

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**ESCUELA DE CIENCIAS**

**ESTUDIO DE LA MEDICIÓN RELATIVA Y ABSOLUTA DE LA  
CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO EN MEDIOS DISPERSIVOS  
CON LA TÉCNICA GASMAS Y APLICACIONES**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FISICO**

**YOLANDA DEL ROCÍO ANGULO PAREDES**

**CESAR COSTA VERA, Ph.D.**

**Quito, 09 de marzo de 2007**

# ÍNDICE

<u>DECLARACIÓN</u>	<u>i</u>
<u>CERTIFICACIÓN</u>	<u>ii</u>
<u>AGRADECIMIENTO</u>	<u>iii</u>
<u>DEDICATORIA</u>	<u>iv</u>
<u>RESUMEN</u>	<u>v</u>
<u>ÍNDICE</u>	<u>vii</u>
<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
<u>1.1 MOTIVACION Y OBJETIVOS</u>	<u>1</u>
<u>1.2 CONTENIDO</u>	<u>2</u>
<u>2. INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	<u>3</u>
<u>2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN</u>	<u>3</u>
<u>2.2 DIODO LÁSER</u>	<u>5</u>
<u>2.2.1 Principio de operación</u>	<u>5</u>
<u>2.2.2 Principio de emisión</u>	<u>6</u>
<u>2.2.3 Propiedades ópticas</u>	<u>7</u>
<u>2.3 INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LA MATERIA</u>	<u>8</u>
<u>2.3.1 Reflexión</u>	<u>9</u>
<u>2.3.2 Dispersión</u>	<u>9</u>
<u>2.3.3 Absorción</u>	<u>10</u>
<u>2.4 MEDICIÓN DE LA INTENSIDAD LUMINOSA</u>	<u>11</u>
<u>2.5 AMPLIFICACIÓN MODULADA (LOCK-IN)</u>	<u>12</u>
<u>2.5.1 Principio de funcionamiento del amplificador lock-in</u>	<u>14</u>
<u>2.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE GASES EN MEDIOS DISPERSIVOS (GASMAS)</u>	<u>15</u>
<u>2.6.1 Principio de funcionamiento de GASMAS</u>	<u>16</u>
<u>2.6.2 Medios dispersivos</u>	<u>17</u>
<u>2.6.3 Oxígeno en medios dispersivos</u>	<u>19</u>
<u>2.6.4 Procedimiento de medida</u>	<u>20</u>
<u>2.6.4.1 Normalización de la señal</u>	<u>20</u>
<u>2.6.4.2 Adición estándar</u>	<u>21</u>
<u>2.6.4.3 Cuantificación relativa vs. Absoluta</u>	<u>23</u>

Con formato: Numeración y viñetas

Con formato: Numeración y viñetas

Con formato: Numeración y viñetas

Con formato: Numeración y viñetas

<u>2.7 ESTADÍSTICA DE LA DISPERSIÓN DE FOTONES</u>	<u>23</u>
<u>2.7.1 Procesos de interacción independientes y camino aleatorio (Random Walk)</u>	<u>24</u>
<u>2.7.2 Sobre la posibilidad de desacoplar la absorción de la dispersión de fotones en el GASMAS</u>	<u>27</u>
<b><u>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u></b>	<b><u>30</u></b>
<u>3.1 OPERACIÓN DEL SETUP GASMAS</u>	<u>30</u>
<u>3.1.1 Elección y sintonización del diodo láser</u>	<u>30</u>
<u>3.1.2 Controladores del láser y modulación de la señal</u>	<u>32</u>
<u>3.1.3 Detección</u>	<u>33</u>
<u>3.1.3.1 Tubo foto multiplicador</u>	<u>33</u>
<u>3.1.3.2 Amplificador modulado (Lock-in)</u>	<u>34</u>
<u>3.1.3.3 Montaje del detector</u>	<u>34</u>
<u>3.2 OPTIMIZACIÓN GENERAL DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES</u>	<u>35</u>
<u>3.2.1 Ajuste en la sensibilidad del amplificador Lock-in</u>	<u>36</u>
<u>3.2.2 Adiciones estándar</u>	<u>39</u>
<u>3.3 ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN EN SISTEMAS MODELO</u>	<u>40</u>
<u>3.3.1 Caracterización del perfil de emisión del diodo láser</u>	<u>41</u>
<u>3.3.2 Caracterización de la fibra óptica</u>	<u>42</u>
<u>3.3.3 Caracterización del detector</u>	<u>44</u>
<u>3.4 APLICACIONES DE GASMAS</u>	<u>44</u>
<u>3.4.1 Medición de oxígeno molecular en “Espuma Flex”</u>	<u>44</u>
<u>3.4.2 Medición de oxígeno molecular en frutas y vegetales</u>	<u>46</u>
<u>3.4.2.1 Motivación para el control de la respiración de frutas</u>	<u>46</u>
<u>3.4.2.2 Rol de la piel y respiración en frutas</u>	<u>47</u>
<u>3.4.2.3 Respiración de la jícama con diferentes recubrimientos</u>	<u>48</u>
<u>3.4.3 Intercambio de gases en rocas volcánicas</u>	<u>50</u>
<b><u>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u></b>	<b><u>51</u></b>
<u>4.1 RESPIRACIÓN DE FRUTAS Y VERDURAS</u>	<u>51</u>
<u>4.1.1 El rol de la piel</u>	<u>51</u>

Con formato: Numeración y viñetas

Con formato: Numeración y viñetas

<u>4.1.2 Control de la respiración en la jícama</u>	<u>54</u>
<u>4.2 CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE GASES EN PIEDRA PÓMEZ</u>	<u>55</u>
<u>4.2.1 Hacia una estimación de la porosidad de la piedra pómez</u>	<u>56</u>
<u>4.3 ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE DISPERSIÓN Y ABSORCIÓN</u>	<u>57</u>
<u>4.3.1 Modelización de la dispersión (Caso de la “Espuma Flex”)</u>	<u>57</u>
<u>4.3.2 Desacoplamiento de la absorción y la dispersión</u>	<u>61</u>
<b><u>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u></b>	<b><u>65</u></b>
<u>5.1 Conclusiones</u>	<u>65</u>
<u>5.2 Recomendaciones</u>	<u>66</u>
<u>5.3 Trabajos Futuros</u>	<u>66</u>
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b>	<b><u>68</u></b>
<b><u>ANEXOS</u></b>	<b><u>71</u></b>

Con formato: Numeración y viñetas

## INDICE DE TABLAS

### CAPITULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 3.2: Tiempo de respiración de las frutas 47

### CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.3: Cálculo del  $\Delta L_{sm}$  a partir de los valores de  $L_{eg}$  64

### CAPITULO 5: CONCLUSION Y RECOMENDACIONES

Tabla 5.1: Valores de longitud de onda de diferentes moléculas gaseosas de interés. 67

### ANEXOS

Tabla 3.1: Estudio de la concentración relativa de diferentes frutas del Ecuador. 71

Tabla 4.1: Estudio de la respiración interna (Oxígeno) de la jícama 72

## INDICE DE FIGURAS

### CAPITULO 2

<u>Figura 2.1: Esquema de las 3 partes importantes que debe tener un equipo de espectroscopia de absorción.</u>	<u>4</u>
<u>Figura 2.2: Esquema gráfico de un diodo láser</u>	<u>6</u>
<u>Figura 2.3: Ilustración de la potencia de salida versus la corriente de un diodo láser</u>	<u>6</u>
<u>Figura 2.4: Ilustración esquemática del cambio de la longitud de onda, por un diodo láser, con el cambio de temperatura.</u>	<u>8</u>
<u>Figura 2.5: Representación gráfica de las tres probables formas de interacción entre la luz y la materia</u>	<u>9</u>
<u>Figura 2.6: Esquema gráfico de la absorción de un haz según la ley de Beer-Lambert.</u>	<u>11</u>
<u>Figura 2.7: Señal obtenida por el PMT del haz de un láser sin absorción.</u>	<u>12</u>
<u>Figura 2.8: Esquema que muestra el tipo de señales obtenidas con la amplificación modulada con lock-in para dos tipos de señales.</u>	<u>14</u>
<u>Figura 2.9: Representación grafica del equipo GASMAS</u>	<u>16</u>
<u>Figura 2.10: Geometrías básicas de GASMAS para monitorear el gas libre en medios dispersivos.</u>	<u>17</u>
<u>Figura 2.11: Gráfico de las líneas de absorción que pertenecen a la banda A de la molécula de oxígeno.</u>	<u>19</u>
<u>Figura 2.12: Ilustración de la señal directa observada en una medición de absorción y de la señal modulada.</u>	<u>20</u>
<u>Figura 2.13: Representación gráfica del método de adición estándar que permite obtener la longitud de camino recorrido equivalente.</u>	<u>21</u>
<u>Figura 2.14: Esquema gráfico de la migración del fotón en un medio dispersivo en términos de un camino aleatorio.</u>	<u>28</u>

### CAPITULO 3

<u>Figura 3.1: Representación gráfica de la forma de cálculo para <math>I_{máx}</math> y <math>I_{th}</math>.</u>	<u>31</u>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

<u>Figura 3.2: Foto del equipo electrónico que se usa en GASMAS.</u>	<u>32</u>
<u>Figura 3.3: Ilustración de las interferencias de múltiples reflexiones que aparece en la señal que entrega el lock-in.</u>	<u>35</u>
<u>Figura 3.4: Ilustración de la influencia de la amplitud de la rampa sobre la señal de salida del lock-in.</u>	<u>36</u>
<u>Figura 3.5: Ilustración de la influencia de la frecuencia de la rampa sobre la señal de salida del lock-in.</u>	<u>37</u>
<u>Figura 3.6: Ilustración de la influencia de la frecuencia de barrido y amplitud de la rampa en la señal modulada a la salida del lock-in.</u>	<u>38</u>
<u>Figura 3.7: Curvas de adición de estándar para diferentes sensibilidades del amplificador lock-in.</u>	<u>40</u>
<u>Figura 3.8: Perfil de emisión de luz del diodo láser.</u>	<u>41</u>
<u>Figura 3.9: Perfil de detección del tubo foto-multiplicador.</u>	<u>43</u>
<u>Figura 3.10: Perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 1cm.</u>	<u>45</u>
<u>Figura 3.11: Foto de las frutas y vegetales analizados por medio de la técnica GASMAS.</u>	<u>46</u>
<u>Figura 3.12: Foto de las jícamas que fueron estudiadas.</u>	<u>49</u>
 <b><u>CAPITULO 4</u></b>	
<u>Figura 4.1: Gráfica del decrecimiento de GSM en una papaya cuya piel ha sido herida de tal forma que su carne queda expuesta al medio ambiente.</u>	<u>51</u>
<u>Figura 4.2: Gráfica del crecimiento de GSM en una manzana cuya piel ha sido retirada de tal forma que su carne queda expuesta al medio ambiente.</u>	<u>52</u>
<u>Figura 4.3: Gráfica del crecimiento de GSM en un plátano cuya piel ha sido retirada de tal forma que su carne queda expuesta al medio ambiente.</u>	<u>53</u>
<u>Figura 4.4: Gráfica de la evolución de la respiración interna de la jícama.</u>	<u>54</u>
<u>Figura 4.5: Gráfica de la evolución de la señal GSM para una piedra pómez que se ha empapado previamente.</u>	<u>56</u>

<u>Figura 4.6: Comparación transversal del perfil de emisión del láser y de su función de ajuste</u>	<u>58</u>
<u>Figura 4.7: Comparación del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 1cm y de su función de ajuste</u>	<u>59</u>
<u>Figura 4.8: Comparación del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 2cm y de su función de ajuste.</u>	<u>60</u>
<u>Figura 4.9: Comparación del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 3cm y de su función de ajuste.</u>	<u>61</u>
<u>Figura 4.10: Longitud de camino equivalente vs. Longitud promedio de los fotones en la muestra dispersora</u>	<u>63</u>
<u>Figura 4.11: Longitud de camino equivalente vs. Espesor de la muestra (espuma flex).</u>	<u>64</u>

## 1. INTRODUCCIÓN

← Con formato: Numeración y viñetas

### 1.1 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

← Con formato: Numeración y viñetas

En espectroscopía de absorción se ha introducido recientemente un nuevo método llamado GASMAS (Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy). Este método permite monitorizar gases dentro de medios dispersivos sin destruirlo. El método usa las líneas de absorción características de las moléculas de un gas libre, las mismas que permiten su detección y cuantificación sobre el espectro de fondo y grueso de la sección eficaz de dispersión y absorción de la matriz sólida o líquida en la que se encuentra atrapado el gas [1,2]. GASMAS permite directamente cuantificar la concentración relativa del gas objetivo dentro del medio dispersivo y por tanto, ofrece un amplio rango de aplicaciones en nuestro medio como: salud, medio ambiente, ciencia de los alimentos, etc [2,3]. La medición absoluta de esta



concentración presenta dificultades de índole metodológica y teórica, que se discuten en este trabajo. Para lograr medir la concentración del gas de manera absoluta, es necesario, básicamente, desacoplar los procesos de absorción y dispersión de la luz que ocurren simultáneamente durante el transporte de luz a través del medio dispersivo en estudio. Este es un problema físico de considerable complejidad en general.

El objetivo de este proyecto es demostrar las posibilidades de la técnica GASMAS en sistemas de interés como frutas, vegetales de exportación y rocas volcánicas. Además, se desarrollan ideas teóricas de la Física Estadística para evaluar la importancia relativa de los procesos de absorción y dispersión de luz en el medio dispersivo. De esta forma, mediante un modelo sencillo, se puede estimar las contribuciones individuales de estos dos procesos concomitantes en la señal GASMAS, y consecuentemente, estimar el valor absoluto de la concentración de oxígeno molecular dentro del medio. Para validar el modelo, se ha realizado un conjunto de experimentos con el equipo GASMAS.

## **1.2 CONTENIDO**

El presente trabajo se ha estructurado de la siguiente manera.

En el Capítulo 1, se realiza una introducción general y se explican las motivaciones para desarrollar el proyecto. En el Capítulo 2, se establece brevemente el marco teórico de los principios físicos que describen a la técnica GASMAS y se explica su funcionamiento. También se introducen en este Capítulo los principios básicos de los procesos de interacción independientes de los fotones de luz con los centros dispersivos y del enfoque de camino aleatorio (Random Walk) para fotones.

A continuación, en el Capítulo 3, se explica la metodología experimental, la operación del equipo GASMAS, y se describen los instrumentos y métodos usados para el presente estudio. Así mismo se discute la optimización de los parámetros experimentales.

En el Capítulo 4, se presentan resultados de mediciones sobre la respiración de frutas, en particular del tubérculo jícama. Adicionalmente, se describen los

resultados de las mediciones de intercambio de gas entre rocas volcánicas y la atmósfera. Este estudio se hace monitorizando el secado de estas rocas luego de ser empapadas en agua. También en este Capítulo se detallan los resultados y discusión del modelo de camino aleatorio para la dispersión en un medio.

Finalmente, el Capítulo 5 se destina a indicar las conclusiones en contexto con los objetivos establecidos en el proyecto. Así mismo, se hacen algunas recomendaciones y se enumeran futuros trabajos a realizarse.

## 2. INTRODUCCIÓN GENERAL

← **Con formato:** Numeración y viñetas

Para entender el desarrollo del presente proyecto, es necesario introducir la espectroscopia de absorción, explicar brevemente los procesos relevantes de interacción de la luz con la materia, y describir los instrumentos y métodos usados en este trabajo. En particular, será necesario explicar el principio de emisión del diodo láser que se usa como fuente de luz. Es importante también describir el funcionamiento del detector e interpretar la señal que éste entrega.

Muchas veces en espectroscopía de absorción las señales obtenidas son muy pequeñas, y una forma de incrementar la sensibilidad de detección en esos casos se requiere usar técnicas de modulación [4]. Este es el caso de la técnica GASMAS, que se detalla en este trabajo. Por esta razón, se describirán las componentes y funcionamiento del sistema GASMAS utilizado y también los procedimientos de medida en los diferentes experimentos realizados. GASMAS es un medio que permite determinar de manera no destructiva, y sin preparación de muestra, la concentración de gases dentro de medios dispersivos y/o absorbentes [1,2]. Al momento, sin embargo, nuestro sistema sólo se está utilizando para la detección de oxígeno molecular, sin embargo, los principios y aplicaciones pueden extenderse fácilmente a otros tipos de gases de interés [1,2,3,5]. En este trabajo se trata de hacer una aproximación sencilla al problema de desacoplar la absorción de la dispersión,

inherente al método, para lo cual debe revisarse la estadística de la dispersión de fotones, mediante procesos de interacción independientes y camino aleatorio (Random Walk). Las conclusiones teóricas se contrastarán con datos experimentales.

## 2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

Con formato: Numeración y viñetas

Con la espectroscopía de absorción, es posible investigar cualitativa y cuantitativamente el contenido de alguna sustancia libre o atrapada dentro de un medio dispersivo [2,4]. Todo átomo o molécula tiene una huella digital definida por sus niveles cuánticos de energía [4,6]. En principio, la espectroscopía de absorción permite obtener la concentración, la temperatura y la presión de una muestra gaseosa [2,4]. Un equipo de espectroscopía de absorción consta típicamente de tres partes importantes: una fuente de luz, la muestra absorbente y un sistema de detección [5]. La luz es absorbida por la muestra y la luz de salida es detectada y medida, como lo indica la Figura 2.1. La luz incidente y detectada son comparadas para estimar la absorción por la muestra.



Figura 2.1: Aquí se muestran las tres partes básicas de un equipo de espectroscopía de absorción: una fuente de luz, una muestra absorbiendo el campo de luz y un detector.

Cuando la fuente de luz usada es un diodo láser tenemos la técnica conocida en inglés como 'Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy', TDLS [1,2,4]. La modulación de corriente en el diodo láser usada en el sistema GASMAS genera una emisión de luz en forma de diente de sierra, tanto para la

intensidad como para la longitud de onda emitida. Con esto se hacen recorridos múltiples sobre la línea espectral del gas absorbente y se puede detectar su absorción en tiempo real [1,2,5]. El espectro de emisión del diodo láser necesita estar caracterizado por un perfil angosto y operar en modo simple para ser capaz de detectar las líneas de absorción. Todo láser tiene un ancho pequeño finito del perfil de emisión [4,7], lo que es extremadamente conveniente para este método, especialmente porque muchas veces este ancho es mucho más pequeño que las líneas de absorción de la molécula que se quiere detectar.

## **2.2 DIODO LÁSER**

← Con formato: Numeración y viñetas

El diodo láser es un láser semiconductor [2,4,7]. El rango de longitud de onda de los diodos láser actualmente disponibles va de 390nm a 30μm [8,9]. Un limitante para el uso de este dispositivo electrónico en la espectroscopía, por ejemplo en GASMAS, es que cada diodo láser puede sintonizarse solamente en intervalos reducidos de longitud de onda [9].

Los tipos más comunes de diodos láser se basan en combinaciones de elementos del tercer (Al, Ga, In) y quinto (N, P, As, Sb) grupo del sistema periódico. Los rangos de longitud de onda para estos tipos de diodos láser se encuentran entre los 630nm hasta los 1600nm [5,9].

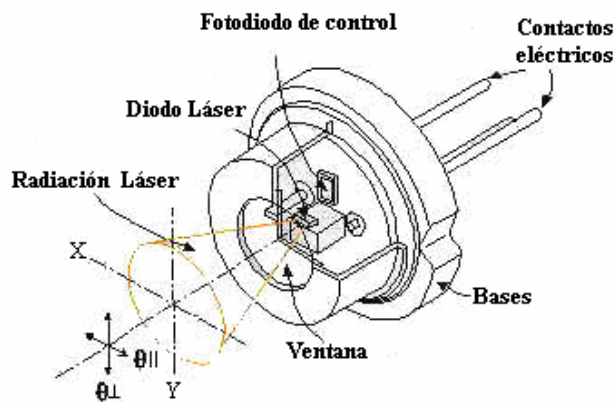
### **2.2.1 Principio de operación**

← Con formato: Numeración y viñetas

Los diodos láser consisten de junturas p-n, donde la radiación creada por la recombinación de los portadores a través de la juntura está confinada por una minúscula guía de onda óptica [7]. Hay normalmente dos tipos de estructura para los diodos láser, los de homo y los de hetero-estructura [5,7]. En nuestro proyecto se usaron exclusivamente diodos con doble hetero-estructura. En este caso, las capas de los materiales semiconductores que conforman el diodo, están distribuidas de un modo tal, que se crea una región activa en la unión p-n

del diodo, en la que aparecen fotones como consecuencia del proceso de recombinación (electrón+agujero) característico de los diodos.

