>



A pesar de ser tóxica, puede usarse como combustible de motores de combustión interna, en los motores de encendido por compresión y en los vehículos impulsados por metanol para la producción de electricidad como combustible doméstico. [43]

**Tabla 2.1.** Tabla de propiedades físicas del alcohol metílico. [31]

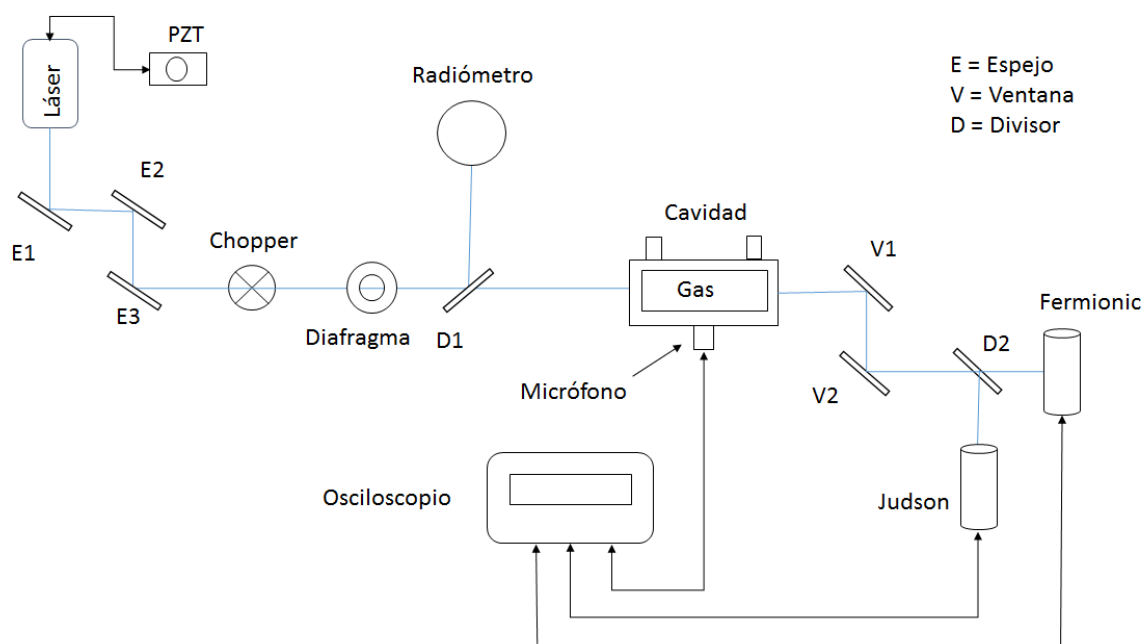
<b>Umbral de olor</b>	100 a 1500 ppm
<b>Punto de inflamación</b>	52°F (11°C)
<b>Límite Inferior Especificación</b>	6%
<b>Límite Superior de Especificación</b>	36%
<b>Temperatura de autoignición</b>	867°F (464°C)
<b>Densidad de Vapor</b>	1.1 (aire=1)
<b>Presión de vapor</b>	96 mmHg a 68°F (20°C)
<b>Densidad Relativa</b>	0.8 (agua=1)
<b>Solubilidad en agua</b>	Soluble
<b>Punto de ebullición</b>	147°F (64°C)
<b>Punto de fusión</b>	-144°F (-97.8°C)
<b>Potencial de Ionización</b>	10.84 eV
<b>Peso molecular</b>	32.04

Una de las aplicaciones que surgen del estudio del alcohol metílico, es la detección de trazas de esta molécula, por ejemplo, el aliento humano es una mezcla de compuestos volátiles y no volátiles cuyos principales componentes del aire exhalado son: el vapor de agua, hidrógeno, amonio, monóxido de carbón, metano y trazas de componentes volátiles orgánicos como la acetona, metanol y etanol; diagnóstico de enfermedades como: el cáncer, asma, diabetes e infecciones respiratorias.

### Capítulo III. Desarrollo Experimental y Calibración del Sistema

Para aplicar la Ley de Lambert-Beer y determinar el coeficiente de absorción de una muestra usando el efecto fotoacústico, es necesario un dispositivo experimental adecuado. El diseño experimental que se empleó en este trabajo para detectar y poder cuantificar moléculas de gas de alcohol metílico usando las 3 componentes principales para la generación del EFA (fuente de luz, muestra, detector) se describirá en este capítulo. Dentro de los requerimientos experimentales fue controlar la cantidad de radiación infrarroja (IR) incidente y de salida en la celda fotoacústica, así como conocer el funcionamiento de los aparatos de detección IR, llamados bolómetros y ver la estabilidad del láser de CO<sub>2</sub> en función del tiempo.

#### 3.1 Dispositivo Experimental



**Figura 3.1.** Sistema experimental para evitar que los bolómetros se saturen. D1 Refleja 80% y Transmite el 20%, D2 Refleja el 65% y Transmite el 35%, V<sub>i</sub> Reflejan 2% y Transmiten el 98%.

La figura 3.1 muestra el esquema experimental empleado para la determinación del coeficiente de absorción del alcohol metílico industrial con pureza del 99.95%. Como fuente de excitación se utiliza un láser de  $\text{CO}_2$  (figura 3.2) sintonizado en la línea 10R38. Su potencia máxima fue de 6 W. El haz del láser de 6 mm de diámetro es modulado a 600Hz por medio de un reguilete mecánico conectado a un controlador Modelo SR540. Dicha frecuencia ( $600\text{Hz} \pm 0.5\%$ ) corresponde a la frecuencia de resonancia de la cavidad fotoacústica, calculada experimentalmente.

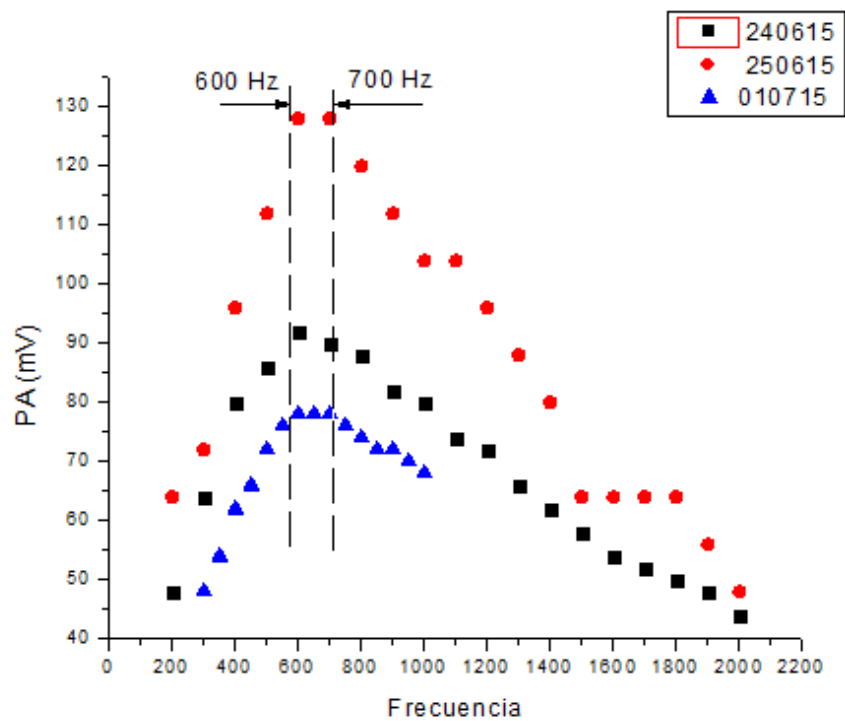
A fin de que la radiación entre en resonancia, es necesario que la longitud de la cavidad del láser sea igual a un número entero de la longitud de onda, para ello, el láser cuenta con un tubo de cerámica piezoeléctrica (PZT) en el cual está montado uno de sus espejos internos. Al variar el voltaje del PZT se ajusta la longitud de la cavidad (sintonización) del láser. Al sintonizar el láser hay un incremento (o disminución) de la potencia, y ésta a su vez depende de la longitud de onda que opera el láser. La sintonía de la cavidad también ayuda a la selección de los modos de oscilación. La cerámica piezoeléctrica puede variar su longitud hasta  $9\mu\text{m}$  al aplicarle un voltaje de 1500V.



**Figura 3.2.** Láser de CO<sub>2</sub> sintonizable. Aquí se puede observar la fluorescencia del plasma al aplicar la descarga.

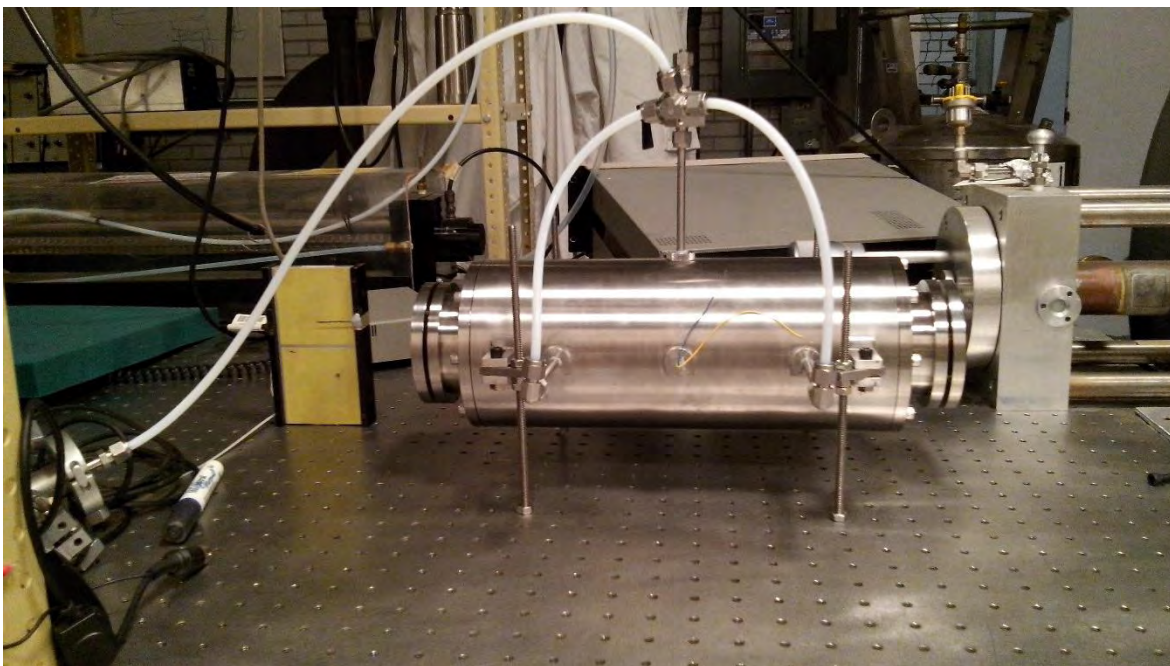
Para confinar la muestra se usa una celda fotoacústica, la cual está construida con acero inoxidable para evitar corrosión en las paredes interiores y exteriores y tiene acabado espejo al interior a fin de evitar la acumulación de restos de los gases. Posee las siguientes dimensiones: el cilindro principal tiene 32.5cm de largo y 15.24 cm de diámetro mientras que el resonador tiene 16cm de largo y 0.4cm de diámetro; en cada extremo se encuentra una ventana de ZnSe con una transmitancia del 98% (Figura 3.4).

Para conocer la frecuencia de resonancia de la celda, se hace un barrido de frecuencias del chopper y se observa la respuesta fotoacústica (PA) en el osciloscopio dada una presión de vapor de alcohol metílico (75 $\mu$ m Hg) constante. La figura 3.3 muestra 3 mediciones diferentes en distintos días (240615, 250615, 010715) variando la frecuencia de corte del haz del láser (choppeo) a una presión constante en función de la respuesta PA (medición en voltaje de la señal pico a pico) obtenida en el osciloscopio.



**Figura 3.3** Respuesta fotoacústica al variar la frecuencia del chopper. La presión en la celda es de 75 micrómetros de Hg de  $\text{CH}_3\text{OH}$

A partir de la Figura 3.3 se observa que para las 3 mediciones el pico más alto de la respuesta fotoacústica se encuentra entre los 600Hz y los 700Hz, mientras que la frecuencia teórica es 531Hz. Esto indica que la frecuencia de resonancia de la cavidad en la cual es ideal trabajar está en el intervalo [600,700] Hz. En este trabajo se utiliza la frecuencia de 600 Hz.



**Figura 3.4.** Celda fotoacustica.

Para aplicar la Ley de Lambert-Beer es necesario conocer la cantidad de radiación de entrada y de salida de la cavidad, para ello se utiliza detectores de IRM: un radiómetro (Coherent-Modelo LME BK05) que registra la radiación de entrada a la cavidad, y un par de bolómetros: Fermionics-Model #PC-12-2 y Judson J15D12-M204-S02M-60 para la radiación de salida, estos últimos detectan niveles muy bajos de radiación. Debido a que dichos bolómetros son muy sensibles, es necesario atenuar el haz del láser para evitar su saturación y proteger el cristal sensible al infrarrojo. Los bolómetros trabajan a bajas temperaturas de modo que son enfriados con nitrógeno líquido. Por otro lado no es necesario atenuar el haz que llega al radiómetro puesto que es capaz de medir la potencia máxima del láser de CO<sub>2</sub> la cual es 20W (en óptimas condiciones) además, da una lectura de la potencia en watts, a diferencia de los bolómetros los cuales dan una lectura en volts.



Figura 3.5. Radiómetro Digital.

### 3.2 Caracterización de Medidores de Radiación (Bolómetros)

La radiación en el infrarrojo medio (MIR) corresponde a longitudes de onda del espectro electromagnético no visible. Para capturar la radiación y poder cuantificarla es necesario contar con detectores sensibles a esta zona del espectro. En este trabajo dichos detectores son un radiómetro y un par de bolómetros.

Un bolómetro es un dispositivo capaz de detectar radiación electromagnética mediante un sensor que cambia de temperatura cuando incide la radiación. Estos fueron introducidos en 1881 para investigar la radiación infrarroja del Sol <sup>[49]</sup>. Estos detectores están formados por un elemento absorbente cuya emisividad en la región del espectro de radiación que se desea medir se aproxima a la unidad y es capaz de calentarse cuando incide sobre él radiación; y un elemento sensor formado por un material que varíe sensiblemente con la temperatura (puede ser la resistencia eléctrica) <sup>[50]</sup>

Un bolómetro absorbe una potencia radiante de entrada:

$$P = P_0 + P_1 e^{i\omega_s t} \text{ [W]}, \quad (3.1)$$

Que por lo general tiene una parte constante  $P_0$  (ver referencia 4, página 4 y 5) y una parte variable con el tiempo de amplitud  $P_1$  a frecuencia  $\omega_s$ .<sup>[52]</sup>

La temperatura varía como:

$$T_B = T_0 + T_1 e^{i\omega_s t} \text{ [K]} \quad (3.2)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura constante y  $T_1$  temperatura variable. El bolómetro contiene una resistencia  $R$  alimentada con una corriente constante  $I$ , lo cual produce una respuesta eléctrica como consecuencia del cambio de temperatura y puede ser descrito como:

$$I^2 R(T) = I^2 [R(T_0) + \left(\frac{dR}{dT}\right) T_1 e^{i\omega_s t}] \text{ [W]} \quad (3.3)$$

El bolómetro pierde una potencia  $\bar{G}(T_B - T_s)$  que disipa el calor a través de la conductancia térmica  $\bar{G}$ .<sup>[51]</sup>

Los bolómetros utilizados: Fermionic (figura 3.6) y Judson (figura 3.7) son ideales para éste proyecto puesto que trabajan a bajas temperaturas (a bajas temperaturas se reduce el ruido termodinámico y mejora la resolución del detector<sup>[49]</sup>) por lo cual son enfriados con nitrógeno líquido antes y durante el experimento para mantener óptimo su rendimiento. En la tabla 3.1 se muestran algunas características de los bolómetros.