Esta energía liberada es aproximadamente igual a la brecha de energía del diodo, que está determinada por los materiales que lo componen y por su estructura cristalina. Las caras del semiconductor cristalino están cortadas para comportarse como espejos de la cavidad óptica resonante. El haz se emite finalmente desde la superficie del diodo láser con cierta divergencia, caracterizada normalmente por ángulos diferentes en diferentes direcciones (perpendiculares a la dirección de propagación del haz) [7], como se indica en la Figura 2.2.

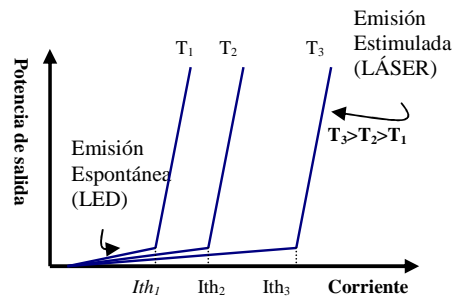


**Figura 2.2:** Esquema gráfico de un diodo láser y de las partes que la componen. También se muestra la divergencia del haz, caracterizada por un ángulo, que en este caso es diferente sobre los ejes X y Y mostrados.

### 2.2.2 Principio de emisión

← Con formato: Numeración y viñetas

Si la corriente de un diodo láser está alrededor del llamado valor umbral, la población de inversión se activa, generando emisión estimulada y la estructura comienza a trabajar como un láser. Cuando la corriente es baja con respecto al valor umbral, los fotones se emiten por emisión aleatoria espontánea de luz, como en el caso de los diodos-LED. Más allá del valor umbral, la intensidad de emisión láser crece rápidamente con la corriente [7,8].



**Figura 2.3:** Ilustración de la potencia de salida versus la corriente de un diodo láser operando a tres diferentes temperaturas con sus tres corrientes umbrales respectivamente.

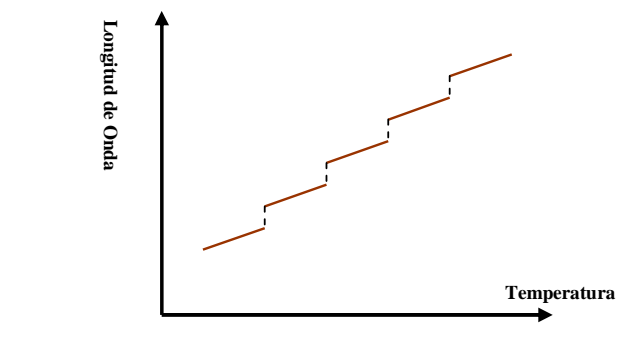
La emisión de luz de un diodo láser también depende de su temperatura [7]. Si la temperatura de un diodo en modo de emisión láser se incrementa, se genera una pérdida de corriente. Por esta razón, los diodos láser muestran diferentes corrientes umbrales a diferentes temperaturas, como puede verse en la Figura 2.3. Particularmente, los diodos láser pueden operarse entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, para evitar condensación de agua y degradación térmica, se operan normalmente entre  $10^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$  [8].

### 2.2.3 Propiedades ópticas

Con formato: Numeración y viñetas

Los campos de luz que se forman en un diodo láser se caracterizan por imperfecciones como divergencia, asimetría y astigmatismo [7]. El astigmatismo, sin embargo, es un problema menor en los diodos láser modernos que operan bajo el principio de guía por índice de refracción, tanto en la región visible o NIR [2,7,8]. La divergencia y asimetría son como resultado de la forma en que se encuentra la región activa. La divergencia está causada por el pequeño tamaño del dispositivo y la asimetría por su forma rectangular. La divergencia es aproximadamente  $10\text{-}20^{\circ}$  en el plano horizontal y  $30\text{-}40^{\circ}$  en el plano vertical [8,9]. Por otro lado, es usual que la sección transversal del campo se aproxime a un perfil gaussiano [2].

La longitud de la cavidad es mucho más grande que la longitud de onda de la luz, lo cual hace posible la existencia de muchos modos longitudinales dentro de ella [1,5,8]. Usualmente en los diodos láser guiados por índice de refracción es relativamente fácil lograr una emisión de modo simple [9]. Adicionalmente, la longitud de onda emitida puede ser alterada mediante la variación de temperatura del semiconductor y el control de la corriente de operación [7]. El efecto de la corriente sobre la longitud de onda es realmente un efecto producido por el cambio en la temperatura de inyección producido por la corriente. En cambio, la temperatura exterior modifica al perfil del material y, por lo tanto, la longitud de camino recorrido. Éste está ocasionado a su vez por el cambio correspondiente en el índice de reflexión dentro del medio amplificador



**Figura 2.4:** Ilustración esquemática del cambio de la longitud de onda, por un diodo láser, con el cambio de temperatura. Los pasos bruscos en la longitud de onda son los modos de salto.

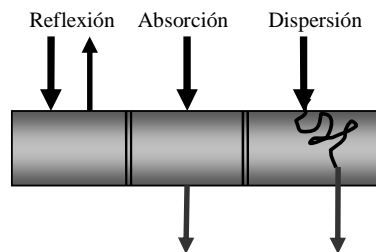
Los diodos láser no cambian siempre su longitud de onda de manera continua al variar la corriente y la temperatura. A veces se producen saltos bruscos, cuando las condiciones de emisión son tales que un nuevo modo de emisión prevalece sobre el anterior, como se indica en la Figura 2.4. Estos se llaman saltos de modo (mode jump) [1,7,8]. Entre saltos de modo, sin embargo, es posible sintonizar la longitud de onda de manera suave y continua. Por ejemplo, para un diodo láser de AlGaAs, el desplazamiento de longitud de onda con la temperatura se da con una tasa de de 0.25nm/°C, mientras que los

cambios provocados por la corriente se dan a  $0.06\text{nm}/^\circ\text{C}$  [9]. Por lo tanto, si se requiere establecer una determinada longitud de onda en un diodo láser se tiene que variar primero la temperatura y después afinar con la corriente [5].

### 2.3 INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LA MATERIA

Con formato: Numeración y viñetas

En general, son tres las posibilidades en que la interacción de un haz láser, o en general de la luz, con la materia, puede resultar, en el caso de que las longitudes de onda no conduzcan a ionización y que la intensidad sea lo suficientemente baja para poder despreciar efectos no lineales. Estas son, reflexión, absorción y/o dispersión [4,6], como se puede ver en la Figura 2.5. Aunque la presencia de los tres fenómenos simultáneamente es normal, dependiendo del material, uno o dos de estas interacciones pueden dominar sobre las otras [2,4].



**Figura 2.5:** Representación gráfica de las tres probables formas de interacción entre la luz y la materia: reflexión, absorción y dispersión.

#### 2.3.1 Reflexión y refracción

Con formato: Numeración y viñetas

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre la frontera que separa dos medios con diferente índice de refracción, puede ser reflejada o refractada.

La reflexión está caracterizada por la reemisión de radiación desde la frontera de dos medios hacia el medio de la luz incidente, con la misma longitud de onda y fundamentalmente, bajo un ángulo de reflexión igual al de incidencia, ambos medidos desde la normal a la superficie de la interfaz.



La refracción se define como el cambio de inclinación del haz luminoso que ocurre cuando la luz penetra en un medio transparente de diferente índice de refracción al medio del que proviene la luz. Este cambio de inclinación se explica fácilmente por la diferencia en las velocidades de la luz en los diferentes medios [10].

### 2.3.2 Dispersión

← Con formato: Numeración y viñetas

La dispersión de la luz (scattering, en inglés) ocurre cuando luz incidente interactúa con un partícula, es absorbida y luego reemitida (sin cambio de energía) en una distribución de direcciones diferentes a la de incidencia [6]. Debido a estas desviaciones, la distancia que viajan los fotones en un medio dispersor es típicamente mayor al ancho geométrico de la muestra [1,2,5,11], como se observa en la Figura 2.5. Esta forma de dispersión puede ocurrir en diferentes regímenes, dependiendo del material dispersor y de la longitud de onda del campo de luz incidente. Si las partículas que causan el efecto son pequeñas comparadas a la longitud de onda, se llama dispersión de Rayleigh o Raman. Si la partícula es comparable o grande en comparación con la longitud de onda, se le llama dispersión de Mie. Las dispersiones de Rayleigh y Mie son efectos elásticos, es decir, la energía es conservada en el proceso. La dispersión Raman es inelástica, esto significa que la energía de los fotones incidentes cambia en el proceso [2,4,6].

### 2.3.3 Absorción

← Con formato: Numeración y viñetas

Las moléculas y átomos pueden absorber energía resonantemente a ciertas frecuencias o longitudes de onda precisas. Esto es un efecto de su estructura electrónica y los niveles de energía de vibración y rotación [4,6]. Si la energía del fotón, es decir, su frecuencia o longitud de onda es el adecuado, el átomo o molécula pueden absorber el fotón completamente. Todo átomo o molécula tiene un conjunto único de líneas de absorción, a modo de huella digital [1,2,4,5,6]. Esto hace posible la identificación de, por ejemplo, un gas por medio de una o varias signatures características en su espectro de absorción.

En un medio no dispersivo, la absorción pura puede describirse por la ley de Beer-Lamber [1,4,6]:

$$I(\nu, x) = I_0(\nu) e^{-\sigma(\nu) c \cdot x} \quad 2.1$$

donde, la intensidad final  $I(\nu)$ , correspondiente a la frecuencia  $\nu$  resulta de la atenuación exponencial de la intensidad inicial  $I_0(\nu)$  al pasar por el medio material, como se puede ver en la Figura 2.6. Aquí,  $\sigma(\nu)$  es la sección eficaz de absorción, [ $\text{cm}^2/\text{molécula}$ ], con dependencia en la frecuencia ( $\nu$ ),  $c$  es la concentración de las moléculas o átomos que absorben, [ $\text{moléculas}/\text{cm}^3$ ] y  $x$  [ $\text{cm}$ ] es la longitud del camino que viaja la luz a través en el medio. Cuando no se tiene dispersión, esta longitud es la misma que el ancho físico de la muestra [4,6]. Se tiene por lo tanto, que todo material absorbe distintamente dependiendo de su estado y composición física. Las propiedades de absorción de sólidos y líquidos tienen una muy baja dependencia de la longitud de onda a diferencia de los gases libres, que manifiestan rasgos extremadamente finos de absorción [1,4,6].

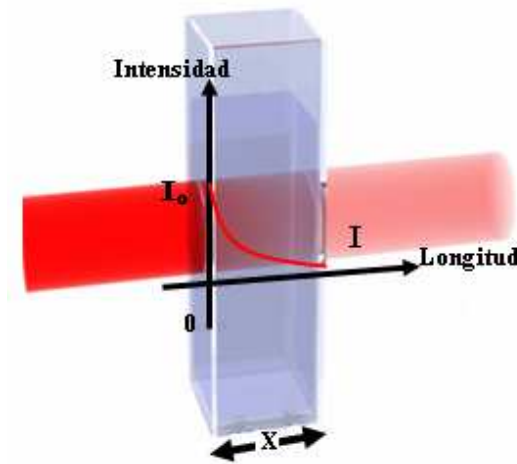


Figura 2.6: Absorción de un haz con intensidad  $I_0$ , según la ley de Beer-Lamber.

## 2.4 MEDICIÓN DE LA INTENSIDAD LUMINOSA

Con formato: Numeración y viñetas

La potencia de luz transmitida o reflejada a través de una muestra dispersiva es usualmente muy pequeña y variable, en un orden que va de los nW a las decenas de  $\mu$ W [1]. Entonces, para medir magnitudes como la absorbancia es importante asegurar tanto una alta sensibilidad como un suficiente rango dinámico del sistema detector. Entre los detectores más usados en espectroscopía de absorción modulada están los tubos foto-multiplicadores (PMT) [1]. La sensibilidad de los PMT va desde el ultravioleta (UV) y el visible (VIS), hasta el Infrarrojo cercano (NIR).

Un tubo foto-multiplicador convierte la luz recibida en una señal eléctrica, generada por la amplificación del número de electrones generados inicialmente por la luz incidente. Los elementos básicos de un PMT son el foto-cátodo que convierte el flujo de luz en un flujo de electrones, un sistema que enfoca y acelera el flujo inicial de electrones, un sistema multiplicador de electrones que consiste de una serie de electrodos secundarios de emisión (dínodos) y, finalmente, un ánodo que colecta el flujo de electrones del multiplicador y entrega la señal de salida. Los fenómenos fundamentales para la operación de un PMT son la foto-emisión y la emisión electrónica secundaria [4,12].

En muchos casos, es importante minimizar el ruido electrónico en la amplificación del PMT. El ruido es normalmente un gran problema tanto en la región IR como en la región visible. Con una adecuada modulación de la señal se puede extraer la información del ruido que se genera en el detector, por medio de amplificadores externos. Un método de preferencia para extraer pequeñas señales desde el ruido, involucra el uso de técnicas de modulación junto con un amplificador lock-in [4].

## 2.5 AMPLIFICACIÓN MODULADA (LOCK-IN)

← Con formato: Numeración y viñetas

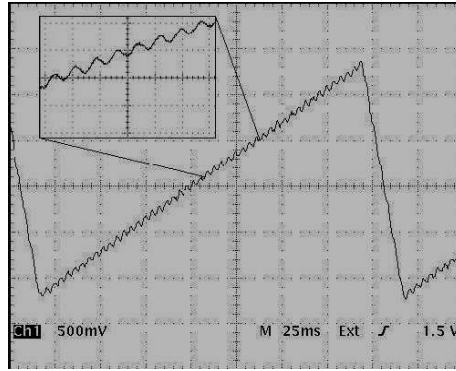


Figura 2.7: En la figura se observa la señal obtenida por el PMT del haz de un láser sin absorción. Se puede ver la rampa característica de barrido de la longitud de onda, superpuesta con una señal de modulación de alta frecuencia. Esta es visible en la imagen agrandada de la rampa.

Las técnicas de modulación son usadas para aumentar la sensibilidad de detección de pequeñas señales de absorción obtenidas al barrer la longitud de onda de la luz incidente sobre cierta línea de absorción de la molécula o átomo de interés [1,2,4].

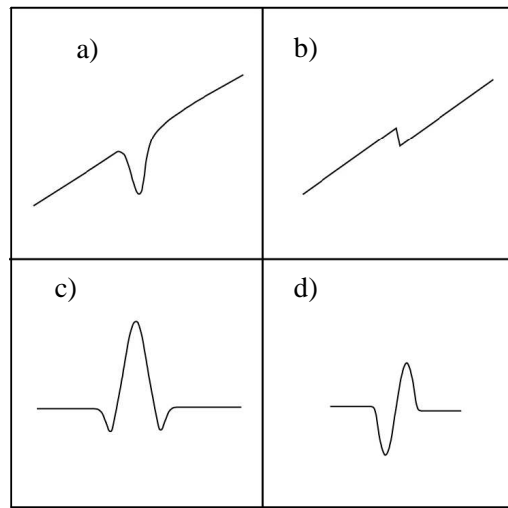
Modulación significa que una señal de alta frecuencia, por ejemplo, una señal sinusoidal, es sumada a una señal portadora de baja frecuencia, por ejemplo una rampa (diente de sierra), para ‘modular’ o barrer simultáneamente la longitud de onda de salida de una fuente de luz sobre una de las líneas de absorción de la molécula en estudio [4,5], como se indica en la Figura 2.7.

Para analizar la huella de absorción que ha dejado la línea espectral, se requiere llevar la señal del detector a un osciloscopio. Si la absorción es significativa, esta es observada directamente en la señal como una rampa dentada. Sin embargo, en otros casos, esto no es posible, y es necesario usar un amplificador lock-in. En este esquema, se envía una señal de referencia esto es, la señal de alta frecuencia con la que se modula la luz incidente, con una fase, amplitud y frecuencia dadas al amplificador. Éste usa la señal de referencia y la compara con la señal del detector (que previamente es filtrada por el amplificador lock-in. para atenuar el ruido). La señal es trasladada a una

banda de detección a muy alta frecuencia, donde los niveles de ruido son muy bajos.

Para extraer la señal de absorción por medio de la modulación en espectroscopía de absorción, se analiza la derivada en algún orden superior de la señal directa. Por esta razón, a veces también se conoce a esta técnica como espectroscopía de derivación [1,2,5]. En este caso, la señal modulada adquiere la forma de una derivada de un orden determinado, siempre y cuando la modulación sea pequeña en amplitud. La derivación permite por sus propias características matemáticas, eliminar valores de intensidad constante carentes de información (background y términos DC), y además amplificar directamente pequeños saltos en la intensidad de la señal directa.

En la Figura 2.8 se representa una señal directa que contiene una pequeña señal de absorción visible en la línea de rampa (Fig. 2.8a). Debajo de esta se ve (Fig. 2.8c) la señal derivada dos veces donde la amplificación es evidente. También se presenta una señal característica de un salto de modo típico de un diodo láser, y su respectiva señal derivada (Fig. 2.8b y 2.8d, respectivamente) obtenida por el lock-in [1].



**Figura 2.8:** Esquema que muestra el tipo de señales obtenidas con la amplificación modulada con lock-in para dos tipos de señales. a) Primero, se muestra una señal de absorción directa visible como un vértice en la rampa, y

b) un salto de modo típico de un diodo láser bajo barrido de corriente. En c) y d) pueden verse las señales moduladas correspondientes para la segunda derivada.

### 2.5.1 Principio de funcionamiento del amplificador lock-in

Un amplificador lock-in usa técnicas llamadas de detección de fase para detectar señales AC tan pequeñas como un nano-voltio, con una muy buena relación de señal-ruido. En el sistema, la señal de referencia externa se usa para modular la señal de entrada con frecuencia  $\omega_R$ . Con esta, crea una señal interna  $V_L \text{Sen}(\omega_L t + \varphi_L)$ , donde  $\omega_L = \omega_R$ . La señal del detector entra en el amplificador lock-in como  $V_{sig} \text{Sen}(\omega_R t + \varphi_R)$  y es amplificada con un pre-amplificador ubicado a la entrada del amplificador lock-in. Las dos señales son convolucionadas por el amplificador lock-in en una señal que contiene dos señales AC con frecuencias  $\omega_L + \omega_R$  y  $\omega_R - \omega_L$ , respectivamente:

$$\begin{aligned} \underline{V_{PSD} = V_{sig} \text{Sen}(\omega_R t + \varphi_R) * V_L \text{Sen}(\omega_L t + \varphi_L)} & \quad \underline{2.2} \\ \underline{= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \text{Cos}((\omega_R - \omega_L)t + (\varphi_R - \varphi_L))} \\ \underline{- \frac{1}{2} V_{sig} V_L \text{Cos}((\omega_R + \omega_L)t + (\varphi_R + \varphi_L))} \end{aligned}$$

La señal  $V_{PSD}$  es filtrada con un filtro pasa bajos, y la señal AC de la suma de frecuencias es eliminada. La señal restante puede convertirse en una señal DC para  $\omega_L = \omega_R$ .

$$\begin{aligned} \underline{V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \text{Cos}((\omega_R - \omega_L)t + (\varphi_R - \varphi_L))} & \quad \underline{2.3} \\ \underline{= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \text{Cos}(\varphi_R - \varphi_L)} \\ \underline{V_{PSD} \propto V_{sig} \text{Cos}(\varphi_R - \varphi_L)} \end{aligned}$$

Esto significa que la señal  $V_{sig} \text{Cos}(\omega_R t + \varphi_R)$ , puede ser ajustada como DC en su máxima amplitud cambiando de fases de modo que:  $\omega_L = \omega_R$ . La señal DC,  $V_{PSD}$ , es proporcional a la señal buscada y se designa en este reporte como la señal lock-in.

Desde el punto de vista práctico, hay tres importantes consideraciones para la sintonización adecuada del amplificador lock-in al optimizar la detección de las señales: la fase relativa, el ajuste de sensibilidad, y la constante de tiempo de integración. Al ajustar la fase  $\varphi_L$ , se cambia según se explicó, también la amplitud de la señal obtenida en el lock-in. El ajuste de la sensibilidad cambia la amplificación del pre-amplificador. La constante de tiempo se refiere al tiempo usado en la pendiente del filtro pasa bajos [13].