**Tabla 3.1** Algunas características de los Bolómetros.

	<b>Fermionic</b>	<b>Judson</b>
<b>Temperatura de cuerpo negro</b>	500°K	500°K
<b>Temperatura del detector</b>	80°K	77-87°K
<b>Campo de Visión</b>	60°	60°
<b>Pico de Respuesta</b>	9280 V/W	500 V/W
<b>Material del detector</b>	HgCdTe	HgCdTe



**Figura 3.6** Bolómetro Fermionic



**Figura 3.7.** Bolómetro Judson

Por la sensibilidad que tienen los bolómetros, estos pueden llegar a saturarse debido a su capacidad de respuesta.

La capacidad de respuesta de un bolómetro depende de la potencia de fondo constante infrarroja de carga  $P_0$ , a través de un cambio en la temperatura de funcionamiento, que es determinada por la ecuación:

$$\frac{P_1}{T_1} = G + i\omega_s K - I^2 \left( \frac{dR}{dT} \right) \quad (3.4)$$

Ya que  $G$  generalmente se incrementa con la temperatura y para termómetros semiconductores  $\beta = R^{-1} \left( \frac{dR}{dT} \right) [K^{-1}]$  decae, la capacidad de respuesta baja rápidamente tanto como el bolómetro es calentado. Donde  $G$  es la conductancia térmica dinámica  $dP/dT$  a temperatura  $T_0$ ;  $K$  es la capacidad calorífica del elemento absorbente. <sup>[52]</sup>

En algunas mediciones, los bolómetros son diseñados para saturar señales grandes y la no linealidad es removida por calibración. <sup>[51]</sup>

El Judson detecta con mayor sensibilidad las pequeñas variaciones en potencia mientras que el Fermionic no. El Fermionic, a pesar de que llega a la saturación con menor cantidad de radiación incidente, es menos sensible a los cambios de potencia. En la tabla siguiente se muestran los voltajes de saturación.

**Tabla 3.2.** Voltaje de saturación de los Bolómetros

<b>Bolómetro</b>	<b>V<sub>pp</sub> [v]</b>
Fermionic	10.6-11
Judson	25-26

Cuando la radiación incide en los bolómetros, es analizada a través de un osciloscopio mediante una señal eléctrica medida en voltaje. A continuación se muestran los circuitos eléctricos de amplificación con los que opera cada bolómetro.

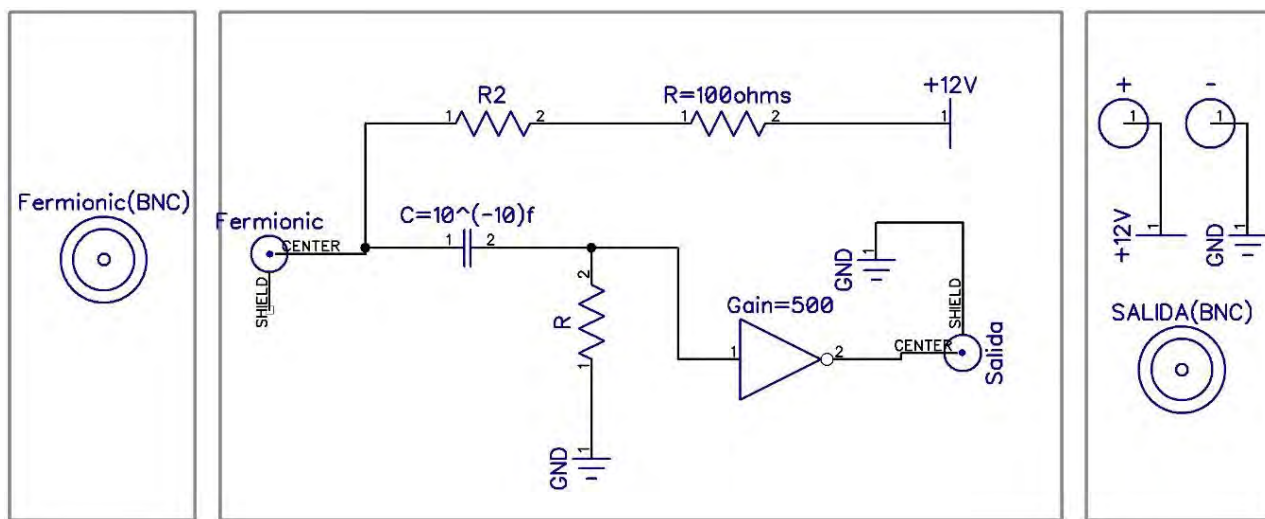


Figura 3.8 Circuito del Fermionic

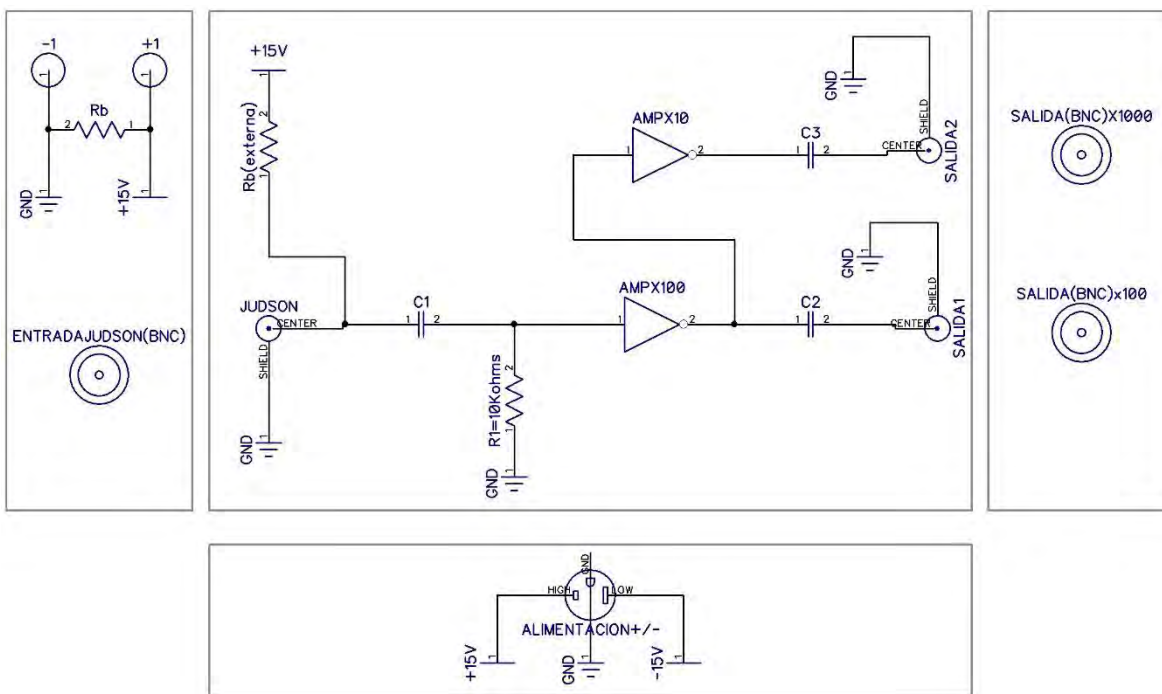


Figura 3.9 Circuito del Judson

### 3.3. Fracción de Energía que Llega a los Bolómetros.

Conocer la fracción de energía que pasa por las ventanas y el divisor de haz es importante ya que con ello se realizan los cálculos necesarios para determinar la respuesta de los bolómetros así como llevar a cabo el análisis de resultados para determinar el coeficiente de absorción del alcohol metílico y su relación con la cantidad de moléculas presentes en la muestra.

De acuerdo a la figura 3.10 hay dos ventanas que reflejan sólo el 2% y transmiten el 98%; un divisor de haz que refleja el 65% y transmite el 35%. La porción de energía que llega a los bolómetros se determina de la siguiente manera:

De acuerdo a la posición del radiómetro podemos determinar la potencia reflejada por la ventana 1 aplicando una regla de tres

$$P_{V1} = \frac{0.02}{0.98} P_C \quad (3.5)$$

Donde  $P_C$  es la potencia marcada por el radiómetro y  $P_{V1}$  es la potencia reflejada por la ventana 1. Cuando la potencia  $P_{V1}$  llega a la ventana 2, sólo el 2% es reflejada, por lo cual sólo basta multiplicar a  $P_{V1}$  por 0.02. La potencia resultante viaja hasta el divisor de haz en donde una parte del haz se refleja al 65% llegando al bolómetro Judson y la otra se transmite al 35% llegando al bolómetro Fermionic.

Las potencias resultantes al transmitirse  $P_T$  y reflejarse  $P_R$  son:

$$P_T = (0.35)(0.02)P_{V1} \quad (3.6)$$

$$P_R = (0.65)(0.02)P_{V1} \quad (3.7)$$

Por lo tanto la fracción de energía que llega a los bolómetros está dada por las siguientes ecuaciones:

$$P_F = (0.35)(0.02) \left( \frac{0.02}{0.98} \right) P_C \quad (3.8)$$

$$P_J = (0.65)(0.02) \left( \frac{0.02}{0.98} \right) P_C \quad (3.9)$$

O bien

$$P_F = \left( \frac{1}{7000} \right) P_C \quad (3.10)$$

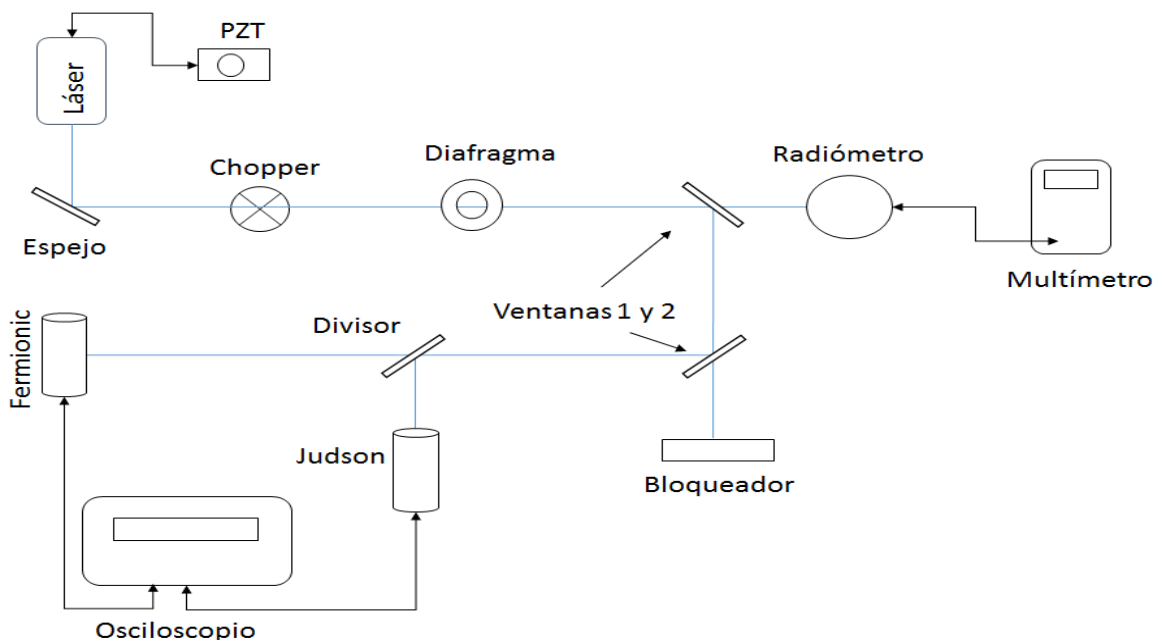
$$P_J = \left( \frac{13}{49000} \right) P_C \quad (3.11)$$

Donde  $P_F$  y  $P_J$  son las potencias que llegan al Fermionic y al Judson respectivamente. Como podemos ver, al fermionic llega 1/7000 de la potencia que sale y para el judson 13/49000.

### 3.4. Relación V/W

En esta sección, el objetivo central es conocer la respuesta de los bolómetros a 10.14 micras (10R38) pues la reportada en la hoja de características es a otra longitud de onda.

Es importante señalar que se probaron varias configuraciones para medir potencias y evitar la saturación de los bolómetros, el siguiente esquema, figura 3.10, es el más conveniente propuesto para nuestras mediciones.



**Figura 3.10.** Esquema experimental para determinar la respuesta de los bolómetros. Divisor Transmite el 35% y Refleja el 65%

**Tabla 3.3.** Condiciones iniciales del Láser. La potencia máxima es sin encender el chopper.

Voltaje [KV]	I [mA]	Presión [mmHg]	Pot. Max [W]	Frecuencia [Hz]	Posición del Tornillo
12	60	49	3.52	200	18.714

A partir de las condiciones iniciales mostradas en la tabla 3.3 y con la figura 3.10 se llevan a cabo 4 métodos experimentales para encontrar la relación de  $V/W$  obtenida de la potencia medida por el radiómetro y el voltaje pico a pico medida en el osciloscopio a través de los bolómetros. Las variantes experimentales son las siguientes:

**Método 1:** Con el diafragma totalmente abierto se posiciona el PZT del láser en el máximo de potencia (2.7W según el radiómetro). Mediante movimientos con el PZT (a través de una perilla) se va reduciendo la potencia en pasos de 0.01W hasta llegar al mínimo 1.8W (rampa de bajada) y luego se gira la perilla en el otro sentido para llegar al máximo valor de la potencia (Rampa de subida). (Figuras 3.11 y 3.15)

**Método 2:** Igual que la medida 1 sólo que el diafragma se ajusta a un diámetro de 6mm y con la perilla del PZT se hacen cambios de potencia. Este diámetro corresponde con el diámetro de la tapa colocada en la entrada de los bolómetros. El mínimo encontrado es 0.8W y el máximo 2.7W. (Figuras 3.12 y 3.16)

**Método 3:** Con el diafragma a 6mm y colocando al PZT en un máximo de potencia, el voltaje de la fuente del láser se va reduciendo de 12KV a 7.5KV (rampa de bajada) correspondientes a 1.9W y 0.4W, respectivamente, y luego aumentando hasta llegar al valor inicial. (Rampa de subida). (Figuras 3.13 y 3.17)

**Método 4:** Con el diafragma a 6mm, se coloca al PZT en un máximo de potencia (2.6W), sin moverlo, se espera a que la potencia baje 0.01W hasta su mínimo que fue de 1.8W (Rampa de bajada). Se repite la medición ahora esperando a que llegue al máximo de potencia (Rampa de subida). (Figuras 3.14 y 3.18)

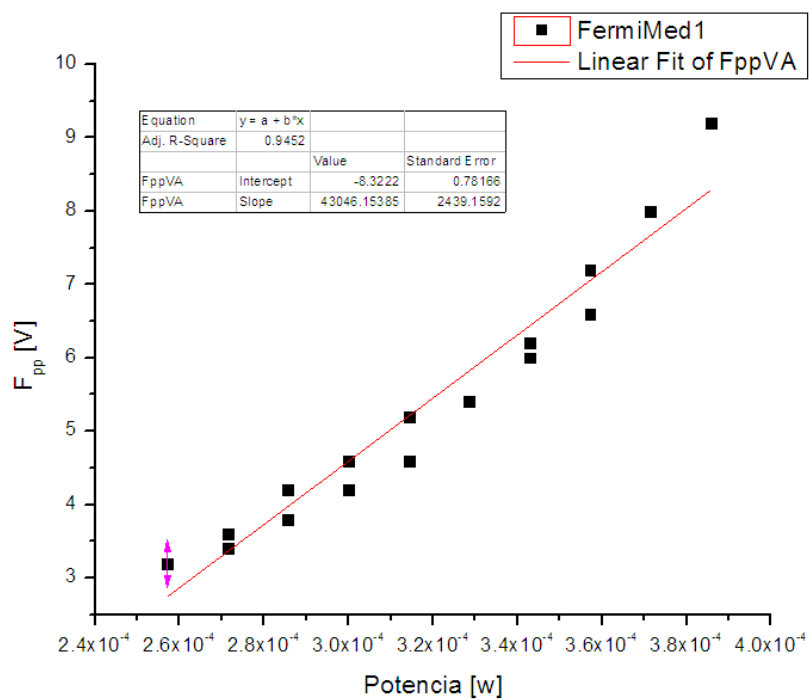
Para cada método se realizan 4 repeticiones. Los datos obtenidos son graficados; de esta forma se encuentra el valor promedio de la pendiente asociada a cada medición. A continuación se muestra, por cada método, una gráfica del voltaje pico a pico medida con cada bolómetro en función de la potencia medida con el radiómetro. Cabe mencionar que en total se realizaron 4 mediciones por cada método de forma tal que el total de las gráficas fueron 32, 16 obtenidas de cada bolómetro. Las 4 pendientes obtenidas para cada método, fueron promediadas, los resultados se muestran a continuación.