## 2.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE GASES EN MEDIOS DISPERSIVOS (GASMAS)

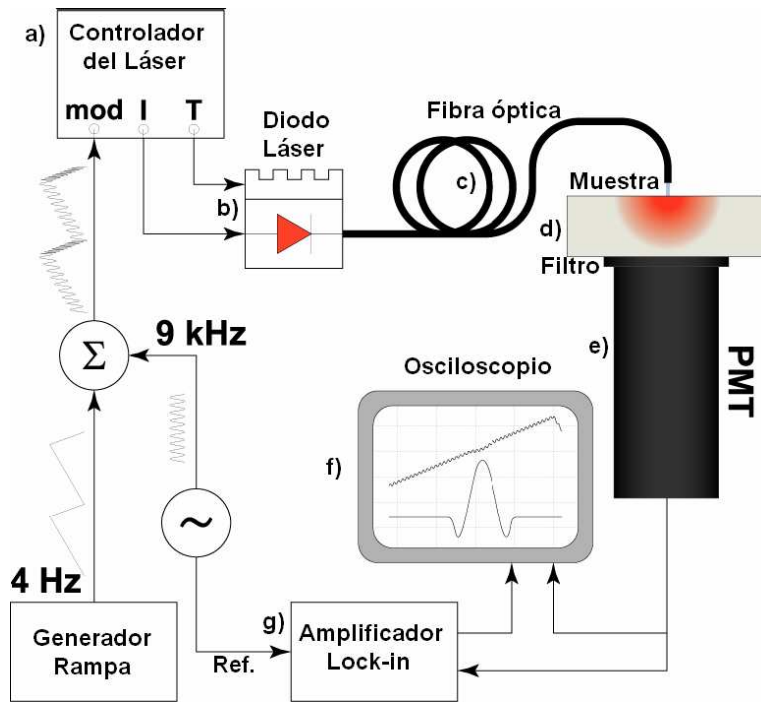
Con formato: Numeración y viñetas

GASMAS, son las iniciales en inglés para: *Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy*, esto es espectroscopía de absorción de gases en medios dispersivos [1,2,3,5,9]. Esta técnica tiene rasgos comunes con otros tipos de espectroscopías de absorción de gases y usa también tres módulos básicos: la fuente de luz, la muestra absorbente y el detector.

GASMAS es una técnica introducida recientemente que permite realizar de manera no destructiva medidas *in situ* de gas libre que se encuentra en incrustaciones dentro de materiales dispersores, sean estos sólidos o líquidos [1,2,14]. GASMAS puede también dar información acerca de la presión, temperatura, estructura interna y características de difusión del material en investigación. La técnica ha venido desarrollándose desde su introducción en 2001, y ha sido usada para investigaciones en temas tales como: intercambio de gas en frutas, madera, rocas y para el diagnóstico de sinusitis en el ser humano [1,2,3,5,9,14,15,16,17,18,19].

### 2.6.1 Principio de funcionamiento de GASMAS

Con formato: Numeración y viñetas



**Figura 2.9:** Representación grafica del equipo GASMAS. La explicación se encuentra más abajo en el texto.

La Figura 2.9 muestra un esquema del equipo GASMAS usado en este trabajo. La fuente de luz es un diodo láser (b). Por ser un diodo láser, se necesita manipular su corriente y temperatura con controladores adecuados (a). Esto es necesario para la sintonización de la luz láser en la longitud de onda correspondiente a la molécula de estudio. La luz láser es enviada a través de una fibra óptica (c) a la muestra dispersora (d). La muestra refleja, dispersa y absorbe parte de esa luz y el resto de luz es detectada por el PMT (e). La señal de salida del PMT se subdivide en dos partes. Una señal se envía directamente a un osciloscopio (f) (la señal de baja frecuencia) y es llamada señal directa. La otra parte (la señal de alta frecuencia) es enviada a un amplificador lock-in (g). El amplificador lock-in compara la señal del PMT con una señal de referencia que fue previamente entregada al lock-in (señal de alta frecuencia o frecuencia modulada). Compara las dos señales, amplifica y modula la señal de absorción. Finalmente esta señal es enviada al osciloscopio y es llamada señal modulada.



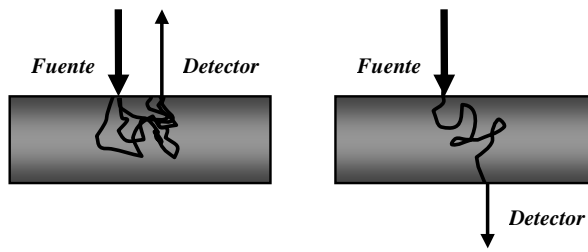
Para las técnicas de modulación, en GASMAS, es conveniente usar la segunda derivada de la señal. Esto se debe a que el factor que entrega la segunda derivada no es sensitivo a la pendiente de la señal directa. En GASMAS la frecuencia de modulación está en el rango de los kilohertz [1,19].

### 2.6.2 Medios dispersivos

← **Con formato:** Numeración y viñetas

Cuando un haz de luz incide sobre un medio dispersivo, este podría ser reflejado o transmitido, dependiendo del ángulo de incidencia y el índice de refracción del material. A su vez la luz en el medio puede ser absorbida y/o dispersada, en procesos altamente dependientes de la longitud de onda [2].

Un análisis GASMAS puede realizarse en dos diferentes geometrías: transmisión y reflexión [2,1,5,16,17,18]. Esta última puede hacerse al analizar la luz que retorna por retro-dispersión desde el interior del material (no directamente reflejada en la primera cara). En este trabajo, nos restringimos a la geometría de transmisión, en el que se analiza la luz que logra atravesar el medio en cuestión. En ambos casos, la distancia que viajan los fotones en la muestra es mucho mayor que el espesor de la misma [2], como se indica en la Figura 2.10. En GASMAS el uso directo de la ley de Beer-Lambert es consecuentemente, muy limitado y determinar el camino total recorrido por la luz dentro del medio, y por lo tanto la concentración absoluta del gas incrustado, es bastante complicado. En particular, la dificultad proviene del hecho de que en la señal de absorción GASMAS se mezcla fuertemente la absorción y la dispersión de la luz. Una forma de desacoplar estos fenómenos sería el hacer medidas de resolución espacial, temporal o aplicar diferentes métodos en el dominio de la frecuencia [1,2,14]. En este trabajo, se hace una aproximación a este problema usando la primera posibilidad mencionada.



**Figura 2.10:** Geometrías básicas de GASMAS para monitorear el gas libre en medios dispersivos. El modo de transmisión se muestra a la derecha y el de reflexión a la izquierda. Se observa que el camino recorrido por los fotones es mucho más largo que el ancho de la muestra.

En algunas aplicaciones, no es necesario conocer la concentración absoluta de gas en el medio dispersivo y es suficiente con hacer comparaciones relativas, sea de muestra a muestra (si estos son similares), o a diferentes tiempos sobre una misma muestra para hacer estudios cinéticos. En estos casos, es suficiente introducir una magnitud llamada *longitud de camino recorrido equivalente*,  $L_{eq}$ , como una medida relativa de la concentración del gas en la muestra [1,2,3,5,9,15,16,17,18].

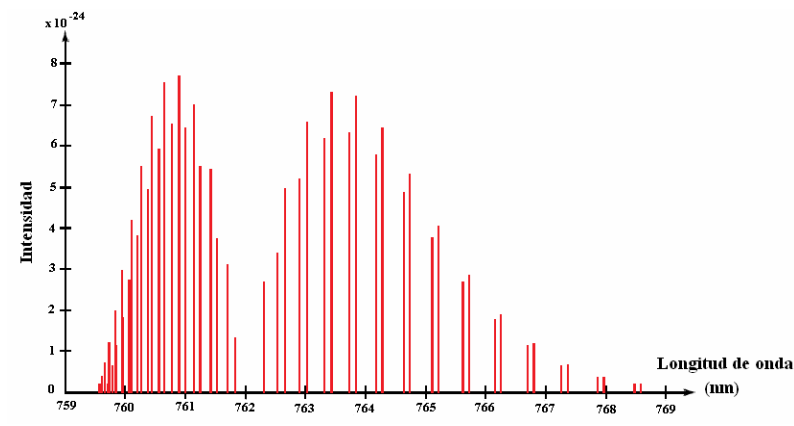
Esta magnitud equivale a la longitud de camino que le sería necesario recorrer al haz en aire, a condiciones de laboratorio, para obtener la misma absorción que la observada. Esta magnitud depende fuertemente de las propiedades de dispersión del tipo de muestra particular y sus propiedades dispersivas, lo que debe tenerse en cuenta al realizar los análisis.

### 2.6.3 Oxígeno en medios dispersivos

Los estados energéticos de los átomos y moléculas se caracterizan por un número de niveles discretos muy específicos. Estos niveles se muestran como picos muy finos, o 'líneas', en los espectros de emisión y absorción respectivos de las sustancias en estado gaseoso. En los materiales en estado sólido y líquido, en cambio, la sección eficaz de absorción presenta típicamente una

Con formato: Numeración y viñetas

dependencia suave como función de la longitud de onda de la luz incidente, es decir, que los picos correspondientes son muy anchos. Esto se debe a que las líneas finas características de los átomos o moléculas individuales se ensanchan y mezclan por la estrecha interacción entre ellos, debida a los enlaces químicos en el sistema condensado [4,6]. Por esta razón, si hay gases presentes (en forma de burbujas o atrapados en poros e inclusiones) dentro de sólidos o líquidos, la situación antes descrita hace que las finas líneas de absorción del gas sean perfectamente discernibles del medio circundante. Esta idea es el principio de funcionamiento de GASMAS [1].



**Figura 2.11:** Las líneas de absorción que pertenecen a la banda A de la molécula de oxígeno. El eje vertical indica la intensidad en unidades arbitrarias.

En este trabajo se utiliza GASMAS para realizar mediciones de la concentración del oxígeno molecular. Este gas normalmente se difunde en el medio ambiente y en materiales porosos. Adicionalmente, el oxígeno es un gas esencial en la fisiología de los seres vivos. Las líneas de absorción de la molécula de oxígeno, son aquellas líneas que se encuentran en la llamada banda vibro-rotacional A, cuyas longitudes de onda se encuentran alrededor de los 760nm [1,2] como se puede observar en la Figura 2.11.

La alta concentración de oxígeno molecular en el aire (20.8%) hace posible una buena calibración del equipo [5]. En teoría, en el equipo GASMAS la única cosa que necesitaría ser cambiado para estudiar otro tipo de gas sería la longitud de

onda del diodo láser (el diodo mismo, probablemente). El detector podría también ser cambiado para que sea más sensitivo en el rango de longitud de onda específico [3,5].

## 2.6.4 Procedimiento de medida

Con formato: Numeración y viñetas

### 2.6.4.1 Normalización de la señal

Con formato: Numeración y viñetas

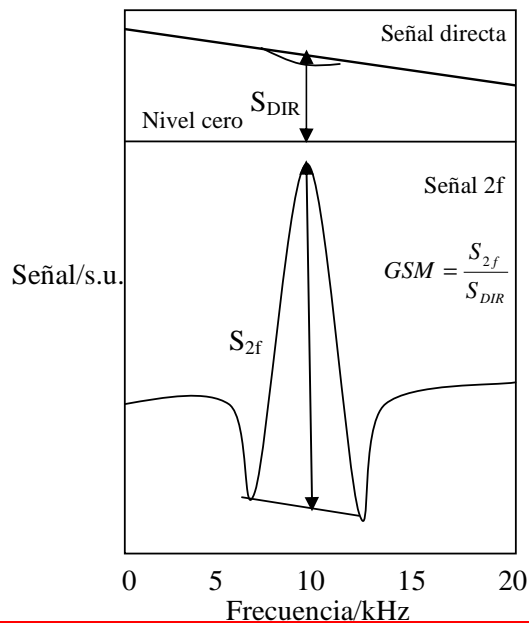


Figura 2.12: Una ilustración de la señal directa observada en una medición de absorción en el panel superior y de la señal modulada (segunda derivada), en el panel inferior tal como se aprecian en la pantalla de un osciloscopio. La señal GASMAS se calcula como  $GSM = S_{2f}/S_{Dir}$ . La magnitud de la señal directa  $S_{Dir}$ , se usa como factor de normalización.

Cuando se realizan las medidas de absorción en el arreglo experimental GASMAS se obtienen dos señales: a) la señal de absorción directa, esto es, la intensidad de luz que atraviesa el medio, y b) la segunda derivada de la misma, sincronizada con la frecuencia de barrido en el modo lock in. La señal directa se utiliza para normalizar la señal lock-in, reduciendo substancialmente los efectos de las fluctuaciones naturales de la intensidad del láser y otros aspectos externos de difícil control. La señal normalizada la llamaremos señal

GASMAS y de aquí en adelante se denotará como GSM. De acuerdo con lo indicado en la Figura 2.12.

En este trabajo, definiremos  $GSM = S_{2f}/S_{Dir}$ , donde,  $S_{2f}$  es la amplitud del pico de absorción en el espectro modulado, y  $S_{Dir}$  es el valor interpolado en la línea de intensidad medida directamente por el tubo PMT, en la posición máxima pico de absorción modulada. Para esto, la señal directa y la señal modulada se registran simultáneamente en dos canales de un osciloscopio digital [1].

#### 2.6.4.2 Adición estándar

Con formato: Numeración y viñetas

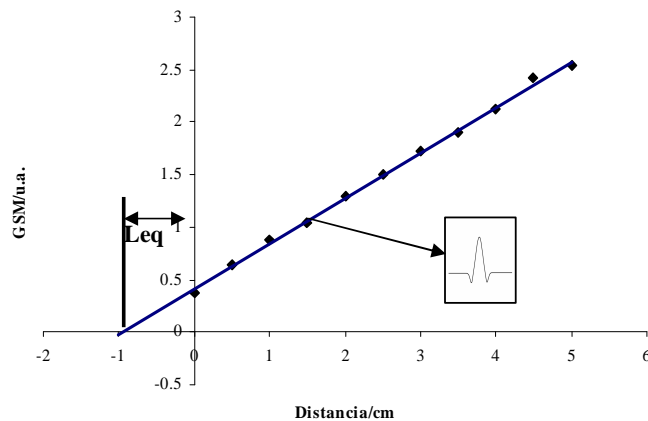


Figura 2.13: El método de adición estándar permite obtener la longitud de camino recorrido equivalente. La obtención de los puntos graficados se explica en el texto. La longitud equivalente  $L_{eq}$  se determina en este gráfico como la ordenada en el corte con el eje horizontal.

En GASMAS, el método de las adiciones estándar se usa como un medio para determinar la longitud de camino recorrido equivalente,  $L_{eq}$ . Esta magnitud, es la longitud equivalente que tendría que viajar la luz láser en aire normal para que se tenga la misma absorción que en el medio dispersivo. Este método de calibración consiste en aumentar paulatina y sistemáticamente la distancia de aire que hay entre la salida del láser y el detector, de manera que la señal de absorción crezca controladamente.

Esta señal corresponde a la absorción directa por el oxígeno molecular presente en el aire del laboratorio. El procedimiento genera una línea creciente GSM vs. Longitud de Aire, de la que se puede obtener la longitud equivalente del medio dispersivo por extrapolación lineal, tal como se ilustra en la Figura 2.13. El contar con una magnitud cuantificable,  $L_{eq}$ , para GASMAS permite hacer medidas relativas de la concentración de gas en la muestra. De hecho,  $L_{eq}$  es una cantidad que crece linealmente con la concentración del gas dentro del medio, y con el espesor real de la muestra, si esta es relativamente homogénea.

La longitud de camino recorrido equivalente depende de la concentración de moléculas de oxígeno en el material y de las propiedades de dispersión del mismo. En una muestra muy dispersiva, la luz podría viajar distancias muy grandes a lo largo de trayectorias complicadas, teniendo una mayor probabilidad de encontrar moléculas de oxígeno en su camino, lo cual aumenta obviamente, la tasa de absorción de luz. La concentración absoluta de moléculas de oxígeno en la muestra,  $C_{sm}$ , puede ser relacionada a la concentración de éste en aire libre,  $C_{aire}$ , mediante la ecuación:

$$C_{aire} L_{eq} = C_{sm} L_{sm} \quad 2.4$$

dónde,  $L_{sm}$  es la longitud promedio de camino óptico recorrido real que viaja la luz en la muestra. Este parámetro es muy difícil de determinar en una muestra cualquiera, por lo que la determinación de la concentración absoluta de oxígeno en el material no es usualmente posible [1,2,3,5,9,15,16,17,18].

### **2.6.4.3 Cuantificación relativa vs. absoluta**

← Con formato: Numeración y viñetas

Cuando la luz incide en un medio dispersivo (sólido o líquido) una parte es reflejada desde la interfase pero otra cantidad de luz ingresa en el volumen. Dentro del medio la luz puede ser absorbida o dispersada [2]. Eventualmente la luz puede aun sin ser absorbida, no ser capaz de escapar en la dirección inicial de propagación debido a la dispersión si el medio tiene dimensiones

relativamente muy grandes. Un gran número de diferentes caminos para los fotones de luz deberían usarse para describir este transporte de luz en un medio dispersivo. En este proyecto, usaremos por esta razón la noción de camino aleatorio para explicar la dinámica de propagación de los fotones en el medio [11]. Las ideas de este modelo estadístico pueden en principio ser puestas en el contexto de mediciones experimentales realizables con el equipo GASMAS. Métodos iterativos similares han sido usados por otros autores para calcular los coeficientes ópticos de dispersión y absorción en medios dispersivos [1,11,20,21]. En estos casos, la noción de camino aleatorio se ha usado para calcular la transmisión de luz de un medio altamente dispersivo cuyo índice de refracción discrepa de los alrededores del medio.

La estimación de la longitud de los caminos más probable y promedio a partir de la modelización y la estadística de transmisión de fotones basada en métodos de camino aleatorio, nos permitirá determinar aproximadamente la contribución del proceso de dispersión puro, independientemente de la absorción, a la señal GASMAS. Con esto sería posible, desde esta aproximación, obtener  $C_{sm} = L_{sm} / (C_{aire} L_{eq})$  de la ecuación 2.4, esto es, estimar la concentración absoluta promedio de oxígeno molecular dentro del medio poroso.

Modelos más sofisticados pueden también implementarse en el futuro que permitan reducir el error en esta estimación.

## 2.7 ESTADÍSTICA DE LA DISPERSIÓN DE FOTONES

← Con formato: Numeración y viñetas

Las propiedades de muchos medios físicos y biológicos están frecuentemente caracterizadas por elementos de espacio y tiempo aleatorios. Un problema universal para tales medios es la determinación de las propiedades ópticas promedio. Esto se aplica en particular para los problemas de transmisión de luz en medios dispersivos.

Una clasificación de medios ópticos aleatorios los divide en dos: medios tenues y medios densos. Un medio ópticamente tenue es aquel donde el camino libre entre eventos de dispersión sucesivos es comparable o mayor que la longitud

del medio. Un medio ópticamente denso, en cambio, es en el que sus dimensiones son mucho mas grandes que el camino libre entre eventos sucesivos de dispersión. Las propiedades físicas de la migración del fotón en el primer caso se pueden analizar en términos de una simple dispersión. El análisis de la migración del fotón en un medio ópticamente denso requiere, por otro lado, la consideración mucho más complicada de dispersiones múltiples. Para el presente trabajo se ha considerado únicamente un medio ópticamente tenue. Las propiedades de transporte de fotones en tal medio se buscan en una aproximación de camino aleatorio [11].

El camino aleatorio ilustra resultados fundamentales de la teoría de las probabilidades. Las técnicas que se desarrollan en su estudio son poderosas, muy básicas, y se presentan repetidamente en la física estadística. La teoría de camino aleatorio es aplicable en una gran variedad de fenómenos especialmente en problemas que consideran el límite de muchos eventos (un  $n$  grande) [22,23].

### 2.7.1 Procesos de interacción independientes y camino aleatorio (Random Walk)

Con formato: Numeración y viñetas

En lo que sigue, por simplicidad estudiaremos el problema de camino aleatorio en una dimensión. Si una partícula (fotón) sufre desplazamiento sucesivos en una sola dimensión, después de  $N$  pasos, siendo  $N$  la suma de  $n_1$  (número de pasos a la derecha) y  $n_2$  (número de pasos a la izquierda), cada uno de ellos de longitud  $l$ , la partícula estará en la posición  $x=mxl$ , donde  $m$  es un número entero en el intervalo  $[-N,N]$ . Además, el desplazamiento neto (medido hacia la derecha en unidades de longitud de desplazamiento) viene dado por:  $m= n_1 - n_2$  [23,24]. La hipótesis fundamental es que los desplazamientos sucesivos son estadísticamente independientes entre sí. Así, cualquiera que sea su historia pasada, cada desplazamiento está caracterizado por una respectiva probabilidad constante que no depende de lo ocurrido anteriormente. Así, podemos introducir

$p$  = probabilidad de que el desplazamiento sea a la derecha, y



$q = 1-p =$  probabilidad de que el desplazamiento sea hacia la izquierda.

Sin embargo, hay muchos modos diferentes posibles de realizar  $N$  desplazamientos de forma que en total,  $n_1$  se dirijan hacia la derecha y  $n_2$  hacia la izquierda. En consecuencia, considerando todas las posibilidades, la probabilidad  $W_N(n_1)$  de que se den  $n_1$  desplazamientos hacia la derecha y  $n_2 = N - n_1$  hacia la izquierda, en un orden cualquiera es:

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2} \quad 2.5$$

La función de probabilidad se llama distribución binomial.