**Tabla 3.4.** Promedios de las pendientes para el Fermionic

Método	Bolómetro	Pendiente [V/mW]	Error
1	Fermionic	3.87E+04	9.48%
2	Fermionic	3.84E+04	4.32%
3	Fermionic	2.76E+04	4.27%
4	Fermionic	3.80E+04	18.68%

**Tabla 3.5.** Promedios de las pendientes para el Judson

Método	Bolómetro	Pendiente [V/mW]	Error
1	Judson	5.80E+03	9.02%
2	Judson	6.71E+03	3.77%
3	Judson	5.39E+03	2.80%
4	Judson	6.78E+03	1.59%



**Figura 3.11** Gráfica del método 1 para el Fermionic cuya pendiente es  $4.30 \times 10^4$  V/mW.



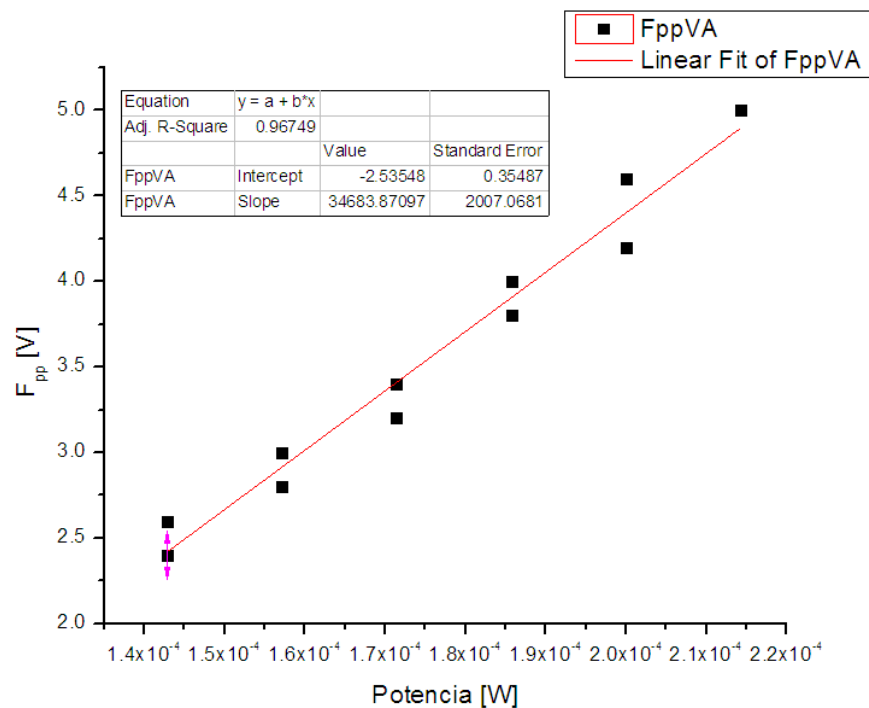


Figura 3.12 Gráfica del método 2 para el Fermionic cuya pendiente es  $3.46 \times 10^4$  V/mW.

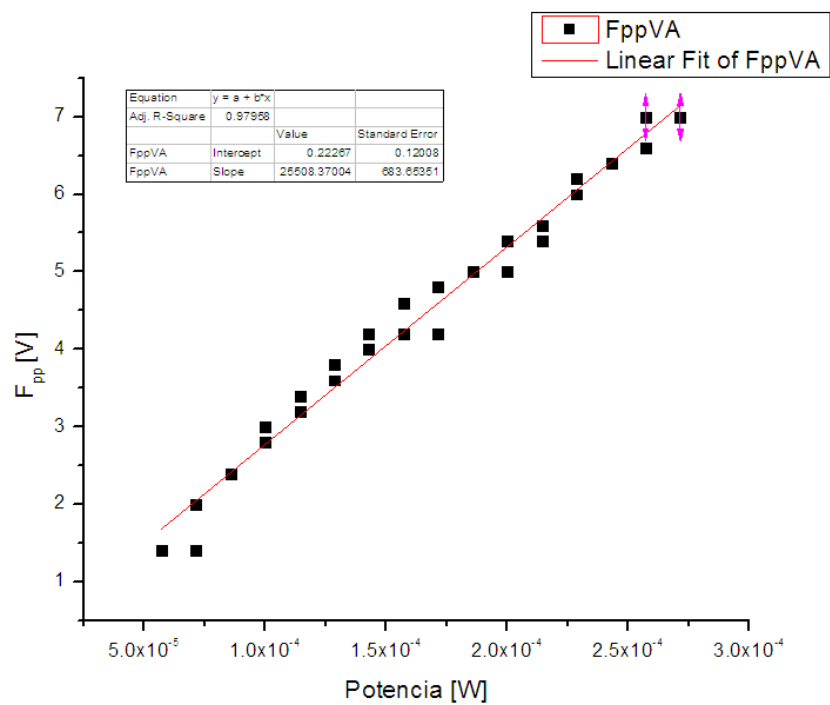


Figura 3.13 Gráfica del método 3 para el Fermionic cuya pendiente es  $2.55 \times 10^4$  V/mW.

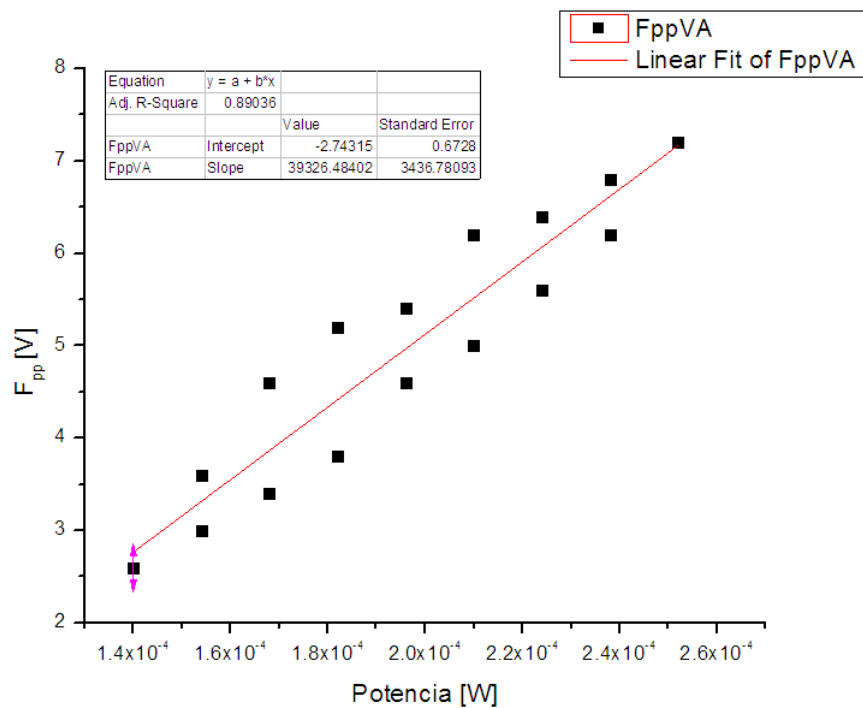


Figura 3.14 Gráfica del método 4 para el Fermionic cuya pendiente es  $3.93 \times 10^4$  V/mW.

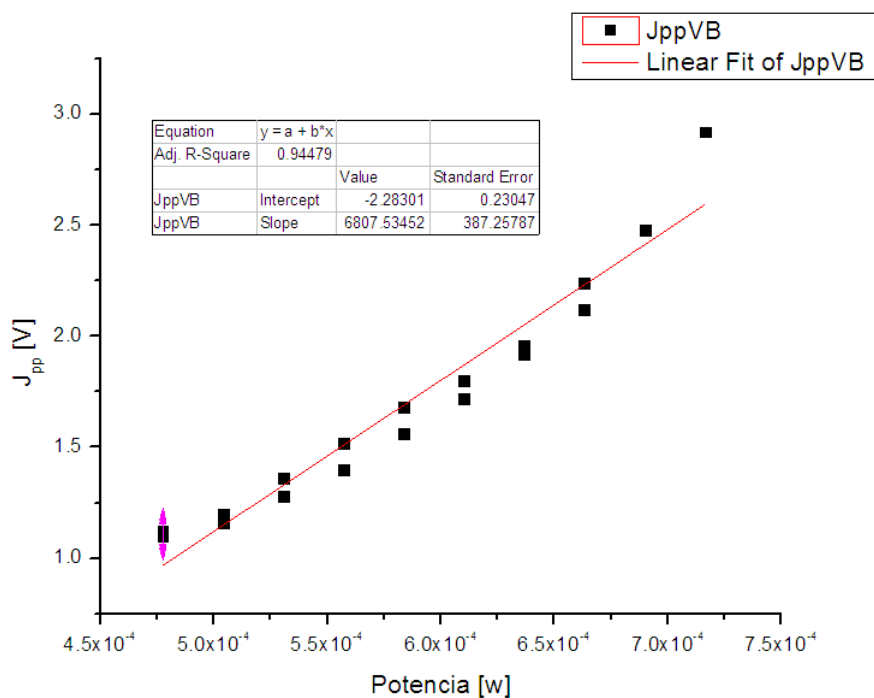


Figura 3.15 Gráfica del método 1 para el Judson cuya pendiente es  $6.80 \times 10^3$  V/mW.

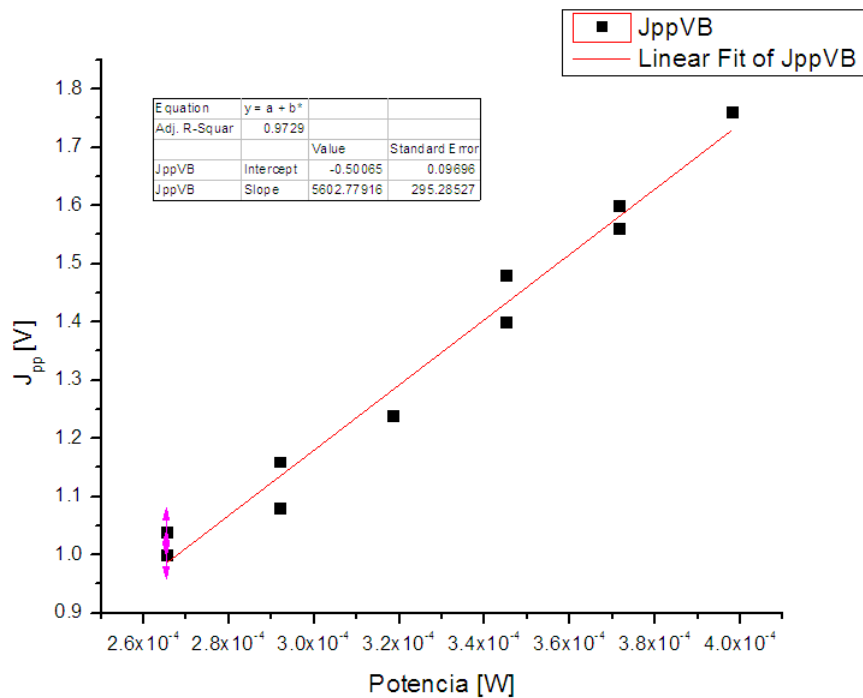


Figura 3.16 Gráfica del método 2 para el Judson cuya pendiente es  $5.60 \times 10^3$  V/mW.

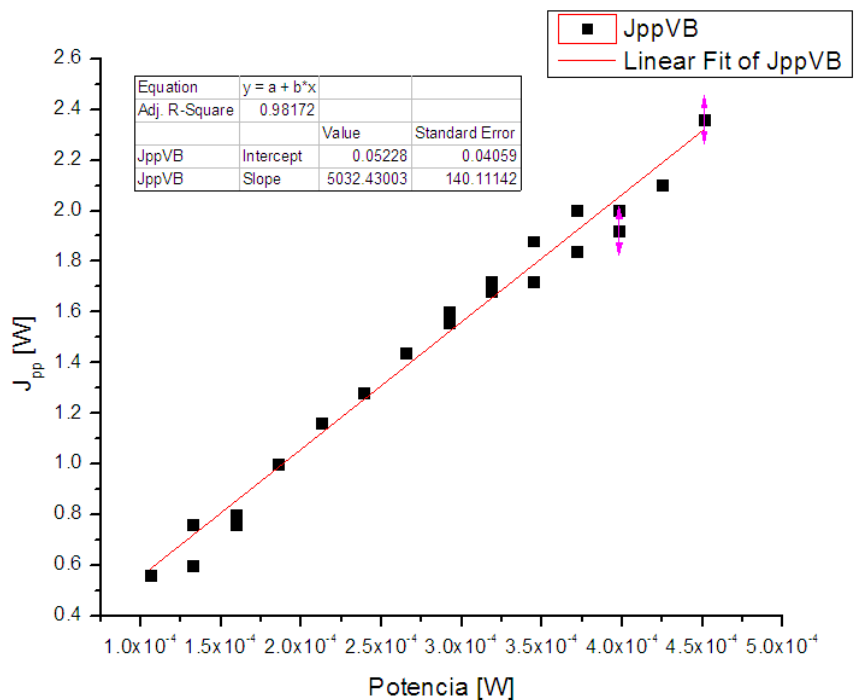
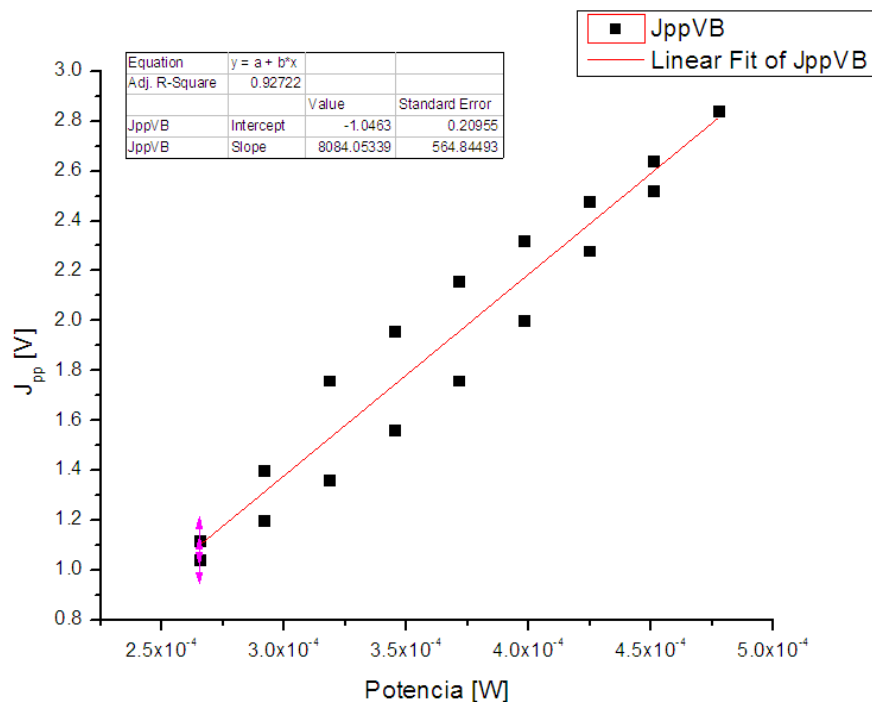


Figura 3.17 Gráfica del método 3 para el Judson cuya pendiente es  $5.03 \times 10^3$  V/mW.



**Figura 3.18** Gráfica del método 4 para el Judson cuya pendiente es  $8.08 \times 10^3$  V/mW.

El comportamiento de las gráficas 3.11 a 3.18, nos indica que posiblemente los cambios de sintonía con el PZT haya dado lugar a un ligero movimiento del haz que llega a los bolómetros y ya no incida totalmente en el centro, otro factor que explique el comportamiento de las graficas puede ser que la densidad de partículas del haz que incide en los bolómetros cambie conforme los cambios de potencia al variar el voltaje de la fuente, este cambio en la densidad de partículas puede ser más visible en las figuras 3.14 y 3.18 correspondientes al método 4. Otra posibilidad es que el haz cambie de dirección. Todo depende de que tan larga sea la trayectoria del haz hasta llegar a los detectores.

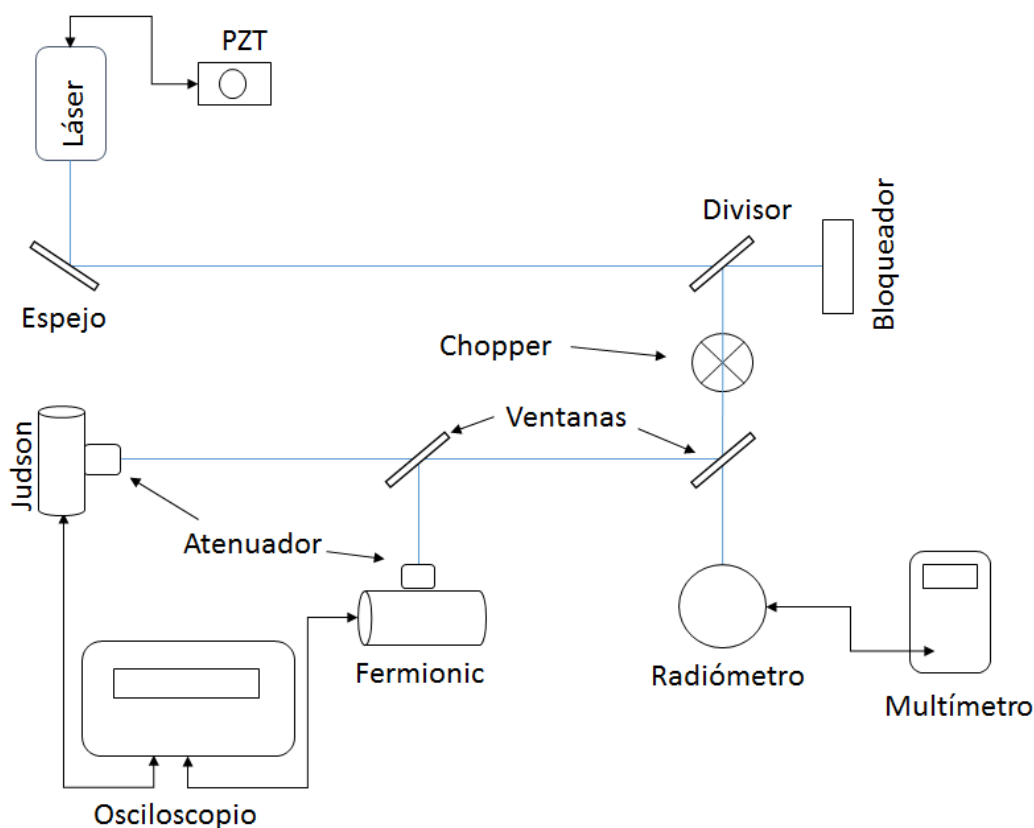
Sin embargo, si se comparan las gráficas de las figuras 3.12 y 3.16 con el resto, se observa que éstas son las que tienen un comportamiento más lineal (método 2), este comportamiento también se presenta en las repeticiones. Por tal motivo, el valor de la pendiente promedio calculada

con el método 2 es el que se utilizará en los cálculos para encontrar la relación de  $V/W$  de cada bolómetro.

### 3.5. Estabilidad del Láser.

Una de las variables más importantes que debe ser controlada durante el experimento es la potencia del láser. Por ello se realizan pruebas para monitorear los cambios de la potencia del láser en función del tiempo.

El dispositivo experimental mostrado en la figura 3.19 es el montado para ver las variaciones de potencia del láser en función del tiempo.



**Figura 3.19.** Esquema experimental para obtener la variación de potencia del láser con respecto al tiempo. Los atenuadores fueron necesarios para no saturar los bolómetros.

**Tabla 3.6.** Condiciones iniciales del Láser. La potencia máxima es sin el chopper.

<b>Voltaje [KV]</b>	<b>I [mA]</b>	<b>Presión [mmHg]</b>	<b>Pot. Max [W]</b>	<b>Frecuencia [Hz]</b>	<b>Tornillo</b>
12	60	49	3.52	200	18.714

Una vez que el láser es encendido, se mueve la perilla del PZT que a su vez mueve el espejo interno del láser hasta que se encuentre en el máximo valor de la potencia (1.08W según el radiómetro). Sin mover el PZT, el tiempo se registra cada que la potencia cambia 0.01W durante 2.30 hrs. A continuación se muestran las gráficas de las variaciones de potencia en función del tiempo medidas con el radiómetro y el par de bolómetros.

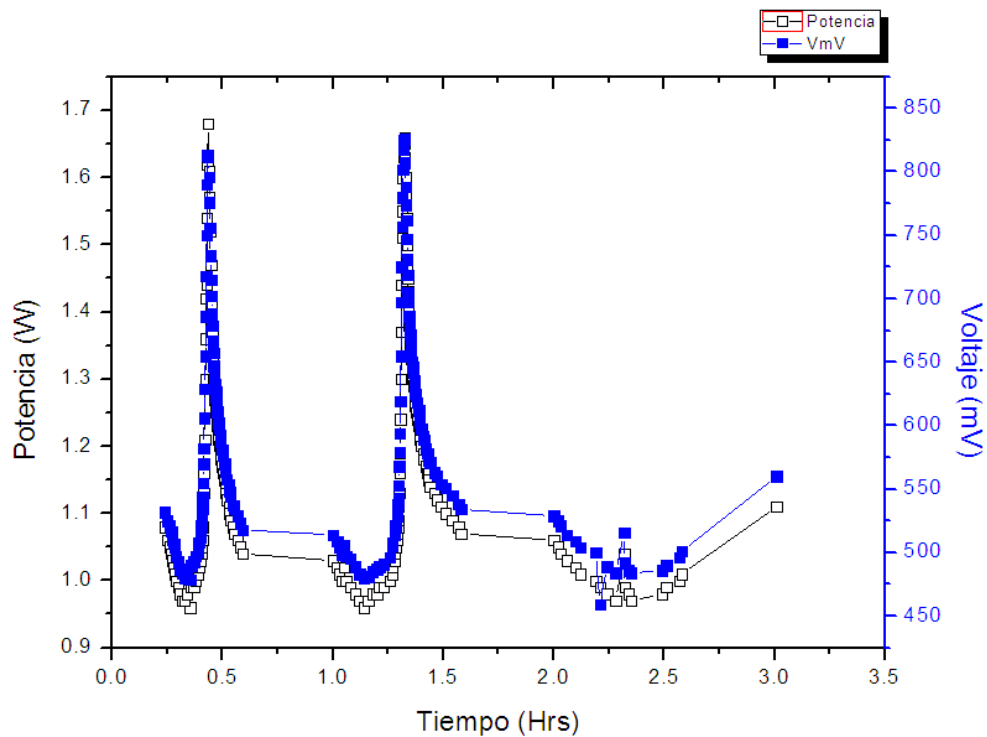


Figura 3.20. Potencia del láser (negro) y salida analógica del Radiómetro.

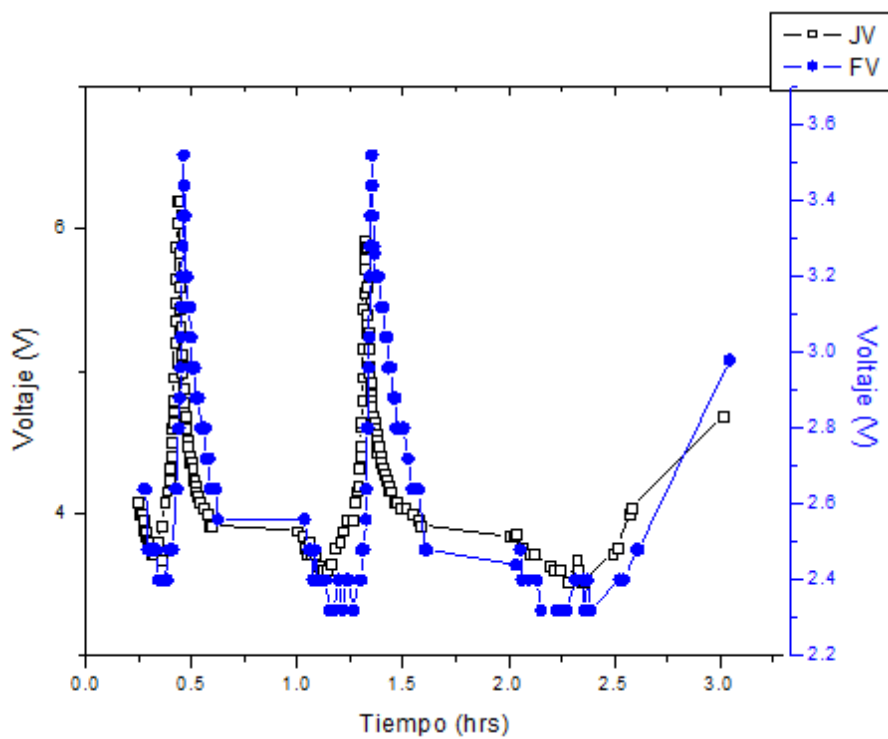


Figura 3.21. Voltajes pico-pico medido con los Bolómetros: Judson (negro), Fermionic (azul) de la variación de la potencia vs el tiempo.

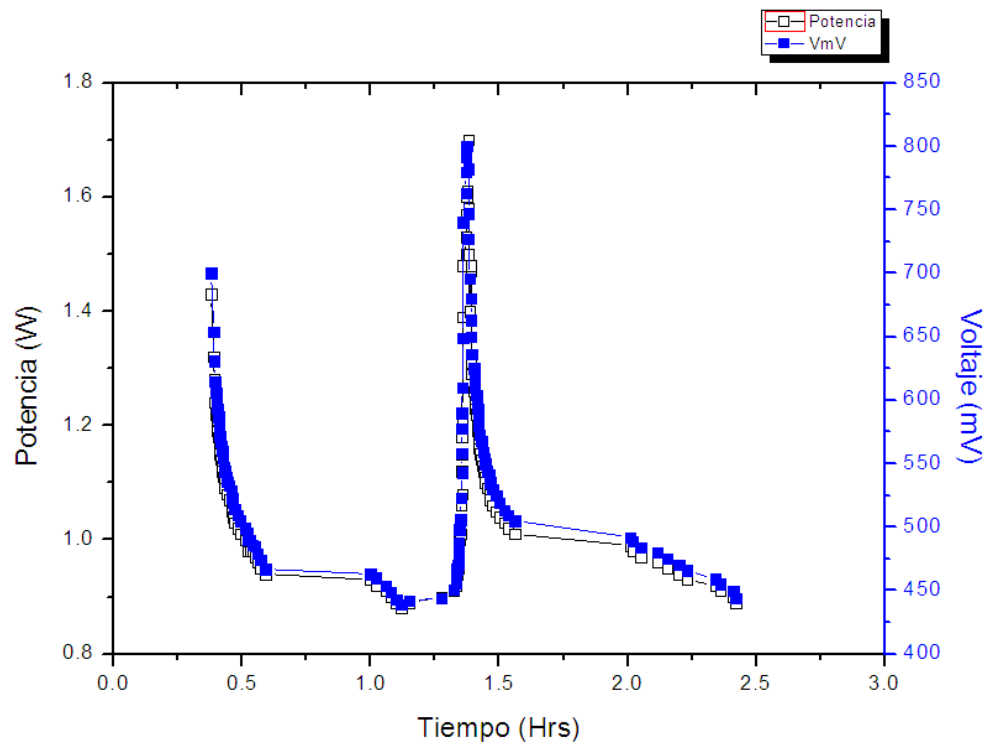


Figura 3.22. Potencia y voltaje del láser obtenidos en el Radiómetro.

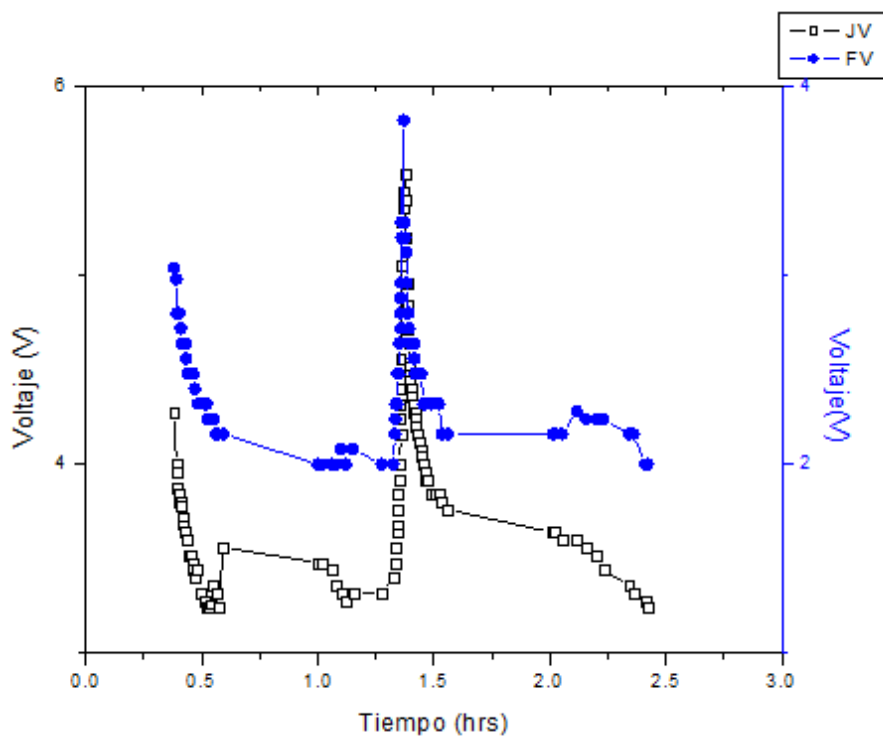
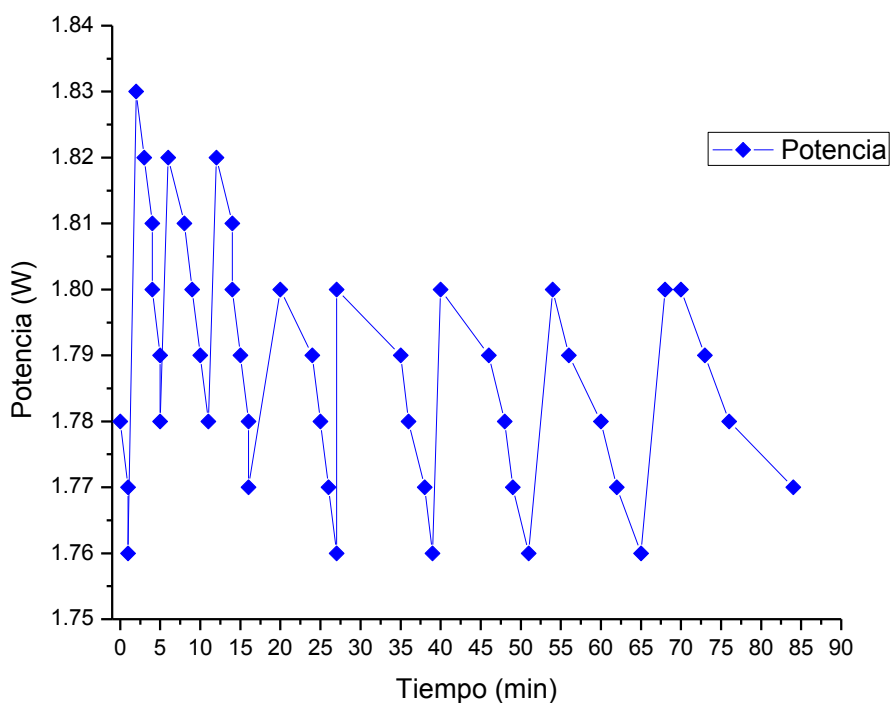


Figura 3.23. Voltajes pico-pico de los Bolómetros vs el tiempo.