Si se sabe que la partícula ha realizado  $n_1$  pasos hacia la derecha del total de  $N$  pasos, su desplazamiento total  $m$  desde el origen está determinado. La probabilidad, pues  $P_N(m)$  de que la partícula se encuentre en la posición  $m$  después de  $N$  pasos es la misma  $W_N(n_1)$ , esto es:

$$P_N(m) = W_N(n_1) \quad 2.6$$

Considerando el caso de probabilidades equivalentes donde  $p = q = 1/2$ , se tiene que la probabilidad  $P_N(m)$ , está dada por:

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]! [(N-m)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad 2.7$$

Para valores de  $N$ ,  $n_1$  y  $n_2$  no tan grandes.

Si  $N$  tiende a un valor grande la distribución binómico de probabilidad  $W(n_1)$  tiende a presentar un máximo pronunciado para un cierto valor  $n = \tilde{n}_1$  y decrece rápidamente al separarse de  $\tilde{n}_1$ . Considerando que  $N$  es grande y que estemos considerando las regiones próximas al máximo de  $W$ , en que  $n_1$  es también grande, la variación de  $W$  al variar  $n_1$  en una unidad es relativamente pequeña.

Para investigar el comportamiento de  $W(n_1)$  en la proximidad del máximo se supondrá que  $n_1 = \tilde{n}_1 + \eta$  y desarrollaremos  $\ln(W(n_1))$  en una serie de Taylor con respecto a  $\tilde{n}_1$ . Esto tiene sentido por que  $\ln(W(n_1))$  varía mucho más lentamente que  $W$  con  $n_1$ . De esta forma, la serie de  $\ln(W(n_1))$  convergerá mucho más rápidamente que la de  $W$ . Este desarrollo nos lleva finalmente a una forma funcional llamada distribución de Gauss.

$$W(n_1) = (2\pi Npq)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(n_1 - Np)^2}{2Npq}\right] \quad 2.8$$

Esta distribución de probabilidad de Gauss proporciona la probabilidad  $P(m)$  de que para gran número  $N$  de pasos, el desplazamiento neto sea  $m$ . Si consideramos solo los pasos netos que da el fotón hacia la derecha por  $n_1 = \frac{1}{2}(N+m)$ , de la ecuación 2.8 se obtiene:

$$P(m) = W\left(\frac{N+m}{2}\right) = [2\pi Npq]^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{[m - N(p-q)]^2}{8Npq}\right\} \quad 2.9$$

Ya que  $n_1 - Np = \frac{1}{2}[N+m-2Np] = \frac{1}{2}[m - N(p-q)]$ . Con el desplazamiento neto de  $m$  se tiene  $m = 2n_1 - N$ , de forma que  $m$  puede tomar valores enteros separados por una cantidad  $\Delta m = 2$ . El resultado de la ecuación 2.9 puede entonces expresarse también en función del desplazamiento real,  $x$ , donde  $l$  es la longitud de cada paso. El hecho de que  $x$  pueda tomar solamente valores con incrementos discretos de  $2l$  en lugar de todos los valores de forma continua, es aceptable para valores grandes de  $N$ . Además, si  $N$  es grande, la probabilidad  $P(m)$  de que se produzca un desplazamiento  $m$  no varía de manera significativa desde un valor posible de  $m$  hasta su adyacente, por lo tanto  $P(m)$  puede considerarse como una función continua de  $x$ . En estas circunstancias, es posible considerar a  $x$  como una variable continua a escala macroscópica y plantear el problema de averiguar la probabilidad de que el fotón, después de  $N$  pasos o movimientos, se encuentre entre  $x$  y  $x+dx$ . Como  $m$  toma solamente valores enteros separados por  $\Delta m = 2$ , el intervalo  $dx$  contiene  $dx/2l$  valores posibles de  $m$ , los cuales dan la misma probabilidad

$P(m)$ . Por tanto, la probabilidad de encontrar el fotón en cualquier parte, dentro de la zona comprendida entre  $x$  y  $x+dx$ , se obtendrá sumando  $P(m)$  para todos los valores de  $m$  dentro de  $dx$ , es decir:

$$P(x)dx = P(m) \frac{dx}{2l} \quad 2.10$$

dónde la magnitud  $P(x)$ , es la “densidad de probabilidad”. Reemplazando en la ecuación 2.9 se obtiene:

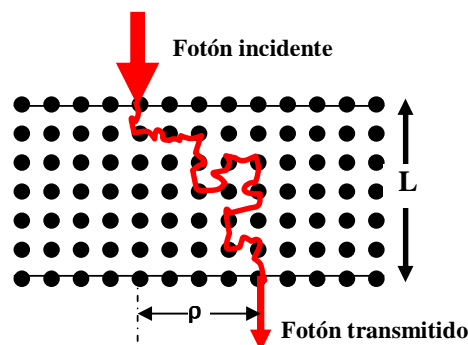
$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2} dx \quad 2.11$$

donde  $\sigma = 2\sqrt{Npql}$  es la varianza de la función de distribución de Gauss y  $\mu = (p - q)Nl$  es su valor medio [11,22,23,24].

### 2.7.2 Sobre la posibilidad de desacoplar la absorción de la dispersión de fotones en el GASMAS

Con formato: Numeración y viñetas

Cuando un fotón incide en un medio, el cual contiene centros de dispersión y absorción, éste fotón puede tener dos tipos de trayectoria una de transmisión de luz como se observa en la Figura 2.14 y otra de reflexión [1,11]. Esta última no se estudiará en este proyecto, debido a que consideramos que el promedio de fotones reflejados es mucho menor al promedio de fotones transmitidos. La trayectoria de los fotones está gobernada por una función de densidad de probabilidad, definida por adelantado, dónde la probabilidad que un fotón sea dispersado y la probabilidad que este sea absorbido están dadas.



**Figura 2.14:** Esquema gráfico de la migración del fotón en un medio dispersivo en términos de un camino aleatorio.

Para expresar estos resultados obtenidos por el modelo de camino aleatorio en términos de parámetros ópticos estándar, es necesario relacionar los parámetros  $(\sigma, \mu)$  con las propiedades ópticas (promedio) en un medio homogéneo. De particular importancia son el coeficiente de dispersión  $\Sigma_s$  y el coeficiente de absorción  $\Sigma_a$ , ambos con dimensiones de  $(\text{longitud})^{-1}$ . Donde

$$\sigma = \sqrt{2\Sigma_s} r, \quad \mu = \frac{\Sigma_a}{\Sigma_s} \quad [11,21,25].$$

Donde  $r$  es el promedio de la distancia real que se transmite los fotones en la muestra.

Como se ve de inmediato, la directa comparación de estas relaciones con un perfil de dispersión espacial medido con la técnica GASMAS, nos permitiría estimar  $r$ , y consecuentemente  $L_{sm}$ . Con este parámetro y la Ec. 2.4, se podría obtener la concentración real del gas dentro del medio dispersivo, a través de la Ley de Beer-Lambert. Esto significa que podemos realizar un desacople de los coeficientes de absorción y dispersión en la aproximación indicada. El perfil espacial de intensidades que se puede determinar al medir la intensidad de luz transmitida sobre una red de puntos que cubran un área significativa del spot de salida del láser sería directamente comparable con la distribución gaussiana mencionada. Naturalmente, sería necesario tomar en cuenta el perfil inicial del láser (gaussiano también) antes de extraer los parámetros indicados  $\sigma$  y  $\mu$  correspondientes a la dispersión. Desde luego  $m$  puede ser hecho 0, centrando simplemente el experimento sobre el detector, por lo tanto, el análisis puede restringirse a la desviación estándar solamente. Adicionalmente, para evitar la presencia de la absorción pura, el trabajo de medición debería hacerse lejos de las líneas de absorción resonante del oxígeno molecular. Cualquier absorción remanente sería muy poco significativa como se puede observar típicamente en las mediciones GASMAS realizadas bajo estas condiciones 'no óptimas'.

Como medio de estudio se seleccionó un material de buen comportamiento dispersor, suficientemente homogéneo y que sea factible de preparar en capas equivalentes, para variar la longitud de penetración de la luz. En este caso, esta longitud constituye un parámetro de control pues permite medir el incremento sistemático del tamaño del spot de dispersión, con el aumento de ancho de la muestra. Una plancha de espuma de poliestireno (espuma flex) cumple razonablemente con nuestras expectativas y fue el material de elección. Para la estimación de la desviación estándar (DE) relacionada con la dispersión se debe sustraer la DE del perfil de láser original con la ecuación  $\sigma_T = \sqrt{\sigma_M^2 - \sigma_F^2}$ , donde  $\sigma_M$  es la desviación estándar del perfil espacial de transmisión de luz en la muestra y  $\sigma_F$  es la desviación estándar del espectro de emisión de luz de la fuente. La cantidad  $\sigma_T$  representaría entonces la desviación estándar neta de la dispersión. En nuestro caso, ésta será proporcional a la longitud promedio de transporte del fotón en el medio dispersivo ( $\ell$ ), como se indicó antes. De aquí, usando la ecuación 2.4 se puede estimar la concentración absoluta de gas dentro de la muestra.

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Aquí se describe tanto el instrumental usado en los experimentos realizados, como las metodologías empleadas.

#### **3.1 OPERACIÓN DEL SETUP GASMAS**

##### **3.1.1 Elección y sintonización del diodo láser**

Para las mediciones reportadas usamos un diodo láser de 10mW marca Qphotonics (QDL-760-10S, EEUU). Este diodo emite, según la especificación del fabricante [26], en un modo transversal simple, con baja corriente umbral relativa y alta eficiencia. La tasa de desplazamiento nominal de longitud de onda con la temperatura es de 0.2nm/°C. Este diodo láser tiene su espectro de emisión alrededor de los 760nm.

Con formato: Izquierda

Con formato: Numeración y viñetas

Con formato: Numeración y viñetas

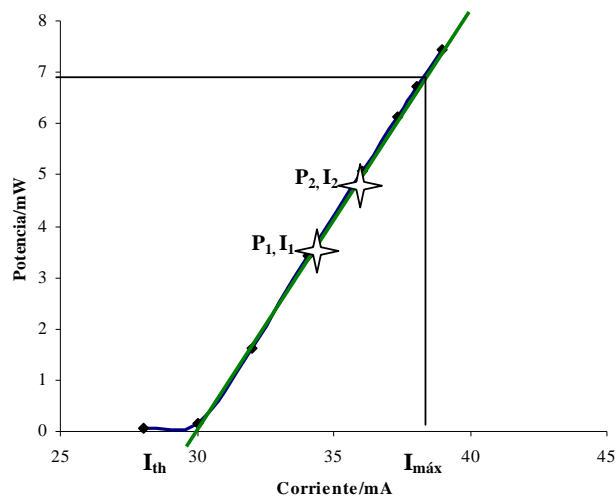
Con formato: Numeración y viñetas

Los diodos láser se montan físicamente en una cabeza láser (Thorlabs TCLDM9, New Jersey, EEUU) [27]. Este soporte contiene un elemento Peltier para control de temperatura, el cual puede calentar o enfriar el diodo láser, con un monitoreo constante de temperatura dada por un controlador de temperatura.

La molécula de oxígeno tiene muchas líneas de absorción alrededor de los 760nm (banda A), como se indica en la Figura 2.11. Sintonizar el diodo láser en una de esas líneas, requiere definir las combinaciones de corriente y temperatura de operación correctas, lo cual se hace en un procedimiento simple de intento y error. Es importante definir el máximo valor de corriente de operación,  $I_{m\acute{a}x}$ , para cada temperatura, con el fin de evitar la destrucción del láser.

Adicionalmente debe determinarse la corriente umbral,  $I_{th}$ , en cada caso. La corriente umbral es la inyección de corriente para la que el diodo comienza a emitir como un láser y la máxima corriente es la corriente correspondiente a la máxima potencia permitida por el fabricante. Entre 10°C y 45°C, las corrientes  $I_{m\acute{a}x}$  y la  $I_{th}$  fueron determinadas en incrementos de 5°C, para cada diodo láser. Un medidor de potencia (S120/M, Thorlabs, New Jersey, EEUU), ubicado aproximadamente a unos 3cm de distancia del láser, fue usado para medir la intensidad de luz de salida del diodo láser. Dos potencias arbitrarias medidas con este detector de salida se usaron como referencia para extrapolar la corriente umbral y la corriente máxima del diodo láser, como se indica en la Figura 3.1.

### Corriente vs. Potencia



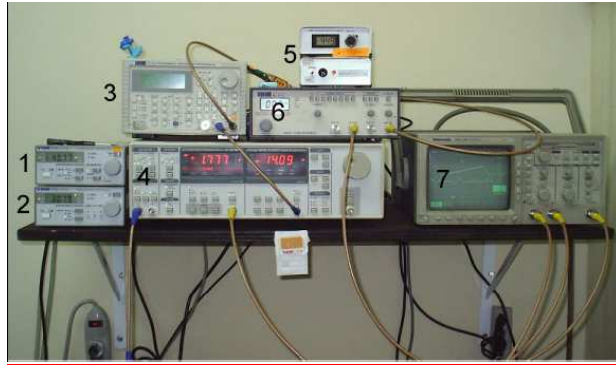
**Figura 3.1:** El gráfico representa la forma de cálculo para  $I_{máx}$  y  $I_{th}$ . Las dos estrellas indican dos potencias arbitrarias de emisión del láser con sus corrientes respectivamente. Estos resultados fueron extrapolados para calcular las corrientes, umbral y máxima del diodo láser

Dentro del rango de los valores de corriente así determinados, entre los cuales el láser puede operar satisfactoriamente, se puede realizar la búsqueda de la señal de absorción de la molécula de oxígeno. Para buscar la señal de absorción, se usó primeramente un espectrómetro para determinar si la longitud de onda inicial del diodo láser estaba en el rango previsto. Con esto se puede discriminar si la señal obtenida con la amplificación lock-in se refiere a una señal de absorción, a un salto de modo o un modo múltiple. Una vez determinada la detección de la línea de absorción, se debe ajustar el amplificador lock-in para tener la mejor señal de absorción. Esto implica el manejo del desfase entre la frecuencia de referencia y la de la señal detectada.

### 3.1.2 Controladores del láser y modulación de la señal

Con formato: Numeración y viñetas

Para controlar el diodo láser se usaron un controlador de corriente (ThorLabs LDC202, New Jersey, EEUU) y un controlador de temperatura (ThorLabs TED200, New Jersey, EEUU), como se indica en la Figura 3.2.



**Figura 3.2:** El equipo electrónico que se usa en GASMAS: 1. Controlador de corriente, 2. Controlador de Temperatura, 3. Generador de modulación, 4. Amplificador lock-in, 5. Fuente de alto voltaje del tubo foto multiplicador, 6. Generador de rampa, 7. Osciloscopio digital.

El controlador de corriente provee la corriente necesaria para el funcionamiento del diodo láser y permite definir tanto una corriente máxima de operación, como la corriente real [28]. El controlador de temperatura se usa para fijar la temperatura de operación del mismo. La fijación de esta temperatura es importante porque pequeños cambios en la temperatura de operación afectan grandemente la longitud de onda de emisión del diodo láser. El controlador es capaz de regular la temperatura desde  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ , con una precisión de  $0.01^{\circ}\text{C}$  [29]. Por razones prácticas la temperatura se limitó a valores entre  $15^{\circ}\text{C}$  y  $55^{\circ}\text{C}$ . Con estos valores se asegura evitar la degradación térmica y la condensación de agua sobre el elemento regulador y el diodo [1,2].

Dos generadores de funciones se usan para modular la corriente de entrada del diodo, y así su longitud de onda de emisión. Estos se observan en la Figura 3.2, el primer generador permite pulsar la corriente (en rampa) del diodo láser y el otro, entregar la frecuencia de modulación. El generador que entrega la función de rampa (Thurlby Thandar TG215, Inglaterra) que controla la emisión del diodo láser con una inyección de corriente proporcional a la rampa. Esto provoca un cambio lineal de longitud de onda en la emisión del diodo. La frecuencia límite del generador depende del amplificador lock-in y del osciloscopio como se indica en la sección 3.2. El generador de modulación



(Thurlby Thandar TG1010, Inglaterra) es usado para producir la señal de alta frecuencia de modulación la cual se suma a la función rampa, como se observa en al Figura 2.7. Éste generador provee de una señal de referencia para la detección con el amplificador lock-in. El límite de esta frecuencia la proporciona el rango de frecuencia con la que trabaja el canal de referencia del amplificador lock-in.

El lock-in (ver Figura 3.2) tiene una frecuencia de referencia límite de trabajo dada por  $102\text{kHz}/N$ , donde  $N$  es el número de armónico que se quiere medir. Por ejemplo, si estamos trabajando con el segundo armónico entonces la frecuencia máxima permitida por el lock-in es de  $51\text{kHz}$ , en el tercer armónico sería de  $34\text{kHz}$ , y así sucesivamente. Caso contrario el equipo automáticamente selecciona el primer armónico [13].

Las dos señales de los generadores se superponen para modular el diodo láser. Para sumar las señales respectivas se usa un divisor de potencia (Minicircuits, ZFRSC-2050, Brooklyn, N.Y., EEUU), conectado inversamente [3].

### **3.1.3 Detección**

← Con formato: Numeración y viñetas

#### **3.1.3.1 Tubo foto multiplicador**

← Con formato: Numeración y viñetas

En GASMAS, la intensidad de luz detectada puede llegar a ser muy débil, especialmente cuando ésta es atenuada en el medio dispersivo. La intensidad de luz de salida se detecta con un tubo foto-multiplicador (Hamamatsu R5070A, Shizuoka, Japón), sensitivo de alta sensibilidad en el rango entre  $480\text{nm}$  y  $800\text{nm}$  [12,30]. Para evitar señales parásitas que no provengan del láser, se colocó un filtro óptico pasa altos (RG715,  $690\text{-}1200\text{nm}$ , Melles Griot, New York, EEUU) que evita el ingreso de luz exterior [4].

Un tubo foto-multiplicador consiste de un foto-cátodo, un sistema colector de electrones, una sección amplificadora de electrones (dínodos en cascada), y un ánodo que colecta la señal amplificada. Cuando la luz impacta en el foto-cátodo

se emiten algunos electrones. Si se pone un alto voltaje a través de los elementos del PMT, los electrones se aceleran entre los dínodos y al ánodo. Cuando impacta en su camino a un dínodo, cada electrón produce uno o varios electrones secundarios, creándose así una amplificación en cascada. El ánodo recibe los electrones creando de esta forma una corriente [12]. El alto voltaje es provisto por una fuente de alto voltaje externo hecha en casa. Es de gran importancia no excederse en la entrega de alto voltaje al PMT por que puede destruir el detector. En la práctica, la corriente de salida límite se midió sobre una resistencia. Se observó que la máxima corriente de salida para el PMT tiene que estar desde 10 $\mu$ A hasta 100 $\mu$ A para no perder la linealidad del PMT [30].

### **3.1.3.2 Amplificador modulado (Lock-in)**

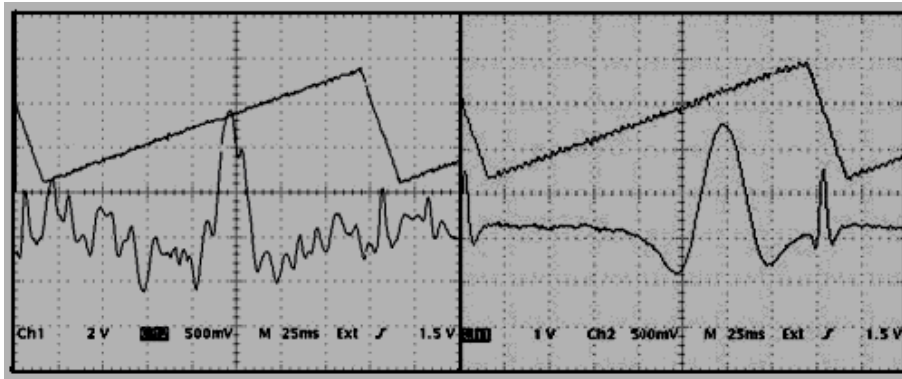
← Con formato: Numeración y viñetas

El amplificador lock-in usado en el equipo GASMAS (SR810 Stanford Research Systems, Dunedin, FL, EEUU) es digital. Este tiene un canal de referencia para la frecuencia entre los rangos de 1mHz hasta 102kHz [13]. Las propiedades como: fase, sensibilidad y tiempo constante se puede ver en la Sec.2.5, estos son frecuentemente usados para la optimización de las propiedades de la señal que entrega el lock-in.

### **3.1.3.3 Montaje del detector**

← Con formato: Numeración y viñetas

Para observar la señal que entrega el detector y el amplificador, un osciloscopio es esencial. El equipo usa un osciloscopio digital de 200MHz (Tektronix, TDS360, México, México) provisto de un puerto GPIB para su interfase con una PC. Este puerto se conecta en forma paralela con la PC para el análisis de la señal usando un programa adecuado tal como LabVIEW (LabVIEW™7, National Instruments, Texas, EEUU).