Una variante para ver los cambios en la potencia del láser es seguir el máximo de la potencia del láser. Esto es, se mueve el PZT hasta obtener el máximo valor de la potencia, el tiempo es registrado cada que la potencia baja 0.01W hasta una reducción de la potencia de 0.4-0.5W; nuevamente se ajusta el PZT para obtener el máximo de potencia, y así sucesivamente durante un periodo de tiempo. La siguiente grafica muestra este comportamiento para un seguimiento del máximo de potencia iniciando en 1.78 W.



**Figura 3.24.** Potencia marcada por el radiómetro vs el tiempo

Como se muestra en las figuras 3.20 y 3.22, la variación de la potencia medidas en el radiómetro y en el multímetro son registradas de igual forma, gracias a estas gráficas se ve que el factor de conversión del radiómetro es de 500mV (registrado en el multímetro) por 1W (registrado en el radiómetro) de modo que son equivalentes los resultados. La señal en voltaje medida en el multímetro es ligeramente más rápida que la que registra el radiómetro en potencia.

De las figuras 3.21 y 3.23 se observa como la fracción de potencia que llega a los bolómetros en función del tiempo tiene un comportamiento similar con las mediciones realizadas con el radiómetro. Además de estas graficas se concluye que el Judson detecta con mayor sensibilidad las pequeñas variaciones en potencia. El Fermionic a pesar de que llega a la saturación con menor cantidad de radiación incidente es menos sensible a los cambios de potencia.

Como se observa en la figura 3.24 la potencia máxima encontrada al principio (1.78W) no es la misma, sino aumenta hasta 1.83W y después de 5min el máximo vuelve a disminuir pero esta vez a 1.82W pero al minuto 20 la potencia máxima se establece en 1.80W. A partir de los 30 minutos la variación en la disminución de la potencia tarda cada vez más.

Comparando la figura 3.24 con las figuras 3.20 a 3.23 se puede decir que la forma más rápida de mantener la potencia del láser relativamente constante es siguiendo al máximo con movimientos del PZT.

Esperar a que el láser se estabilice conforme al tiempo tarda aproximadamente 2hrs mientras que siguiendo el máximo tarda una hora aproximadamente. A partir de estos resultados se concluye que siguiendo el máximo es lo ideal para estabilizar el láser, el experimento es reproducible, se puede hacer por más tiempo para refinar datos.

## Capítulo IV. Resultados y Discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados encaminados a obtener el coeficiente de absorción de alcohol metílico y las señales fotoacústicas asociadas a las variaciones de presión al interior de la cavidad.

### 4.1. Maximización de la Potencia del Láser

De acuerdo a los datos obtenidos del desarrollo experimental de la sección 3.3 del capítulo 3, se concluyó que la potencia del láser se mantiene relativamente estable, ajustando el espejo montado en el tubo del PZT del láser hasta observar el máximo de la potencia medida en el radiómetro.

### 4.2. Potencia del haz a la entrada y salida de la cavidad fotoacústica.

Para encontrar el valor de la potencia de entrada y salida de láser al pasar por la celda y evitar la saturación de los bolómetros, éstos fueron colocados según lo indica el arreglo experimental del diagrama 3.1. En la ventana de cada bolómetro se colocó una pantalla negra con un orificio centrado de 6 mm de diámetro, a manera de garantizar que la luz que ingresa al bolómetro incida en el sensor.

El haz fue limitado por un iris para evitar que al pasar por la celda fotoacústica hubiera pérdidas por reflexiones en los bordes de la cavidad que tiene un diámetro de 8 mm.

La radiación IR que llega a los bolómetros, previamente enfriados con Nitrógeno líquido es analizada a través del osciloscopio mediante una señal eléctrica de voltaje contra tiempo. A

partir de los resultados obtenidos en la sección 3.4, donde se encontró la relación de  $V/W$  para cada bolómetro, se estima la potencia que le llega a cada uno de ellos.

**Tabla 4.1.** Promedios de las pendientes para el Fermionic y el Judson

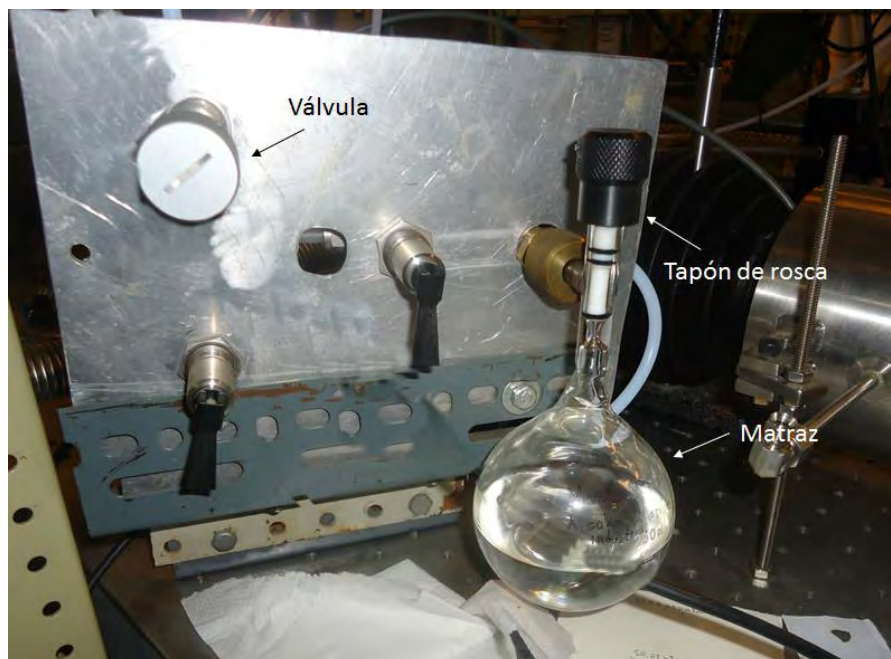
Tipo de medida	Bolómetro	Pendiente Promedio [V/W]	Desviación
2	Fermionic	3.84E+04	1.66E+03
2	Judson	6.71E+03	2.53E+02

El procedimiento para efectuar las mediciones es el siguiente:

1) La cavidad fotoacústica se evacua a través de fuelle de acero inoxidable y mangueras de teflón conectadas a una bomba de vacío (Marathon Electric. Model-CQH56B17F5558D P).

**Figura 4.0** Bomba de vacío para la celda fotoacústica

2) La presión mínima alcanzada en la cavidad con la bomba de vacío funcionando es de  $60\mu\text{mHg}$  (7.999 Pascales), enseguida, se introduce el gas de alcohol metílico. El gas de alcohol metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en estado líquido se encuentra en un matraz sellado con un tapón de rosca, el cual se abre al introducir el gas a la cavidad mediante un sistema de mangueras conectadas a válvulas. Debido a las diferencias de presión que existen entre el matraz y la cavidad, es posible que el alcohol metílico, en forma de gas se introduzca a la cavidad.



**Figura 4.1.** Matraz con alcohol metílico

3) La presión de gas del alcohol metílico se regula mediante una válvula de aguja de precisión (figura 4.1), de modo que por cada posición de la escala de la válvula se toman lecturas de la presión del gas que entra en la cavidad. La presión se mide por medio de un Hasting Vacuum Gauge (DV6) calibrado para nitrógeno cuyo factor de conversión es 0.6107 para el alcohol metílico. Su funcionamiento se basa en un puente de CA de baja tensión que calienta una termopila de un metal noble. Un cambio en la presión en el tubo de medición cambia la tasa de colisión molecular y por lo tanto, la conducción térmica de la mezcla de gas o de gases que rodea la termopila. La escala del medidor gauge es de 0 a 1000 ATM (figura 4.2). Al mismo tiempo para cada valor de la presión, se mide el voltaje de la señal fotoacústica y el voltaje (pico a pico) de cada bolómetro registrado en el osciloscopio.



**Figura 4.2.** Medidor de presión en la celda fotoacustica.

Según la Ley de Lambert-Beer, cuando un haz de luz monocromática de intensidad  $I_0$  pasa a través de un medio que contiene una sustancia absorbente (sólido, líquido, o gas), la intensidad de la radiación transmitida  $I_F$  depende de la longitud del medio absorbente y la concentración de la muestra. La longitud de onda en la cual el fotón incidente se absorbe está determinada por la diferencia en los niveles de energía disponibles de las diferentes sustancias presentes en la muestra.

$$\frac{I_F}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (4.1)$$

En la sección 1.5, observamos que  $\alpha = \frac{P}{K_B T} \sigma$ ; entonces:

$$\ln\left(\frac{I_F}{I_0}\right) = -\alpha l = -\sigma \frac{P}{K_B T} l = K P \quad (4.2)$$

Por lo tanto:

$$K = -\frac{\sigma l}{K_B T} \quad (4.3)$$

Donde  $I_F$  e  $I_0$  son la intensidad del haz transmitido e incidente respectivamente,  $\alpha$  coeficiente de absorción,  $\sigma$  la sección eficaz de absorción,  $P$  es la presión,  $K_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura y  $l$  es la longitud de camino óptico.

La intensidad de la potencia del haz antes de entrar a la cavidad, es decir  $I_0$ , está relacionada con la potencia registrada en el calorímetro mediante la siguiente relación:

$$I_0 = PotR \left( \frac{0.2}{0.8} \right) * 0.98 = PotR * 0.245 \quad (4.4)$$

Donde PotR es la potencia registrada en el radiómetro.

La intensidad del haz transmitido a través de la celda se calcula convirtiendo primero el voltaje registrado en cada bolómetro en potencia y después calculando la potencia total de salida de la celda en función de esa potencia. Las expresiones para convertir el voltaje a potencia medido en el Fermionic y en el Judson, respectivamente son:

$$I_{Ff} = \frac{V_F}{m_F} = \frac{V_F}{3.84 \times 10^4 V/W} \quad (4.5)$$

$$I_{FJ} = \frac{V_J}{m_J} = \frac{V_J}{6.71 \times 10^3 V/W} \quad (4.6)$$

Donde  $m_J$  y  $m_F$  son las pendientes calculadas para cada bolómetro.

La potencia del haz (haz transmitido,  $I_F$ ) al salir de la cavidad estaría en función de la potencia registrada en cada bolómetro tomando en cuenta las contribuciones después de pasar por



V1, V2 y por la ventana de salida de la celda (98% T y 2% R) y D2 (65%R, 35%T). Las expresiones para  $I_F = I_{FS} = I_{JS}$  serían:

$$I_{FS} = \frac{I_{Ff}}{(0.02)*(0.02)*(0.35)(0.98)} = \frac{I_{Ff}}{1.372 \times 10^{-4}} \quad (4.7)$$

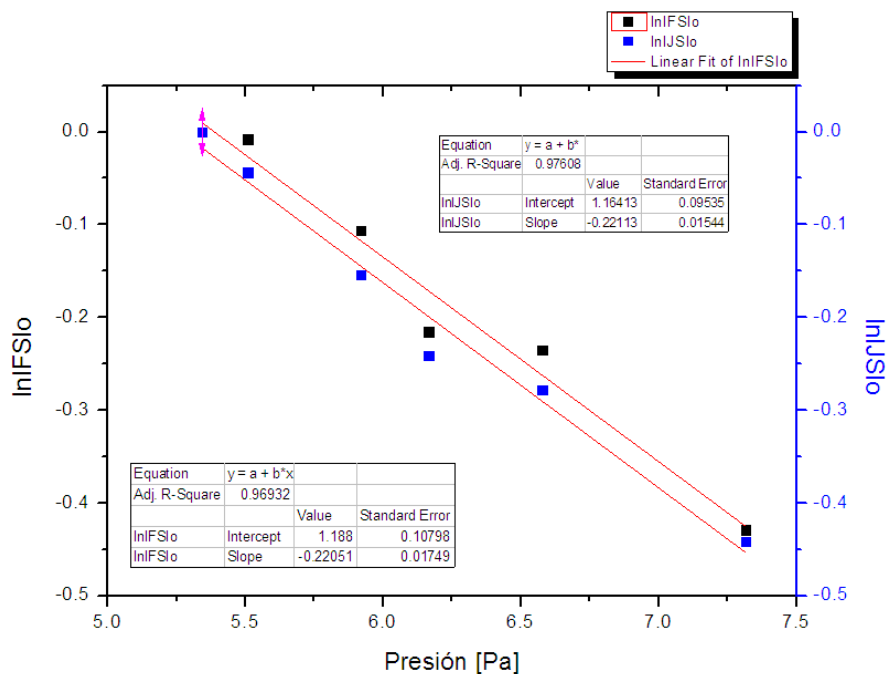
$$I_{JS} = \frac{I_{FJ}}{(0.02)*(0.02)*(0.65)(0.98)} = \frac{I_{FJ}}{2.548 \times 10^{-4}} \quad (4.8)$$

Los valores obtenidos en la potencia de salida deben ser iguales, de modo que  $I_{FS} = I_{JS} = I_F$ .

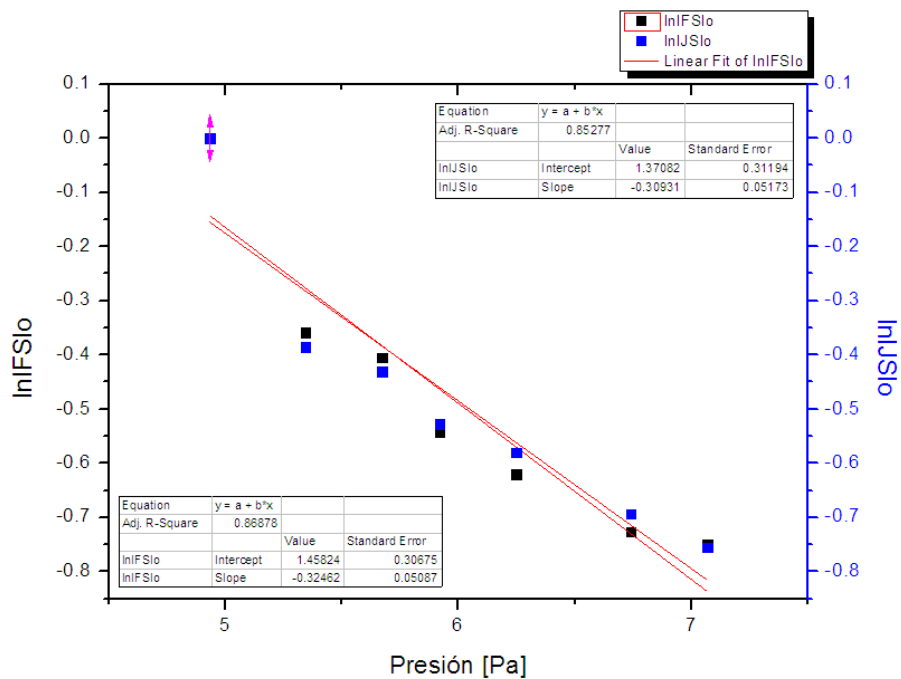
### 4.3 Coeficiente de Absorción del Gas.

Al graficar  $\ln(I_F/I_0)$  en función de la presión del gas, la pendiente sería el valor de la constante  $K = -\frac{\sigma l}{K_B T}$ , tomando en cuenta que la temperatura al interior de la cavidad se mantiene constante ( $25^\circ\text{C} = 298.15^\circ\text{K}$ ),  $K_B = 1.381 \times 10^{-23} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{^\circ\text{K}}$  (cte. de Boltzman) y  $L = 0.32\text{m}$  (longitud del camino óptico)

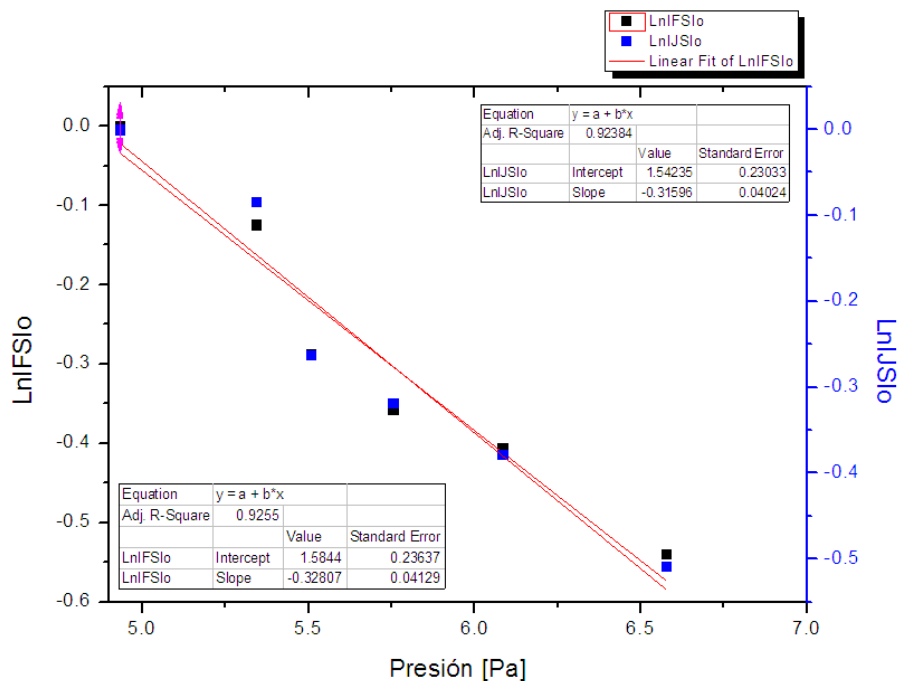
A continuación se presentan los resultados obtenidos variando la presión de alcohol metílico a una frecuencia de choppeo constante (600Hz). En total se hicieron 4 corridas, en cada una, las mediciones con los bolómetros (Fermionic y Judson) se realizaron de manera simultánea.



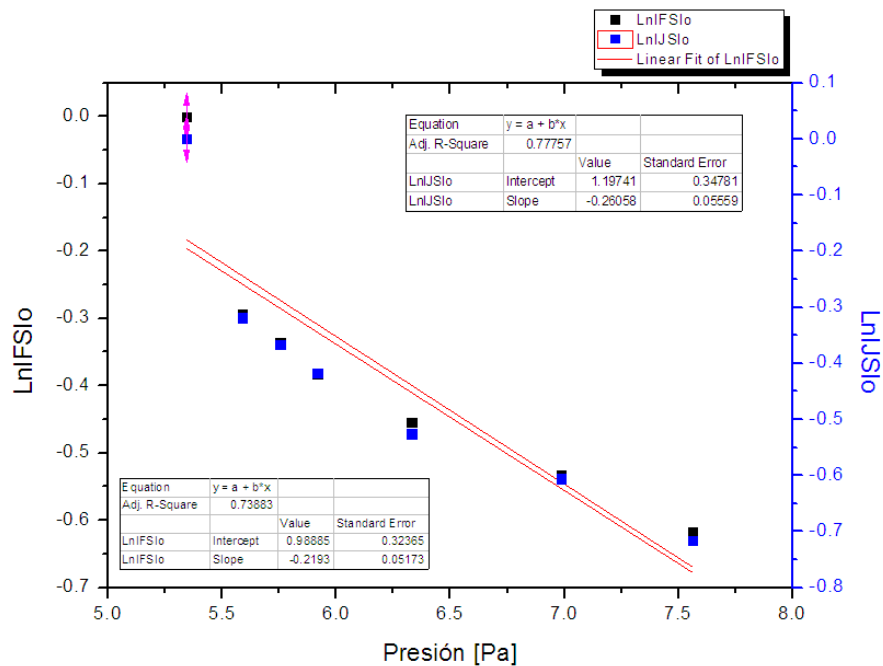
**Figura 4.3.** Frecuencia Chopper: 600Hz. Iris: 6 mm. Potencia de entrada a la cavidad ( $I_0$ ) = 0.215W. Pendientes:  $K_{Fermi} = -0.22051$  y  $K_{Judson} = -0.22113$



**Figura 4.4.** Frecuencia Chopper: 600Hz. Iris: 6 mm. Potencia de entrada a la cavidad ( $I_0$ ) = 0.2205W. Pendientes:  $K_{Fermi} = -0.32462$  y  $K_{Judson} = -0.30931$



**Figura 4.5.** Frecuencia Chopper: 600Hz. Iris: 6 mm. Potencia de entrada a la cavidad ( $I_0$ ) = 0.2891W. Pendientes:  $K_{\text{Fermi}} = -0.32807$  y  $K_{\text{Judson}} = -0.31596$



**Figura 4.6.** Frecuencia Chopper: 600Hz. Iris: 6 mm. Potencia de entrada a la cavidad ( $I_0$ ) = 0.2915W. Pendientes:  $K_{\text{Fermi}} = -0.2193$  y  $K_{\text{Judson}} = -0.26058$

En la tabla 4.2 se resumen los datos obtenidos para encontrar el valor de la constante  $K = -\frac{\sigma}{K_B T}$  independiente de la presión usando los datos de cada bolómetro.

De este valor, es posible calcular el coeficiente de absorción en función de la presión:

$$\alpha = -\frac{KP}{l} \quad (4.9)$$

**Tabla 4.2.** Valores obtenidos de las mediciones con el bolómetro Fermionic y Judson para la constante K

Figura	$I_0$ [W]	$-K_{\text{Fermi}}$	$-K_{\text{Judson}}$
4.3	0.2150	0.22051	0.22113
4.4	0.2205	0.32462	0.30931
4.5	0.2891	0.32807	0.31596
4.6	0.2915	0.21930	0.26058

A partir de los valores obtenidos de las tabla 4.2 y utilizando la ecuación 4.9 se obtiene el coeficiente de absorción.

En las figuras 4.7 a 4.10 se observa los coeficientes de absorción vs la presión para diferentes potencias de entrada  $I_0$ .

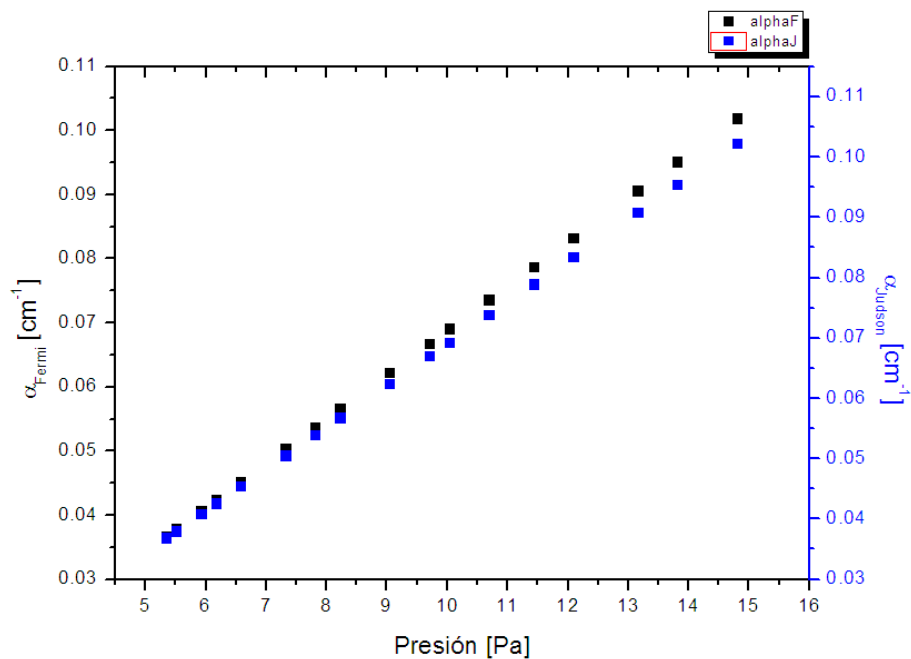


Figura 4.7. Coeficientes de absorción vs la presión con  $I_0=0.2150W$

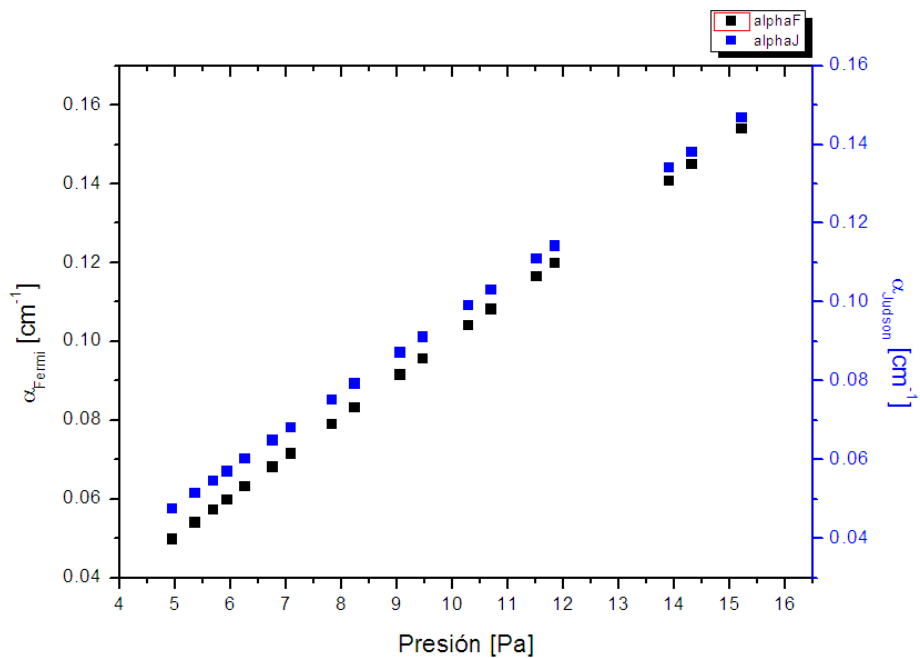


Figura 4.8. Coeficientes de absorción vs la presión con  $I_0=0.2205W$ .

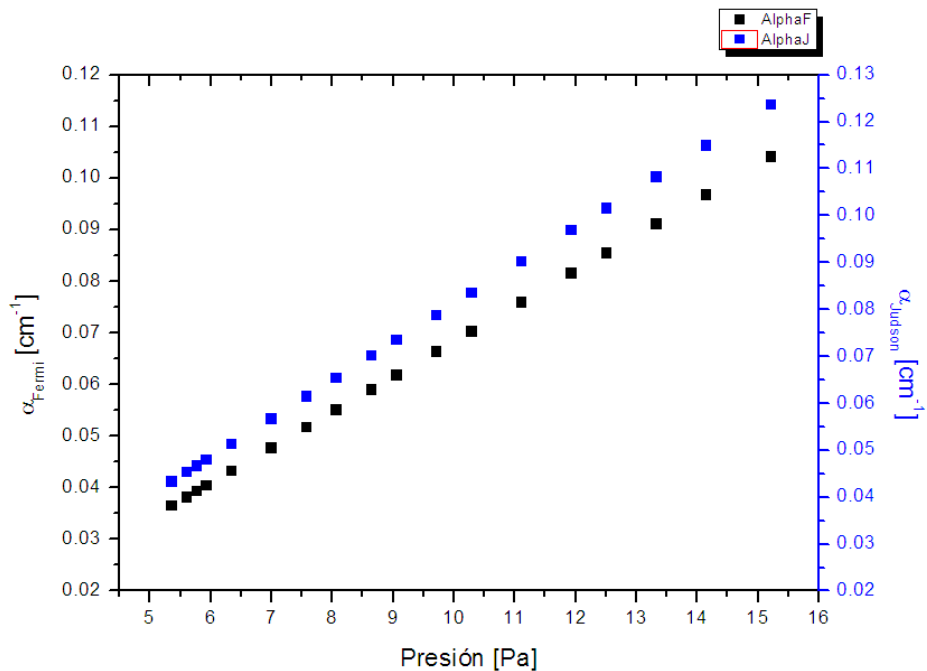


Figura 4.9. Coeficientes de absorción vs la presión con  $I_0=0.2915\text{W}$ .

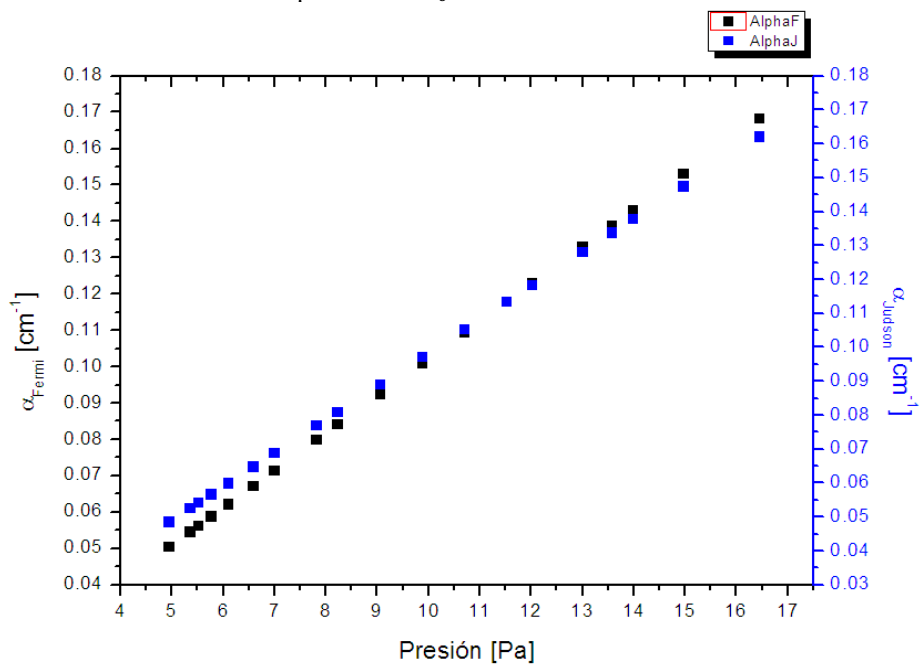


Figura 4.10. Coeficientes de absorción vs la presión con  $I_0=0.2891\text{W}$

En las figuras siguientes (4.11 y 4.12) se muestra el coeficiente de absorción vs la presión para cada bolómetro.