**Figura 3.3:** Interferencia de múltiples reflexiones aparece en la señal que entrega el lock-in, como se indica en la Figura de la izquierda. La Figura de la derecha es la señal después de haber introducido una vibración mecánica aleatoria en el sistema.

Una fibra óptica (Silica multimode, ThorLabs, New Jersey, EEUU) transporta la luz del láser hasta la muestra, evitando la interferencia del oxígeno del aire libre. Cuando usamos una técnica de modulación sensitiva, la interferencia de múltiples reflexiones en las interfaces ópticas puede ser un gran problema. Algunas superficies reflejan parte de luz que llega a ellas, lo que causa variaciones de intensidad que se sobrepone en la señal de absorción (esto se ilustra en la Figura 3.3). Para minimizar las reflexiones, los extremos de la fibra se lijaron con un cierto ángulo. Adicionalmente se introdujo una vibración mecánica aleatoria (con un motor de bomba de acuario) en el sistema, lo cual destruye la superposición de las señales. Con estas soluciones se mejora sustancialmente la señal de absorción, como se observa en la Figura 3.3 [31].

### 3.2 OPTIMIZACIÓN GENERAL DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES

Con formato: Numeración y viñetas

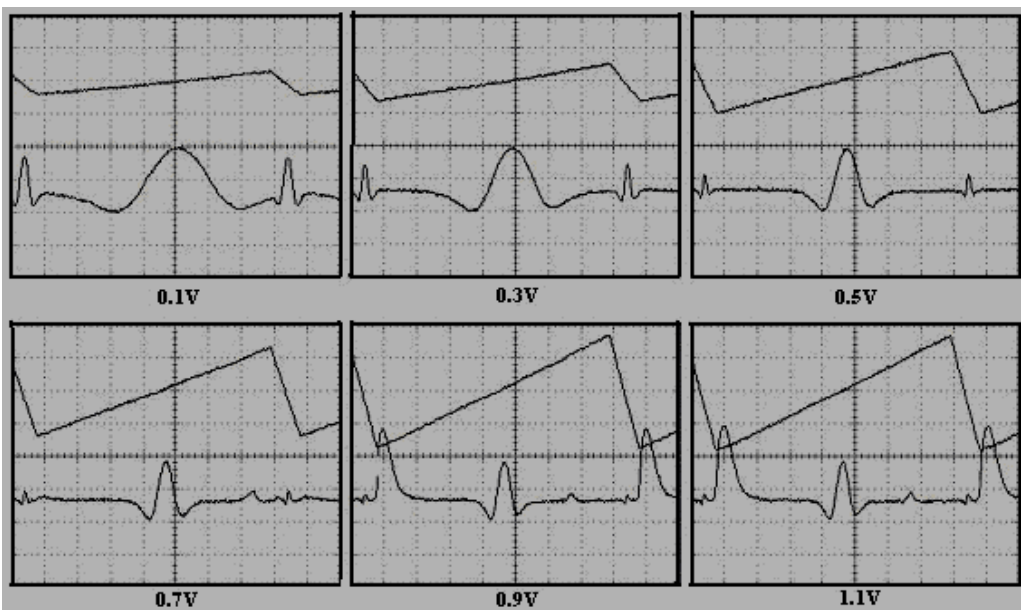
El conjunto del equipo electrónico, en particular los generadores de funciones son importantes para el buen funcionamiento del sistema. El efecto de la amplitud y frecuencia de los generadores de funciones se investigaron sistemáticamente para lograr una detección óptima. Para esto se trabajó a la

par con la sensibilidad del amplificador lock-in y su dependencia en la variación de frecuencia y amplitud de las señales.

### 3.2.1 Ajuste en la sensibilidad del amplificador Lock-in

Con formato: Numeración y viñetas

El efecto de la constante de tiempo del amplificador lock-in sobre la calidad de la señal se investigó y se observó que la señal óptima se obtiene para un valor de 3ms. Para valores mayores la señal se ensancha y para valores más bajos, la señal se torna ruidosa.

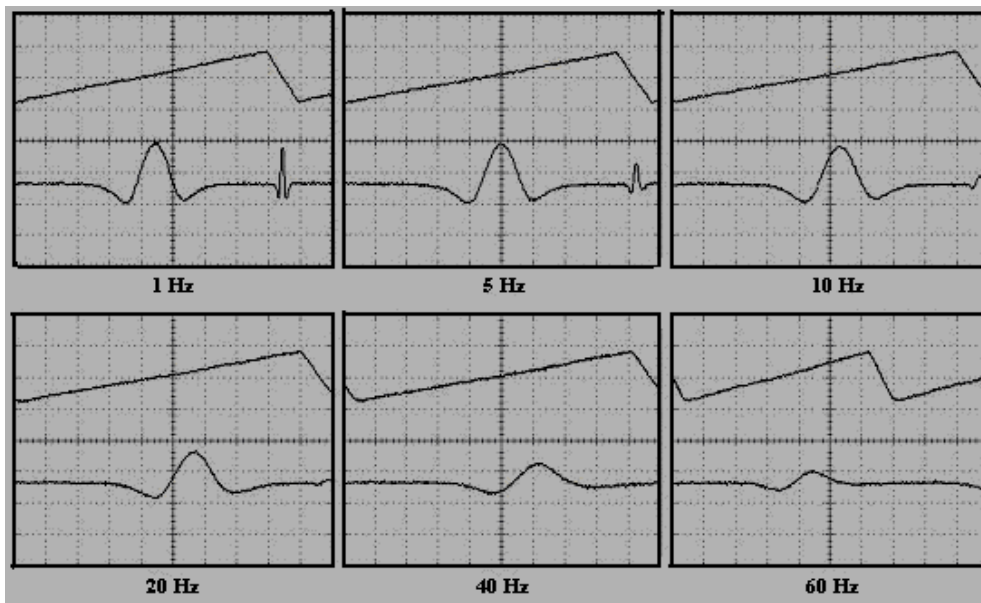


**Figura 3.4:** Influencia de la amplitud de la rampa sobre la señal de salida del lock-in. La amplitud óptima de barrido está alrededor de los 0.3 – 0.5 V, como se puede observar en la calidad del pico. A ambos lados, la calidad disminuye.

La amplitud de la rampa condiciona tanto la rapidez como los límites de la corriente de modulación en el diodo láser. Con una amplitud grande, la señal es menos prominente que para amplitudes pequeñas y se puede obtener más de una señal y hasta señales en modo de salto, debido a que el barrido es más rápido, como se observa en la Figura 3.4. Para amplitudes pequeñas, el pico

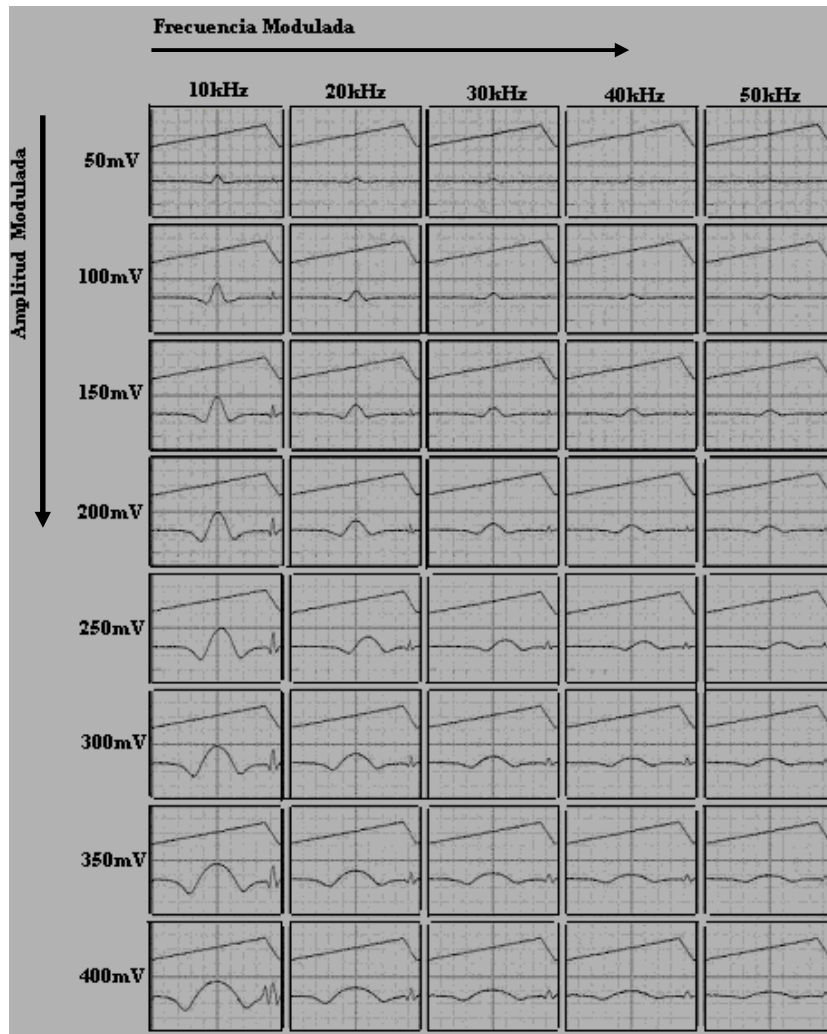
de absorción se ensancha, en cambio. No obstante, la amplitud de trabajo es normalmente de 0.4V.

La frecuencia de la rampa también afecta la señal; si esta es muy alta, entonces la señal se torna difícil de estudiar, como se indica en la Figura 3.5. Esto es debido a la discrepancia entre la constante de tiempo del amplificador lock-in y tiempo de barrido del osciloscopio.



**Figura 3.5:** Influencia de la frecuencia de la rampa sobre la señal de salida del lock-in. La frecuencia óptima de barrido está alrededor de los 5 – 10 Hz, como se puede observar en la calidad del pico. A ambos lados, la calidad disminuye.

Para mejorar la calidad de la medida, aumentando la tasa señal-ruido, es útil el acumular y promediar varios barridos de la señal en el osciloscopio. Esto implica la existencia de un límite para la frecuencia de la rampa. En nuestro caso, el resultado es aceptable con adquisiciones de hasta 20Hz para la señal del lock-in, como se observa en la figura 3.5. Sin embargo, normalmente la frecuencia de trabajo está alrededor de los 5Hz.



**Figura 3.6:** Influencia de la frecuencia de barrido y amplitud de la rampa en la señal modulada a la salida del lock-in.

En el caso de la señal modulada al variar la amplitud a valores demasiado grandes la señal de la rampa previamente sumada con el divisor de potencia con la modulada se torna ruidosa limitando el rango de amplitud en los mV de la señal de modulación. En cambio la frecuencia de modulación tiene también su limitante ya que la señal, como tiene que ser enviada previamente como referencia al amplificador lock-in, no debe sobre pasar los 102kHz. Y si se esta trabajando con el segundo armónico en el lock-in, entonces el límite de la señal de referencia es de 51kHz. Por lo que se necesita barrer dentro de este rango frecuencia y bajo diferentes amplitudes la señal que entrega el lock in y

obtener la mejor señal. Tal como se indica en la Figura 3.6. (en la Fig. 3.5, sería quizás la combinación 150mV de amplitud y 10kHz de modulación)

### 3.2.2 Adiciones estándar

Con formato: Numeración y viñetas

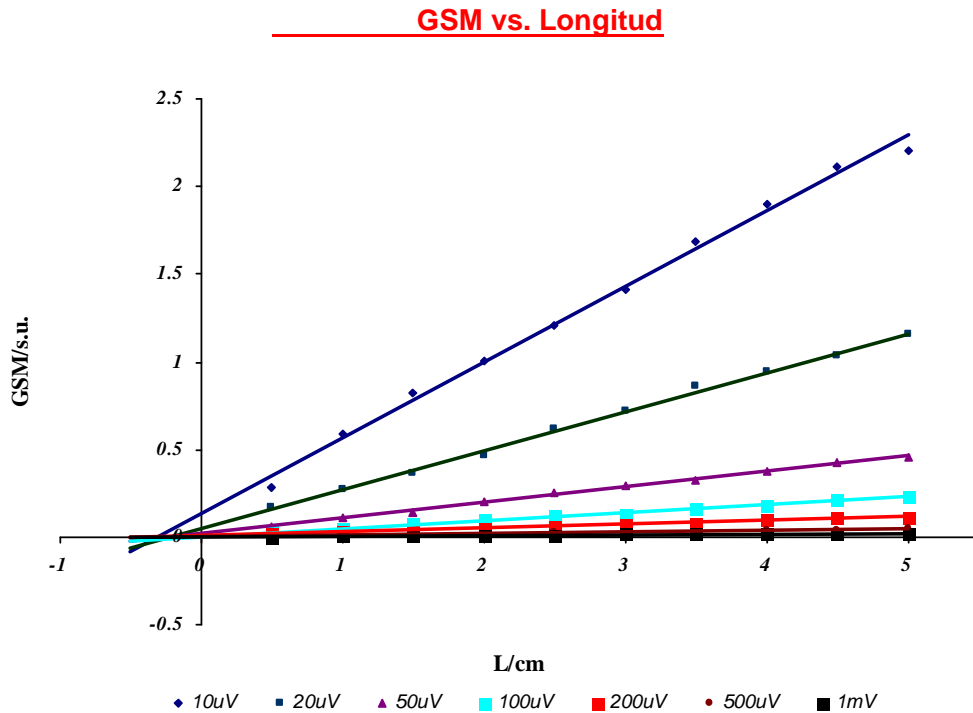
Como se mencionó en la sección 2.6.4.2, la técnica GASMAS permite estimar una longitud de camino equivalente con el uso del método de adiciones estándar [1,2]. Este puede ser realizado con o sin muestra presente. El método consiste en aumentar paulatina y sistemáticamente la distancia entre la salida de la fibra óptica y la superficie de la muestra, de forma tal que se añada una cantidad determinada de oxígeno molecular en el trayecto. Este oxígeno corresponde a la longitud de aire libre entre la punta de la fibra y la superficie de la muestra. Las líneas de calibración que se obtienen tienen una pendiente que depende de la sensibilidad usada en el lock-in. En principio, cuando las pendientes se determinan para cada punto de sensibilidad del amplificador lock-in, no sería necesario realizar una nueva determinación de la línea de adición estándar para cada medida como se muestra a continuación. Sin embargo, por su propia definición, la línea de adición estándar depende de las condiciones ambientales, que no necesariamente son estables sobre largos períodos de tiempo, y por lo tanto, una re-calibración es necesaria de cuando en cuando para asegurar la precisión de las mediciones.

Para hacer una curva de adición estándar sin muestra entre la salida del láser y el PMT, es necesario usar un atenuador, debido a la intensidad del láser. En nuestros experimentos se usa un filtro óptico con OD=2 (atenuación 1 a 100) (Melles Griot, New York, EEUU).

Como parte de este estudio, se determinaron curvas de adición estándar para diferentes puntos de sensibilidad del amplificador lock-in. El resultado se puede ver en la Figura 3.7 y sugiere una dependencia entre las pendientes de las curvas y la sensibilidad del siguiente tipo:

$$m_1 = \frac{S_2}{S_1} * m_2 \quad (3.1)$$

Donde  $m_1$  es la pendiente obtenida con la sensibilidad  $S_1$  y  $m_2$  es la pendiente obtenida con la sensibilidad  $S_2$ . Lo cual es coherente con el hecho de que una mayor sensibilidad corresponde a una mayor (pre) amplificación.



**Figura 3.7:** Curvas de adición de estándar para diferentes sensibilidades del amplificador lock-in. La pendiente resulta ser proporcional a la sensibilidad usada. En el eje vertical se muestra el valor adimensional de la señal GSM correspondiente.

### **3.3 ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN EN SISTEMAS MODELOS**

Con formato: Numeración y viñetas

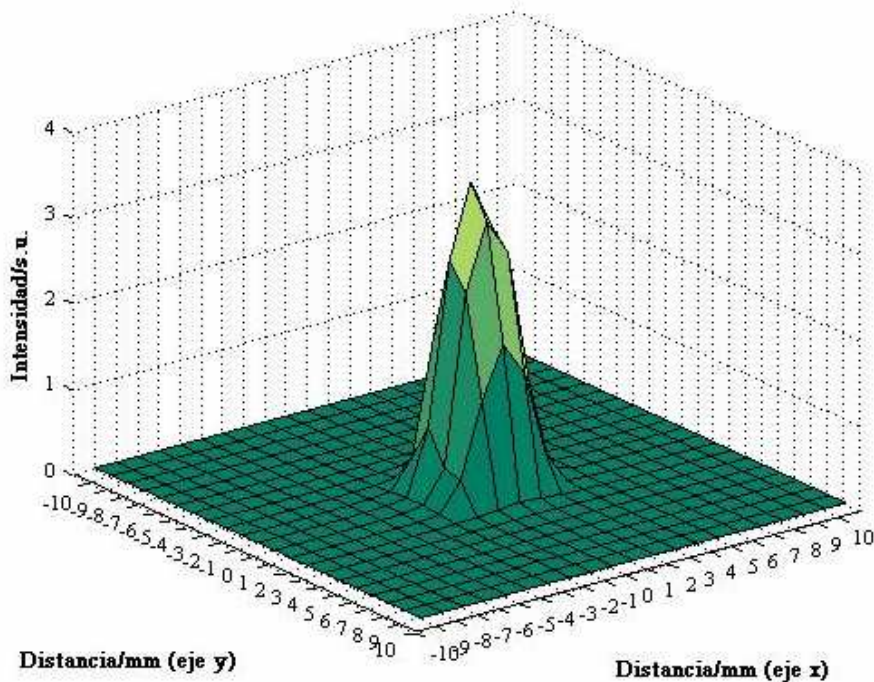
Para el estudio de la dispersión de los fotones en la muestra se debe conocer el perfil de emisión de la fuente, así como el comportamiento del detector que se va a utilizar. Para evaluar esto, se debe además entender el comportamiento frente al fenómeno de la dispersión de la fibra óptica, que sirve para transportar la luz desde el diodo hasta la muestra.



### 3.3.1 Caracterización del perfil de emisión del diodo láser

Con formato: Numeración y viñetas

#### Perfil de emisión del diodo láser



**Figura 3.8:** Perfil de emisión de luz del diodo láser, obtenido por medio del método indicado en el texto. Una matriz de 10 por 10 se definió, a lo largo de las direcciones X y Y con punto separados 5 mm entre sí.

Para caracterizar el perfil de emisión de nuestra fuente se midió la señal directa que nos entrega el PMT, sin modularla, pero limitada con un iris de manera que solamente una parte del frente de luz sea aceptado en el detector. El perfil se caracterizó de dos maneras diferentes. En la primera forma, el iris se centró sobre el detector, de forma tal que su centro coincidía con el centro del frente de luz también (en una geometría cilíndrica). Para apreciar la distribución de intensidad luminosa de la salida del láser, se tomaron medidas para tamaños de iris sucesivamente mayores. Para un perfil gaussiano cilíndrico, bastaría diferenciar la función que relaciona la intensidad con el radio del iris para obtener el perfil de emisión. Si embargo, este método no considera que el perfil del haz es necesariamente asimétrico en dos direcciones perpendiculares entre

si y perpendiculares al eje de propagación (Estas direcciones se llamarán en adelante x y y). Por esta razón se decidió, usar una forma alterna, por la cual se mide el perfil del láser sobre una red bidimensional de puntos equidistantes definidos a lo largo de las direcciones x y y mencionadas. Entre la fuente y el detector se colocó un iris de 0.3cm de diámetro con su centro coincidente con cada uno de estos puntos. Los valores obtenidos se corrigen por el coseno del ángulo de inclinación correspondiente a cada punto. El tamaño del iris permitió lograr una buena relación de señal en el detector. No se realizó, ningún tipo de colimación con lentes entre el haz del láser y la fibra óptica, pero se puso un colimador de 4.5mm de foco a la salida del láser. Adicionalmente, se fijó una distancia  $d$  de 3cm entre la salida de la fibra y el detector.

Para las mediciones, se fijó la fuente (la salida de la fibra) en una posición estable, y el detector junto con el iris se desplazaron sobre los ejes x y y por medio de tornillos micrométricos. La separación entre puntos fue de 5mm y se generó una matriz de 10x10. El perfil de intensidad que se obtuvo se observa en la Figura 3.8.

### 3.3.2 Caracterización de la fibra óptica

← Con formato: Numeración y viñetas

Una fibra óptica esta compuesta típicamente por tres elementos básicos: El núcleo (core), el recubrimiento (cladding), cada uno de ellos formado por material ópticamente transparente, y el revestimiento (coating). El revestimiento tiene la función mecánica de proteger al conductor de influencias externas, así como absorber fuerzas transversales las que podrían producir micro-curvaturas, las que provocarían atenuaciones adicionales [4].