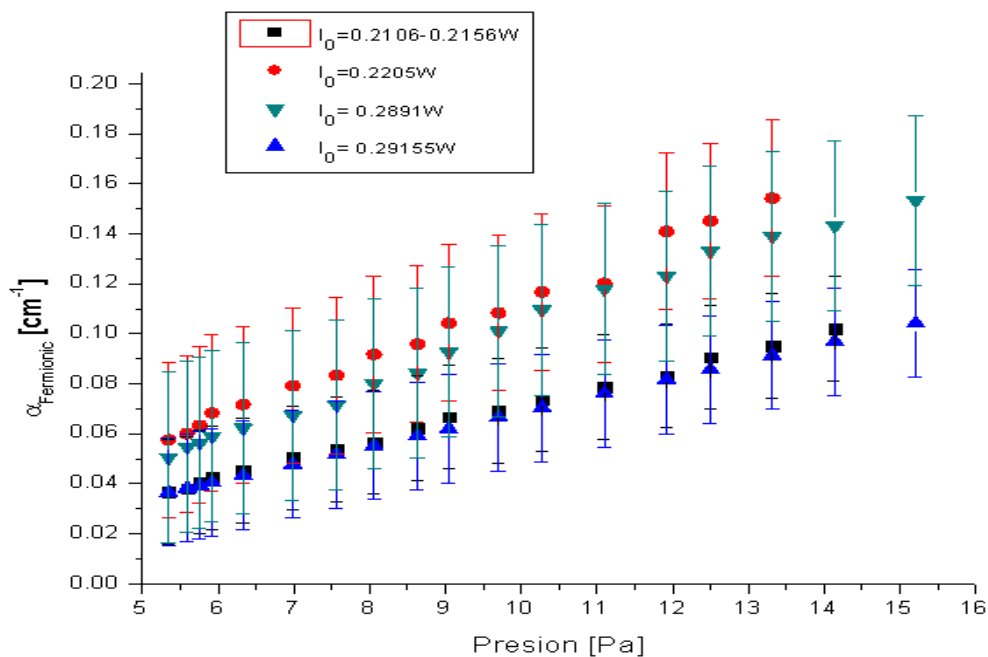


Figura 4.11. Coeficientes de absorción vs la presión para diferentes valores de  $I_0$  para el Fermionic

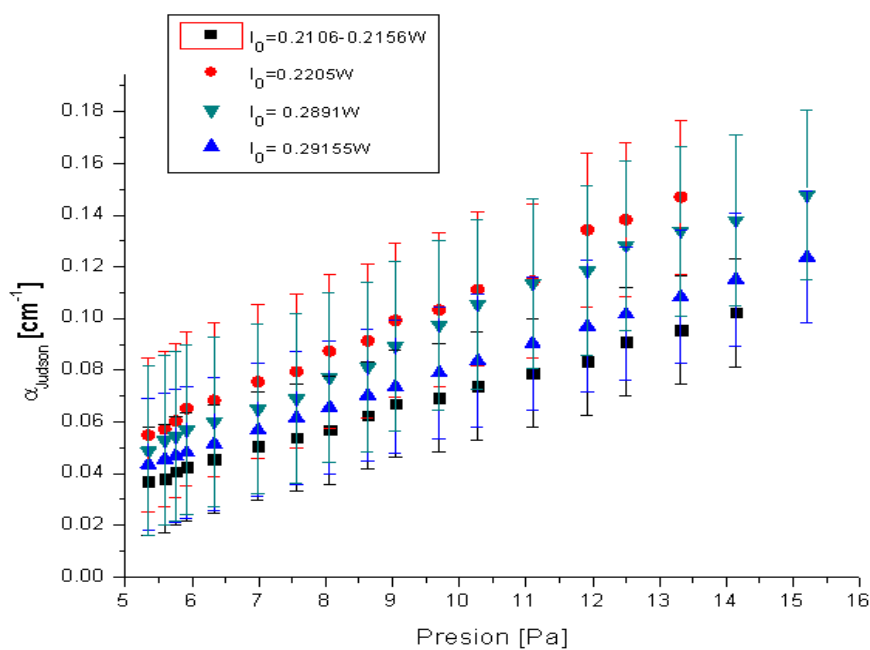


Figura 4.12. Coeficientes de absorción vs la presión para diferentes valores de  $I_0$  para el Judson

En las gráficas del coeficiente de absorción vs la presión se observa un comportamiento lineal, conforme aumentamos la presión, el coeficiente aumenta. Por otro lado, el coeficiente de absorción aumenta conforme la potencia de entrada ( $I_0$ ) aumenta en el intervalo de 0.21-0.22W, mientras que en el intervalo de 0.289-0.291 el coeficiente disminuye.

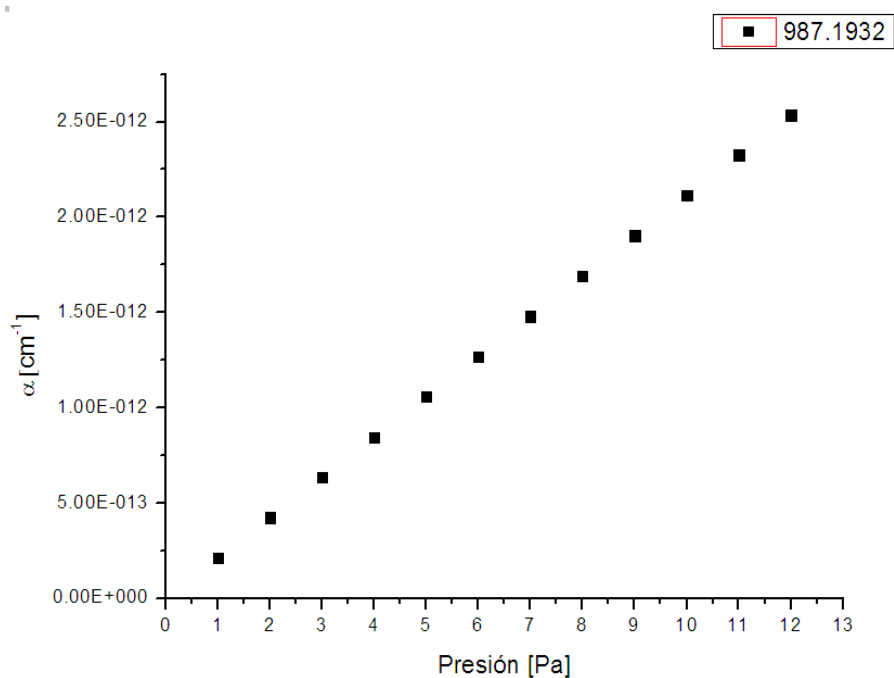
Bajo estas condiciones experimentales (presiones de 5 a 15.5 Pa, potencia de entrada de 0.2205W, choppeo 600Hz en la línea 10R38) podemos decir que el coeficiente de absorción se encuentra entre los 0.035 y los 0.16  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otro lado, el coeficiente de absorción obtenido en las figuras 4.11 y 4.12 es del orden de  $10^{-2}$  mientras que el teórico calculado con el programa HITRAN es del orden de  $10^{-13}$  (figura 4.13 y 4.14). Esto se debe a que la ley de Lambert-Beer es una ley límite la cual sólo es aplicable a bajas concentraciones.

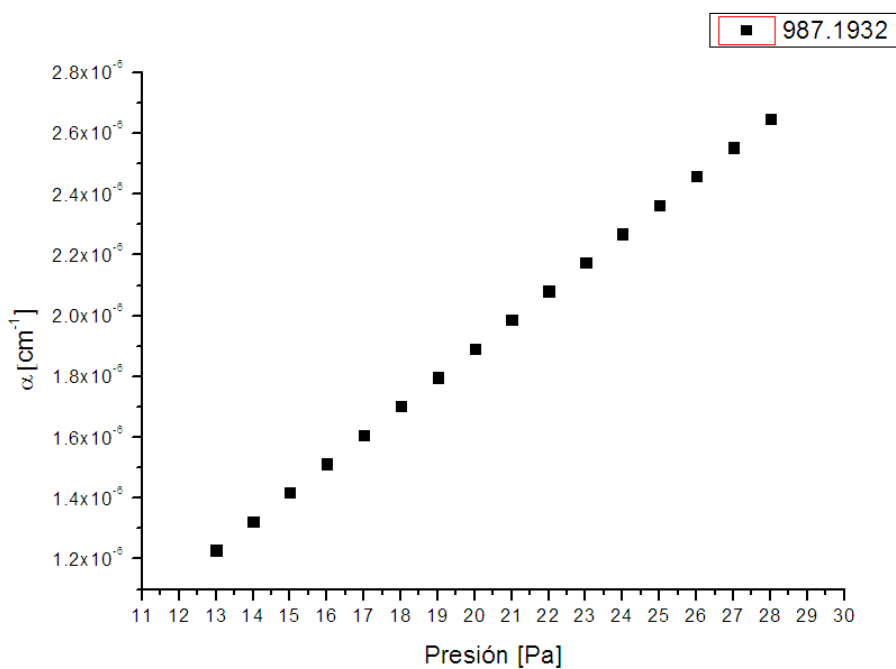
De hecho, la proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración, así como la linealidad de la Ley de Lambert-Beer, se pierde cuando la concentración de la muestra es muy elevada, además, la intensidad de radiación con la que trabajamos es alta lo cual provoca una disminución en el coeficiente de absorción (figura 4.12 y 4.13). Cuando la concentración de la solución es superior a  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la distancia media entre las moléculas es tan pequeña que cada una afecta a la distribución de carga de las vecinas, lo cual, influye en la capacidad de absorción de radiaciones de determinada longitud de onda<sup>[11]</sup>.

Otros factores por los cuales el coeficiente de absorción es alto, son el posible calentamiento de las ventanas de la cavidad fotoacústica alterando su coeficiente de transmisión y reflexión; posible dispersión de energía en la celda fotoacústica; difracción de energía al pasar por el diafragma ajustado a 6mm.

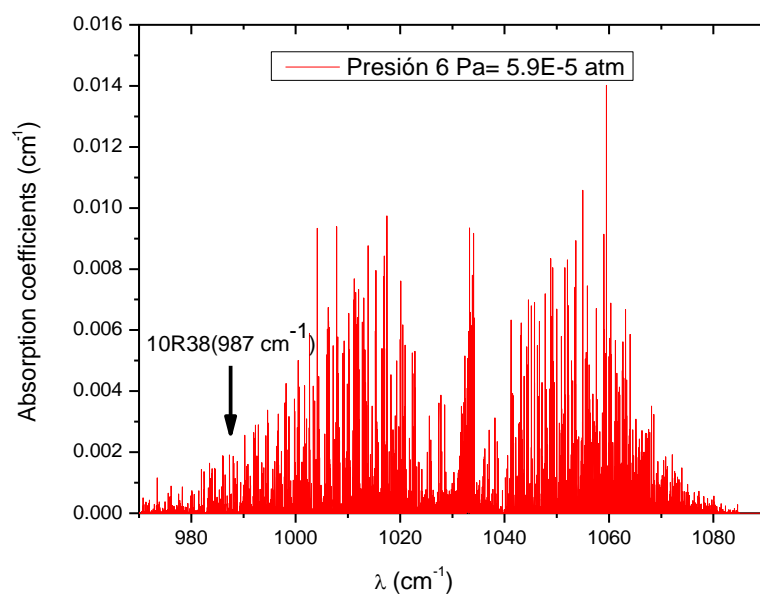




**Figura 4.13.** Gráfica del coeficiente de absorción contra presión del gas CH<sub>3</sub>OH obtenidas con el programa Hitran. Como se observa, hay una relación lineal entre el coeficiente y la presión del gas independientemente de la intensidad del láser.



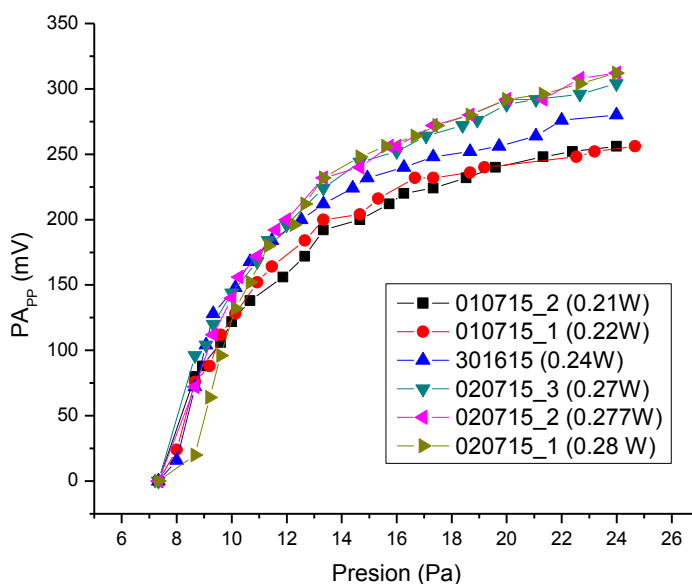
**Figura 4.14.** Gráfica del coeficiente de absorción contra presión del gas CH<sub>3</sub>OH obtenidas con el programa Hitran. Como se observa, hay una relación lineal entre el coeficiente y la presión del gas independientemente de la intensidad del láser.



**Figura 4.15.** Espectro del coeficiente de absorción a una presión de 6 Pa

#### 4.4 Detección PA del Gas de Alcohol Metílico y su Correlación con la Concentración de Moléculas.

Existe una relación directa (bajo ciertas condiciones) entre la intensidad de la onda generada en la muestra por medio del efecto fotoacústico y el número de moléculas excitadas, ver sección 4.3. Esta relación fue obtenida experimentalmente variando la presión del gas de alcohol metílico (7 a 26.6644 Pascales) al interior de la cavidad y midiendo la señal fotoacústica (PA) en el osciloscopio. La siguiente grafica (figura 4.16) muestra la respuesta fotoacústica en función de la presión del gas para diferentes potencias de excitación del láser.



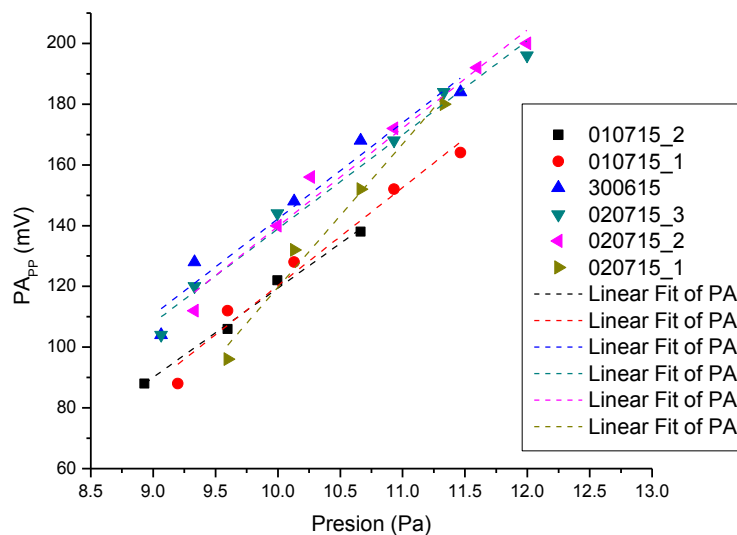
**Figura 4.16.** Respuesta Fotoacustica al variar la presión en la cavidad y a diferentes potencias del haz.

Como podemos observar en la figura 4.14 la señal fotoacústica incrementa conforme aumenta la presión del gas, esto es debido a que al aumentar la presión en la cavidad hay más moléculas de alcohol metílico absorbiendo radiación. En el intervalo de 7 a 12 Pascales aproximadamente, podemos considerar que existe un comportamiento lineal de la señal

fotoacústica, por arriba de este valor su tendencia es asintótica, esto se debe a que comienza la saturación en el proceso de absorción de moléculas. Si aumentamos la cantidad de moléculas, el proceso de absorción será más efectivo, sin embargo, hay un límite que depende de la relación que hay entre el número de fotones y el número de moléculas disponibles para absorber.

Sabiendo lo anterior podemos decir que nuestro límite de detección fotoacústica es a partir de los 14 pascales para estar en el régimen lineal.

En figura 4.17 el comportamiento lineal de la señal fotoacústica es más claro. Entonces, si trabajamos en el intervalo de 8 a 12 pascales evitaremos la saturación y la ley de Lambert-Beer seguirá cumpliéndose.



**Figura 4.17.** Gráfica de la parte lineal tomada de la gráfica 4.8.

A pesar de que salimos del límite de detección, se puede observar en las figuras 4.12 y 4.13 un claro ejemplo de que la señal PA está relacionada con el coeficiente de absorción, ya que tienen un comportamiento lineal. Además, el comportamiento de la señal fotoacústica, es similar al obtenido en otros estudios en gases. (Ver referencia 58)

Para saber la concentración de moléculas en la cavidad, aplicamos la ecuación de los gases ideales  $PV = NK_B T$ ; la concentración está dada por:

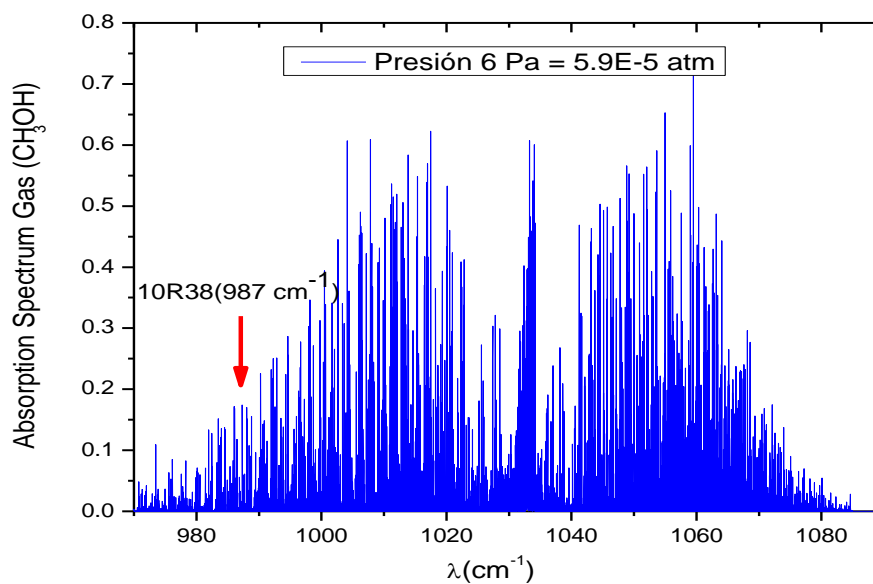
$$N_i = \frac{N}{V} = \frac{P}{K_B T} \quad (4.10)$$

Donde  $K_B = 1.380648 \times 10^{-23} \frac{J}{\text{°K}}$ , es la constante de Boltzman,  $T=298.15^\circ\text{K}$  es la temperatura dentro de la cavidad,  $P$  es la presión y  $V$  es el volumen de la cavidad.