La fibra óptica que se uso tiene un núcleo de 60  $\mu\text{m}$  de diámetro. Debido a problemas de ruido óptico no se uso lentes de colimación entre la fuente y la fibra óptica. Pero la salida de luz de la fibra se uso un colimador de foco 4.5mm.

En los extremos de la fibra óptica se tienen dos problemas, pérdida en la introducción y retorno de luz. El cono emergente de luz del diodo láser es mucho mayor que el núcleo de la fibra y se pierde gran parte de luz láser.

### Perfil del detector

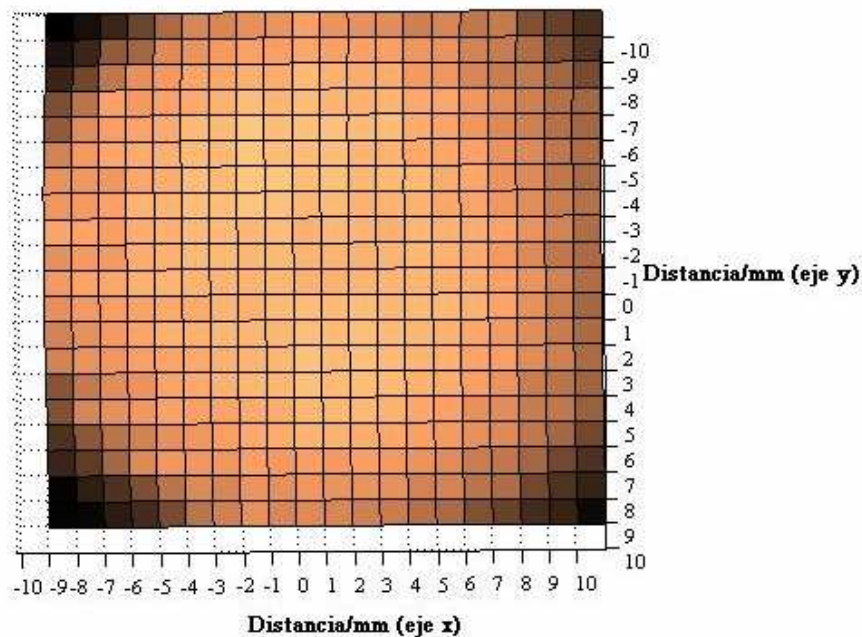


Figura 3.9: Perfil de detección del tubo foto-multiplicador. No se observan estructuras de ningún tipo y por lo tanto, no es necesario hacer correcciones por este motivo en las mediciones de perfil del láser presentadas.

Por otro lado, la separación de aire que se tiene entre el diodo láser y la entrada de la fibra y entre la salida de la fibra y la lente colimadora causan reflexiones. Esto sucede cuando la luz encuentra el cambio de índice de refracción entre el aire y el vidrio de la fibra y viceversa. Esta reflexión de Fresnel es estimada por los fabricantes en alrededor del 5% en una fibra óptica con sus extremos planos y pulidos. Existen varias técnicas de pulido de la fibra óptica para asegurar el contacto físico de los extremos y minimizar la retro reflexión [32]. En el caso particular, del equipo GASMAS, los extremos de la fibra óptica fueron pulidos con un cierto ángulo ( $\approx 8^\circ$ ) para evitar las reflexiones que se mencionaron. Adicionalmente, fue necesario usar un dispositivo capaz de hacer vibrar aleatoriamente los conjunto diodo-fibra y fibra-colimador. Se escogió para esto una bomba de pecera en un proceso de intento y error. Las pérdidas de luz en la fibra óptica se estimaron en 45-50%. Como se mencionó

este porcentaje depende del cono emergente de luz del diodo láser y de las reflexiones de luz en los medios ópticos.

### 3.3.3 Caracterización del detector

← Con formato: Numeración y viñetas

Para determinar si el área de detección del PMT tenía algún tipo de estructura espacial que podría afectar las mediciones del perfil del láser, se usó un haz de luz cuasi-puntual. Con la ayuda de un colimador al final de la fibra óptica se iluminó el detector y se midió la matriz de intensidades antes mencionada. El perfil obtenido se muestra en la Figura 3.9. Allí no se observan estructuras de ningún tipo, y por lo tanto se tiene la seguridad de que el detector tiene una sensibilidad relativamente homogénea sobre toda el área de detección. Por consiguiente, no es necesario introducir correcciones adicionales por este efecto en las mediciones realizadas. En particular debe indicarse que las mediciones se realizaron siempre con la parte central del detector dónde la homogeneidad es máxima.

## 3.4 APLICACIONES DE GASMAS

← Con formato: Numeración y viñetas

### 3.4.1 Medición de oxígeno molecular en “Espuma Flex”

← Con formato: Numeración y viñetas

La espuma flex (espuma de poliestireno) es un material fácil de conseguir y estudiar, cuando se realiza medidas de absorción de oxígeno. La espuma flex tiene una gran dispersión y muchas burbujas de aire, ambas propiedades proporcionan una fuerte señal de absorción, siendo útiles en la investigación de la propagación de la luz. Este material se usó para la investigación teórico-experimental del rol de la dispersión pura de luz.

El estudio se realizó bajo las mismas condiciones en que se realizó la caracterización del perfil de emisión del diodo láser. Se usaron 3 planchas de espuma flex de 1cm de espesor y se cortaron en cuadrados con una sección 8x8 cm<sup>2</sup>. La luz se dirigió al centro de los cuadrados y la luz dispersada se midió al otro lado. Eventualmente, se apilaron las planchas para incrementar el ancho físico de la muestra y así la extensión de la dispersión.

Se midió la señal del PMT sin modularla y limitada con un iris de manera que solamente una parte reducida del frente de luz incida en el detector. Como se indicó en la sección 3.3.1, el perfil del haz es asimétrico en las dos direcciones perpendiculares entre si y perpendicular al eje de propagación. Por esta razón, se midió en una red bidimensional de puntos equidistantes definidos a lo largo de las direcciones x y y mencionadas en la sección 3.3.1. Entre la muestra y el detector se colocó un iris de 0.3cm de diámetro con su centro coincidente con cada uno de estos puntos. El tamaño del iris permitió lograr una buena relación de señal en el detector.

### Perfil de transmisión de luz en la muestra dispersora

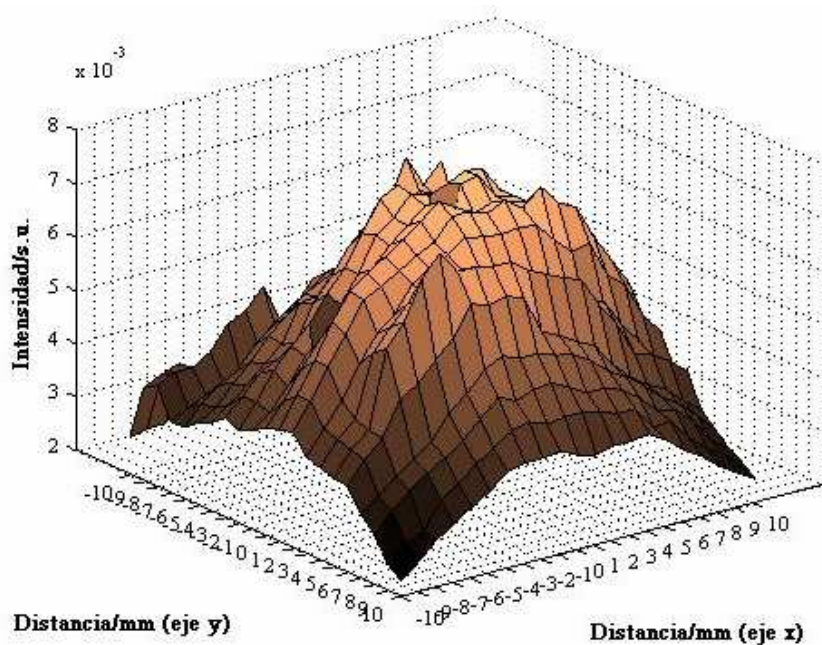


Figura 3.10: Perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 1cm, obtenido por medio del método indicado en el texto. Una matriz de 10 por 10 se definió, a lo largo de las direcciones X y Y con separación de los puntos de 5mm entre sí.

Para las mediciones, se fijó la fibra a una posición estable y la muestra junto con el detector y el iris se desplazaron entre los ejes x y y por medio de tornillos

micrométricos. La separación entre puntos fue de 5mm y se generó una matriz de 10x10. Uno de los perfiles de intensidad que se obtuvo se observa en la Figura 3.10. Este es el perfil que se comparará con la modelización teórica posteriormente.

### 3.4.2 Medición de oxígeno molecular en frutas y vegetales

← Con formato: Numeración y viñetas

#### 3.4.2.1 Motivación para el control de la respiración de frutas

← Con formato: Numeración y viñetas



Figura 3.11: Frutas y vegetales analizados por medio de la técnica GASMAS. Desde arriba y de izquierda a derecha tenemos papaya montubia, banana, tomate de árbol, papa, papaya hawaiana, coco, aguacate, maracayá, uvilla, oritos, yuca, pitajaya, manzana, guayaba, naranjilla, taxo, granadilla, y finalmente sábila.

La respiración o intercambio de oxígeno molecular entre frutas de diferentes tipos y el medio ambiente juega un papel importante en los procesos de maduración [16,17]. Esto resulta ser de gran relevancia si se tiene interés en controlar la conservación de las mismas, particularmente para propósitos de exportación. En algunos casos, si la concentración de oxígeno dentro de la fruta decrece hasta un valor por debajo de cierto nivel crítico, comienza la fermentación de la fruta y su descomposición. La conservación de frutas para la exportación requiere de que se desarrollen métodos efectivos de control de los procesos de intercambio de oxígeno con la atmósfera circundante, así como de su medición precisa y confiable. Nuestros experimentos se han enfocado en

gran medida a demostrar y potenciar la utilización de GASMAS en la evaluación de procesos post-cosecha. Para esto, la primera tarea obvia es determinar qué frutas y vegetales interesantes son sujetos de mediciones con GASMAS. Esto depende en principio, de la sensibilidad general del método. Para identificar especímenes que se puedan medir, se ha determinado, cuando es posible, la longitud equivalente, o contenido relativo de oxígeno, en algunas frutas y vegetales de la Costa, Sierra y Oriente ecuatorianos. Algunos de los tipos muestreados se indican en la Figura 3.11. En el anexo A.1 se resume la situación de las frutas y vegetales que dan una señal GSM discernible.

### 3.4.2.2 Rol de la piel y respiración en frutas

← **Con formato:** Numeración y viñetas

Como se mencionó anteriormente, la medición en tiempo real de la concentración relativa de oxígeno molecular dentro de muestras porosas es una opción interesante en nuestro equipo. Para demostrar el potencial de la técnica, se presenta a continuación un experimento realizado para evaluar la evolución temporal del contenido de oxígeno en la papaya tradicional del país, o montubia, en la manzana y en el plátano, sometidas a procesos que afectan su corteza.

#### Tiempo de respiración de las frutas

<u>Tipo de medición</u>	<u>Tiempo de medición</u>		
	<u>Papaya</u>	<u>Manzana</u>	<u>Plátano</u>
<u>Condiciones normales</u>	<u>30 minutos</u>	<u>15 minutos</u>	<u>3 horas</u>
<u>Después del corte de la corteza</u>	<u>12 horas</u>	<u>13 horas con 30 minutos</u>	<u>6 horas</u>

**Tabla 3.2:** En la tabla, se indica los tiempos que se midió la evolución temporal del contenido de oxígeno en cada una de las frutas. Se observa los tiempos de medición para las frutas en condición normal y el tiempo después del corte de la corteza.

En primera instancia se midió las frutas en condiciones normales para tener un patrón de comparación. A continuación, en la papaya se hicieron tajos

longitudinales y cortes en los extremos para “deslecharla”, según el método tradicional doméstico. En el caso de la manzana, se peló la corteza y en el caso del plátano se corto los extremos de la fruta. El motivo de estos cortes fue para acelerar el proceso de maduración en cada una de las frutas. A partir del momento de corte o pelado, se tomaron mediciones cada dos minutos de GSM, por intervalos totales distintos, como se indica en la Tabla 3.2.

En la sección 4.1.1 se indicará las respuestas de cada una de las frutas bajo estas circunstancias, con sus respectivas discusiones.

### **3.4.2.3 Respiración de la jícama con diferentes recubrimientos**

Con formato: Numeración y viñetas

Un objeto de particular interés para su estudio con GASMAS es el tubérculo jícama. Este es un tipo de tubérculo que se encuentra típicamente en zonas más bien áridas (en zonas de la provincia de Loja e Imbabura, por ejemplo). La jícama almacena líquidos y es por lo tanto fresca y tiene un sabor suave, dulzón y agradable. En la actualidad el Departamento de Alimentos y Biotecnología, DECAP, de la Escuela Politécnica Nacional, esta realizando un estudio de las propiedades de las azúcares de este tubérculo, y está interesado en evaluar el tiempo de vida de la jícama bajo diferentes condiciones de almacenamiento, tratamientos y condiciones.

La planta de la jícama crece como vid. Puede alcanzar una altura de 4-5m. Su raíz puede lograr longitudes de hasta 2 m y pesar hasta 20 kilogramos. El exterior de la raíz es amarillo o café mientras que su interior es color crema con una textura quebradiza que se asemeja al de una patata cruda o de una pera. El sabor es dulce y almidonado. La jícama tiene un alto contenido de carbohidratos. Se compone de agua (86-90%); contiene solamente cantidades a nivel de traza de proteínas y de lípidos. Su sabor dulce viene de la inulina del oligofruktosa (también llamada fructo-oligosacárido), que el cuerpo humano no metaboliza; esto hace la raíz una fuente dulce ideal para los diabéticos y los que hacen dieta.



Se realizó un estudio de respiración de la jícama con diferentes recubrimientos superficiales para controlar este proceso fisiológico y bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. El proceso de recubrimiento y control de sistema fueron realizadas con la ayuda del DECAP, EPN.



**Figura 3.14:** Imagen de las jícamas que fueron estudiadas. Las frutas de la izquierda fueron tratadas con cera y la fruta de la derecha fue tratada con parafina.

Se trabajo con 15 jícamas de espesor aproximadamente iguales, como se indica en la Figura 3.14. Cinco no fueron recubiertas, cinco de ellas fueron tratados con una capa de cera (una parte de cera con tres partes de agua, en 50ml), y, las cinco restantes fueron recubiertas con una capa de parafina al 100%.

Cada grupo de cinco se guardó en botellones estancos donde se controló tanto la humedad como la temperatura ( $T = 20^{\circ}\text{C}$  y Humedad = 85-90%). Se midió la señal GSM en cada fruta durante 38 días, cada medición se realizó pasando un día. Los resultados se presentaran en la sección 4.1.2 con su respectiva discusión.

### 3.4.3 Intercambio de gases en rocas volcánicas

Con formato: Numeración y viñetas

Eventos eruptivos de diferentes tipos producen rocas porosas diferentes según las características energéticas y geoquímicas del evento eruptivo. La porosidad de una roca volcánica se relaciona con su contenido de inclusiones y burbujas, así como de las condiciones de temperatura y presión de los gases y el material pétreo. Las rocas a su vez, pueden contener oxígeno desde su formación, o debido a procesos de intercambio con la atmósfera circundante. En un estudio en progreso en nuestro laboratorio, se trata de determinar el camino equivalente de oxígeno molecular dentro de piedras pómez volcánicas como una medida directa de su porosidad. Esta tarea se complica substancialmente debido a la densidad intrínseca natural del material pétreo. De hecho, para espesores de roca demasiado grandes la señal GSM es demasiado débil para ser detectada debido a absorción no específica en la superficie, fuerte dispersión o simple bloqueo (reflexión) del haz incidente.

Sin embargo, para muestras delgadas, con espesores de 10mm hasta 3mm, dependiendo de la roca particular de la que se trate, se ha logrado hacer mediciones en geometría de transmisión. Las rocas analizadas fueron piedras pómez del volcán Pululagua, provistas por colegas del Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional.

Un primer análisis fue monitorear el proceso de secado y del intercambio con oxígeno ambiental. Se usaron piedra pómez con espesores de 5mm y se midió la longitud equivalente por 25min en condiciones normales. Después la piedra pómez se sumergió en agua durante un día y medio para empaparla, se extrajo y se dejó secar al ambiente al tiempo que se medía cada tres minutos la señal GSM por un tiempo total de 15 horas con 45 minutos. Los resultados serán expuestos en la sección 4.2.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con formato: Numeración y viñetas

### 4.1 RESPIRACIÓN DE FRUTAS Y VERDURAS

Con formato: Numeración y viñetas

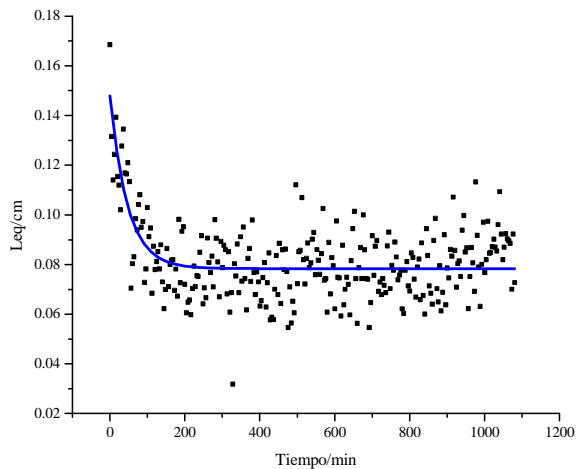
#### 4.1.1 El rol de la piel

Con formato: Numeración y viñetas

##### a) Papaya

Como se indicó antes, se hicieron mediciones sobre papayas laceradas tendientes a analizar el rol de la piel de la fruta en el intercambio de oxígeno con la atmósfera. En la Figura 4.1, se observa como la señal GSM decrece después de cortar la papaya. El proceso fisiológico relevante no está establecido, pero ocurre simultáneamente con la expulsión de material lechoso desde el interior de la papaya por las heridas realizadas, y con la maduración de la fruta. Esta maduración corresponde en este caso a un endulzamiento del sabor de la fruta y es una práctica popular en nuestro país para este efecto. En este resultado es evidente el papel de la corteza de esta fruta en su respiración. Adicionalmente releva el potencial del método GASMAS en la medición del proceso de respiración.

#### Respiración interna de la papaya



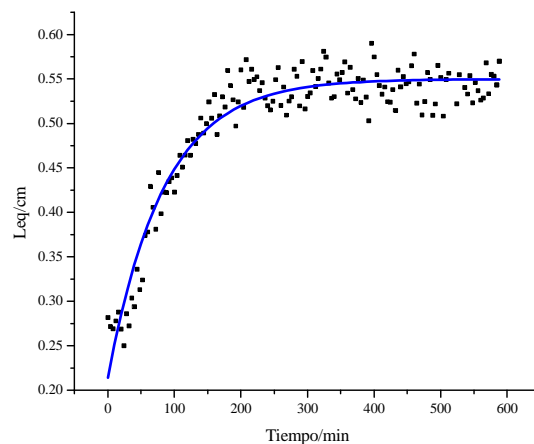
**Figura 4.1:** La gráfica muestra el decrecimiento de GSM en una papaya cuya piel ha sido herida de tal forma que su carne queda expuesta en cortes longitudinales y en los extremos. La línea mostrada corresponde a un ajuste exponencial y se usa para guiar la vista.  $L_{eq}$ , esto es, la concentración relativa

de oxígeno, decrece hasta un valor estacionario al cabo de algunas horas, lo cual coincide con la maduración de la fruta.

### b) Manzana

En la figura 4.2 se muestra el efecto sobre la respiración que la remoción de la piel de una manzana tiene. Se observa que a diferencia de lo ocurrido con la papaya, la GSM de la manzana pelada tiende a crecer hasta un cierto valor límite. Esto se correlaciona de manera obvia con el ennegrecimiento de la carne expuesta de la fruta y a una progresiva oxidación de la misma.

#### Respiración interna de la manzana



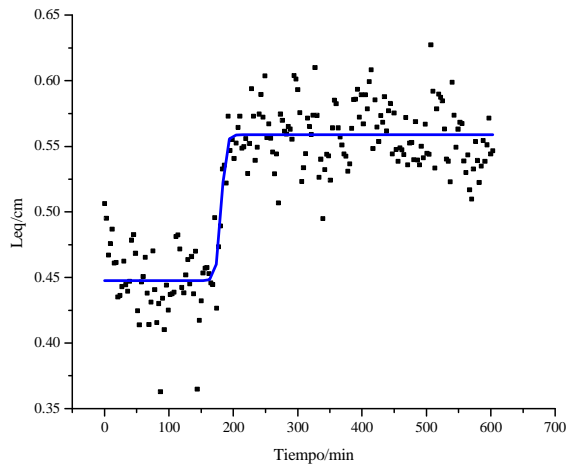
**Figura 4.2:** La gráfica muestra el crecimiento de GSM en una manzana cuya piel ha sido retirada de tal forma que su carne queda expuesta. La línea mostrada corresponde a un ajuste sigmoide y se usa para guiar la vista. L<sub>eq</sub>, esto es, la concentración de oxígeno, crece hasta un valor estacionario al cabo de algunas horas.