Por otro lado, la concentración de moléculas (C.M) que responden al efecto fotoacústico obtenido a partir de la ecuación 2.11 es:

$$C.M = \frac{V}{\alpha P_l S_M} \quad (4.11)$$

Donde  $V$  [V] es la señal fotoacústica;  $\alpha$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] es el coeficiente de absorción del gas a una longitud de onda,  $C=13$  [ $\text{Pa cm W}^{-1}$ ] es la constante de la celda dada por la referencia 35;  $P_l$  [W] es la potencia del láser antes del chopper;  $S_M$  [ $\text{V Pa}^{-1}$ ] la capacidad de respuesta del micrófono y  $c$  [atm] la presión parcial o concentración de trazas de gas.



**Figura 4.18.** Espectro de absorción del alcohol metílico

## 4.5 Conclusiones

A pesar de que no fue posible conocer con exactitud el valor del coeficiente de absorción en el intervalo de presiones de trabajo utilizadas, esta tesis permitió conocer el funcionamiento y la caracterización de los detectores de radiación IR (bolómetros), conocer la estabilidad y saber operar el láser de CO<sub>2</sub> junto con la instrumentación asociada, probar distintas configuraciones para estimar la cantidad de radiación que fue absorbida por la celda fotoacústica y medir la señal acústica generada por las moléculas que absorbían la luz láser.

Sabiendo lo anterior debemos trabajar con potencias más bajas, verificar el correcto funcionamiento del sistema de vacío, utilizar un barómetro calibrado para alcohol metílico que opere alrededor de los 10 Pa.

Para tomar medidas de manera eficiente se está llevando a cabo la automatización del experimento, es decir, los datos adquiridos serán enviados directamente de los detectores IR a una computadora; se controlará la presión del gas, el sistema de enfriamiento del láser así como su estabilidad por medio de una computadora.

Para trabajos a futuro es importante tomar en cuenta los errores derivados de la instrumentación, trabajar en un rango de concentraciones bajas para obtener coeficientes de absorción para el tipo de gas que se desea estudiar, automatizar el equipo para la obtención de datos, adecuar la configuración experimental con equipo adecuado para las mediciones (radiómetros y atenuador) y analizar más gases.

Por lo anterior, los resultados de este trabajo serán la base para consolidar el sistema experimental y poder hacer estudios de diversas muestras gaseosas empleando simultáneamente la espectroscopia fotoacústica y la espectroscopia láser



## Bibliografía

[1] Martínez Estrada, María Teresa; Moctezuma González, Claudia L. Métodos Físico-Químicos en Biotecnología. Espectrofluometría. Universidad Autónoma de México. Instituto de Biotecnología. 30 de Mayo del 2006.

[2] [http://www.upct.es/~minaees/espectro\\_electromagnetico.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectro_electromagnetico.pdf)

Consultado 07/03/2016 10:30 pm

[3] <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>

Consultado 07/03/2016 12:33am

[4] [http://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/CA/Pract/PracticaCA\\_IR.pdf](http://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/CA/Pract/PracticaCA_IR.pdf)

Consultado 08/03/16 08:24 pm

[5] <http://www.medigraphic.com/pdfs/inge/ib-2009/ib091d.pdf>

Consultada 14/03/2016 12:53am

[6]. Hodgkinson, Jane; Tatam, Ralph P. Óptica Gas Sensing: a Review. Department of Engineering Photonics, School of Engineering, Cranfield University, Granfield, Bedfordshire MK43 0AL, UK. Published 28 November 2012.

[7] Meneses Alonso, Jesús. (1999). Optimización de los Procesos de Selección Espectral en el Infrarrojo y su Aplicación a los Sensores de Gases. Tesis de Doctorado. Universidad Carlos III de Madrid, Leganés.

[8] [http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/Unidad\\_2\\_-MODULO-ESPECTROSCOPIA-401539.pdf](http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/Unidad_2_-MODULO-ESPECTROSCOPIA-401539.pdf) consultada 24/03/2016 a las 06:47pm

[9] Fundamentos de espectroscopia Raman.

<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf;jsessionid=7BE1858D71D042C86E9BA22BCDB4D943.tdx1?sequence=3> consultada 24/03/2016 a las 07:16pm

[10] <http://www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf> consultada 25/03/2016 a las 02:26pm

[11] Fuentes Arderiu, M. J. Castiñeiras Lacambra, J. M. Queraltó Compañó. Bioquímica Clínica y Patología Molecular I. Segunda Edición, Editorial Reverté, S.A pp.196

[12] Heise HM, Damm U, Lampen P, Davies AN, McIntyre PS. Spectral variable selection for partial least squares calibration applied to authentication and quantification of extra virgin olive oils using Fourier transform Raman spectroscopy. *Appl Spectrosc.* 2005; 59:1286–1294.

[13] Wartewig S, Neubert RH. Pharmaceutical Applications of Mid-IR and Raman Spectroscopy. *Adv Drug Deliv Rev.* 2005; 57:1144–1170

[14] Bauer NJ, Wicksted JP, Jongsma FH, March WF, Hendrikse F, Motamedi M. Noninvasive Assessment of the Hydration Gradient Across the Cornea Using Confocal Raman Spectroscopy. *Invest Ophthalmol Vis Sci.* 1998; 39:831–835

[15] Wang C, Vickers TJ, Mann CK. Direct Assay and Shelf-Life Monitoring of Aspirin Tablets Using Raman Spectroscopy. *J Pharm Biomed Anal.* 1997; 16:87–94.

[16] Williams AC, Edwards HG, Barry BW. The 'Iceman': Molecular Structure of 5200-Year-Old Skin Characterised by Raman Spectroscopy and Electron Microscopy. *Biochim Biophys Acta*.1995; 1246:98–105.

[17] Holliday and Resnick. *Física Para Ciencias e Ingenierías Tomo II*. Quinta Edición. Editorial Continental. 1977

[18]. Skoog, Holler y Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición. Mc Graw Hill

[19]. Rubinson Kenneth A; Rubinson Judith F. *Análisis Instrumental* Prentice Hall. Madrid 2001.

[20] D. Carlos Majós Torró. Directores: Dr. Jaime Gili Planas, Dr. Juli Alonso Farré, Dr. Josep María Mercader Sobrequés. *Espectroscopia por Resonancia Magnética de Protón en el Diagnostico de Tumores Cerebrales*. Universidad de Barcelona. Facultad de Medicina. Departamento de Obstetricia y Ginecología, Pediatría, Radiología y Medicina Física. Programa de Doctorado de Radiología y Terapéutica. Bienio 1977-1999

[21] Serrano Martínez, José Luis. *Instrumentación y Métodos de Análisis Químico*. Espectroscopia Infrarroja. Posgrado en Ingeniería del Agua y del Terreno.

[22] Sosa, Iván Arenas; López Sánchez, José Luis. *Espectrofotometría de absorción*. Maestría en Ciencias Bioquímicas. Instituto de Biotecnología. UNAM. Cuernavaca, Mor, junio 2004.

- [23] Solís Martín, David. Octubre 2010. Determinación de la conductividad térmica en nanoholitos mediante efecto fotoacústico. Tesis de Licenciatura. Madrid, España. Universidad Carlos III de Madrid. Escuela Politécnica Superior.
- [24] Mota Varona, Ricardo. Enero 2014. Diseño y Construcción de una Celda Resonante Sintonizable para Aplicaciones en Espectroscopia Fotoacustica. Tesis de Maestría. México, D.F. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnologías Avanzadas. Unidad Legaria.
- [25] Pino Pérez F, Pérez Benddito D. Análisis de Elementos Traza por Espectrofotometría de Absorción Molecular UV-Visible. Publicaciones de la Universidad de Sevilla. Universidad de Sevilla, 1983.
- [26] García Gómez, Roberto Carlos. Espectroscopia Fotoacústica: Una Teoría Antigua con Nuevas Aplicaciones. Conciencia Tecnológica, núm. 24, 2004. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México.
- [27] Eyzaguirre Gorven, Carmen Rosa. Enero 1998. Desarrollo de un Espectrómetro Fotoacústico y sus Aplicaciones a Materiales Fotovoltaicos y Biológicos. Tesis de Maestría. Lima, Perú. Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias.
- [28] Ramón Gallegos E. Stolis Suren, Benitez Ibarra R, Pacheco M, Tomas Velázquez S. A., Cruz Orea A, Pérez Zapata A. J. Determinación por Espectroscopia Fotoacustica de Gases y Sustancias Reactivas al Ácido Tiobarbiturico de la Lipoperoxidacion Inducida por el Ácido  $\delta$ -aminolevulinico en Ratones. Laboratorio de Citopatología Ambiental. Dpto. de Morfología

- [29] N.M. Zajarevich, A. I. Periot, V.B. Slezak, G.D. Santiago, M.G. González. Influencia del  $\text{CO}_2$  en la Respuesta de Fase de un Sistema Fotoacústico Para Detección de Muestras Multicomponentes. Centro de investigaciones en Láseres y Aplicaciones. Laboratorio de Láser, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
- [30] Pérez Pacheco Argelia, Flores Mijangos Jesús, Juárez Reyes Antonio M, Grether González Marcela y López Moreno Enrique. Junio 2014 Detección Fotoacustica de Bio-Marcadores Para el Análisis de Metabolitos en el Aliento Humano. Instituto de ciencias físicas, universidad Nacional Autónoma de México.
- [31] <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1222sp.pdf> consultada 10/Mayo/2016 14:03 hrs
- [32] <http://www.textoscientificos.com/quimica/metanol> consultada 10/Mayo/2016 14:15 hrs
- [33] <http://www.thehistoryblog.com/archives/24871> Consultada 11- Mayo-2016 02:19
- [34] <http://inventors.about.com/od/pstartinventions/a/photophone.htm> Consultada 11- Mayo-2016 02:121
- [35] Domínguez Rocha Víctor, Pérez Pacheco Argelia, Flores Mijangos Jesús, Grether Gonzales Marcela y López Moreno Enrique. Diseño de una Cavidad Fotoacústica Para Aplicaciones Médicas. V Congreso Nacional de Tecnología Aplicada a Ciencias de la Salud. Sta. María Tonantzitlntla, Cholula, Puebla. Octubre 2014
- [36] Gondal M A, Dastageer A and Schwehdi. Photoacoustic Spectrometry for Trace Gas Analysis and Leak Detection Using Different Cell Geometries. Talanta 2004.

- [37] E. Martín. Escuchando la Luz: Breve Historia y Aplicaciones del Efecto Fotoacústico. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. Marzo 2008
- [38] Casas R, Crivicich R, Láttero A, Villa G, Contigiani J.C. Localización de Pérdidas en Cables “OF” Mediante la Técnica Fotoacustica Aplicada a la Detección de Trazadores. Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones. Argentina. Febrero 2011
- [39] Flores Cotera Carlos. Septiembre 1991. Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Láser de CO<sub>2</sub> Sintonizable. Tesis de Licenciatura. México, D.F. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias.
- [40] András Miklós, Peter Hess. (2000). Modulated and Pulsed Photoacoustics in Trace Gas Analysis. University of Heidelberg. Germany.
- [41] András Miklós, Stefan Schäfer and Peter Hess. (1999). Photoacoustic Spectroscopy, Theory. University of Heidelberg, Germany
- [42] Priyanka Patel, Modi Hardik y Palak Patel. A Review on Photoacoustic Spectroscopy. Bhupal Nobles, Institute of Pharmaceutical Sciences, Udaipur. India
- [43] Myriam Gutiérrez. Intoxicación por Metanol. Facultad de Medicina. Universidad Nacional de Colombia.
- [44] [23]
- <http://profesores.fib.unam.mx/l3prof/Carpeta%20energ%EDa%20y%20ambiente/MetanolEtanol.pdf> consultada 27/05/2016 12:18 am

- [45] Besson Jean-Philipper. (2006) Photoacoustic Spectroscopy for Multi-Gas Sensing Using Near Infrared Lasers. Á la faculté Sciences et Techniques de L'ingénieur. Laboratoire de Nanophotonique et Métrologie. Lausanne, EPFL.
- [46] Bell A. G. (1880) On the Production and Reproduction of Sound by Light. American Journal of Science. 20, 305-324
- [47] Dumitas, Dan C. Bratu, Ana Maria and Popa Cristina. CO<sub>2</sub> Laser Photoacoustic Spectroscopy: II. Instrumentation and Applications. Department of Lasers, National Institute for Laser, Plasma, and Radiation Physics, Bucharest. Romania.
- [48] Contreras Gallegos, Eder. 2013. Caracterización Térmica y Microscópica de Materiales Usando un Micrófono Electret en la Técnica Fotoacustica. Tesis de Maestría, México D.F. Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Instituto Politécnico Nacional
- Capitulo 3
- [49] Rolón Cabrera Alberto. Detección de Neutrones con Bolómetros Centellantes de Fluoruro de Litio y Zafiro y su Aplicación en Experimentos de Búsqueda de Materia Oscura. Tesis de Doctorado. Departamento de Física Teórica. Universidad de Zaragoza.
- [50] Vergara Herrero Lucía. (2000) Fabricación y Caracterización de Bolómetros de Si:Ge:O Utilizando Técnicas de Micro Mecanizado del Silicio. Tesis de Licenciatura. E. T. S. I. de Telecomunicaciones. Universidad Politécnica de Madrid. España
- [51] Díaz Cruz Mario Alberto. (2012) Desarrollo de un Bolómetro Para Aplicaciones en Astrofísica. Tesis de Maestría. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. UNAM

- [52] P. L. Richards. Bolometers for Infrared and Millimeter Waves. Department of Physics, University of California, and Materials Sciences Division. 10 de Marzo 1994
- [53] Gómez Gonzales Emilio. Guía Básica de Conceptos de Radiometría y Fotometría. Departamento de Física Aplicada III. Universidad de Sevilla.
- [54] <http://armandoquimico.galeon.com/seccion1.htm>. Consultada 31/08/2015 16:19hrs
- [55]. Colin Baird. Química Ambiental Editorial Reverte 31/08/2015 17:09hrs
- [56]<http://www2.medioambiente.gov.ar/documentos/prodia/contaminacion/manual01.pdf> consultada 31/08/2015 17:09hrs
- [57] J. RUD NIELSEN. V. THORNTON AND E. BROCK DALE. The Absorption Laws for Gases in the Infra-Red. Department of Physics, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma .
- [58] R. Falcione, N. L. Barreiro, V. B. Slezak, a. L. Peuriot y G. D. Santiago. Argentina (2013) Incremento de la Señal Fotoacustica Resonante de Metano en el Aire con el Agregado de Hexafloruro de Azufre. Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones CEILAP-UNIDEF.
- [59] Peter Lykos. Chicago. The Beer- Lambert Law Revisited. A Development without Calculus. Illinois Institute of Technology.
- [60][https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/23438/1/QCE\\_GradoQuimica\\_Apuntes\\_Tema10.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/23438/1/QCE_GradoQuimica_Apuntes_Tema10.pdf) f consultada 29/05/2017 19:20hrs
- [61] W. J. Witteman. The CO<sub>2</sub> Laser. Springer Series in Optical Sciences.