### c) Plátano

En otros experimentos en los que se estudió un plátano se observa el comportamiento particular de esta fruta también. El plátano fue primeramente medido íntegro, lo que se aprecia en la curva mostrada como una señal GSM relativamente baja, hasta el momento del corte (alrededor de los 150 min). A partir de ese instante, la señal mostrada en la Figura 4.3 crece sustancialmente

con rapidez. Esto se traduce también en el consecuente ennegrecimiento de la fruta.

### Respiración interna del plátano



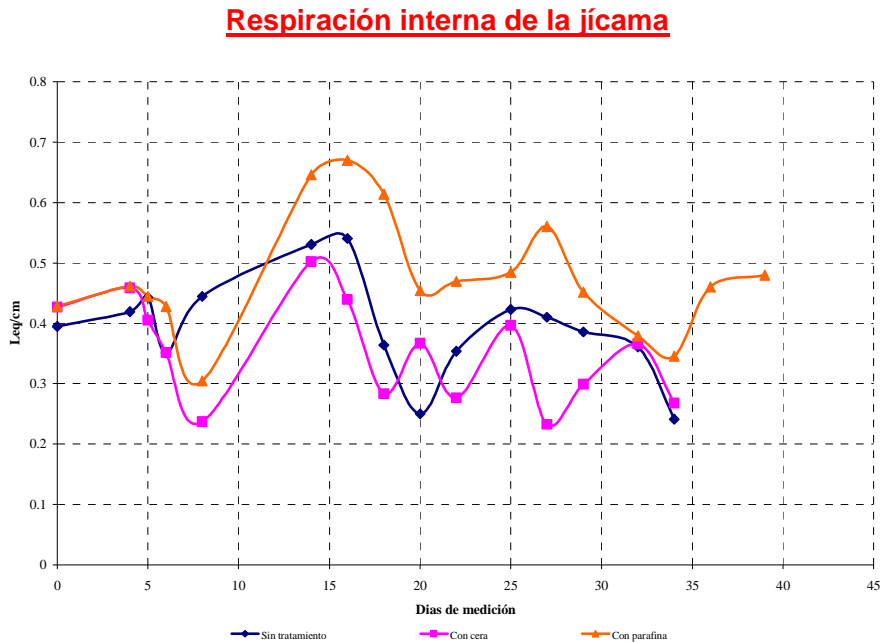
**Figura 4.3:** La gráfica muestra el crecimiento de GSM en un plátano cuya piel ha sido retirada de tal forma que su carne queda expuesta. La línea mostrada corresponde al mejor ajuste y se usa para guiar la vista.  $L_{eq}$ , esto es, la concentración de oxígeno, crece hasta un valor estacionario al cabo de algunos minutos.

Estos resultados muestran de manera clara el rol de las frutas en los procesos de intercambio de gases con la atmósfera. Así mismo se correlacionan con fenómenos característicos como la oxidación y ennegrecimiento de la fruta. Más aún, indican que 1) estos procesos de maduración son diferentes para las diferentes frutas estudiadas, y, 2) que los intercambios de oxígeno molecular proceden con velocidades distintas, de acuerdo con la rapidez de cambio manifiesta en las curvas mostradas. Adicionalmente, y más importante, estos resultados demuestran claramente el potencial de GASMAS como un método para monitorizar de manera constante y no destructiva, y en tiempo real los procesos de respiración en frutas y otros vegetales.

#### 4.1.2 Control de la respiración en la jícama

Con formato: Numeración y viñetas

Se realizaron adicionalmente mediciones de GSM en un número de tubérculos (jícamas). Los datos que se registraron en cada una de las jícamas durante el tiempo de medición y las condiciones que fueron sometidas (temperatura y humedad), se las indican en la Tabla 4.1 que se encuentra en el anexo B1. En la figura 4.4, se muestra el promedio de cada grupo de jícamas estudiadas: sin tratamiento, con cera, con parafina.



**Figura 4.4:** La gráfica muestra la evolución de la respiración interna de la jícama.  $L_{eq}$ , que esta medida en unidades de longitud es, la concentración de oxígeno. Nótese que luego de 35 días solamente la señal de la jícama con parafina está presente. Además los procesos cuasi-cíclicos de respiración se siguen obteniendo en el día 38 en este caso, indicando que el tubérculo es todavía viable.

Las mediciones de las jícamas fueron realizadas el tercer día después de haber sido cosechadas y tratadas. Se obtuvo, en promedio, que las jícamas con y sin tratamiento tenían aproximadamente el mismo valor  $L_{eq}$  el primer día de medición, como se puede observar en la Figura 4.4. Pero en el transcurso del tiempo se nota, cómo esos valores ( $L_{eq}$ ) se van diferenciando en cada uno de

los grupos de jícamas. Adjuntamente, la variación cuasi-cíclica del  $L_{eq}$  con respecto al tiempo de cada grupo de jícamas muestra como los tubérculos se encuentra en un proceso de respiración.

Al cabo de 34 días no se registran ya valores de  $L_{eq}$  para las jícamas sin tratamiento así como las tratadas con cera. En el proceso de respiración estos tubérculos maduraron rápidamente permitiendo el crecimiento de hongos y un ennegrecimiento. En cambio aquellas jícamas tratadas con parafina, mantuvieron su viabilidad y entregando señal aún en el día 38 cuando se detuvo la medición.

El tiempo total de medición de las frutas fue de 38 días. Luego de este tiempo se observó que las jícamas tratadas con parafina seguían en óptimas condiciones sin ningún rastro de hongos o de ennegrecimiento de la fruta. Estos resultados indicados muestran de manera clara el rol de los recubrimientos externos en los procesos de intercambio de gases que estas mantienen con la atmósfera.

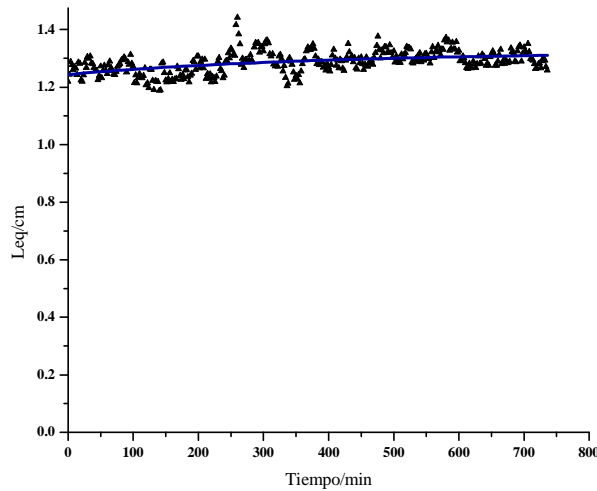
#### 4.2 CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE GASES EN PIEDRA PÓMEZ

Con formato: Numeración y viñetas

Las mediciones en la piedra pómez realizadas en este estudio se efectuaron primero en condiciones normales, para establecer una línea de comparación. Luego se empaparon las rocas y se dejaron secar al ambiente. Se monitorizó con GASMAS por 15 horas aproximadamente.

En la Figura 4.5, se observa el resultado del experimento. Mientras el agua se va evaporando la señal de absorción va incrementándose, sin alcanzar un valor de saturación para el tiempo observado. Cabe también mencionar que a pesar de haber sido sumergida en agua la roca durante un periodo de tiempo, se registró señal GSM el primer instante de su medición. Esto nos indica la presencia de poros abiertos al ambiente exterior o la presencia de burbujas de gas que se encuentran internamente de la roca

#### Proceso de secado de la piedra pómez



**Figura 4.5:** Evolución de la señal GSM para una piedra pómez que se ha empapado previamente. La línea corresponde al mejor ajuste. Se puede observar la tendencia a recuperar el contenido original de oxígeno molecular en las inclusiones y burbujas. Puede conjeturarse que la pendiente está relacionada con la porosidad de la roca. Ver el texto para explicación.

#### **4.2.1 Hacia una estimación de la porosidad de la piedra pómez**

Con formato: Numeración y viñetas

Como se indicó anteriormente, los procesos eruptivos producen rocas porosas. La porosidad de una roca volcánica se relaciona con su contenido de inclusiones y burbujas, lo que a su vez depende de las condiciones de temperatura y presión al momento de la formación de la roca. A su vez las rocas pueden contener oxígeno desde su formación o debido a procesos posteriores de intercambio con la atmósfera circundante. Una evaluación de los procesos eruptivos se puede apoyar, entonces, en una estimación de la porosidad de las rocas emitidas. Ésta a su vez, está determinada por la cantidad, tamaño y tipo (abierto o cerrado) de poros presentes. Esto puede ser estudiado mediante la técnica GASMAS.

El análisis del tiempo de secado de las piedras pómez permitiría evaluar la accesibilidad de ciertos poros abiertos al ambiente exterior. Mayor accesibilidad se relacionaría directamente con la rapidez de evaporación del agua



introducida en los poros, por que este fenómeno depende del área de líquido expuesta al ambiente, en general. Una pendiente mayor en la Fig. 4.5 indicaría posiblemente más poros y poros más abiertos. Por el contrario, una menor pendiente indicaría menos poros abiertos y menos superficie de líquido expuesta. Ambas medidas se deberían correlacionar de manera directa con la “porosidad”, entendida como una propiedad promedio de la roca.

Una adecuada calibración podría entonces, permitir una estimación de la porosidad, mediante la rapidez de secado monitorizado por medio de la técnica GASMAS correspondiente.

### 4.3 ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE DISPERSIÓN Y ABSORCIÓN

Con formato: Numeración y viñetas

#### 4.3.1 Modelización de la dispersión (Caso de la “Espuma Flex”)

Con formato: Numeración y viñetas

Se realizó un estudio experimental de los perfiles espaciales de emisión del láser y de transmisión de luz en la muestra (espuma flex) dispersora.

#### *Perfil espacial de emisión del diodo láser*

A los datos experimentales obtenidos de la emisión del láser, se realizó un ajuste mediante una función de Gauss, con el programa Mathematica (Wolfram Research Inc., Mathematica for Windows Version 5.0, Cambridge, U.S.A. 2002). La ecuación que mejor se ajustó a los datos experimentales es la siguiente:

$$\underline{\underline{3.963e^{-0.322[(0.293+x)^2+(-0.151+y)^2]}}} \quad \underline{\underline{4.1}}$$

El R<sup>2</sup> de los datos experimentales del perfil de emisión del láser esta dado por la Tabla ANOVA (Analysis of Variance), que calcula el programa Matemática y es igual a 0.999.

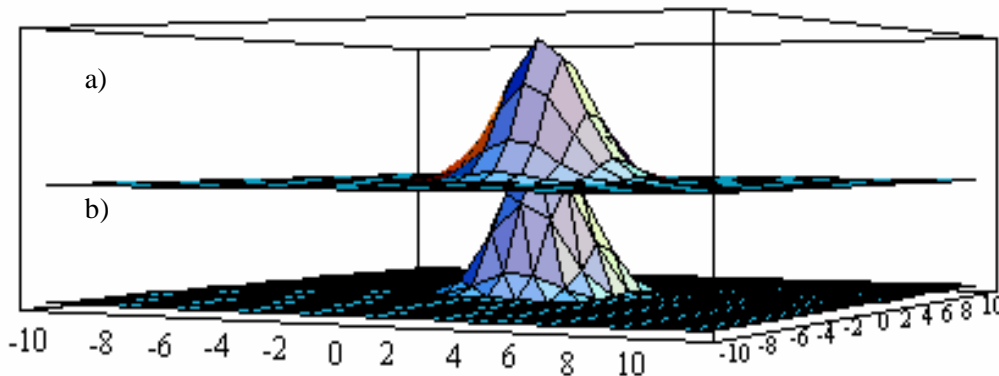
El área bajo la curva de la ecuación de ajuste es de 38.699 mm<sup>2</sup>. La media o esperanza de X y Y son:  $\mu_x = -0.293$ ,  $\mu_y = 0.151$  y su desviaciones estándar son:

$\sigma_x=\sigma_y=1.2467$ . En la Figura 4.6, se puede observar la comparación entre los resultados de los datos experimentales obtenidos del perfil con la respuesta a la función de ajuste.

Como se indicó en la sección 2.7.2., realizando un ajuste adecuado del haz de luz en el centro del detector se podría tener un  $\mu_x=\mu_y=0$ , esto quiere decir que se tendría una media o esperanza igual a cero. Pero al observar los valores de media o esperanza que entrega la ecuación de ajuste y que no son igual a cero, se tiene que el detector no se encuentra del todo centrado y que los valores que registramos son producto de un error sistemático cometido por el experimentador.

Desde luego  $\mu_x=\mu_y$  puede ser hecho 0, centrando simplemente el experimento sobre el detector. Sin tomar en cuenta este error sistemático, el análisis se va a restringir a la desviación estándar solamente.

#### Comparación transversal del perfil de emisión del láser y de su función de ajuste



**Figura 4.6:** En la Figura se indica la comparación transversal de los datos experimentales con la función de ajuste. En a) se indica el perfil transversal de la función de ajuste a los datos experimentales. b) se indica el perfil de emisión de luz transversal experimental. Se nota la bondad de ajuste.

Perfil espacial de transmisión de luz en la muestra dispersora

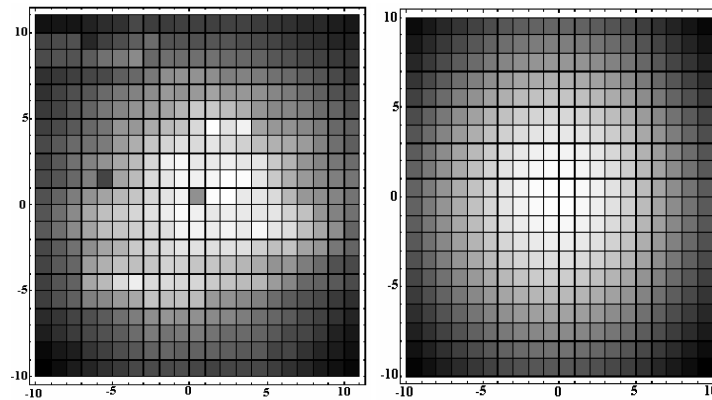
Se realizó un ajuste a los datos experimentales obtenidos de la transmisión de luz en la muestra dispersora (con diferente espesor) con una función de Gauss, con el programa mathematica 5.0.

a) Para un espesor d=1cm, se obtuvo:

$$\frac{0.007e^{-0.006[(0.159+x)^2+(-0.275+y)^2]}}{4.2}$$

El valor de  $R^2$  obtenido con el programa matemática 5.0 es de 0.999. El área bajo la curva de la ecuación de ajuste es de 39.674 mm<sup>2</sup>. La media o esperanza de X y Y son:  $\mu_x = -0.159$ ,  $\mu_y = 0.275$ , sus desviaciones estándar son:  $\sigma_x = \sigma_y = 9.23796$ . En la Figura 4.7, se puede observar la comparación entre los resultados de los datos experimentales y la función de ajuste para un centímetro de espesor, mediante un gráfico de vista superior.

**Comparación del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 1cm y de su función de ajuste**



**Figura 4.7:** Gráficos del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 1cm. Al lado izquierdo son los datos que se obtuvieron experimentalmente de la muestra. Al lado derecho es el mejor ajuste de los datos experimentales.

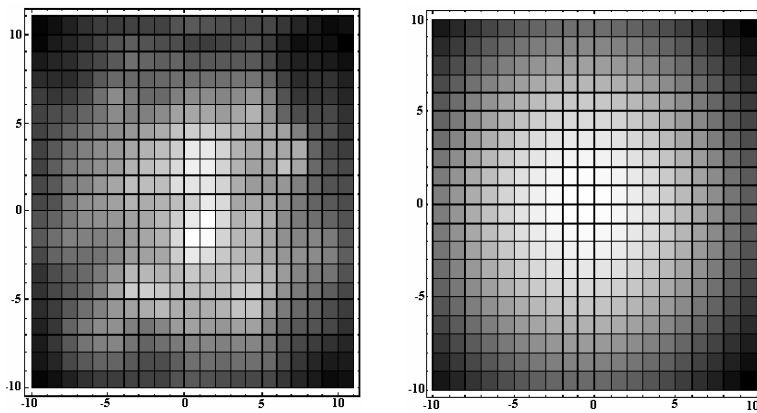
b) Para un espesor d=2cm se obtuvo:

$$0.068e^{-0.004[(0.713+x)^2+(-0.106+y)^2]}$$

4.3

El valor  $R^2$  correspondiente es 0.989. El área bajo la curva de la ecuación de ajuste es de 51.4128 mm<sup>2</sup>. La media o esperanza de X y Y son:  $\mu_x=-0.712748$ ,  $\mu_y=0.106469$ ,  $\sigma_x=\sigma_y=10.948$ . La Figura 4.8, se compara nuevamente el ajuste y los resultados experimentales.

**Comparación del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 2cm y de su función de ajuste**



**Figura 4.8:** Gráficos del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 2cm. Al lado izquierdo están los datos experimentales. Al lado derecho está el mejor ajuste.

c) Para  $d=3\text{cm}$ , se obtuvo:

$$0.018e^{-0.002[(0.004+x)^2+(0.879+y)^2]}$$

4.4

El valor  $R^2$  obtenido es 0.988. El área bajo la curva de la ecuación de ajuste es de 30.3657 mm<sup>2</sup>. La media o esperanza de X y Y son:  $\mu_x=-0.004$ ,  $\mu_y=-0.879$ ,  $\sigma_x=\sigma_y=16.6225$ . En la Figura 4.9, se puede observar la comparación entre los resultados de los datos experimentales y la función de ajuste de una espuma flex de tres centímetro de espesor.

### Comparación del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 3cm y de su función de ajuste

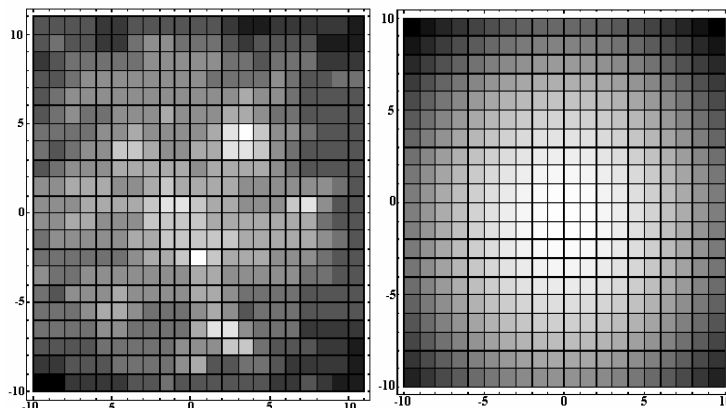


Figura 4.9: Gráficos del perfil de transmisión de luz en la espuma flex de espesor 3cm. Al lado izquierdo están los datos experimentales. Al lado derecho está el mejor ajuste.

#### 4.3.2 Desacoplamiento de la absorción y la dispersión

Con formato: Numeración y viñetas

Para tener la desviación estándar (DE) neta, se debe sustraer la DE del perfil de transmisión de luz en la muestra con la DE del perfil de emisión de luz del láser original con la ecuación que se indica en la sección 2.7.2. La DE neta como está relacionada con la dispersión, será en nuestro caso proporcional a la longitud promedio de transporte del fotón en el medio dispersivo ( $L_{sm}$ ), como se indicó en el Capítulo 2. En la Tabla 4.2 se indica los valores de DE neta de la dispersión y los valores de  $L_{eq}$  que se obtuvieron para cada espesor de espuma flex.

Con los valores de  $L_{sm}$ , que son proporcionales a la DE neta de dispersión y los valores de  $L_{eq}$ , se podría calcular a través de la ecuación 2.4 la concentración de oxígeno molecular. Pero como se indicó, el experimento fue realizado sin la presencia de la absorción pura, en otras palabras no se trabajó con las líneas de absorción resonante del oxígeno molecular y este resultado corresponde al proceso puro de dispersión. Sin embargo, como el proceso de dispersión no

depende fuertemente de la longitud de onda, para pequeños cambios de ésta, puede considerarse que estos resultados se aplicarían aproximadamente cuando se incluya la absorción en el experimento.

**Respuesta de la DE neta de la dispersión y de la  $L_{eq}$  para cada espesor de espuma flex**

-	$\sigma_x = \sigma_y$	$L$	$\sigma_T \cdot L_{sm}$	$L_{eq}$
	(s.u.)	(cm)	(s.u.)	(cm)
Fuente de luz	1.2467			
Espuma flex	9.2379	1	9.15338929	16.68
Espuma flex	10.948	2	10.8767846	53.69
Espuma flex	16.6225	3	16.5756823	114.34

**Tabla 4.2:** En la tabla se tiene los valores de  $\sigma_T$ , para diferentes espesores de espuma flex. El valor de  $L_{eq}$  es la longitud equivalente entregada por el equipo GASMAS para cada espesor de espuma flex.

Con la ecuación 2.4, se podría calcular la relación entre la concentración de oxígeno en la muestra y la concentración de oxígeno en el medio ambiente, mediante las respuestas obtenidas de la Tabla 4.6, ya que el valor de  $L_{sm}$  no depende fuertemente de la absorción. Realizando la gráfica de  $L_{eq} = f(L_{sm})$  que se indica en la Figura 4.10, se tendría mediante la pendiente el valor mencionado. Como la ecuación 2.4 indica una linealidad entre  $L_{eq}$  y  $L_{sm}$ , entonces el ajuste a los datos será una función lineal.

La ecuación de la función de ajuste es igual a:

$$L_{eq} = 12.528L_{sm} - 91.299 \quad 4.5$$

Con un valor de  $R^2$  de 0.9743, y se tiene que la pendiente es igual a  $m = \frac{C_{sm}}{C_{aire}} = 12.528$ . El corte con el eje  $L_{eq}$  ( $b = -91.299$ ) corresponde a

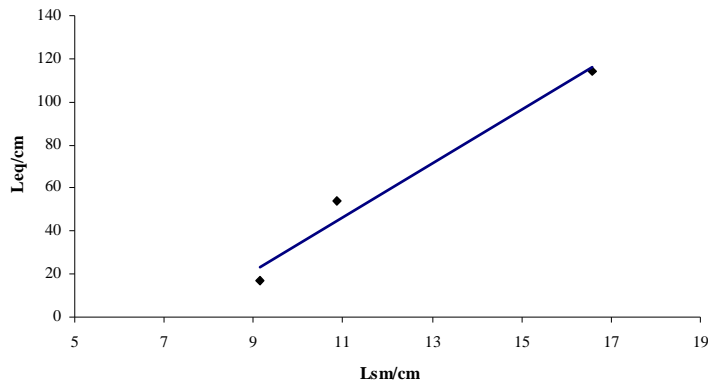
relacionar con las unidades, y las escalas usadas. En principio, lo que realmente nos interesa en este caso es el resultado de la relación entre los incrementos  $\Delta L_{eq}$  y  $\Delta L_{sm}$ , esto es, la pendiente de la recta solamente.

---

$$\Delta L_{eq} = 12.528 \Delta L_{sm} \quad 4.6$$

---

**Longitud de camino equivalente vs. Longitud promedio de los fotones en la muestra dispersora**

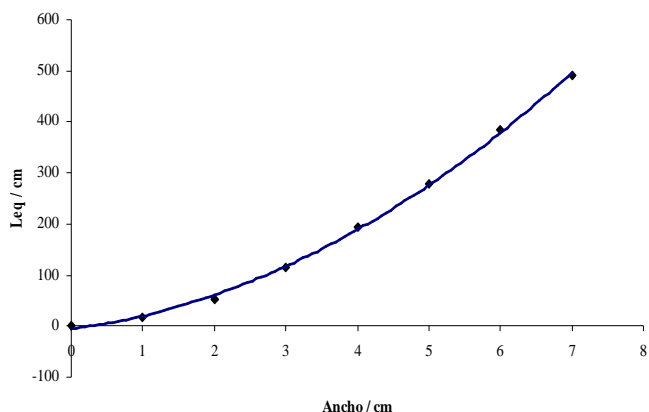


**Figura 4.10:** En la Figura se indica las funciones de ajuste de los datos de  $L_{eq}$  vs  $\sigma_T$  que es proporcional a  $L_{sm}$ .

En la referencia [5], se reporta la medición de  $L_{eq}$  en espuma flex para diferentes espesores de este material. Estas mediciones se realizaron con el mismo equipo que las mediciones reportadas en este trabajo. El resultado se observa en la Figura 4.11. Una parábola provee de un ajuste aceptable para los resultados reportados en [5].

Con los datos de  $L_{eq}$  que obtuvieron en la referencia [5], se podría calcular mediante la ecuación 4.6 el valor  $\Delta L_{sm}$ . Donde los valores calculados se registran en la Tabla 4.3.

### Longitud de camino equivalente vs. Espesor de la muestra (espuma flex)



**Figura 4.11:** La dependencia del ancho de la espuma flex con respecto a la dispersión. La respuesta al ajuste de las mediciones realizadas en la espuma flex fue de un polinomio de segundo orden [5].

### Cálculo del $\Delta L_{sm}$ a partir de los valores de $L_{eq}$

<u>Espesor</u>	<u>Leq</u>	<u><math>\Delta L_{sm}</math></u>
<u>1</u>	<u>16.7</u>	<u>1.297704</u>
<u>2</u>	<u>53.71</u>	<u>4.177082</u>
<u>3</u>	<u>114.34</u>	<u>8.895652</u>
<u>4</u>	<u>193.647</u>	<u>15.0657366</u>
<u>5</u>	<u>279.018</u>	<u>21.7076004</u>
<u>6</u>	<u>384.7103</u>	<u>29.9304613</u>
<u>7</u>	<u>490.168</u>	<u>38.1350704</u>

**Tabla 4.3:** En la tabla se indica los valores aproximados de  $L_{sm}$  que se obtuvieron con la ecuación 4.6.

La respuesta de  $L_{eq}$  en función del incremento de  $L_{sm}$ , nos indica que a pesar de tener un error del 2.6% en la ecuación 4.6, se puede usar ésta ecuación como referencia para decir que el modelo planteado es relativamente bueno, para el futuro trabajo. Nos indica también que la ecuación 2.4 planteada en el Capítulo 2, es la indicada para medir concentraciones de gas en la muestra dispersora.



## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

El presente trabajo ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- GASMAS, es una técnica que permite monitorizar gas molecular en medios dispersivos de manera versátil, sensitiva, no destructiva, y en tiempo real con gran eficiencia y facilidad, pues no requiere de una preparación especial de la muestra. Muestras tan variadas como rocas volcánicas, frutas, tubérculos y otros vegetales, y aún el cuerpo humano son susceptibles de medición por medio de GASMAS.
- Los procesos fundamentales en GASMAS son la absorción resonante y la dispersión de la luz y contribuyen de manera conjunta a la señal que se registra. El presente trabajo ha permitido concluir que ambos procesos pueden desacoplarse y analizarse por separado, usando un modelo sencillo de camino aleatorio. Este modelo se basa en la hipótesis de que la transmisión de luz se realiza en una sucesión de eventos dispersivos y/o de absorción, independientes y sucesivos. El desacoplamiento de la absorción y la dispersión es un paso fundamental para intentar la cuantificación absoluta de la concentración media de gas encerrado en el medio dispersivo. El análisis de los datos obtenidos en este trabajo (dispersión pura) con el modelo de camino aleatorio ha permitido estimar la longitud promedio real de camino recorrido por los fotones ( $L_{sm}$ ) dentro de la muestra dispersora. Esto permite el uso directo de la ley de Beer-Lambert para estimar la absorción y así, la concentración real de gas por medio de la relación 2.4. Para esto, sin embargo, cada tipo de material dispersor debe caracterizarse en términos de este parámetro individualmente.
- Se ha demostrado la utilidad de GASMAS en la evaluación de frutas y tubérculos en procesos poscosecha, como la maduración. Se ha monitorizado en tiempo real la respiración interna de diferentes muestras vegetales con (papaya, melón, etc.) o sin (jícama, plátano, naranjilla, etc.) cavidad interna sin necesidad de destruir la muestra, proveyendo de importante información con respecto al proceso de maduración. De estos estudios, se puede concluir que los procesos de maduración son diferentes

← - - - Con formato: Numeración y viñetas

← - - - Con formato: Numeración y viñetas

← - - - Con formato: Numeración y viñetas

para diferentes vegetales y que los intercambios de oxígeno molecular con la atmósfera ocurren con velocidades distintas, en procesos regulados por la cáscara.

- Adicionalmente, se ha mostrado que GASMAS permite validar y comparar diferentes métodos de protección por recubrimiento externo para los vegetales (jícama, en este caso), que apuntan a controlar de manera óptima los tiempos de maduración.
- A pesar de que las rocas volcánicas son materiales extraordinariamente densos fue posible obtener una señal GASMAS de transmisión para espesores de roca de 3 hasta 10mm, dependiendo de la roca particular de la que se trate. Es claro, que una mejor metodología sería el análisis GASMAS bajo una geometría de reflexión para rocas más gruesas y/o densas.
- Un resultado alentador es que la medición de la concentración relativa de oxígeno en piedras pómez con GASMAS permitiría estimar la porosidad mediante una adecuada calibración de la rapidez de secado de rocas empapadas en agua.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Al considerar la función de distribución de Gauss en la teoría de camino aleatorio y encontrar solo la desviación estándar, se ha investigado que este resultado puede ser similar a obtener una solución de la ecuación de difusión en espacio libre [11]. Lo cual se sugiere realizar una relación entre las teorías de camino aleatorio y la de difusión.

## 5.3 FUTUROS TRABAJOS

- Uno de los futuros trabajos a realizar es cambiar de la fuente de luz láser para poder medir otros gases. Las longitudes de onda factibles para los siguientes gases importantes son:

← Con formato: Numeración y viñetas

← Con formato: Numeración y viñetas

← Con formato: Numeración y viñetas

← Con formato: Numeración y viñetas

**Valores de longitud de onda de diferentes moléculas gaseosas de interés**

<b><u>Moléculas</u></b>	<b><u>Longitud de onda</u></b>
<u>Vapor de agua</u>	<u>0.93-0.95nm</u>
<u>CO<sub>2</sub></u>	<u>1.57-1.615μm</u>
<u>CO</u>	<u>1.565-1.588μm</u>
<u>N<sub>2</sub>O</u>	<u>1.52μm</u>

Tabla 5.1: En la tabla se indica las longitudes de onda factibles para otros gases que pueden ser realizados en futuros trabajos con el equipo GASMAS.

Uno de los objetivos es realizar estudios de la porosidad de cerámicas altamente dispersivas.

- Se pretende realizar estudios de retro-dispersión, para lo cual se requiere realizar cambios en la geometría del equipo. Para esto se cambiará el tipo de fibra óptica y la forma de medición. En este caso no es necesario que la luz atraviese la muestra. Es suficiente con medir la luz que se dispersa de vuelta. Esto permitiría la medición de muestras altamente dispersivas o de gran volumen, incluyendo rocas volcánicas o el cuerpo humano mismo.

Con formato: Numeración y viñetas

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] M. Sjöholm: Diploma Thesis, Development of a laser spectroscopic Technique for gas in scattering media, Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-271 2001.
- [2] G. Somesfalean: PhD Thesis, Environmental Monitoring using Diode-Laser-Based Spectroscopic Techniques, Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-329 2004.
- [3] H. Fält: Diploma Thesis, Determination of Optical Path Lengths in Scattering Media by Intensity Modulated Light in Connection whit Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy, Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-323 2004.
- [4] S. Svanberg: Atomic and Molecular Spectroscopy - Basic Aspects and Practical Applications, 2nd. ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1992.
- [5] C. Björkwall and M. Cassel-Engquist: Diploma Thesis, Establishing a Diode Laser Absorption Spectroscopy Laboratory in Quito, Ecuador, Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-347 2005.
- [6] C. Bohren, D. Huffman: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, 1er. ed., New York, U.S.A. 1998.
- [7] O. Svelto: Principles of Lasers, 4th. ed., Kluwer Academic / Plenum Press, New York 1998.
- [8] U. Gustafsson: PhD Thesis, Diode Laser Spectroscopy in Extended Wavelength Ranges, Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-253 2000.
- [9] B. Kaldvee: Diploma Thesis, Controlling Diode Laser whit Application to GASMAS, Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-316 2003.
- [10] E. Hecht, A. Zajac: Óptica, 1er. e.d. en español, Addison-Wesley Publishing Company, Massachussets, EEUU 1974.
- [11] A. Gandjbakhche and G. Weiss: Random walk and diffusion-like models of photon migration in turbid media, National Institutes of Health, Bethesda, MD 20892, EEUU. 1995.
- [12] Photonis: Photomultiplier tubes, Principles and applications, (Photonis, Brive, France 2002).
- [13] Stanford Research Systems: Operating Manual, Model SR810 DSP Lock-in amplifier. (2000).

- [14] G. Somesfalean, M. Sjöholm, J. Alnis, C. af Klinteberg, S. Andersson-Engels, and S. Svanberg: Concentration measurement of gas embedded in scattering media by employing absorption and time-resolved laser spectroscopy, Applied Optics 41, 3538-3544 (2002).
- [15] J. Alnis, B. Anderson, M. Sjöholm, G. Somesfalean, and S. Svanberg: Laser spectroscopy of free molecular oxygen dispersed in wood materials. Applied Physics B77, 691-695 (2003).
- [16] L. Persson, H. Gao, M. Sjöholm, S. Svanberg: Diode laser absorption spectroscopy for studies of gas exchange in fruits. Optical and Laser Engineering, in press (2005).
- [17] L. Persson, B. Anderson, M. Andersson, M. Sjöholm, and S. Svanberg: Studies of gas exchange in fruits using laser spectroscopic techniques. Frutic05, Montpellier (2005).
- [18] L. Persson, K. Svanberg, and S. Svanberg: On the potential of human sinus cavity diagnostics using diode laser gas spectroscopy. Applied Physics B, in press (2005)
- [19] C. Costa, Y. Angulo y E. Ayala: Determinación de la Concentración de Gases en Inclusiones presentes en medios dispersivos por medio de espectroscopia de absorción modulada: Aplicación a frutas y rocas volcánicas. Quito, Ecuador (2006).
- [20] A. Gandjbakhche, R. Nossal, R. Agah, M. Motamedi and R. Bonner: Random walk methodology for determining optical properties of tissue from reflection and transmission measurements, Phys. Rev. SPIE Vol. 2391/273-281 (1995)
- [21] A. Gandjbakhche, G. Weiss: Descriptive parameter for photon trajectories in a turbid medium, Phys. Rev. E Vol. 61 Num. 6 (2000).
- [22] C. Hecht: Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory, 1er e.d., Mineola, New York, EEUU 1990.
- [23] F. Reif: Fundamentos de física estadística y térmica, 2da. Ed., Berkeley, EEUU 1990.
- [24] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15,1 (1943).
- [25] A. Gandjbakhche, R. Nossal and R. Bonner: Scaling relationships for theories of anisotropic random walk applied to tissue optics, Applied Optics, Vol.32, No.4 (1993).

- [26] Qphotonics: Operation manual QLD-760-10S,SP05LD3-35, EEUU, 2005.
- [27] ThorLabs: Operation manual TCLDM9, New Jersey, EEUU, aug 2004.
- [28] ThorLabs: Operation Manual Laser Diode Controller, LDC 202, New Jersey, EEUU 2003.
- [29] ThorLabs: Operation Manual Thermoelectric Temperature Controller TED 200, New Jersey, EEUU 2003.
- [30] Hamamatsu Photonics: Operation Manual R5070A, 2004, Available at <http://www.hamamatsu.com>
- [31] W. Jin, Y. Z. Xu, M. S. Demokan, and G. Stewart: Investigation of interferometric noise in fiber-optic gas sensors with use of wavelength modulation spectroscopy, Applied Optics, Vol. 36, No. 28, Oct. 1997.
- [32] LANshack.com<sup>TM</sup>: Fiber Optic Tutorial, 1999, Available at <http://www.lanshack.com>.

## ANEXOS

### Anexo A1

#### Estudio de la concentración relativa de diferentes frutas del Ecuador

<u>Fruta</u>	<u>L<sub>eq</sub>/cm</u>	<u>Espesor Aprox./cm</u>	<u>Señal</u>
<u>Papaya</u>	<u>10</u>	<u>13</u>	<u>Regular</u>
<u>Banana</u>	<u>2.2</u>	<u>3.5</u>	<u>Buena</u>
<u>Tomate de árbol</u>	<u>1.4</u>	<u>5</u>	<u>Buena</u>
<u>Papa</u>	<u>1.0</u>	<u>5</u>	<u>Insuficiente</u>
<u>Papaya Hawaiana</u>	<u>-</u>	<u>7</u>	<u>Sin señal</u>
<u>Coco</u>	<u>-</u>	<u>10</u>	<u>Sin señal</u>
<u>Aguacate</u>	<u>-</u>	<u>6</u>	<u>Sin señal</u>
<u>Maracayá</u>	<u>6.1</u>	<u>5.5</u>	<u>Buena</u>
<u>Uvilla</u>	<u>0.9</u>	<u>2</u>	<u>Regular</u>
<u>Horitos</u>	<u>2.2</u>	<u>2.5</u>	<u>Regular</u>
<u>Yuca</u>	<u>-</u>	<u>6</u>	<u>Sin señal</u>
<u>Pitajaya</u>	<u>1.1</u>	<u>4.5</u>	<u>Insuficiente</u>
<u>Manzana</u>	<u>20</u>	<u>6.5</u>	<u>Buena</u>
<u>Guayaba</u>	<u>5.5</u>	<u>5.5</u>	<u>Insuficiente</u>
<u>Naranja</u>	<u>1.5</u>	<u>5.5</u>	<u>Regular</u>
<u>Taxo</u>	<u>3.5</u>	<u>3.5</u>	<u>Regular</u>
<u>Granadilla</u>	<u>23</u>	<u>6.5</u>	<u>Regular</u>
<u>Sábila</u>	<u>1.0</u>	<u>2</u>	<u>Buena</u>

Tabla 3.1: Diferentes frutas y vegetales y sus correspondientes longitudes de camino recorrido equivalentes L<sub>eq</sub>. El ancho físico real de la muestra (en el punto de medida a el punto de detección) y la apreciación de la señal en relación a las otras frutas, se indican también. La apreciación de la calidad de la señal se relaciona con la relación señal-ruido y está sujeta a la estimación de los autores y esta.

## Anexo B1

### Estudio de la respiración interna (Oxígeno) de la jícama

<u>T=25.59°C</u> <u>lop= 57.6 mA</u> <u>t=3 min</u>		<u>Rampa</u>	<u>F=5.05Hz</u> <u>A=0.4V</u>
<u>Condiciones de la fruta</u> <u>T=20°C</u> <u>Humedad 85 al 90 %</u>		<u>Modula</u>	<u>F=10.27kHz</u> <u>A=114V</u>
<u>Días</u>	<u>Sin tratamiento</u>	<u>Con cera</u>	<u>Con parafina</u>
	<u>Leq/cm</u>	<u>Leq/cm</u>	<u>Leq/cm</u>
<u>0</u>	<u>0.395105378</u>	<u>0.426837339</u>	<u>0.428231082</u>
<u>4</u>	<u>0.418949558</u>	<u>0.4585693</u>	<u>0.461356785</u>
<u>5</u>	<u>0.442793739</u>	<u>0.405078398</u>	<u>0.444558456</u>
<u>6</u>	<u>0.351115892</u>	<u>0.351587496</u>	<u>0.427760126</u>
<u>8</u>	<u>0.444370289</u>	<u>0.236884362</u>	<u>0.304608041</u>
<u>14</u>	<u>0.530544206</u>	<u>0.501980914</u>	<u>0.645812519</u>
<u>16</u>	<u>0.540275023</u>	<u>0.439306658</u>	<u>0.670451065</u>
<u>18</u>	<u>0.364030056</u>	<u>0.283299836</u>	<u>0.614026295</u>
<u>20</u>	<u>0.250063718</u>	<u>0.366627378</u>	<u>0.454358279</u>
<u>22</u>	<u>0.353646303</u>	<u>0.276627991</u>	<u>0.469629486</u>
<u>25</u>	<u>0.422921246</u>	<u>0.396485212</u>	<u>0.484900693</u>
<u>27</u>	<u>0.409939791</u>	<u>0.23252458</u>	<u>0.560564274</u>
<u>29</u>	<u>0.385432545</u>	<u>0.299081882</u>	<u>0.451638908</u>
<u>32</u>	<u>0.360925298</u>	<u>0.365639183</u>	<u>0.379408431</u>
<u>34</u>	<u>0.240994869</u>	<u>0.267840442</u>	<u>0.345805096</u>
<u>36</u>	-	-	<u>0.46028884</u>
<u>39</u>	-	-	<u>0.479968433</u>

**Tabla 4.1:** Diferentes tratamientos de la Jícama y sus correspondientes longitudes de camino recorrido equivalentes  $L_{eq}$ .

← Con formato: Izquierda,  
Tabulaciones: 11,04 cm,  
Izquierda